

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE MECANIQUE

Projet de Fin d'Etudes
Master Ingénierie des matériaux et des surfaces

Etude du comportement à la corrosion des aciers Duplex

Proposé et encadré par :
Me Tahar Chaouch K

Réalisé par :
Boubekeur Chaima

Année universitaire 2021/2022

Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord à notre Dieu pour la santé et le courage qu'il m'a a donnés pour terminer ce modeste travail.

Je remercie ma promotrice Me TAHAR CHAOUCH KARIMA pour l'intervention, le suivre et la patience pendant toute la durée de préparation de ma thèse de Master

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur BACHA, et Monsieur DJEGHDJOUGH, pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens le merci à monsieur Hayef Mohamed.

Je remercie mes très chers parents qui se sont donnés beaucoup de peine dans la vie pour la réussite de leurs enfants, que Dieu les protège.

Je remercie toute ma famille,

Je remercie aussi tous mes amis, mes collègues, et tous mes contacts.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

Mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A mes chères sœurs Aya, Souhaia et Selma

Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A mon cher frère Es-sadik pour leur appui et leur encouragement,

A mes chères cousines,

Fella, Yasmine, Manar et Meyada

A mes proches amies,

Nour elhouda, Chahrazed, Aridj

A mes collègues de lycée,

Et surtout mes collègues de ma promotion IMS 2022

Résumé :

Les aciers inoxydables duplex sont souvent utilisés dans des applications où une résistance mécanique élevée est requise, combinée à une résistance à la corrosion, en particulier dans des environnements très agressifs. Cependant, lors de certains processus de fabrication (formage à chaud ou soudage par exemple), des phases indésirables peuvent précipiter, ce qui entraîne une chute de résistance à la corrosion de ces aciers. En particulier entre 700 °C et 900 °C, la formation d'une phase sigma peut se produire. Cette phase est responsable de la réduction de la corrosion des aciers inoxydables super duplex. Le diagramme de phase (diagramme TTT) de l'acier inoxydable duplex 2205 a montré la fraction précipitée la plus élevée de cette phase sigma est à une température de 850°C.

Ainsi, les objectifs de ce travail sont de corréler le temps de traitement thermique de vieillissement et la quantité de phase sigma précipitée avec la perte de résistance à la corrosion de l'acier duplex 2205. L'évaluation de la résistance à la corrosion a été réalisée en se basant sur les tests de polarisation potentiodynamique dans une solution de 3.5% NaCl et sur les tests de perte masse par immersion dans une solution chlorure ferrique 10%

(FeCl₃, 6H₂O). Ces tests sont déroulés à la température ambiante et ont montré que le temps de traitement thermique de vieillissement a un effet négatif sur la résistance à la corrosion de l'acier duplex 2205. De manière générale la quantité de la phase sigma précipitée influence fortement la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable duplex.

Abstract:

Duplex stainless steels are often used in applications where high mechanical strength is required, combined with corrosion resistance, especially in very aggressive environments. However, during certain manufacturing processes (hot forming or welding for example), undesirable phases can precipitate, leading to a drop in the corrosion resistance of these steels. Especially between 700°C and 900°C, the formation of a sigma phase can occur. This phase is responsible for reducing the corrosion of super duplex stainless steels. The phase diagram (TTT diagram) of 2205 duplex stainless steel showed the highest precipitated fraction of this sigma phase is at a temperature of 850°C.

Thus, the objectives of this work are to correlate the aging heat treatment time and the amount of precipitated sigma phase with the loss of corrosion resistance of 2205 duplex steel. The evaluation of the corrosion resistance was carried out based on the potentiodynamic polarization tests in a 3.5% NaCl solution and on the mass loss tests by immersion in a 10% ferric chloride solution ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). These tests were conducted at room temperature and showed that the aging heat treatment time has a negative effect on the corrosion resistance of 2205 duplex steel. . In general, the amount of the precipitated sigma phase strongly influences the corrosion resistance of duplex stainless steel.

ملخص :

غالبًا ما يستخدم الفولاذ المقاوم للصدأ دوبلكس في التطبيقات التي تتطلب قوة ميكانيكية عالية ، جزئيًا إلى جزب مع مقاومة التآكل ، خاصة في البيئات شديدة العدوانية. ومع ذلك ، أثناء عمليات تصنيع معينة (التشكيل الساخن أو اللحام على سبيل المثال) ، يمكن أن ترسب المراحل غير المرغوب فيها ، مما يؤدي إلى انخفاض مقاومة التآكل لهذا الفولاذ. على وجه الخصوص بين 077 درجة مئوية و 077 درجة مئوية ، يمكن أن يحدث تكوّن مرحلة سيجما . هذه المرحلة مسؤولة عن الحد من تآكل الفولاذ المقاوم للصدأ لـ 0072 نوالذ مقاوم للصدأ دوبلكس الاتجاه أعلى جزء مترسب من الفائق دوبلكس. أظهر مخطط الطور (مخطط TTT) مرحلة سيجما هذه عند درجة حرارة 027 درجة مئوية.

وبالتالي ، فإن أهداف هذا العمل هي ربط وقت المعالجة الحرارية المتقدمة وكمية طور سيجما المترسب بقدان مقاومة التآكل لفولاذ دوبلكس 0072

تم إجراء تقييم مقاومة التآكل بناءً على اختبارات السننوطاب القدرة الديناميكية في محلول كلوريد الصوديوم بنسبة 5.2% وعلى اختبارات فقد الكتلة عن طريق الغمر في محلول كلوريد الحديد بنسبة

10% (Fe Cl₃, 6H₂O) .

أجريت هذه الاختبارات في درجة حرارة الغرفة وأظهرت أن زمن المعالجة الحرارية القديمة له تأثير سلبي على مقاومة التآكل لفولاذ دوبلكس 0072. تآكل الفولاذ المقاوم للصدأ دوبلكس.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS

DEDICASE

RESUME

ABSTRACT

ملخص

TABLE DES MATIERES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : Bibliographie

I.1. Introduction 3

I.2. Classification des aciers inoxydables. 3

I.2.1. Les aciers inoxydables martensitiques..... 5

I.2.2. Les aciers inoxydables ferritiques 5

I. 2.3. Les aciers inoxydables austénitiques..... 5

I. 2.4. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex) 6

I.3. Les aciers duplex 6

I. 3.1. Généralités 6

I. 3.2. Évolution historique..... 7

I. 3.3. Composition chimique et rôle des éléments d'alliages..... 8

I. 3.3.1. Les éléments alphagènes..... 8

I. 3.3.2. Les éléments gammagènes 8

 Le chrome (Cr)..... 8

 Nickel (Ni) 9

 Le molybdène (Mo)..... 9

 L'azote (N)..... 10

 Cuivre (Cu)..... 10

 Tungstène (W)..... 11

 Phosphore (P), Soufre(S) et Silicium (Si) 11

I.3.4. Les différentes nuances duplex..... 11

 Les Lean duplex (tels que LDX 2101 et LDX 2404) 12

Les DSS standard (le plus courant étant le SAF2205), ont un PREN d'environ 35	13
Les Super DSS (tels que SAF 2507 et Zeron 100)	13
Les Hyper DSS (comme le SAF 2707).....	13
I.3.5. Les transformations de phases et précipitation dans les aciers duplex	14
I.3.5.1. Transformations isothermes à hautes températures ($T > 1050^{\circ}\text{C}$)	15
I.3.5.2. Transformations lors de maintiens à températures ($600^{\circ}\text{C} < T \leq 1050^{\circ}\text{C}$).....	17
I.3.5.2.1. Les phases intermétalliques	18
La phase σ	18
L'austénite secondaire γ_2	20
La phase χ	21
I.3.5.2.2. Les précipitations.....	21
Les carbures de chrome	21
Les nitrures.....	22
I.3.6. Corrosion des aciers inoxydables	22
I.3.6.1. Définition de la corrosion	22
I.3.6.2. Les différents processus de corrosion.....	23
I.3.6.2.1. La corrosion chimique (sèche)	23
I.3.6.2.2. La corrosion électrochimique	23
I.3.6.2.3. La corrosion bactérienne (ou biochimique).....	24
I.3.6.3. Les différentes formes de la corrosion rencontrées dans les aciers inoxydables.....	24
La corrosion uniforme	24
La corrosion localisée	25
La corrosion par piqûres	25
La corrosion caverneuse	28
La corrosion intergranulaire (IGC).....	28
La corrosion galvanique.....	29
Attaque sélective des phases	29
La corrosion sous contrainte	30
I.4. Evaluation de la résistance à la corrosion des métaux dans un milieu aqueux.....	30
I.4.1. Notion de vitesse de corrosion.....	30
I.4.2. Méthodes électrochimiques	31
I.4.2.1. Loi de Tafel	32
I.4.2.2. La résistance de la polarisation -Equation de Stern et Gearv	34

I.4.3. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps (Potentiel en circuit ouvert OCP)	34
I.4.4. Calcul des taux de corrosion.....	36
I.4.5. Méthode par perte de masse (ou pondérale ou gravimétrie).....	37

CHAPITRE II : Dispositifs et techniques expérimentales.

II.1. Introduction	38
II.2. Matériaux et préparation des éprouvettes.....	39
II.2. 1. Le matériau	39
II.2.2. Prélèvement et préparation des échantillons	39
II.2.3. Traitements de sensibilisation	39
II.3. Caractérisation de la microstructure	40
II.3.1. Polissage mécanique.....	40
II.3.2. Attaque électrolytique	41
II.3.3. Microscopie optique	42
II.4. Essais de corrosion	42
II.4.1. Méthode électrochimique	42
II.4.1.1. Appareillage et conditions de travail.....	42
La cellule électrochimique utilisée	43
L'électrolyte utilisé	44
Les électrodes.....	44
Electrode de travail (ET).....	44
Electrode de référence (ER).....	45
La contre électrode (CE).....	45
II.4.1.2. Procédure expérimentale	45
II.4.1.2.1. Tests en circuit ouvert OCP.....	46
II.4.1.2.2. Tests de polarisation.....	46
II.4.2. Méthode perte de masse (ou gravimétrie)	46
II.4.2.1. Principe de la méthode	46
II.4.2.2 Les étapes du test.....	47
II.4.2.3. Caractérisation de l'état de surface	48

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction.....	49
III.2. Matériau, composition chimique et microstructure	49
III. 3. Traitements thermiques de vieillissement (ou de sensibilisation).....	52

III. 4. Effet du traitement thermique de vieillissement sur la résistance à la corrosion	54
III. 4.1. Mesure de potentiel de circuit ouvert.....	54
III. 4.2. Polarisation potentiodynamique.....	51
III. 4.3. Test de corrosion par immersion (ou perte de masse).....	58
CONCLUSION GENERALE PERSPECTIVES.....	60

LISTE DES TABLEAUX

Tableau.I.1 : Variétés allotropiques du fer pur	3
Tableau.I.2 : Composition chimique typique d'aciers inoxydables duplex couramment utilisés	13
Tableau.1.3 : les différentes phases, intermétalliques, et précipités dans les aciers duplex et domaines d'existence	17
Tableau.II.1 : Les différents échantillons à traiter.....	40
Tableau.II.2 : Caractéristiques physicochimiques de NaCl.....	44
Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier étudié	49
Tableau III.2 : Paramètres obtenus à partir des courbes de Tafel.	56

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Le diagramme Fe-Cr	4
Figure I.2 : Micrographie 3D typique d'un acier duplex laminé	7
Figure I.3 : (a) Effet des éléments d'alliage sur la courbe de polarisation anodique ; (b) Effet des éléments d'alliage sur la formation des différents précipités	9
Figure I.4 : Effet des ajouts d'azote sur la limite d'élasticité $R_{p0,2}$ et la résistance à la traction ultime (R_m) des alliages de type S31803 (2205)	10
Figure I.5 : Effet des ajouts de cuivre et du vieillissement à 400°C pendant 5heures sur les propriétés mécaniques de l'alliage 832304	11
Figure I.6 (a) : Diagramme pseudo-binaire Fe-Cr-Ni.....	15
Figure I.6 (b) : Diagramme TTT pour les aciers DSS	15
Figure I.7 : Evolution des fractions d'austénite et de ferrite avec la température de recuit d'un acier inoxydable superduplex 2507 commercial. La fraction de ferrite augmente avec la température et l'égalité des fractions est atteinte pour une température d'environ 1130 °C	16
Figure I.8 : Schéma illustratif de la germination de la phase sigma au niveau de l'interface γ/α et sa croissance à l'intérieur de la ferrite.(a)Nucléation intergranulaire de la phase σ sur différentes interphases (α/γ , α/α , γ/γ , $\alpha/\alpha/\alpha$, $\alpha/\alpha/\gamma$).(b)Mécanismes de nucléation et de propagation de la phase σ dans les DSS montrant le rôle des voies de diffusion Cr et Mo	19
Figure I.9 : Morphologie de phase Sigma à différentes températures de vieillissement.a) Diagramme TTT 950°C, b) 850°C (forme de plaquettes), c) 750°C (σ eutectoïde en forme de corail ou dentelle)	19
Figure I.10 : (a) : Formation de la phase σ et de l'austénite secondaire dans l'acier duplex 2507, après vieillissement à 850°C pendant 10 minutes. Remarquez la différence de contraste entre austénite primaire et secondaire. (b) : Formation de la phase χ et croissance de la phase σ dans un DSS moulé	20
Figure I.2.1 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique	23
Figure I.2.2 : Principe de la corrosion électrochimique.....	24
Figure I.2.3 : Les différentes formes de piqûres de corrosion	26
Figure I.2.4: (a) Phase de corrosion par piqûres sur acier inoxydable, (b) variation du potentiel de électrochimique avec le courant anodique	27
Figure.I.2.5: La corrosion intergranulaire dans un acier inoxydable 304L	28
Figure.I.2.6: Précipitation intergranulaire de composés et de phases intermétalliques	29
Figure.I.2.7 : Illustration du fonctionnement d'une cellule électrochimique.....	31

Figure.I.2.8 : Courbe de polarisation dans la région anodique et cathodique.....	32
Figure.I.2.9 : Courbe $\log_{10}(i)=f(E)$ et droite de Tafel.....	33
Figure.I.2.10 : Formes des courbe $E= f(t)$ en circuit ouvert	35
Figure.II.1 : Les différentes étapes de la démarche	38
Figure.II.2 : Schématisation des éprouvettes et dimensions des échantillons	39
Figure.II.3 : Four et séquences du traitement thermique	40
Figure.II.4 : Polisseuse semi-automatique type <i>PRESI Minitech233</i>	41
Figure.II.5 : Schématisation du dispositif d'attaque électrolytique	41
Figure.II.6 : Le microscope optique marque Zeiss	42
Figure.II.7 : (a) montage de la cellule de corrosion à trois électrodes, (b) montage expérimental le Potentiostat/Galvanostat Model 283	43
Figure.II.8 : Cellule plate à trois électrodes modèle K0235	44
Figure.II.9 : Les différentes parties de l'électrode de référence (SCE) : Ag/AgCl/KCl sat ...	45
Figure.II.10 : (a) l'échantillon avec le fil, (b) la solution d'immersion, (c) Schématisation de l'essai de corrosion par immersion.	47
Figure.II.11 : Principe de mesure de rugosité, (a) schéma de balayage, (b) rugosimètre type.	48
Figure.III.1 : Microstructure de l'acier tel que reçu à vérifier au niveau de la camera MO x100	49
Figure.III.2 (a) Diagramme de Schäffeler (b) Diagramme d'équilibre de phase en fonction de la composition chimique	50
Figure.III.3 : Diagramme de précipitation isotherme TTT pour l'acier duplex grade 2205 hypertrempé à 1050°C	51
Figure.III.4 : Micrographies optique des échantillons vieillis à 850 °C. δ : la phase sigma, α : la phase ferrite, γ : la phase austénite. x200	53
Figure.III.5 : L'OCP d'échantillon MB	54
Figure.III.6 : Polarisation potentiodynamique Tafel, (1) MBV1H, (2) TV30min, (3) TV1H, (4) TV1H30, (5) TV2H, (6) TV3H.	55
Figure.III.7 : Histogramme taux de corrosion en fonction du vieillissement.....	57

Figure.III.8 : L'analyse par MO des surfaces polarisée, (a) MBV1H, (b) TV30min, (c) TV1H, (d) TV1H30, (e) TV2H, (f) TV3H .x1000	57
Figure.III.9 : Perte de masse et épaisseur en fonction du temps de vieillissement	58
Figure.III.10 : L'état de surface des différents échantillons après immersion dans la solution chlorure ferrique 1) MB,2) TV30min ,3) MBV1H ,4) TV1H,5) TV130,6) TV2H ,7) TV3H... ..	59
Figure.III.11 : Variation de la rugosité en fonction du temps de vieillissements.....	59

INRODUCTION GENERALE

I.1 Introduction générale :

L'acier inoxydable, largement utilisé dans d'innombrables domaines : vie quotidienne, industries mécaniques, des transports chimiques et pétrochimiques, l'industrie alimentaire, etc.

Les aciers inoxydables constituent un groupe d'aciers fortement alliés basés sur les systèmes Fe-Cr, Fe-Cr-C et Fe-Cr-Ni. Leur caractéristique d'inoxidabilité est assurée par la teneur en chrome qu'ils doivent contenir et qui est généralement supérieure à 10.5%. Cette teneur en chrome permet la formation d'une couche passive protectrice contre la corrosion. Cette couche passive de 20 à 40 Å d'épaisseur se compose principalement d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) [1].

Cependant, certaines conditions d'emploi ou de fabrication (traitement thermique et/ou traitement thermomécanique, déformation plastique), peuvent rendre ces alliages sensible à la corrosion localisée, le plus souvent la corrosion par piqûres ou fissures [3].

Ce travail présenté dans ce manuscrit a pour but de contribuer à l'étude de la corrosion localisée (par piqûration) des aciers inoxydables austéno-ferritiques après un traitement de vieillissement à une température isotherme. L'approche de la corrosion par piqûration est effectuée par l'exploitation de l'essai électrochimique EPR (Electrochemical Potentiodynamic Reactivation). Ce test permet de quantifier le degré de sensibilité à la corrosion localisée des aciers inoxydables. L'acier inoxydable duplex considéré est un acier de nuance 2205, les traitements de vieillissement sont effectués à une température de 850°C pendant des durées allant de 0.5 heure à 3heures.

Cette étude s'articule aux tours de trois chapitres:

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique ; celle-ci est présentée en trois volets :

- le premier fournit la description de la microstructure des aciers duplex
- dans le second on rappelle les notions de base de la corrosion et les différentes formes de corrosion rencontrées dans les aciers inoxydables et duplex,
- le troisième traite les méthodes d'analyses électrochimiques ainsi que les dispositifs expérimentaux nécessaires pour les caractérisations des paramètres de corrosions.

Le second chapitre est consacré à la présentation des matériaux étudiés et des techniques expérimentales mises en œuvre et la caractérisation du comportement à la corrosion de l'acier duplex considéré dans ce travail.

Le troisième chapitre englobe tous les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations Le mémoire se termine par une **conclusion générale et recommandations**.

Chapitre I : Bibliographie

Chapitre I : Bibliographie

I.1. Introduction :

Ce chapitre présente une revue bibliographique sur les aciers inoxydables

I.2. Classification des aciers inoxydables :

Les aciers inoxydables présentent une grande variété de structure et donc de propriétés physiques, mécaniques et surtout chimiques. Une des principales raisons est que le fer, élément principal, possède trois variétés de structure cristalline entre la température ambiante et la température de fusion (Tableau.I.1) :

Tableau.I.1: Variétés allotropiques du fer pur

Intervalle de température	symbole	Structure cristalline
jusqu'à 910 °C	le fer α	cubique centrés (CC);
de 910 °C à 1400 °C	le fer γ	cubique faces centrées (C.F.C.)
de 1400 °C à 1538 °C	le fer δ	cubique centrée (C.C)

Les additions majoritaires, le nickel et surtout le chrome (>13%), les éléments à moindre teneur comme le carbone et l'azote, jouent un rôle très différent sur la structure cristallographique des alliages et donc sur la forme de leurs diagrammes de constitution.

Le diagramme de phase Fe-Cr illustré par la figure. I.1 constitue l'outil de base dans l'étude et la description de l'équilibre de phases dans les aciers inoxydables.

Ce diagramme présente trois caractéristiques importantes :

- l'existence d'un domaine biphasé séparant l'austénite et la ferrite appelé boucle ;
- la formation de la phase intermétallique Sigma ¹, σ , en dessous de 812 °C. Cet intermétallique riche en chrome, est extrêmement dur et a pour effet principal de rendre l'alliage très fragile.
- à plus basse température ($\approx 520^\circ\text{C}$), le système Fe-Cr, montre un eutectoïde avec une réaction de décomposition de $\sigma \rightarrow (\alpha+\alpha')^2$. Ce phénomène s'appelle « *fragilisation à 475 °C* »

Le détail de la boucle γ montre que pour [12] :

¹ La phase sigma est un composé de Fe et Cr à réseau cristallin tétragonale contenant 30 atomes/maille et une composition autour de 50%Cr.

² α et α' sont des précipités à structure CC très riche en fer et chrome respectivement et dont l'effet fragilisant devient de plus en plus important lorsque la teneur en Cr passe au-delà de 14%

- $\%Cr < 11$: les alliages subissent une transformation $\alpha \leftrightarrow \gamma$ au chauffage et l'inverse au refroidissement ; ils se comportent donc comme le fer ou l'acier doux,
- $\%Cr > 12.7$: il n'y a plus de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ et les alliages restent totalement ferritiques, excluant ainsi tout affinement de grain et la possibilité de durcissement d'acier.
- $11 < \%Cr < 12.7$: les deux phases α et γ coexistent en équilibre. Ainsi, selon la composition par rapport à la boucle γ , les aciers au chrome peuvent avoir des structures différentes : ferritique, martensitique ou semi-martensitique

L'étendue du domaine γ peut être très fortement influencée par d'autres éléments d'addition. Certains auront tendance à favoriser l'existence de la phase α (structure ferritique) ; ces éléments sont dits alphasgènes. D'autres, parmi lesquels le nickel, le carbone et l'azote, auront tendance à favoriser l'existence de la phase γ (structure austénitique) ; ils sont appelés gammagènes [3]

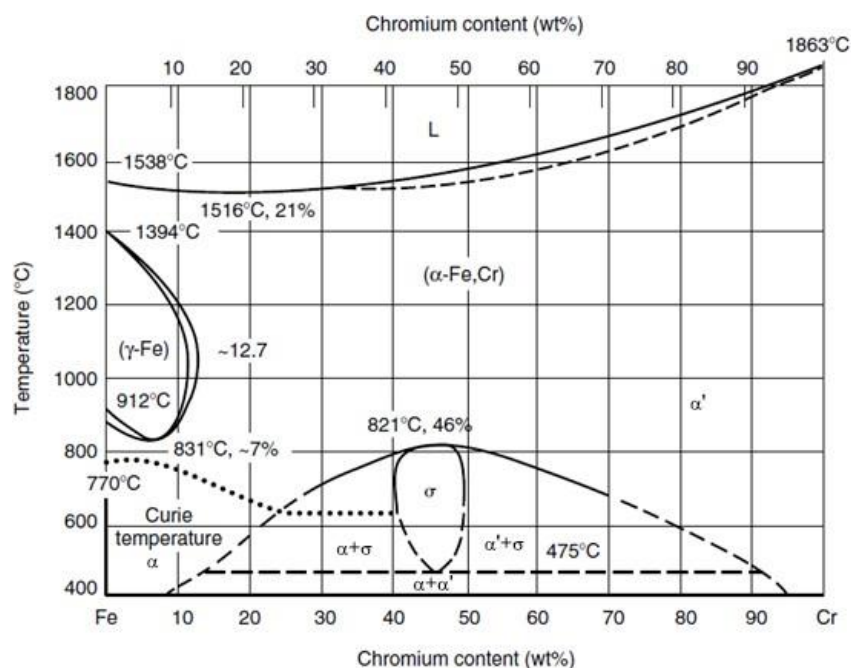


Figure.I.1 : Le diagramme Fe-Cr [2]

C'est donc la désignation de la structure (associée à celle de la composition chimique) qui permet de définir le plus complètement les grandes familles d'aciers (inoxydables. Les quatre

principales familles sont : aciers inoxydables martensitiques, ferritiques, les austénitiques, et les austéno-ferritiques

I.2.1. Les aciers inoxydables martensitiques :

Les aciers inoxydables martensitiques sont des alliages à base Fe-Cr ; la structure martensitique est obtenue par trempe de l'austénite située dans la boucle γ du diagramme Fe-Cr. Ils comprennent en général de 12 à 18% de Cr et des teneurs en carbone pouvant atteindre 1%. De nombreux éléments d'alliages (Ni, Mo, Si, Ti, Nb...) permettent un large éventail de propriétés et conduisent à des applications aussi variées que la construction mécanique, l'outillage, la coutellerie...

Les aciers inoxydables martensitiques allient une bonne résistance à la corrosion (due au chrome) et des caractéristiques mécaniques élevées. Ceci s'explique par la structure martensitique obtenue par refroidissement rapide de l'austénite [2].

I.2.2. Les aciers inoxydables ferritiques :

Ce sont des aciers à faible teneur en carbone (inférieure à 0,1 %) dont la structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$.

La proportion de chrome dans ces alliages varie de 11 à 17 % et peut atteindre jusqu'à 24 à 28 %, avec l'ajout d'autres éléments tels que Mo on parle alors d'aciers superferritiques. Ces derniers présentent une bonne résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses en milieux riches en chlorures [2].

I.2.3. Les aciers inoxydables austénitiques :

Ce sont des alliages de base Fe-Cr-Ni, qui à la température ambiante, ont une structure cubique à face centrée (γ). Cet état est obtenu par addition d'éléments gammagènes (nickel, carbone, azote et manganèse).

Ces aciers allient une facilité de mise en œuvre avec une grande aptitude à la déformation et une résistance à la corrosion satisfaisante dans de très nombreux milieux. Une grande stabilité structurale permet leur utilisation à hautes températures (échangeurs de chaleur) et aux basses températures (stockage de gaz liquéfié).

Des aciers austénitiques fortement alliés, appelés aciers superausténitiques, ont été développés pour leur haute résistance à la corrosion en milieu chloruré et à la corrosion sous contraintes. Enfin, cette famille d'acier est paramagnétique à température ambiante au contraire des aciers ferritiques et martensitiques qui sont ferromagnétiques [2].

I.2.4. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex) :

Les aciers austéno-ferritiques sont des mélanges biphasés ferrite et austénite (d'où leur nom anglais de duplex), et contiennent des teneurs en chrome, molybdène et azote relativement élevées alliant ainsi les bonnes propriétés de résistance à la corrosion des aciers ferritiques et les hautes résistances mécaniques des aciers austénitiques ces aciers sont utilisés dans des conditions relativement agressives : industries chimique, pétrolière et maritime.

I.3. Les aciers duplex :

I.3.1. Généralités :

Les aciers inoxydables duplex (DSS) sont décrits comme des alliages résistants à la corrosion. Le terme duplex est devenu synonyme d'aciers ferrito-austénitiques en raison de leur mise en œuvre courante dans différentes industries, bien qu'il comprenne techniquement également d'autres types d'aciers, tels que les ferrito-martensitiques

Les aciers inoxydables duplex se caractérisent par une microstructure biphasée (d'où l'appellation Duplex) constituée de ferrite (α) et d'austénite (γ), en proportion souvent égale 50/50, bien qu'elle puisse être trouvée en proportion de 30 et 40 et fréquemment 40 et 60%

[10]. La fraction volumique exacte de chaque phase dépend de la composition de l'alliage et du traitement thermique. Cependant, la plupart ces alliages sont conçus pour contenir des quantités similaires de chaque phase à température ambiante [13].

Cette composition particulière lui confère une combinaison très remarquable de propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion, rendant ces matériaux très compétitifs face aux nuances ferritiques et austénitiques [1]. En particulier, les DSS ont une résistance presque deux fois supérieure à celle des aciers inoxydables austénitiques et également une meilleure résistance à la corrosion par piqûres et fissuration sous contrainte. Ces propriétés sont obtenues avec une teneur en alliage plus faible que les nuances austénitiques équivalentes, ce qui les rend également rentables [4]

Afin d'obtenir cette microstructure précise, la composition et le processus de solidification sont d'une importance fondamentale. Lorsqu'un DSS se solidifie à partir de l'état fondu, il se transforme en une structure complètement ferritique. En refroidissant à température ambiante, si la vitesse de refroidissement est adaptée, la moitié de la phase ferritique se transforme en phase austénitique. Le résultat est une structure équilibrée avec un ratio proche de 50-50% (Figure.I.2).

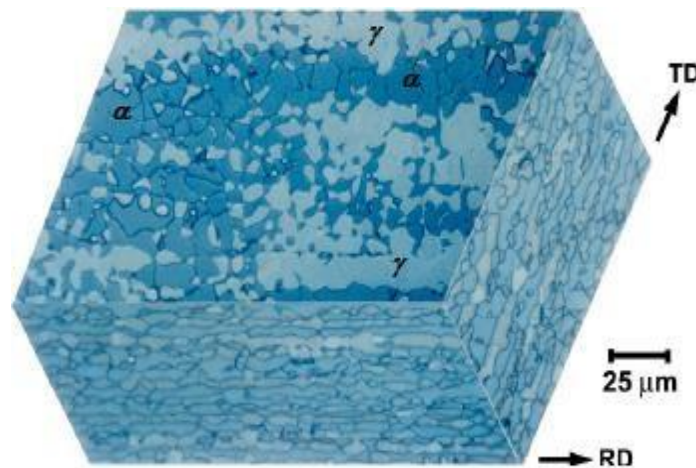


Figure .I.2 : Micrographie 3D typique d'un acier duplex laminé attaque avec Behara II [3]

I.3.2. Évolution historique :

Les aciers inox duplex ont été développés en Suède dans les années 1930 pour améliorer la tenue à la corrosion des équipements utilisés dans les procédés de fabrication du papier sulfirisé. Cette nuance a démontré qu'elle avait une meilleure résistance à la fissuration sous contrainte de chlorure qu'une microstructure entièrement austénitique. Puis en France a été développé un grade spécial appelé Uranus 50 (20 à 35% de ferrite) qui a été utilisé dans de nombreuses industries et produits comme la pharmacie, la forge, le raffinage du pétrole ou l'agroalimentaire. Cependant, ces premières générations d'Inox Duplex donnaient de bonnes performances mais présentaient certaines limitations notamment pour le développement de fissures de bord et dans les conditions brutes de soudage.

À la fin des années 1960 et au début des années 1970, deux facteurs principaux ont accéléré le développement et l'utilisation des alliages duplex. Tout d'abord, il y a eu une pénurie de nickel qui a fait grimper le prix des aciers austénitiques, en combinaison avec une activité accrue dans l'industrie pétrolière offshore qui exigeait un matériau en acier inoxydable

capable de fonctionner dans des environnements agressifs. Deuxièmement, les techniques de production d'acier se sont considérablement améliorées avec l'introduction des pratiques de décarburation sous vide et argon-oxygène (VOD et AOD). Ces techniques ont permis de produire des aciers plus propres avec un taux de carbone très bas et une teneur en azote bien maîtrisée. Dans les années 70, l'introduction de la coulée continue dans la production d'acier inoxydable a contribué à réduire les coûts de production et à améliorer la qualité. [5]

I.3.3. Composition chimique et rôle des éléments d'alliages :

La composition chimique des aciers duplex doit permettre l'équilibre de phases. L'effet de chaque élément d'alliage dépend de son pouvoir α -gène ou γ -gène de l'élément :

I.3.3.1. Les éléments alphagènes : (éléments stabilisateurs de la phase alpha) sont : le chrome, le molybdène, le titane, le niobium, le zirconium, l'aluminium, tungstène et le silicium.

I.3.3.2. Les éléments gammagènes : (éléments stabilisateurs de la phase gamma) sont : le nickel, le carbone, l'azote, le cobalt, le cuivre et le manganèse.

L'équilibre des phases α/γ dans la microstructure peut être prédit au moyen d'une régression linéaire multi variable comme :

$$N_{\text{ieq}} = \%N + 25.55 \% C + 21.75\%N + 0,4\%Cu$$

$$C_{\text{req}} = \%Cr + 1.73 \% Si + 0.88\%M0$$

Dans la suite, on passe brièvement en revue l'effet des principaux éléments sur le comportement mécanique et de corrosion de l'acier duplex. [1,4]

- **Le chrome (Cr) :**

La teneur en chrome minimale d'environ 10.5% est nécessaire pour former un film passif d'oxyde de chrome qui soit stable, suffisant pour protéger l'acier contre une corrosion atmosphérique modérée. La résistance à la corrosion augmente avec la teneur en chrome. Electrochimiquement, cela se traduit par l'extension de la plage passive (Figure.I.3(a)) et la réduction de la vitesse de corrosion. Cependant des teneurs en chrome élevées favorisent la précipitation de carbures et des phases intermétalliques (Figure.I.3(b)) qui peuvent réduire les propriétés de ductilité, ténacité et de résistance à la corrosion.

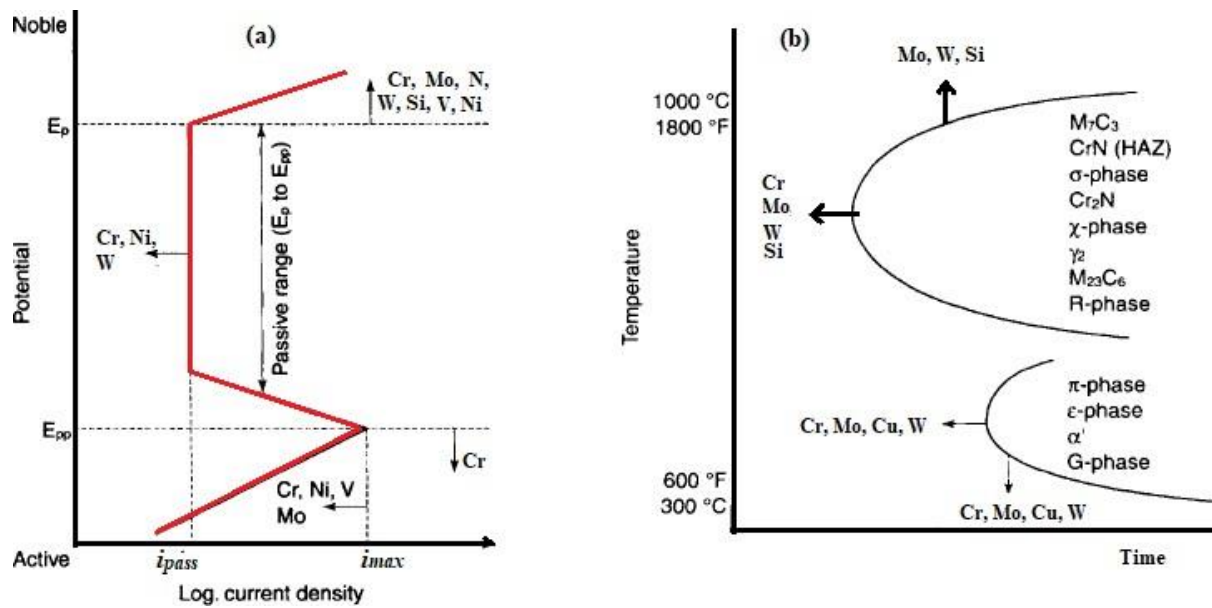


Figure.I.3 : (a) Effet des éléments d'alliage sur la courbe de polarisation anodique ; (b) Effet des éléments d'alliage sur la formation des différents précipités [1].

- **Nickel (Ni) :**

Le nickel est l'élément γ -gène de base. Il a une structure cubique faces centrées (c.f.c.) et stabilise donc fortement l'austénite. L'addition de nickel en quantité suffisante dans un acier Fe-Cr permet l'obtention d'un acier austénitique tandis que des aciers duplex peuvent être obtenus en équilibrant les proportions de chrome et de nickel. Si le taux du Nickel est excessif, la fraction volumique de l'austénite peut atteindre des valeurs parfois supérieures à 0.5, provoquant l'enrichissement de la ferrite en Chrome et en Molybdène, favorisant ainsi la transformation de la ferrite en phases intermétalliques dans l'intervalle de température de 650 à 950°C de manière importante. De plus, les teneurs élevées en Nickel accélèrent la formation de la ferrite α'

Le nickel est aussi connu pour améliorer la ténacité des duplex, ainsi que la résistance à la corrosion caverneuse en milieu chloruré. [3-4]

- **Le molybdène (Mo) :**

Comme le chrome, le molybdène a un pouvoir bénéfique sur la résistance à la corrosion (par piqûres et fissures) de l'acier inoxydable duplex, en particulier dans les solutions de chlorure.

En présence de chrome, le molybdène élargit la plage de potentiel passif et réduit la densité de courant de corrosion (i_{max}) dans la plage active, comme le montre la Figure.I.3(a).

Le molybdène est alphagène. Il augmente la tendance des aciers inoxydables à former des phases intermétalliques nocives (phase σ) lors du travail à chaud au-dessus de 1000 °C. C'est

- **L'azote (N) :**

Les effets d'un ajout d'azote aux aciers inoxydables sont multiples : stabilisation de l'austénite et amélioration de la résistance à la corrosion par piqûres et carvèneuse en déplaçant E_p dans la direction des éléments nobles (Figure.I.3 (a)) et en élargissant la zone passive.

L'azote augmente également notablement la résistance mécanique (Figure.I.4). La ténacité améliorée des aciers duplex à l'azote est due à leur teneur accrue en austénite et à la réduction des phases intermétalliques. L'azote, n'empêche pas la formation de ces phases mais en retarde suffisamment la formation pour permettre le travail des nuances duplex.

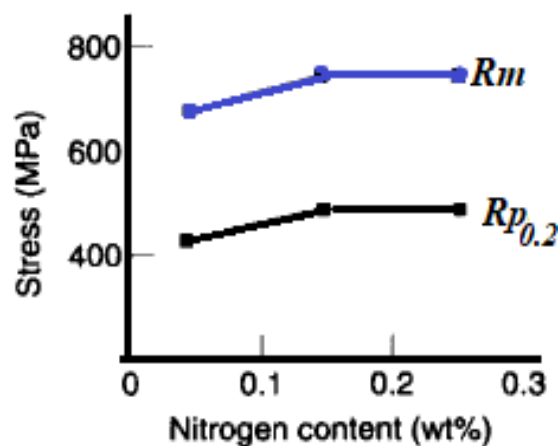


Figure.I.4 : Effet des ajouts d'azote sur la limite d'élasticité $R_{p0.2}$ et la résistance à la traction ultime (R_m) des alliages de type S31803 (2205) [1]

- **Cuivre (Cu) :**

Le Cuivre est ajouté aux aciers inoxydables duplex pour augmenter la résistance à la corrosion dans les environnements non oxydants tels que l'acide sulfurique. Généralement, l'ajout du Cuivre aux aciers inoxydables duplex est limité à environ 2%, car des teneurs élevées engendrent la réduction de la ductilité aux hautes températures et provoquent le durcissement structural (Figure 1.5).

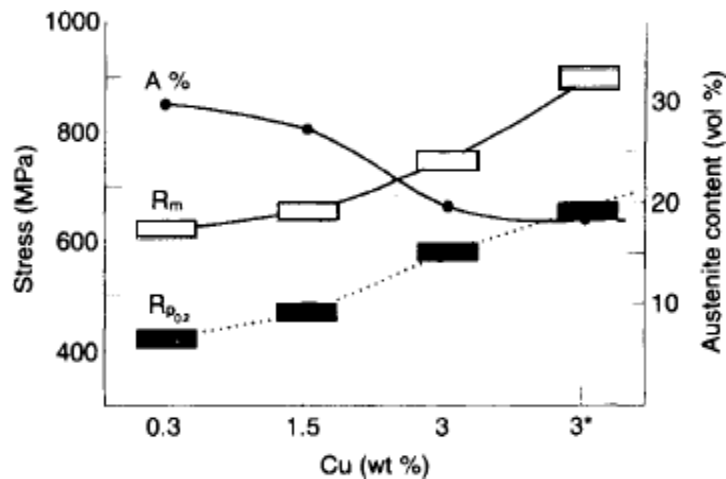


Figure.I.5 : Effet des ajouts de cuivre et du vieillissement à 400°C pendant 5heures sur les propriétés mécaniques de l'alliage 832304 [1]

- **Tungstène (W) :**

Le Tungstène est ajouté aux aciers inoxydables duplex pour améliorer la résistance à la corrosion par piqûres (Figure.I.3(a)). Le Tungstène favorise la formation des phases intermétalliques dans l'intervalle de température entre 700 et 1000 °C (Figure.I.3(b)), et encourage la formation de l'austénite secondaire dans les structures soudées. Concernant la formation de la phase sigma, le Tungstène est thermodynamiquement équivalent mais cinétiquement non équivalent au Molybdène [1]. Des additions en Tungstène entre 1% et 3% permettent de limiter la formation de la phase sigma.

- **Phosphore (P), Soufre(S) et Silicium (Si) :**

Le Phosphore et le Soufre sont ajoutés pour améliorer l'usinabilité. Mais ils réduisent la résistance à la corrosion et augmentent le risque de fissuration durant le soudage. Le Silicium quant à lui est employé comme agent désoxydant durant l'élaboration de l'acier. Dans les aciers inoxydables duplex, le Silicium est ajouté pour améliorer davantage la résistance à la corrosion par piqûres et la corrosion sous tension. Cependant, du fait qu'il encourage la formation de la phase sigma (Figure.I.3(b)), on limite son taux à 1%. [1]

I.3.4. Les différentes nuances duplex :

Les aciers inoxydables duplex couvrent différentes nuances classées en fonction de leur composition chimique. Cette composition chimique, basée sur une teneur élevée en chrome,

nickel et molybdène, améliore la résistance à la corrosion intergranulaire et par piqûres, qui peut être estimée à l'aide de l'indice PREN (Pitting Resistance Equivalent Number)

(Tableau.I.2)

Le PREN est un paramètre qui ne dépend que de la composition de l'acier et il est couramment utilisé pour comparer entre les différentes nuances. L'expression de PREN est définie comme suit :

$$PREN = \%Cr + 3.3 \cdot \%Mo + k \cdot \%N \quad \dots\dots\dots (1.1)$$

La constante k peut prendre une valeur comprise entre 10 et 30, mais la plus utilisée pour le duplex est 16 [1,2,7].

Pour les DSS qui contiennent également du tungstène, afin de prendre en compte l'augmentation de la résistance à la corrosion donnée par cet alliage, la relation (1.1) s'écrit comme suit [11].

$$PREW = \%Cr + 3.3 \cdot \%Mo + 1.65 \cdot \%W + k \cdot \%N \quad \dots\dots\dots (1.2)$$

L'utilisation du PREN (ou PREW) est qualitative, car elle ne considère que la composition nominale de l'acier sans prendre en compte le partage des différents éléments entre la phase austénitique et ferritique.

De plus, le numéro PREN ne tient pas compte de l'influence de la teneur en nickel, qui est connue pour jouer un rôle dans les propriétés de résistance à la corrosion des aciers inoxydables [3,7,11]. Néanmoins, PREN (ou PREW) est couramment utilisé pour classer les DSS en quatre catégories principales :

- **Les Lean duplex (tels que LDX 2101 et LDX 2404) :**

Cette nuance d'acier inoxydable duplex a une résistance à la corrosion inférieure à celle de l'acier inoxydable austénitique standard (PREN d'environ 25). Leurs bonnes propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion sont dues à la faible teneur en carbone et à la teneur élevée en azote et en Manganèse. Ils offrent une résistance plus élevée et une meilleure résistance à la fissuration par corrosion sous contrainte que le type 316L ou 317L.

- Les DSS standard (le plus courant étant le SAF2205), ont un PREN d'environ 35 :

L'acier inoxydable duplex 2205 est l'alliage le plus utile car il allie résistance à la corrosion localisée, facilité de fabrication et propriétés économiques compétitives. Cet alliage est supérieur à l'acier inoxydable austénitique monophasé (316) en termes de résistance à la fissuration par corrosion sous contrainte.

- Les Super DSS (tels que SAF 2507 et Zeron 100) :

ont une valeur PREN comprise entre 40 et 42. Ils sont fortement alliés (une teneur plus élevée en Mo et N que l'alliage 25Cr) et offrent une résistance à la corrosion équivalente à celle des nuances super austénitiques.

- Les Hyper DSS (comme le SAF 2707) :

ont un PREN autour de 45, ils sont extrêmement alliés et chers, mais irremplaçables par d'autres aciers inoxydables.

Tableau. I.2 : Composition chimique typique d'aciers inoxydables duplex couramment utilisés (%mass) [3]

FAMILY	USA	EURONORM	Cr	Mo	Ni	Mn	Cu	N	Others	PRE	PREN
300	304L	1.4307	18	0	9	1	0			18	18
	316L	1.4401	17	2	11	1	0			24	24
	904LN	1.4539	20	4	25	1	1.5	0.1		33	35
Standard DUPLEX (1996)	S 32304	1.4362	23	0.3	4	1		0.13		23	25
	S 32205	1.4462	22	3	6	1		0.17		32	35
	S 32750	1.4410	25	3.5	7	1		0.27		37	41
	S 32760	1.4501	25	3.8	7	1	0.7	0.27	0,7 W	38	42
	S 32520	1.4507	25	3.5	7	1	1.5	0.25		37	41
New DUPLEX (EX)	S 31500		18,5	2.7	5	1		0.1		27	29
	S 32101	1.4162	21	0.3	1.5	5		0.2		21	24
	S 32001		20	0.3	1.7	5	0.3	0.15		21	23
	S 32003		20	1.7	3.5	2		0.15		26	28
	S 31260		27	3	7	1	0.5	0.16	0.3 W	37	39
	S 39274		25	3	7	1	0.6	0.27	2 W	35	39
S 32906	1.4362	29	2	6	1		0.4		36	42	
PRE = %Cr + 3.3%Mo ; PREN = %Cr + 3.3%Mo + 16%N											

I.3.5. Les transformations de phases et précipitation dans les aciers duplex :

Divers changements structuraux peuvent se produire dans les aciers inoxydables duplex durant les traitements thermiques isothermes ou anisothermes. La plupart de ces transformations concernent la ferrite pour deux raisons principales :

- les vitesses de diffusion d'éléments tels que le chrome et le nickel sont beaucoup plus élevées dans la ferrite (C.C) que dans l'austénite (C.F.C), en raison de la plus faible dimension du réseau cristallin. Par exemple, pour des températures voisines de 700°C, le chrome diffuse environ 100 fois plus vite dans la ferrite que dans l'austénite ;
- la solubilité du carbone et de l'azote sont très faibles dans la ferrite, et celle du cuivre est limitée ;
- la composition chimique des deux phases est différente : la phase ferritique, enrichie en chrome et en molybdène, sera le lieu privilégié pour la germination des phases intermétalliques riches en ces deux éléments ;
- la solubilité des éléments α -gènes décroît lorsque la température diminue, augmentant par conséquent la probabilité de la précipitation pendant les traitements thermiques.

La figure.I.6(a) représente un diagramme de phases sur lequel sont indiquées les gammes de températures des différentes transformations de phases. On peut donc regrouper les évolutions structurales subies par les aciers austénoferritiques en trois catégories

- Celles se produisant au-dessus de 1050°C ;
- Celles se produisant dans l'intervalle 600 et 1050 °C ;
- Celles se produisant en dessous de 600°C.

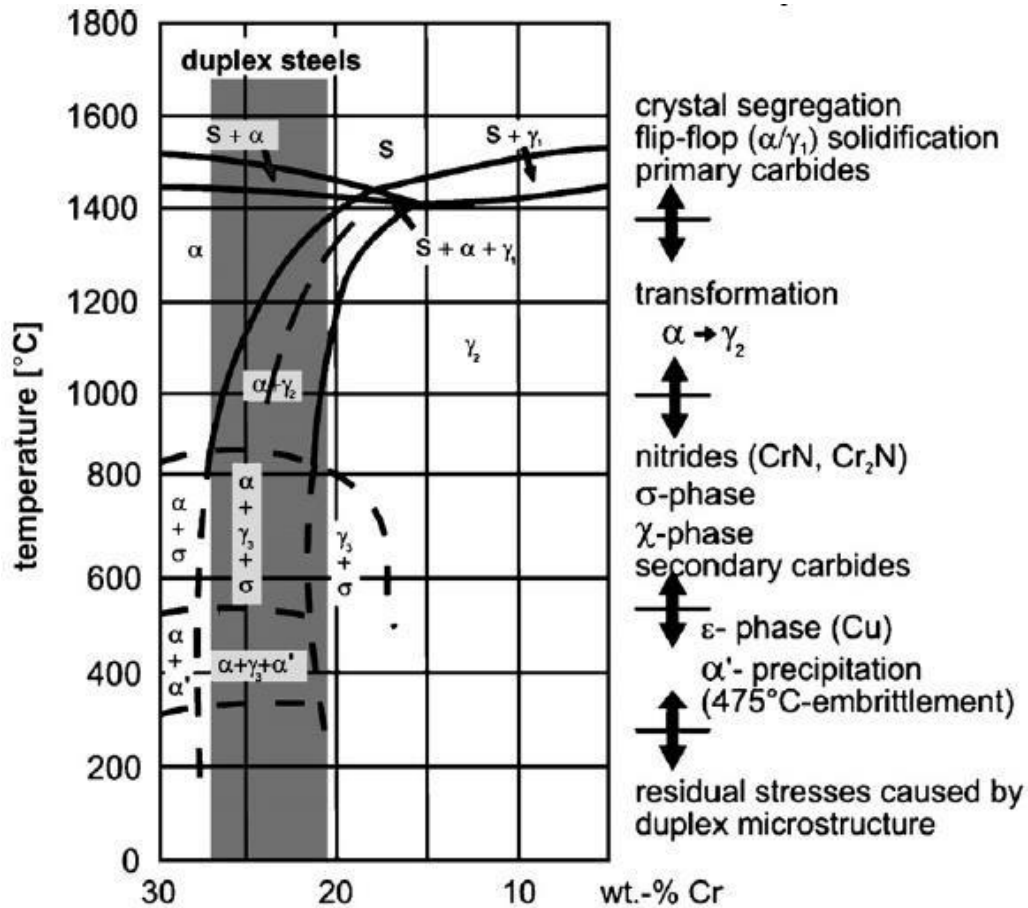


Figure.I.6 (a) : Diagramme pseudo-binaire Fe-Cr-Ni [15]

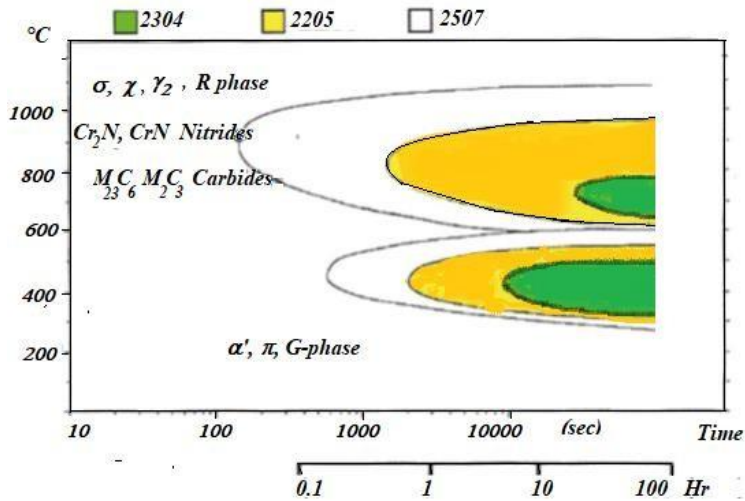


Figure.I.6 (b) : Diagramme TTT pour les aciers DSS [3].

I.3.5.1. Transformations isothermes à hautes températures ($T > 1050^{\circ}\text{C}$) :

La température 1050°C est la température d'hypertrempe pour laquelle la balance entre austénite γ et la ferrite α est obtenue.

A partir de la température de fusion les aciers inoxydables austéno-ferritiques se solidifient en mode ferritique appelée alors la ferrite- δ , puis il se produit la transformation d'une partie de cette ferrite en austénite ($\delta \rightarrow \gamma$). Cette transformation est réversible ($\gamma \rightarrow \delta$) car une augmentation de la température au-dessus de 1050 °C entraîne une augmentation de la quantité de ferrite dans l'acier (Figure.I.7).

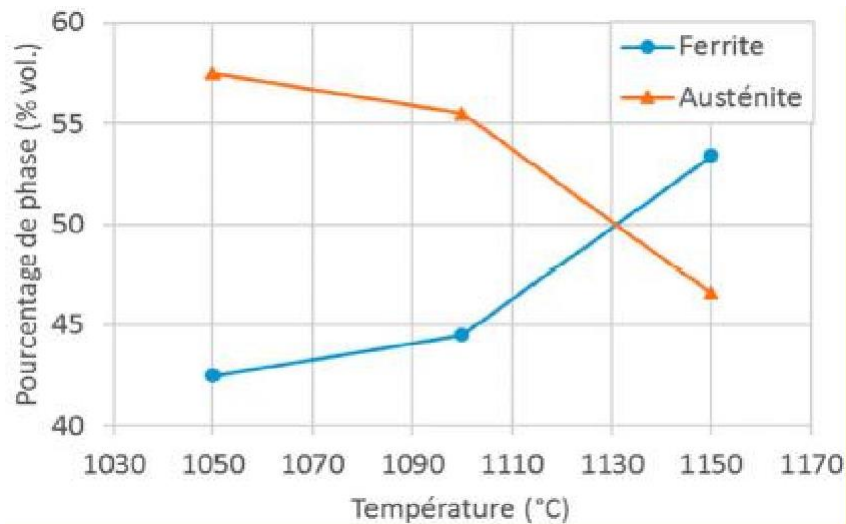


Figure.I.7 : Evolution des fractions d'austénite et de ferrite avec la température de recuit d'un acier inoxydable superduplex 2507 commercial. La fraction de ferrite augmente avec la température et l'égalité des fractions est atteinte pour une température d'environ 1130 °C. D'après les travaux de Guo et *al.* [16].

Les modifications des fractions volumiques des deux phases γ et α suite à un traitement thermique s'accompagne aussi d'un changement dans les compositions chimiques de ces phases : en effet, l'élévation des températures au-dessus de 1050°C conduit à une réduction de la répartition des éléments entre les deux phases, le facteur K^3 qui représente le rapport entre la quantité de l'élément dans la phase ferritique et sa quantité dans la phase austénitique tend vers l'unité. Par conséquent la, la ferrite s'enrichit en éléments interstitiels tels que C et N. Une teneur élevée en azote (0,25 à 0,40% en poids) peut augmenter la stabilité de la structure duplex. Pour ces teneurs en N, le rapport de phase est plus ou moins égal à 1, tandis que les nuances contenant moins 0,2% en poids de N, ont une teneur en ferrite d'environ 80 à 85% [1,3].

Comme pour les autres nuances d'aciers, les grains dans les DSS peuvent devenir équiaxes par traitement thermique prolongé entre 1100-1200 ° C, ou peuvent devenir

$$^3 K = \frac{K_i^\delta}{K_i^\gamma} \quad (\text{Où : } X_i^\delta \text{ et } X_i^\gamma \text{ correspondent aux teneurs de l'élément } i \text{ respectivement dans la ferrite et l'austénite)., \text{ ce coefficient dit de partage des élément d'alliage varie entre 0.1 et 2.5 pour les aciers duplex hypertrempés}$$

l'austénite), ce coefficient dit de partage des élément d'alliage varie entre 0.1 et 2.5 pour les aciers duplex hypertrempés

aciculaires avec une structure de type Widmanstätten lorsqu'ils sont soumis à une vitesse de refroidissement intermédiaire à partir de la température de recuit. Un mélange de grains d'austénite grossiers et fins peut être obtenu après l'étape de trempe [1].

I.3.5.2. Transformations lors de maintiens à températures ($600^{\circ}\text{C} < T \leq 1050^{\circ}\text{C}$) :

Le maintien isotherme des aciers inoxydables duplex dans cette gamme de température provoque des réactions métallurgiques complexes dans la ferrite donnant lieu à la formation d'un certain nombre de précipités et phases intermétalliques (Tableau.I.3). La plupart de ces précipités fragilisent l'acier et leur formation est donc à l'éviter.

Tableau.I.3 : les différentes phases, intermétalliques, et précipités dans les aciers duplex et domaines d'existence [1].

Type de précipité	Formule chimique	Cr	Ni	Mo	Structure	Domaine de précipitation °C	Localisation préférentielle
Carbures	M_7C_3					950-1050	Inter δ/γ
	M_{23}C_6	58	2.5	12	FCC	550-950	Inter δ/γ
Nitrures	Cr_2N	72	6	15		700-950	Intra δ
	CrN				cubique		
σ	Fe-Cr-Mo (30Cr 4Ni 4-7Mo)	30	4	7	Tétragonal	600-1000	Inter δ/γ
χ	$\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ (25Cr3Ni 14Mo)	25	3	14	BCC- αMn	700-900	Inter δ/γ
R (laves)	Fe_2Mo	25	6	35	Trigonal	550-650	Inter δ/γ ou δ
Phase-Pi(π)	$\text{Fe}_7\text{Mo}_{13}\text{N}_4$	35	3	34	cubique	550-600	Intra δ
Phase-epsilon ϵ	Rich en Cu					Non définit	Intra δ
Taux (τ)					orthorhombique	550-650	
α'		65	2.5	13	BCC	300-525	Intra δ
Ferrite δ		27.4	8.7	4	BCC		Matrice
Phase-G	Ni Mo	25	25	4		300-500	
Austénite secondaires (γ_2)	Type 1	Même que la ferrite			FCC	<650	Intra δ
	Type 2	24.3	11	3.4	FCC	650-800	Inter δ/γ et δ
	Type 3				FCC	700-900	Avec σ

I.3.5.2.1 Les phases intermétalliques :

- **La phase σ :**

La phase σ est une phase secondaire intermétallique la plus courante qui se forme et s'observe lors du vieillissement des aciers inoxydables duplex. Elle est connue pour être dure et fragile, riche en chrome et en molybdène, entraînant une diminution drastique des propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion du matériau [1,4,14]. Il ressort clairement de la composition typique de la phase sigma (Tableau.I.3) que les teneurs plus élevées en Cr et Mo (par rapport à la matrice) indiquent que la matrice entourant la phase sigma est épuisée à la fois en Cr et en Mo, ce qui réduit la résistance du film d'oxyde protecteur de ces régions et le rend plus susceptible à la corrosion.

La précipitation de la phase sigma ne dépend pas seulement de la composition chimique de l'acier. En effet, d'autres facteurs influencent sa formation telle que :

1- la taille des grains car plus petite est la taille des grains, plus grande sera la probabilité de formation de la phase sigma. Aussi, la phase sigma se forme plus facilement dans les régions de grande énergie telles que les joints de grains et les interfaces.

2- La température de mise en solution influe aussi sur la précipitation, à savoir :

- Les températures de mise en solution élevées induisent le grossissement des grains, ce qui réduit le taux de la phase sigma formée.

- D'un autre côté, aux hautes températures, on assiste à une croissance de la teneur en ferrite, ce qui encourage la précipitation de la phase sigma durant les traitements de vieillissement.

A 850°C, la formation de la phase sigma débute après seulement deux minutes, une précipitation lente comparée à celle des carbures et des nitrures qui eux précipitent après quelques secondes. La phase sigma apparaît préférentiellement dans les joints de grains des phases γ/α , mais elle peut aussi apparaître dans les joints de grains α/α et γ/γ et aux joints triples : par exemple $\alpha/\alpha/\gamma$ (Figure.I.8(a)).

Après germination, cette phase croît sous différentes formes : plaquettes, forme eutectoïde $\sigma + \gamma_2$ ou agrégat lamellaire $\sigma + \delta$. La formation de la phase sigma dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques peut être décrite par la transformation eutectoïde de la ferrite en $\sigma + \gamma_2$ (Figure.I.9). Elle germe dans les interfaces δ/γ , puis croît préférentiellement à l'intérieur des

grains ferritiques: ce phénomène serait dû à la diffusion du chrome et du molybdène plus rapide dans la ferrite que dans l'austénite (Figure.I.8(b))

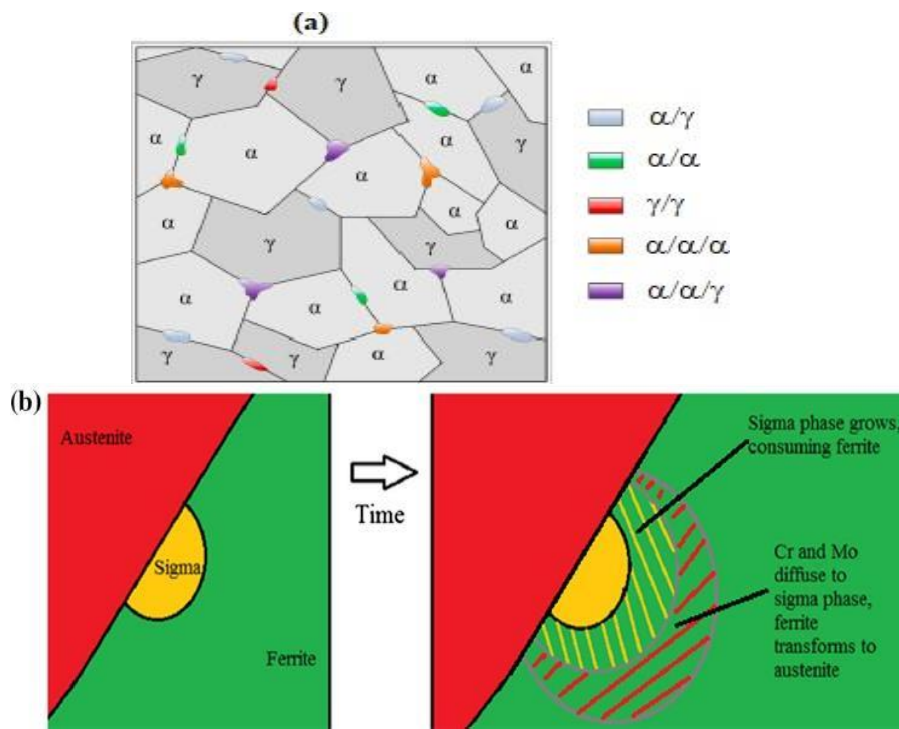


Figure.I.8 : Schéma illustratif de la germination de la phase sigma au niveau de l'interface γ/α et sa croissance à l'intérieur de la ferrite.

- (a) Nucléation intergranulaire de la phase σ sur différentes interphases (α/γ , α/α , γ/γ , $\alpha/\alpha/\alpha$, $\alpha/\alpha/\gamma$). [16]
- (b) Mécanismes de nucléation et de propagation de la phase σ dans les DSS montrant le rôle des voies de diffusion Cr et Mo [17].

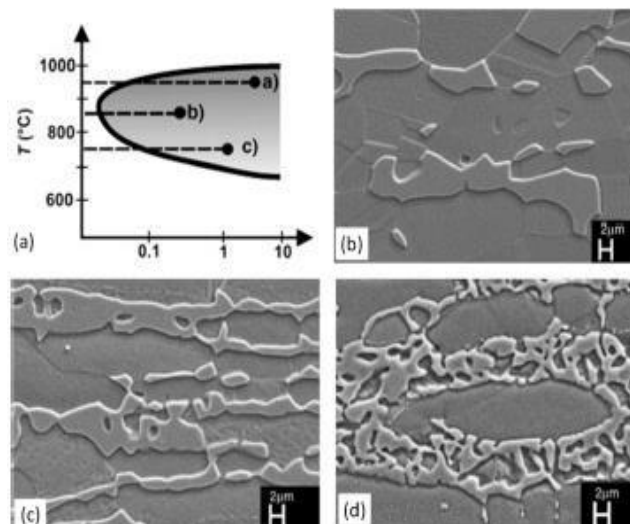


Figure.1.9 : Morphologie de phase Sigma à différentes températures de vieillissement. a) Diagramme TTT 950°C, b) 850°C (forme de plaquettes), c) 750°C (σ eutectode en forme de corail ou dentelle) [15].

- **L'austénite secondaire γ_2 :**

L'austénite secondaire est généralement identifiée aux limites de phase austénite / ferrite ou à l'intérieur des grains de ferrite (Figure.I.10). Il est possible d'obtenir cette phase par décomposition de la ferrite, dans un grand intervalle de température. Cette décomposition est due au fait que la structure biphasée est obtenue par trempe depuis les hautes températures, où la fraction volumique à l'équilibre de la phase δ est plus élevée . Cette austénite secondaire peut être obtenue à partir de trois mécanismes différents [1] :

- 1) par la réaction eutectoïde $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$; Cette réaction se produit entre 700 et 900 °C où la phase δ est moins stable que la phase σ , due à la réduction de la quantité de chrome et de molybdène ; encourageant ainsi la précipitation des phases riches en ces deux éléments, tels que les carbures de Chrome et la phase sigma. Comme montré sur la figure.I.10.
- 2) Par formation des structures de Widmanstaetten, à des températures supérieures à 650°C, là où la vitesse de diffusion est très grande, et l'austénite est plus pauvre en chrome, surtout s'il y a précipitation simultanée de Cr_2N . La précipitation d'austénite de Widmanstätten peut être observée lors d'une trempe à haute température, lorsque l'acier inoxydable austéno-ferritique duplex est majoritairement ferritique.
- 3) par un mécanisme "martensitique"(transformation sans diffusion) à des températures inférieures à 650°C, où la vitesse de diffusion est trop faible pour permettre la diffusion des éléments chimiques; cette austénite a la même composition chimique que la ferrite environnante.

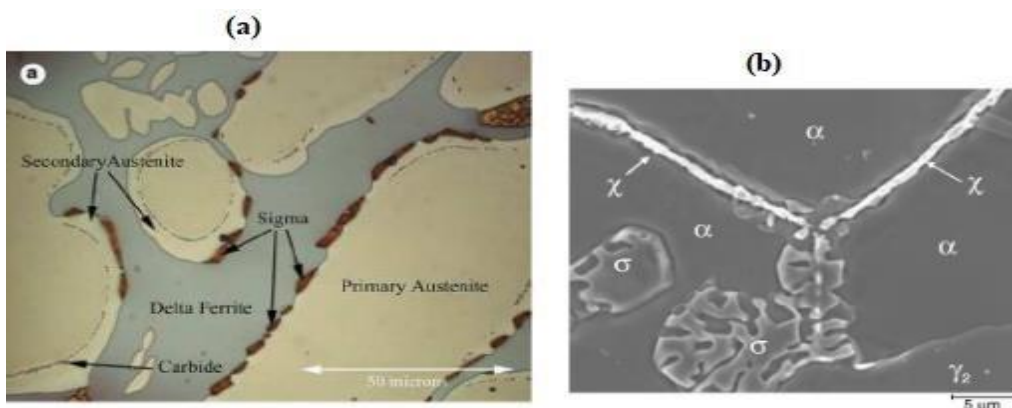


Figure.I.10: (a) : Formation de la phase σ et de l'austénite secondaire dans l'acier duplex 2507, après vieillissement à 850°C pendant 10 minutes. Remarquez la différence de contraste entre austénite primaire et secondaire (SEM) (d'après [19]).

(b) : Formation de la phase χ et croissance de la phase σ dans un DSS moulé [15]

- **La phase χ :**

Cette phase précipite entre 700°C et 900°C, plus rapidement que la phase σ mais en quantité plus faible mais elle est tout aussi nocive que la phase sigma.

Cette phase est plus riche en molybdène que la phase sigma et sa formation est facilitée par l'augmentation des teneurs en molybdène (Fe - 25 % Cr -3 % Ni – 14-20 % Mo).

Comme la phase sigma, la phase χ se forme souvent à l'interface δ/γ et se développe dans la ferrite (Figure.I.10(b)), cependant moins stable que la phase σ et est absorbée par cette dernière pour des temps de vieillissement plus longs.

La phase diminue la ductilité des aciers duplex. La forte concentration en chrome laisse supposer que son effet doit être néfaste pour la résistance à la corrosion. Cependant, du fait de la coexistence entre σ et χ , il est difficile de savoir, quelles conséquences exactes a la phase χ sur les aciers austéno-ferritiques [1].

Enfin, d'autres phases secondaires moins communes ont aussi été référencées (voir le tableau.I.3). Ces phases secondaires (i.e, phase R, π, τ) de fractions volumiques bien inférieures à celles des phases σ ou χ ont été observées dans les duplex après vieillissement., et qui peuvent dégrader la résistance à la corrosion et propriétés mécaniques, notamment la ténacité des acier austéno-ferritiques. [1, 10,11, 13].

I.3.5.2.2. Les précipitations :

- **Les carbures de chrome :**

la précipitation de ces carbures type $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 ($M = Cr, Ni, Mo, Fe$) intervient généralement aux joints de grains γ/γ et α/α dès quelques minutes de traitement à une température comprise entre 600 et 900°C, notamment aux interfaces α/γ et sur les défauts cristallins [1,18,19]. Ces carbures à structure cubique faces centrées sont très riches en chrome (Tableau.I.2). De ce fait lors de leur formation ils appauvrissent les régions adjacentes en cet élément qui est essentiel pour la résistance à la corrosion. Par conséquent, la précipitation des carbures a un effet néfaste sur la résistance à la corrosion, les zones déchromisées devenant des sites préférentiels d'attaque.

L'une des caractéristiques des aciers inoxydables austéno-ferritiques est que la précipitation des carbures de Chrome observée dans les joints de grains est discontinue, de morphologie triangulaire et est accompagnée de la formation de la phase γ_2 dans les zones déchromées, ce qui génère le déplacement des joints de grains [1,15].

- **Les nitrures :**

Les nitrures les plus observées dans les aciers duplex sont de type Cr_2N . La précipitation des nitrures intervient dans les matériaux avec addition d'azote, dans la même gamme de température que les carbures de type M_{23}C_6 et la précipitation simultanée de ces précipités est possible.

Ces précipités à structure hexagonale apparaissent généralement sous forme transgranulaire n'entraînant pas, contrairement aux carbures, de déchromisation intergranulaire et donc de baisse de résistance à la corrosion intergranulaire. Les nitrures de types inter et intragranulaire ont une morphologie en forme de bâtonnet et sont couramment observés dans les duplex.

I.3.6. Corrosion des aciers inoxydables :

L'excellente résistance à la corrosion de l'acier inoxydable, notamment les aciers inoxydables duplex dans la plupart des environnements atmosphériques est obtenue par passivation d'une fine couche (de quelques nm) d'oxyde de chrome. Cependant, les environnements humides contenant des chlorures peuvent faciliter plusieurs mécanismes de corrosion dans ce matériau.

Avant de passer en revue les différentes formes de corrosion rencontrées dans les aciers inoxydables, il est jugé intéressant de rappeler quelques définitions sur la corrosion en générale.

I.3.6.1. Définition de la corrosion :

D'une manière générale, la corrosion est définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal et de son environnement ou du système technique dont ils font partie.

D'un point de vue thermodynamique, la corrosion est la capacité du métal à se transformer en composés plus stables, c'est-à-dire présents initialement dans la nature [24], par exemple les oxydes.

I.3.6.2. Les différents processus de corrosion :

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de corrosion. En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

- Corrosion chimique (sèche).
- Corrosion électrochimique (humide).
- Corrosion biochimique (ou bactérienne).
- Corrosion accompagnée d'érosion (mécanique).

I.3.6.2.1. La corrosion chimique (sèche) :

Est la conséquence d'une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase liquide ou gazeuse. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température. Ce type de corrosion ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. L'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques (Figure.I.2.1).

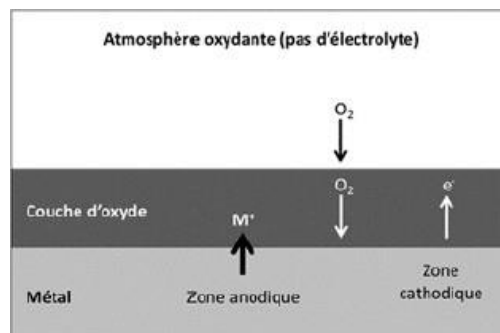


Figure.I.2.1 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique [10].

I.3.6.2.2. La corrosion électrochimique :

Se produit lorsqu'il existe des hétérogénéités, soit dans le métal, soit dans la solution corrosive. Ces hétérogénéités déterminent la formation à la surface du métal de micro-anodes et de micro-cathodes qui constituent des micropiles (Figure.I.2.2). Un courant électrique circule entre les électrodes. Les zones appelées anodes sont attaquées et les zones appelées cathodes sont le siège d'une ou plusieurs réactions de réduction.

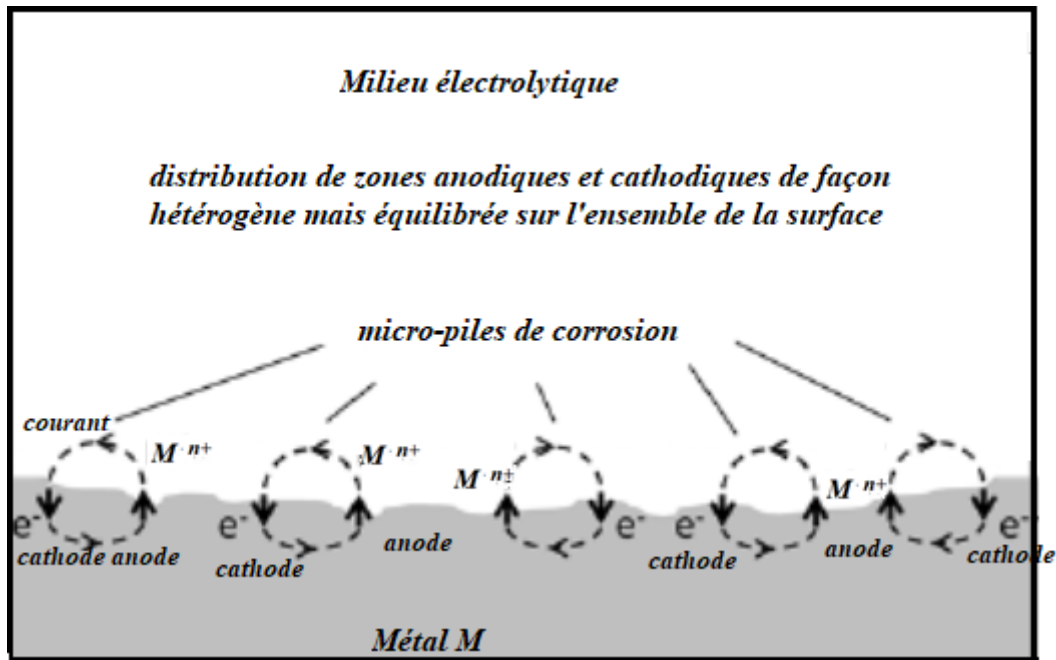


Figure.I.2.2 : Principe de la corrosion électrochimique [10]

I.3.6.2.3. La corrosion bactérienne (ou biochimique) :

Est l'attaque des métaux par les produits du métabolisme de certains micro-organismes. C'est une forme de corrosion observée le plus souvent sur les canalisations enterrées et sur les ouvrages immergés en eau de mer.

Enfin, la *corrosion avec érosion* peut se produire lorsqu'une couche de produits de corrosion adhérente et continue à la surface du métal est détruite localement par abrasion consécutive au mouvement du liquide lui-même ou bien à celui des particules solides qu'il contient. On observe alors une accélération de la corrosion.

I.3.6.3. Les différentes formes de la corrosion rencontrées dans les aciers inoxydables :

- **La corrosion uniforme** (ou généralisée) :

La corrosion uniforme est la conséquence de l'oxydation sous forme d'ions, de tous les atomes constitutifs de la surface du matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. Ceci se traduit, à l'échelle macroscopique, par une diminution régulière d'épaisseur du métal par opposition aux différentes formes de corrosion localisée que nous examinerons dans les paragraphes suivants.

La vitesse d'une corrosion uniforme peut s'exprimer soit sur la perte de poids (mg/dm²/an, par exemple), soit par la diminution d'épaisseur (mm/an). La vitesse de la corrosion n'est pas linéaire, elle diminue en général dans le temps.

La résistance à la corrosion est généralement considérée comme bonne lorsque la perte de métal est inférieure à 0,1 mm/an [22].

- **La corrosion localisée :**

D'une façon plus générale, on peut dire qu'une corrosion localisée intervient chaque fois qu'il existe, dans le système de corrosion considéré, une hétérogénéité soit du métal, soit du milieu, soit des conditions physico-chimiques existant à l'interface. La première approche de la corrosion étant généralement visuelle, on distingue traditionnellement les corrosions localisées, soit par la forme de l'attaque qui en résulte (corrosion par piqûres), soit par la localisation (par exp. corrosion intergranulaire). Dans d'autres cas cependant, la désignation est associée à un mécanisme (corrosion par effet de crevasse, corrosion sous contrainte, corrosion-érosion).

Divers facteurs conduisent à l'initiation de la corrosion localisée dans les aciers inoxydables, notamment :

- Zones appauvries en Cr autour des joints de grains ;
- la présence de phases σ et χ (χ), et d'autres phases métallurgiquement distinctes;
- la présence d'inclusions de MnS ;
- défauts et autres types de dommages au film passif

- **La corrosion par piqûres :**

La corrosion par piqûres (pitting) est une forme de corrosion localisée qui conduit à la création de petits trous ou «puits» dans le métal (voir Figure.I.2.3). Cette forme de corrosion se trouve principalement sur les métaux et alliages passifs tels qu'aluminium, les aciers inoxydables. Ces matériaux, doivent leur résistance à la corrosion à une fine couche d'oxyde sur leur surface d'une épaisseur de quelques nanomètres.

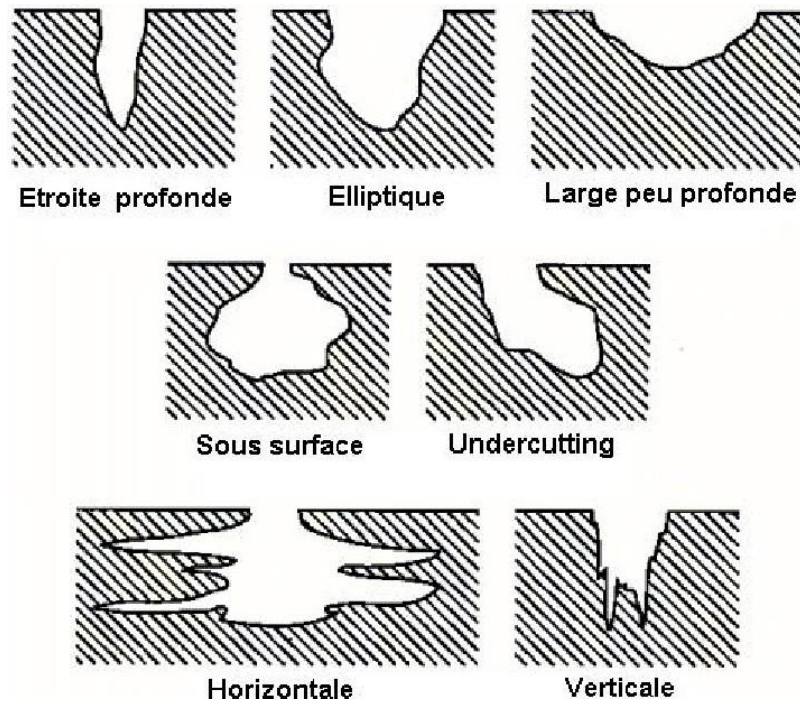


Figure.I.2.3 : Les différentes formes de piqûres de corrosion [10]

Les aciers inoxydables duplex résistent bien à la corrosion par piqûres s'ils sont hypertrempés (à une température d'homogénéisation). Par contre, s'ils subissent des opérations de soudage, traitements thermiques ou des traitements thermomécaniques, alors les modifications microstructurale (précipitations, défauts cristallins, hétérogénéités ségrégations, etc....) résultant de ces traitements provoquent une sensibilité locale à la corrosion conduisant à la formation de piqûres.

Le processus d'initiation de la corrosion commence par une rupture locale de la couche passive de l'acier provoquée par un électrolyte riche en chlorures. A l'endroit de la piqûre, le métal est mis à nu, la corrosion va se développer si la piqûre ne se repassive pas, donc si la vitesse de dissolution du métal permet de maintenir un environnement suffisamment agressif pour empêcher sa repassivation (Figure.I.2.4 (a)) Cette dissolution donne naissance à des ions métalliques et des électrons et donc au passage d'un courant (de dissolution) qui est à l'origine d'une différence de potentiel (tension) entre la zone anodique (piqûre) et la zone cathodique (le reste du métal).

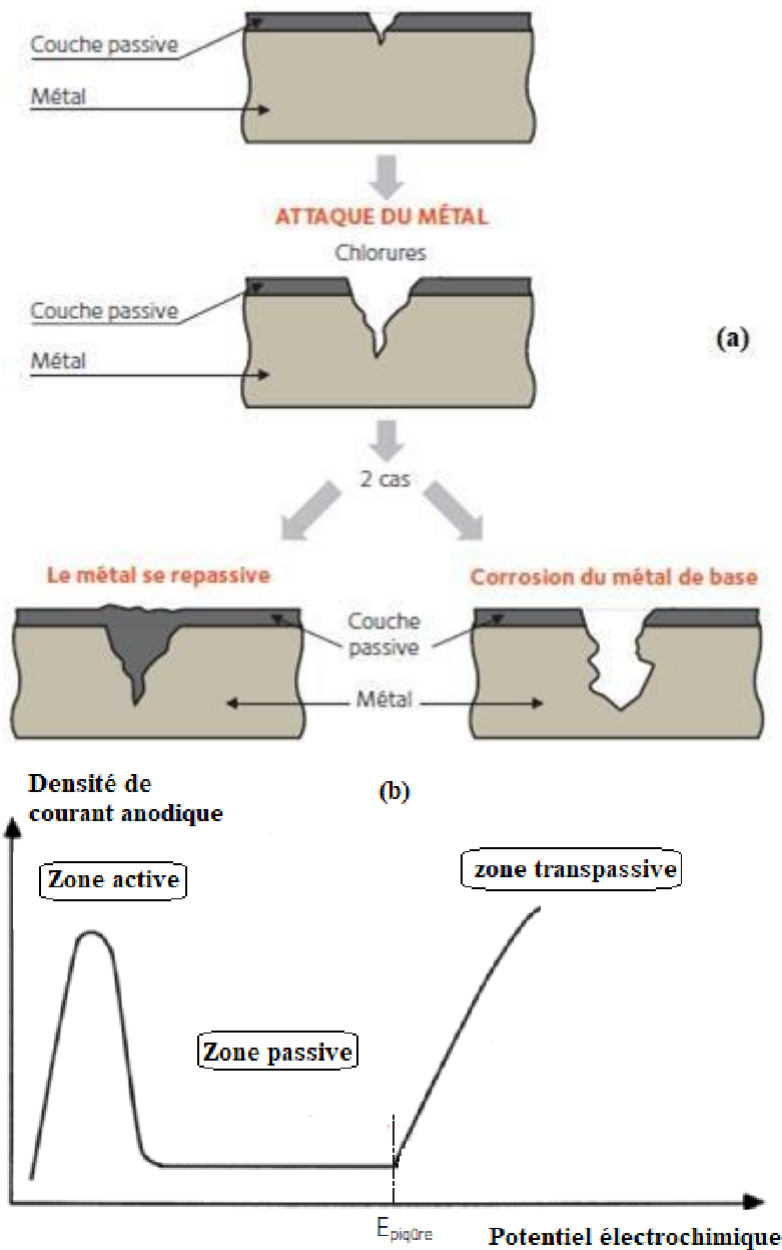


Figure.I.2.4 : (a) Phase de corrosion par piqûres sur acier inoxydable, (b) variation du potentiel de électrochimique avec le courant anodique [10]

Pour simuler ce type de corrosion au stade du laboratoire, un échantillon est immergé dans un électrolyte corrosif auquel est appliqué un balayage croissant en potentiel jusqu'à rupture du film passif. Lors de cet enregistrement potentiodynamique (intensité/ potentiel), l'augmentation de l'intensité correspond au potentiel de piqûres $E_{piqûre}$ (potentiel de piqûre correspond au potentiel d'amorçage de piqûres stables). (Figure.I.2.4 (b)).

Le film passif a souvent tendance à se reformer spontanément lorsqu'il est endommagé. Ce n'est cependant pas toujours le cas :

- ⇒ Si le potentiel pris par l'inox dans un milieu donné est inférieur au potentiel de piqûre, l'acier inoxydable ne se pique pas.
- ⇒ Si le potentiel pris par l'inox dans un milieu donné est supérieur au potentiel de piqûre, l'acier inoxydable se corrode.

Remarque : plus le potentiel de piqûre sera élevé, meilleure sera la résistance à la corrosion de la nuance. En dehors de la piqûre, le film passif est toujours présent pour protéger l'inox

- **La corrosion caverneuse :**

Comme la corrosion par piqûres, la corrosion caverneuse commence par une dégradation de la couche d'oxyde inerte qui protège le métal. Cette forme de corrosion est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes, fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.

- **La corrosion intergranulaire (IGC) :**

C'est une corrosion préférentielle le long des joints de grains pour certains alliages et dans des environnements spécifiques. Ce type de corrosion est particulièrement répandu dans certains aciers inoxydables. Diverses causes peuvent être à l'origine de cette attaque ; nous nous intéresserons ici à la corrosion intergranulaire la plus fréquemment observée qui est due à l'état sensibilisé de l'acier [21,24,27,29] ; cet état est caractérisé par la formation, contrôlée par la diffusion, de composés riches en chrome, ce qui entraîne un appauvrissement en cet élément les régions situées de part et d'autre du joint (Figure.I.2.5). Toutefois, un tel état ne provoque pas nécessairement une attaque ; suivant le milieu en contact de l'acier, il y a ou non corrosion intergranulaire ; cela illustre bien le fait que la sensibilité à la corrosion est impérativement à associer à un couple matériau-milieu.

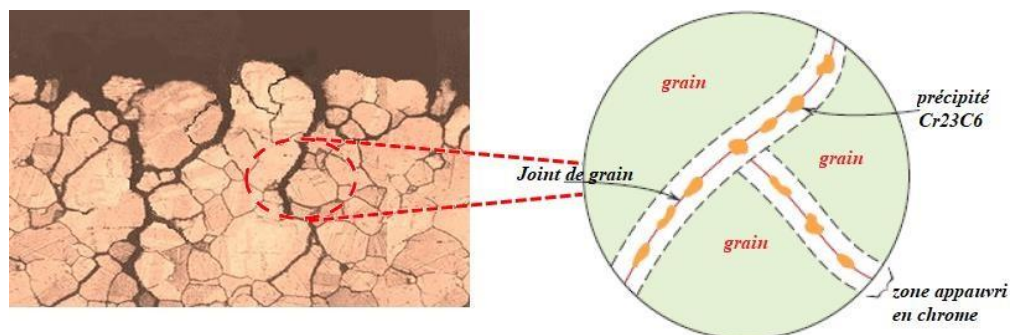


Figure.I.2.5 : La corrosion intergranulaire dans un acier inoxydable 304L [10]

A l'état hypertrempé, les aciers inoxydables, notamment les aciers duplex, possèdent une grande stabilité structurale aux phénomènes de précipitations qui se produisent aux joints de grains d'où des conséquences positives sur la résistance à la corrosion intergranulaire. En effet, la faible teneur en carbone et la forte teneur en azote ne font que renforcer cette stabilité par leur action de retard à la précipitation des carbures (tel que $M_{23}C_6$), des nitrures (tel que Cr_2N), et des phases intermétalliques (σ et χ). Par contre, s'ils subissent des opérations de soudage ou des traitements thermiques alors les modifications de structure résultant de ces traitements impliquent différentes modifications structurales du matériau (Figure.I.2.6).

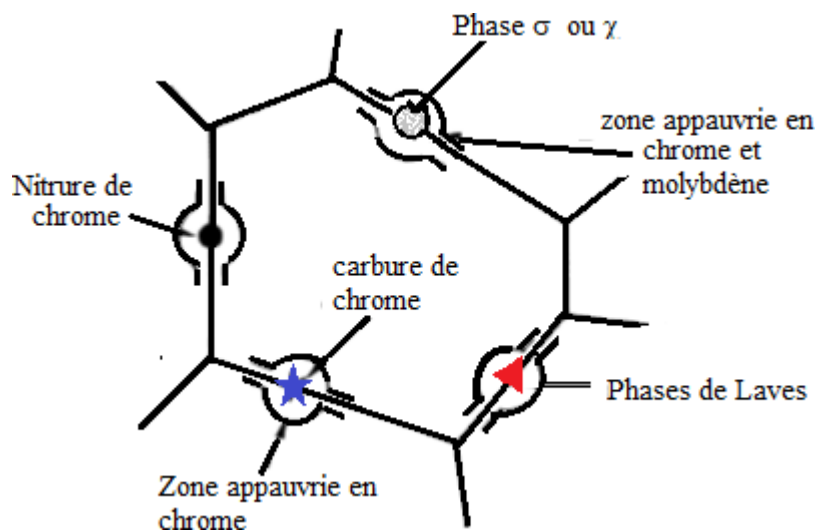


Figure.I.2.6 : Précipitation intergranulaire de composés et de phases intermétalliques [21].

- **La corrosion galvanique :**

Selon certains auteurs [25-26], les carbures précipités aux joints de grains se comporteraient comme des cathodes couplées aux zones anodiques voisines et ceci sans faire appel à la déchromisation ; si ce mécanisme intervenait seul, il n'expliquerait pas le caractère localisé de l'attaque.

- **Attaque sélective des phases :**

L'attaque sélective due aux effets galvaniques entre la phase ferritique et la phase austénitique des aciers inoxydables duplex a été étudiée par plusieurs auteurs [24-25-26]. Il apparaît que :

- dans les milieux fortement agressifs ou ceux conduisant à une acidification locale par hydrolyse des sels métalliques (sous dépôt ou dans une zone stagnante), la phase la moins

noble est la ferrite. Dans ce cas, le matériau *se* trouve alors déplacé dans son domaine actif et l'effet galvanique entre les deux phases α et γ prend de l'importance.

- à l'état passif, les risques de corrosion sélective sont très limités, voire inexistants.

- dans la pratique industrielle, ce type de détérioration *se* rencontre parfois associé à d'autres modes (piqûre, corrosion sous contrainte). Selon les conditions locales, les deux phases α ou γ peuvent être l'objet de l'attaque sélective, compte tenu de la différence de composition, en particulier en chrome, nickel et molybdène de ces deux phases. [24]

- **La corrosion sous contrainte :**

Est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Comme de nombreux matériaux, l'acier inoxydable duplex est sujet à la rupture par corrosion sous contrainte dans certaines conditions. Cela peut se produire à des températures élevées, dans des environnements contenant des chlorures ou dans des milieux sujets au craquage d'hydrogène. Conditions environnementales dans lesquelles une fissuration par corrosion sous contrainte peut se produire dans l'acier inoxydable duplex, comme un test de solution de chlorure de magnésium bouillant à 42%, un test d'évaporation de gouttelettes dans lequel le métal est exposé à un système de chlorure aqueux sous pression à une température élevée (la température dans le système peut être supérieure à celle à pression normale).

I.4. Evaluation de la résistance à la corrosion des métaux dans un milieu aqueux :

I.4.1. Notion de vitesse de corrosion :

La vitesse de corrosion est fonction de plusieurs paramètres qui dépendent du métal et du milieu. Dans le cas d'une électrode composite c'est-à-dire d'une surface métallique qui possède des piles locales (régions anodiques et cathodiques) la vitesse de corrosion dépend essentiellement du courant de corrosion (i_{corr}) qui s'établit entre la région anodique et cathodique.

La vitesse de corrosion (taux de corrosion) peut être déterminée par :

- ✓ **la méthode électrochimique**
- ✓ **et par la méthode de perte de masse ou de d'épaisseur.**

I.4.2. Méthodes électrochimiques :

Ces méthodes utilisent le phénomène de polarisation électrochimique pour déterminer un courant de corrosion. Les courbes de polarisation sont obtenues soit par la méthode potentiocinétique ou par la méthode intensiocinétique. Ces deux méthodes nécessitent l'utilisation d'un montage comprenant trois électrodes (Figure.I.2.7): une électrode de travail (métallique), une électrode de référence (calomel saturé "ECS") et une électrode auxiliaire (par exemple du platine). Le potentiostat est l'appareil utilisé pour réaliser les mesures électrochimiques. Il contrôle le courant sortant du contre-électrode et par le fait même, contrôle la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Les potentiostats sont généralement munis d'un système d'acquisition permettant de recueillir un nombre important de données à l'aide d'un ordinateur, par exemple : le courant, la différence de potentiel, le temps, la fréquence pour le courant alternatif, etc.

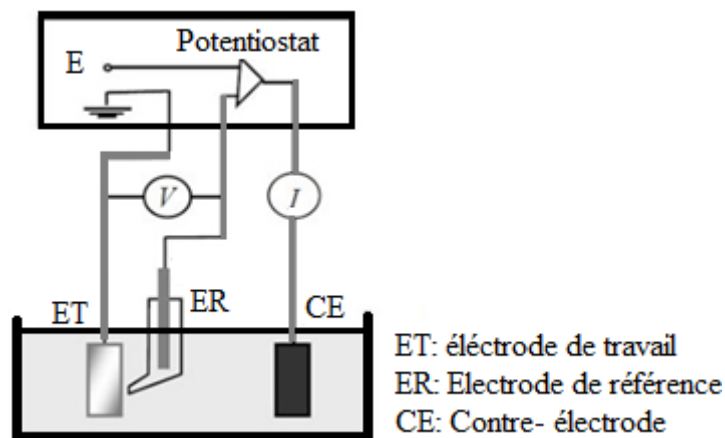


Figure.I.2.7 : Illustration du fonctionnement d'une cellule électrochimique [27].

La méthode potentiocinétique consiste à appliquer un potentiel variable à l'électrode métallique par rapport à l'électrode de référence et à mesurer l'intensité de courant qui circule entre l'électrode métallique et l'électrode auxiliaire. Avec la méthode intensiocinétique, c'est le courant qui est imposé et la variation de potentiel de l'échantillon est mesurée pour chaque valeur de courant correspondant.

Ainsi, chacune des réactions anodique et cathodique est représentée par une courbe de polarisation $E = f(\log i)$. Ces courbes traduisent les mécanismes de polarisation qui gouvernent ces réactions. La figure.I.2.8 présente une courbe générale de polarisation telle qu'obtenue avec un montage similaire à celui présenté précédemment par la figure.I.2.7

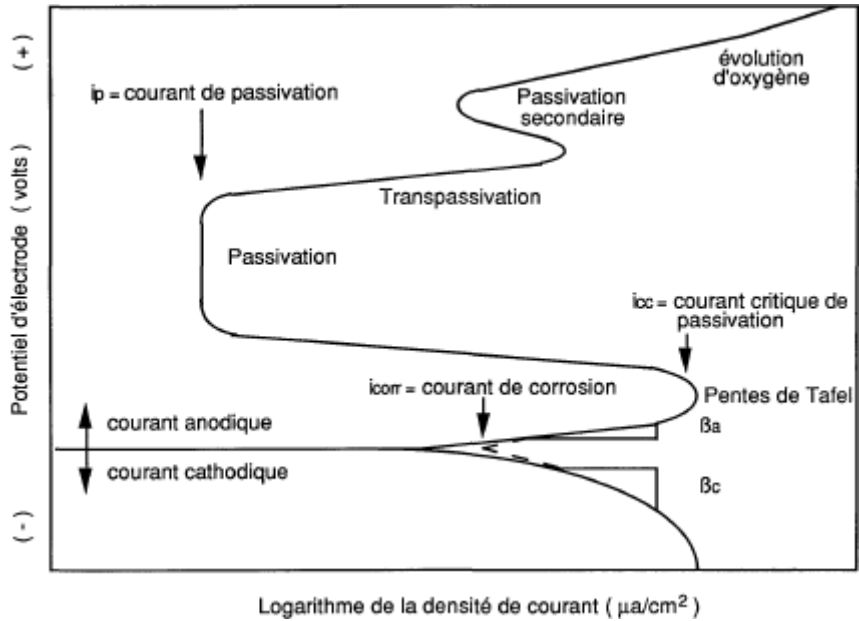


Figure.I.2.8 : Courbe de polarisation dans la région anodique et cathodique [27].

A partir de ces courbes, le courant de corrosion peut être déduit en utilisant la loi de Tafel ou l'équation de Stern et Geary.

I.4.2.1. Loi de Tafel :

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension (η), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution due à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant (i) par la relation suivante [18] :

$$\eta = a \pm b \log | i |$$

(eq.3)

où a et b représentent les constantes de Tafel qui peuvent être positives ou négatives, selon que la surtension est anodique ou cathodique. Cette équation s'exprime également sous la forme suivante :

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i}{i_{corr}}$$

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{i_{corr}}{i}$$

$$\eta = E - E_{corr}$$

Où β_a , β_c et β_a , β_c représentent respectivement les surtensions anodique et cathodique et les pentes de Tafel anodique et cathodique, i est un courant et i_{corr} est le courant de corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

β_a , β_c sont définies analytiquement par mV:

$$\beta_a = \frac{2.303xRT}{\alpha nF} \text{ et } \beta_c = \frac{2.303xRT}{(1 - \alpha)nF}$$

Où

F : est la constante de Faraday,

R : la constante universelle des gaz parfaits,

T : la température absolue,

n : le nombre d'électrons transférés,

Et α le coefficient de transfert de charge

L'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion (E_{corr}), donne la densité de courant d'échange ou courant de corrosion i_{corr} ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) à l'équilibre.

Les domaines de potentiels pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique (figure.I.2.9).

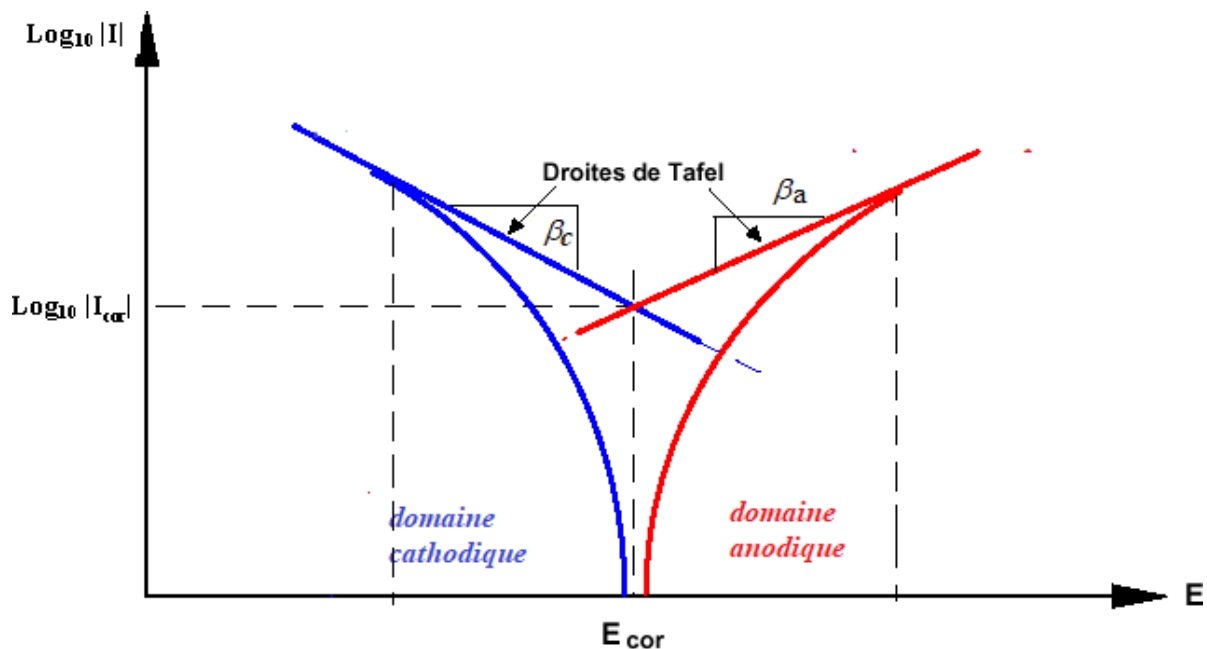


Figure.I.2.9 : Courbe $\log_{10}(i)=f(E)$ et droite de Tafel [28].

Cette loi n'est valide que pour des valeurs de surtensions finies, positives ou négatives, non voisines de zéro. En général, la zone de linéarité de la courbe de polarisation peut être observée pour des valeurs de surtensions (positives ou négatives) comprises entre 50 mV et 600 mV de chaque côté du potentiel de corrosion. [34].

I.4.2.2. La résistance de la polarisation -Equation de Stern et Gearv :

[34]:

$$R_p = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2.303(\beta_a + |\beta_c|)i_{corr}}$$

(Ln10 = 2.303)

La résistance à la polarisation R_p est déterminée en évaluant la tangente de la courbe de polarisation à $i=0$ au voisinage du potentiel de corrosion (10-20 mV).

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

où R_p est la résistance à la polarisation et β_a et β_c représentent les pentes de Tafel.

L'évaluation du courant de corrosion avec cette équation nécessite toutefois d'avoir déterminé les pentes de Tafel au préalable. On note que la résistance de polarisation (l'unité de mesure est $\Omega\text{-cm}^2$) est inversement proportionnelle au courant de corrosion. Plus la valeur de la résistance de polarisation est élevée, plus l'intensité du courant de corrosion est faible.

I.4.3. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps (Potentiel en circuit ouvert OCP) :

La plus simple des techniques électrochimiques est celle du potentiel en circuit ouvert. Elle précède normalement chacune des autres techniques. Elle est utilisée pour atteindre l'équilibre électrochimique d'un système particulier. En effet, au moment où le métal est plongé dans la solution, celle-ci ne contient pas d'ions de métal, si bien qu'un potentiel stationnaire est long à atteindre. D'autre part, l'interface métal-solution peut être modifiée par formation d'un produit de corrosion insoluble ou d'un gaz comme l'hydrogène.

Le potentiel en régime permanent d'un système électrochimique se nomme le potentiel de corrosion. Le potentiel de corrosion est le potentiel que prend spontanément une électrode qui subit une corrosion lorsque la vitesse de la réaction cathodique devient égale à celle de la

réaction anodique. Les courbes potentiels-temps peuvent présenter différents aspects (figure.I.2.10).

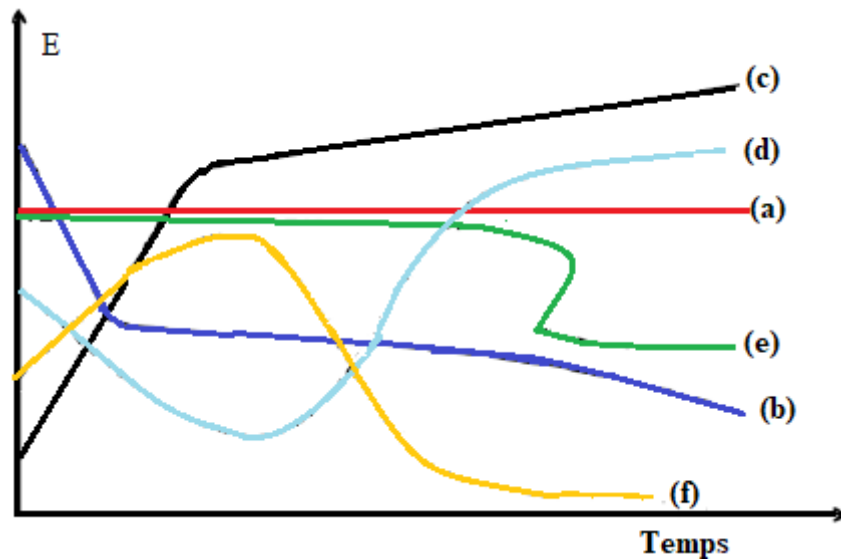


Figure.I.2.10 : Formes des courbe $E = f(t)$ en circuit ouvert [28].

- a) le potentiel reste constant et l'interface ne se modifie pas avec le temps.
- b) le potentiel diminue et le matériau devient moins noble progressivement sous l'influence d'une attaque persistente : exemple : l'Aluminium plongé dans la soude.
- c) le potentiel augmente devient de plus en plus noble : il y a passivation du métal par formation à la surface d'un produit de corrosion insoluble protecteur. C'est le cas du fer plongé dans l'acide nitrique concentré.
- d) la passivation est précédée d'une phase de corrosion accentuée : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a attaque suivie de passivation. C'est le cas des aciers inoxydables et l'aluminium plongé dans une solution d'acide nitrique à 15 ou 20 %.
- e) bien que l'interface métal-environnement reste stable pour un certain temps, il peut se modifier subitement.
- f) le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice, celle-ci se développe dans un temps plus ou moins long puis elle est détruite. Le métal est alors mis à nu. L'aluminium oxydé naturellement à l'air, puis plongé dans une solution aqueuse de chlorure de sodium contenant des sels mercuriels présente une courbe potentiel-temps de ce type.

Grace à cette mesure, on peut connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire pour le type du métal sous étude, et la connaissance de ce temps d'immersion est très important pour les mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique [25]. Bien que la valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion, elle ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion puisque l'évaluation des mesures cinétiques ne se fait pas avec cette valeur.

I.4.4. Calcul des taux de corrosion :

Le taux de corrosion τ est relié au courant de corrosion (i_{corr}) par la relation suivante :

$$r = \frac{0.1286 i_{corr} P_{eq}}{\rho \cdot A}$$

où i_{corr} : est la densité de courant ($\mu A/cm^2$),

ρ : est la densité du métal en g/cm^3

A : représente la surface exposée de l'échantillon en cm^2 .

P_{eq} : est le poids équivalent du métal en grammes. Selon la norme ASTM G102, EW peut être calculé par la relation suivante :

$$P_{eq} = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{w_i}}$$

.

f_i = la fraction massique du i ème élément dans l'alliage,

w_i = le poids atomique du i ème élément dans l'alliage,

et n_i = la valence du i ème élément de l'alliage

Le taux de corrosion est couramment exprimé en mm/an (millimètre par année).

Exploitation des courbes de polarisation (méthode de Tafel) permet aussi d'obtenir la vitesse de corrosion résultante V_{corr} en utilisant la loi de loi de Faraday

$$V_{corr} = i_{corr} \frac{M}{n\rho F}$$

i_{corr} la densité de courant de corrosion (A/cm^2) : Rappelons que

$i_{corr} = I_{corr}/A$, où A est la surface de l'électrode.

M la masse molaire (g/mol) (56 pour le fer)

F la constante de Faraday (96485 C/mol)

n le nombre d'électrons (2 pour le fer)

ρ la masse volumique (g/cm^3) (7,87 pour l'acier)

V_{corr} : la vitesse de corrosion en m/s

I.4.5. Méthode par perte de masse (ou pondérale ou gravimétrie) :

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cette méthode consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif pendant un temps déterminé et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{m_1 - m_2}{A \cdot t}$$

où : m_1 et m_2 : désignent respectivement les masses avant et après l'essai en mg ,

A : la surface exposée en cm^2 et t : le temps d'exposition dans la solution en jours ou année. V_{corr} peut être exprimée en $mg/cm^2 \cdot h$

A partir de la valeur de V_{corr} , il est possible d'obtenir la perte d'épaisseur annuelle e en $\mu m/an$ à partir de la relation suivante qui tient compte de la densité du matériau ρ en g/cm^3 .

$$e = 3.65 \frac{\Delta m}{\rho t} \text{ (mm/an)}$$

Δm : la masse perdue (mg)

A : la surface exposée (cm^2)

t : durée d'exposition (jour)

Avantage de la méthode pondérale :

- Elle Fournit les évidences physiques les plus fiables possibles,
- Elle donne des informations sur le taux moyen de la perte de masse due à la corrosion.
- Elle donne l'ampleur et la distribution de la corrosion localisée.
- Elle peut aussi fournir des informations sur la nature de corrosion à travers l'analyse de ses produits de corrosion.

Inconvénients de la méthode pondérale :

- Elle exige un temps considérablement long pour avoir une différence de poids mesurable.
- Elle utilise un grand nombre d'échantillons métalliques destinés aux tests de corrosion et une grande quantité du milieu corrosif.
- Elle ne peut pas être appliquée lorsque l'échantillon métallique est de grande taille.

Chapitre II : Dispositifs et techniques expérimentales

Chapitre II : Dispositifs et techniques expérimentales

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre, les dispositifs expérimentaux et les différentes méthodes mis en œuvre dans le cadre de cette étude seront abordés. Dans un premier temps, on présente le matériau utilisé, la méthode de prélèvement des échantillons ainsi que les techniques de caractérisation microstructurales et de préparation des éprouvettes pour essais de corrosion. Ensuite, une description assez détaillée des méthodes de caractérisation du comportement à la corrosion de la nuance considérée.

La démarche de l'étude associée à l'ensemble des techniques expérimentales mises en œuvre est résumée dans l'organigramme suivant :

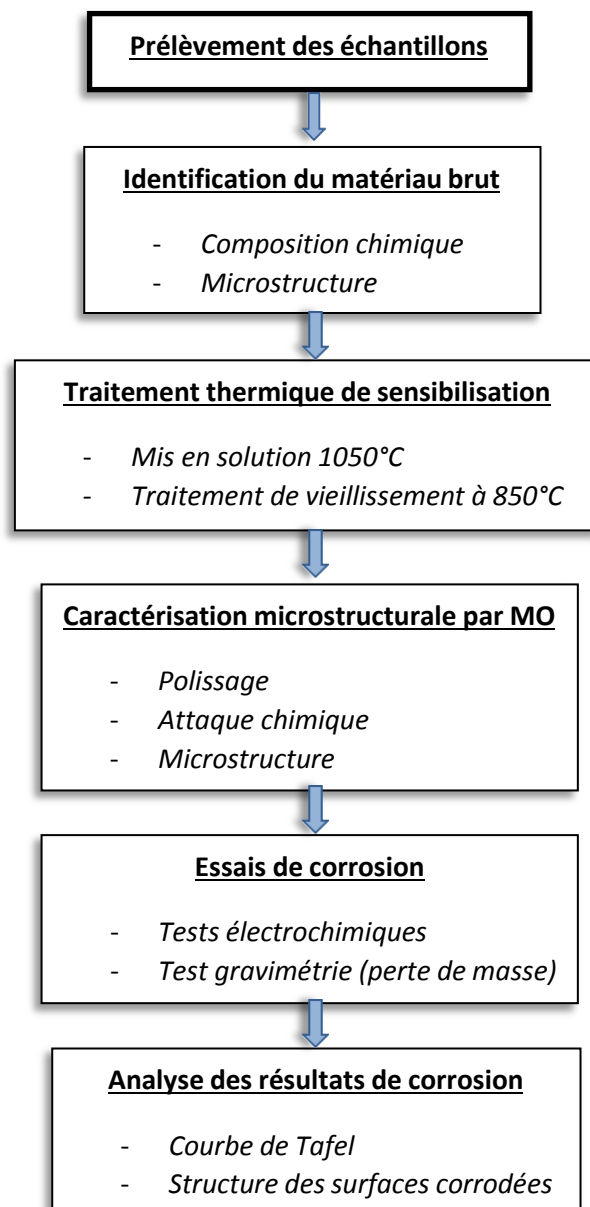


Figure.II.1 : Les différentes étapes de la démarche

II.2. Matériaux et préparation des éprouvettes

II.2.1. Le matériau :

Le matériau concerné par cette étude est un acier inoxydable austéno-ferritique type duplex 2205, reçu sous forme de tube d'épaisseur 6 mm et de diamètre de 20 cm. Comme tous les aciers duplex, l'acier 2205 a une résistance mécanique élevée et une bonne ténacité qui sont dues à une microstructure Austéno-ferritique mixte équilibrée. Sa résistance à la corrosion est de niveau similaire à celle de la plupart des aciers inoxydables ($PREN \cong 26$). La combinaison de ces propriétés lui permet ainsi une grande variété d'applications en termes de résistance, de résistance à la corrosion, d'entretien, de durabilité et d'optimisation des coûts. Cette nuance duplex est largement utilisée dans la chaudronnerie, les équipements sous pression (chaudières, réacteurs), dessalement de l'eau de mer, et dans le transport (carrosserie de véhicules, chemin de fer.).

II.2.2. Prélèvement et préparation des échantillons :

Plusieurs éprouvettes de forme parallélépipédiques ont été découpées du tube dans le sens du laminage comme schématisé dans la (figure.II.2) Par la suite, sept (07) petits échantillons de surface 10x10mm et épaisseur de 5 mm ont été prélevés ces échantillons sont destinés à subir une série de traitements et tests.

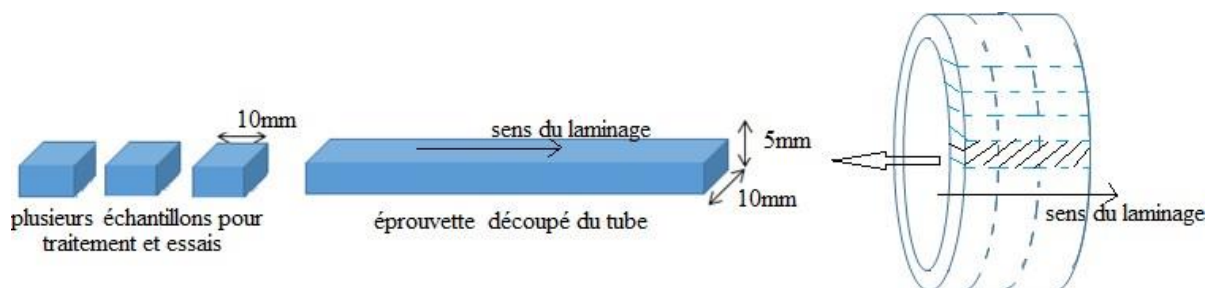


Figure.II.2 : Schématisation des éprouvettes et dimensions des échantillons

II.2.3. Traitements de sensibilisation :

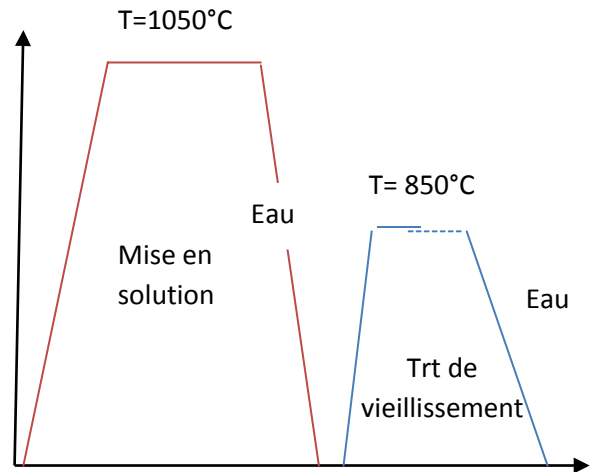
Les traitements thermiques ont été réalisés dans un four à résistance électrique de marque Nabertherm $T_{max} = 1100^{\circ}C$ au niveau du laboratoire science des matériaux. (Figure.II.3(a)). Le traitement thermique consiste en deux étapes : mise en solution à une température $1050^{\circ}C$ pendant une heure puis trempe à eau, suivie d'un traitement de vieillissement à $850^{\circ}C$ à des différents temps de maintien (Tableau.II.1)) suivi d'une trempe à eau (Figure.II.3(b)).

Tableau.II.1 : Les différents échantillons à traiter.

désignation	MB	Ech.1	Ech.2	Ech.3	Ech.4	Ech.5	Ech.6
Temps de vieillissement à 850°C Après mise en solution à 1050°C	Métal brut Sans aucun traitement	Traité à 850°C 60min, sans mise en solution,	30min,	60min,	90min,	120min,	180min



(a) Four de traitement thermique



(b) Cycle thermique

Figure II.3 : Four et séquences du traitement thermique [21].

II.3. Caractérisation de la microstructure :

La préparation des échantillons pour la caractérisation microstructurale comporte généralement deux étapes, l'une mécanique consistant en un polissage sur papier émeri et la seconde de nature chimique par attaque au réactif :

II.3.1. Polissage mécanique :

Les échantillons ont été polis mécaniquement avec une polisseuse semi-automatique type **PRESI Minitech233**, la (figure.II.4) au papier abrasif (Grit 280, 400, 600, 800,1000, 1200,1500, 2000) sous un jet d'eau. Les six faces de tous les échantillons sont ainsi préparées, suivi d'un polissage de finition avec une poudre d'alumine de 0.3 et 0.05 μm pendant quelques minutes afin de révéler l'état miroir exempte de rayures. Les échantillons sont alors lavés à l'eau distillée et séchés à l'air sec à l'aide d'un séchoir.



Figure.II.4 : Polisseuse semi-automatique type **PRESI Minitech233**.

II.3.2. Attaque électrolytique :

Afin de révéler la microstructure, les échantillons ont été attaqués électrolytiquement dans une solution d'acide oxalique ($C_2H_2O_4$) diluée à 20% dans l'eau distillée pendant 2 min sous une tension de 9V. Le montage de cette attaque est schématisé dans la (figure.II.5) L'appareillage se compose d'un Becher contenant l'électrolyte (Acide oxalique) et l'échantillon (Anode) placé à quelques centimètres de la cathode en acier inoxydable (316L), et une source de courant.

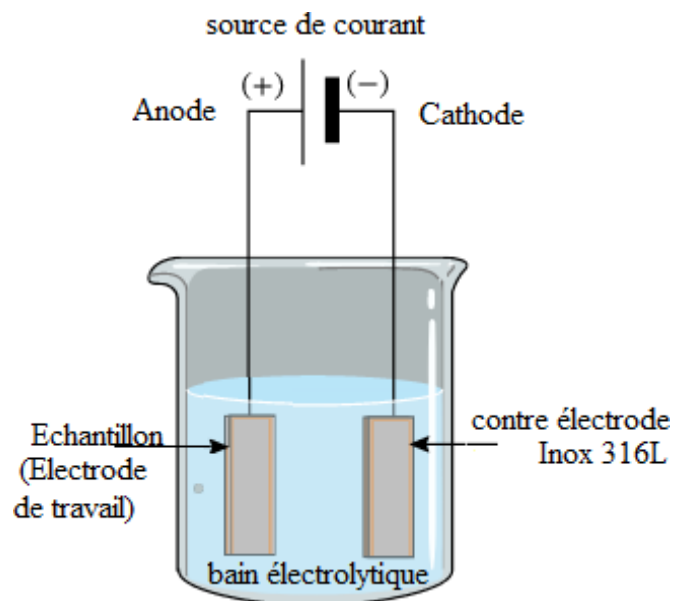


Figure.II.5 : Schématisation du dispositif d'attaque électrolytique.

II.3.3. Microscopie optique :

Les observations métallographiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique de type Zeiss doté d'une caméra numérique (Figure.II.6). Cette observation a pour but de mettre en évidence les différentes microstructures engendrées suite aux traitements thermiques.



Figure.II.6 : Le microscope optique marque Zeiss.

II.4. Essais de corrosion :

Pour étudier le mécanisme de corrosion de notre matériau, on s'est basé sur deux types de méthodes.

- Les méthodes électrochimiques (potentiel de corrosion (E_{corr}), courbe de Tafel).
- Les méthodes non électrochimiques (mesure de perte de masse, analyse de surface)

II.4.1. Méthode électrochimique :

II.4.1.1. Appareillage et conditions de travail :

Les mesures électrochimiques, ont été réalisées au niveau du laboratoire de recherche *LTSM* du département de mécanique, à l'aide d'un *Potentiostat/Galvanostat de type Model 283*,

piloté par un microordinateur équipé du logiciel *352SoftCorr III* qui permet l'acquisition des données. (La figure.II.7) illustre ce montage expérimental.

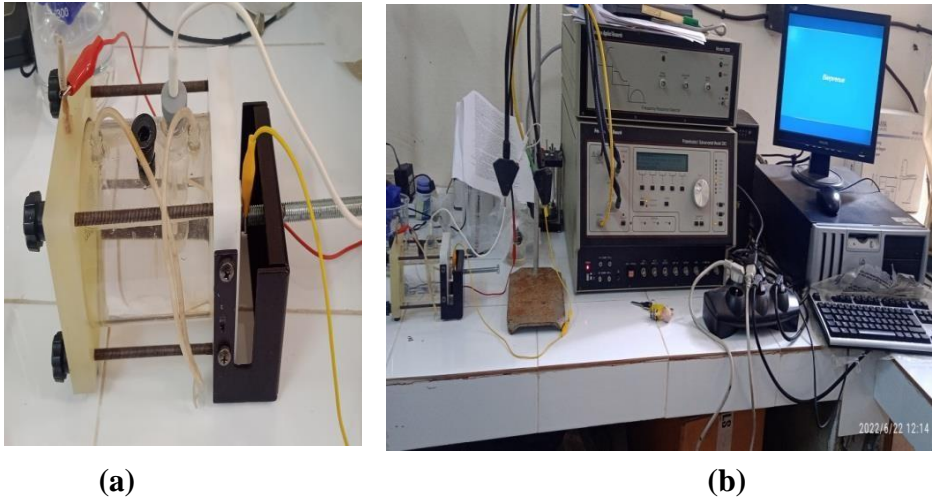


Figure.II.7 : (a) montage de la cellule de corrosion à trois électrodes, (b) montage expérimental le Potentiostat/Galvanostat Model 283

Cet appareil, nous permet de mesurer :

- le potentiel d'abandon,
- la méthode de la courbe de TAFEL,
- la mesure de résistance de polarisation (R_p)

- **La cellule électrochimique utilisée :**

Une cellule plate à trois électrodes modèle K0235, a été utilisée pour le potentiel de circuit ouvert (OCP), polarisation potentiodynamique. Ce type de cellule peut accueillir n'importe quelle taille et forme d'échantillons sans découpe mais la surface exposée est de 1cm^2 . Le volume de la cellule contient 250 ml d'électrolyte (Figure II.7.(a))et (Figure.II.8).

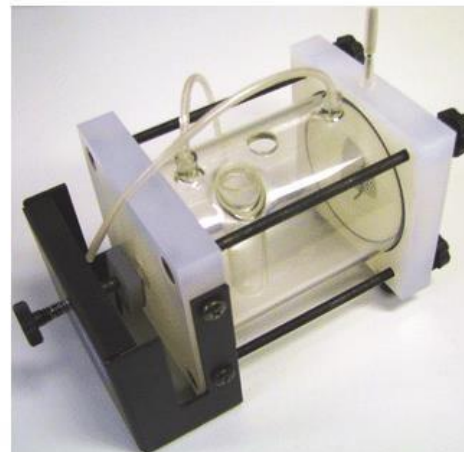
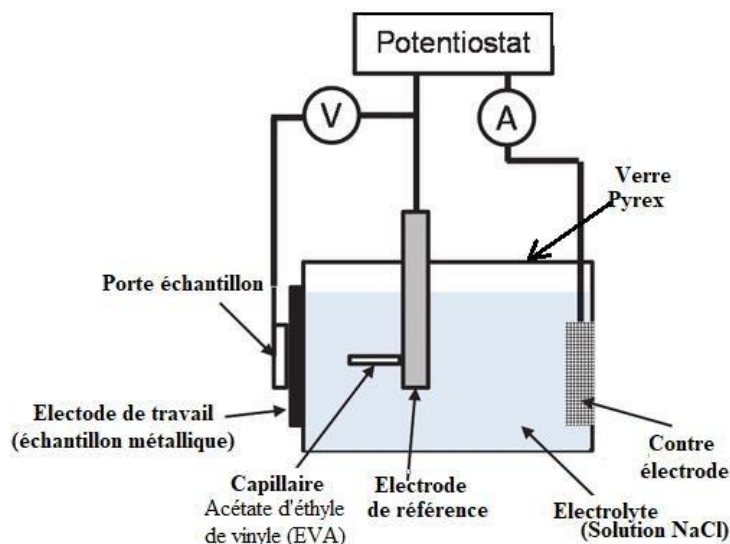


Figure.II.8 : Cellule plate à trois électrodes modèle K0235 [28].

- **L'électrolyte utilisé :**

Dans ce travail, un seul type d'électrolyte a été utilisé pour effectuer les tests électrochimiques : il s'agit de la solution de NaCl à 3,5 % en poids dans de l'eau distillée avec du sel de chlorure de sodium (NaCl pur à 99 %). Le pH est approximativement basique, la température de fonctionnement était la température ambiante et aucun chauffage n'était appliqué pendant la conduite des expériences, par conséquent, les mesures électrochimiques ont été effectuées à 22 ± 3 °C (environ). Les caractéristiques physicochimiques de l'NaCl sont représentée dans le tableau 2.2 suivant.

Tableau.II.1 : Caractéristiques physicochimiques de NaCl ([site internet])

Paramètre	M (g/mol)	T _{fus} (°C)	T _{ébul} (°C)	ρ à 20°C (g/cm ³)	Visco (mpa/s)	Solubilité dans l'eau	ΔH° solide(kJ/Mol)
Valeur	58.44	801	1461	2.17	1.93	à 0°C : 35.7g/100g d'eau à 100°C : 39.12g/100g d'eau	-411.12

- **Les électrodes :**

Nous avons utilisé trois types d'électrodes :

- **Electrode de travail (ET) :**

Représente les échantillons en acier inoxydable duplex traités thermiquement. La surface utile (qui va jouer le rôle de l'électrode) à tester a subi, un polissage à différentes granulométries au papier abrasif (Grit 280,400, 600, 800,1000, 1200,1500, 2000) sous un jet d'eau suivi d'un polissage de finition avec une poudre d'alumine de 0.3 et 0.05 μm . Ce

polissage permet d'atteindre un état miroir de la partie utile. Après cette préparation, les électrodes sont nettoyées à l'eau distillée puis par ultra-sons dans un bain d'éthanol puis séchée à l'air sec à l'aide d'un séchoir.

- **Electrode de référence (ER) :**

L'électrode de référence utilisée pour mesurer la tension de l'électrode de travail est une électrode au chlorure d'argent saturée (SCE) : Ag/AgCl/KCl_{sat}. Elle est constituée d'un corps en verre contenant un fil d'argent, recouvert en partie d'un film AgCl et plongeant dans une solution de KCl 3mo/l (Figure.II.9). Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant ($E_{Ag/AgCl, KCl} = + 0.197 \text{ V/ENH}$), ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail.

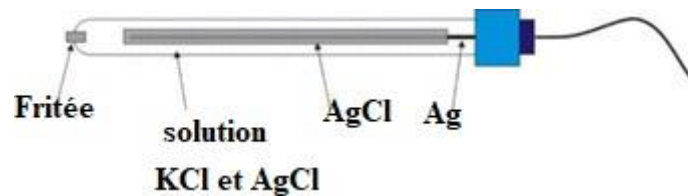


Figure.II.9 : Les différentes parties de l'électrode de référence (SCE) : Ag/AgCl/KCl_{sat}

- **La contre électrode (CE) :**

La contre électrode (ou auxiliaire) est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution. Elle est en général en métal inerte comme le platine et le graphite. Dans notre cas, nous avons utilisé une électrode plate en platine.

II.4.1.2. Procédure expérimentale :

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, chaque échantillon (qui est l'électrode de travail) est immergé dans l'électrolyte de corrosion quelque temps (2h environ) avant le test.

Les tests de corrosion électrochimique ont été divisés en deux groupes distincts.

- Le premier comprend le test de potentiel en circuit ouvert,
- et le test de polarisation potentiodynamique (essai de Tafel).

Ces deux tests ont été réalisés successivement avec la même cellule électrochimique à trois électrodes (Figure.II.7(a)) et (Figure.II.8).

II.4.1.2.1. Tests en circuit ouvert OCP :

Ce test précède chaque essai de polarisation électrochimique effectué pour chaque échantillon. Les courbes de changement de potentiel avec le temps (OCP) ont été recueillies après 2 heures d'immersion dans la solution NaCl à 3.5%. Dans cette technique, on n'applique aucune tension ou courant et on mesure simplement la différence de tension entre les électrodes de travail et de référence jusqu'à l'obtention du régime permanent. Les données seront collectées à la vitesse du balayage était d'un point par seconde.

II.4.1.2.2. Tests de polarisation :

Les courbes de polarisation sont tracées en utilisant la méthode potentiocinétique. Cette méthode consiste à appliquer un potentiel variable à une électrode de travail (métallique) par rapport à une électrode de référence et à mesurer l'intensité du courant qui circule entre l'électrode métallique et une troisième électrode appelée électrode auxiliaire (platine). La courbe de polarisation est tracée à partir d'un potentiel cathodique de -0.25 V/ECS jusqu'à un potentiel anodique de +0.5 V/ECS avec une vitesse de 1.5 mV/sec pour tous les échantillons. La valeur initiale du potentiel est de -0.6 V/E_{corr} pour la partie cathodique et de +0.6 V/E_{corr} pour la partie anodique. Toutes les courbes anodiques et cathodiques présentées sont exprimées en fonction de la surface exposée (1cm²). Les valeurs sont directement enregistrées par l'ordinateur. A l'aide du logiciel " *352SoftCorr III* ", la courbe de polarisation de $E = f(\log i)$ est tracée directement. (Voir l'annexe pour les détails de la procédure).

II.4.2. Méthode perte de masse (ou gravimétrie)

II.4.2.1. Principe de la méthode :

Le test de corrosion a été effectué selon la méthode ASTM G-48 (A) [11] et cette méthode de test est utilisée pour déterminer la résistance de l'acier inoxydable et des alliages associés à la corrosion par piqûres [12].

Les essais d'immersion sont effectués en fixant un échantillon sur un support dans un bécher contenant la solution chlorure ferrique à la température ambiante $22 \pm 3^\circ\text{C}$ (figure.II.10). Les échantillons utilisés sont les échantillons vieillis à 850°C pendant des temps différents et présentant une surface totale de (deux faces+ deux côtés). Pour l'ensemble, de ces échantillons, la surface totale varie de 7 et 11cm². Dans ces conditions, le rapport entre le

volume de la solution et la surface de l'échantillon varie entre 10 et 17 ml/cm², ce qui correspond sensiblement à la valeur de 20 ml/cm² que définit la norme ASTM (G48).

II.4.2.2 Les étapes du test :

Préparation des échantillons et de la solution : La solution d'essai a été préparée en dissolvant 100 g de chlorure ferrique, FeCl₃.6H₂O, dans 900 ml d'eau déminéralisée. Cette solution a été répartie sur 7 béchers en verre associé à chaque échantillon. Avant l'exposition à la liqueur, les six surfaces des échantillons sont polies jusqu'à révéler l'état miroir puis lavés et nettoyés à l'éthanol 99.5% et séchés.

Mesure :

- 1- On pèse les échantillons avec une balance analytique de précision de 10⁻⁴g. les dimensions des échantillons sont aussi mesurées à l'aide d'un pied à coulisse digital pour évaluer la surface totale.
- 2- Juste avant l'immersion, les spécimens sont de nouveau rincés, nettoyés avec de l'éthanol dans une cuve à ultrasons pendant 5 minutes puis séchés à l'air sec puis ils sont immergés dans la solution pendant une période déterminée (minimum 48 heures selon la norme ASTM (G48)).
- 3- Après exposition, les échantillons sont retirés de la solution, nettoyés à l'eau distillée et à l'éthanol dans un bain à ultrason pour enlever les produits de corrosion, puis séchés, repesés et remesurés les dimensions.
- 4- On répète les différentes opérations au moins pour 5 périodes.

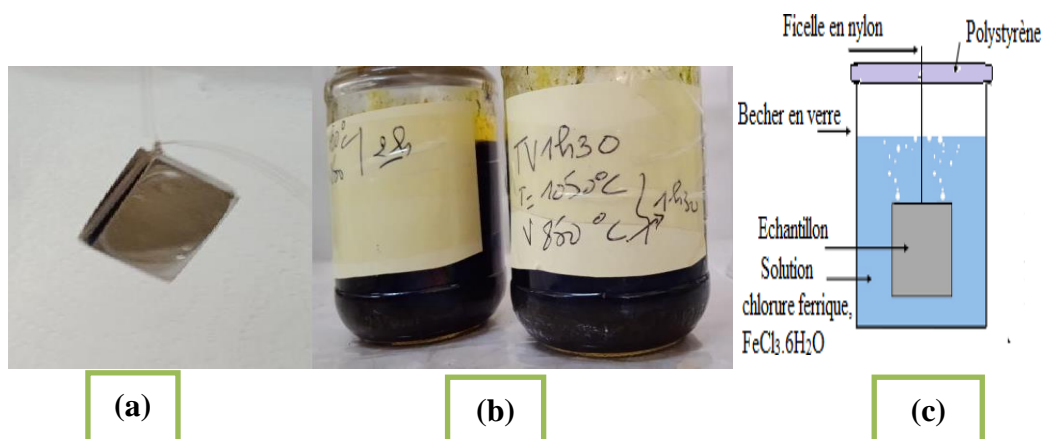
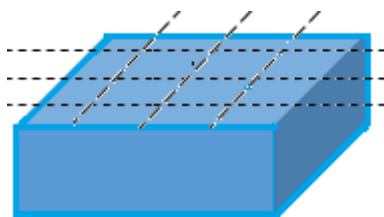


Figure.II.10 : (a)l'échantillon avec le fil, (b) la solution d'immersion, (c)Schématisation de l'essai de corrosion par immersion.

II.4.2.3. Caractérisation de l'état de surface :

L'objectif de cette caractérisation est d'évaluer l'impact des facteurs tels que : traitements de sensibilisation des aciers, les paramètres et condition de l'essai de corrosion (période d'immersion, le PH, température, etc...) sur le comportement à la corrosion de l'acier considérée. Cette caractérisation se base sur des observations au microscope optique et par mesure de l'état de surface après les essais de corrosion

L'état des surfaces est déterminé par mesure de rugosités. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un rugosimètre (type *Mitutoyo SJ201M*) dont le principe repose sur l'enregistrement des variations de hauteur (dénivelé) d'un palpeur qui balaie par contact mécanique la surface de l'échantillon (surface sondée 2 x 2cm. A partir des variations de hauteur enregistrées sur un profil linéaire, une très grande variété de paramètres de rugosité peut être déterminée. Dans le cadre de cette étude, on a décidé, pour caractériser le niveau de rugosité du matériau, de considérer uniquement le paramètre Ra (μm). Il est le plus utilisé et se définit comme la moyenne arithmétique des écarts à la hauteur moyenne. Plus il est élevé et plus la surface analysée est rugueuse. Pour évaluer Ra, on a réalisé des balayages dans les deux directions (X.Y) comme montré sur la figure.II.11 et une moyenne est calculée.



a) schéma de balayage



b) rugosimètre type

Figure.II.11 : Principe de mesure de rugosité, (a) schéma de balayage, (b) rugosimètre type.

Chapitre III : Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction :

Ce chapitre est présenté sous deux volets. Dans le premier, on présente le matériau étudié et ses caractéristiques microstructurales après les différents traitements thermiques subit. Dans le second, les résultats des tests de corrosion réalisées

III.2. Matériau, composition chimique et microstructure :

L'acier inoxydable étudié dans ce travail est une des nuances austéno-ferritiques (dit duplex). Sa composition chimique est donnée dans le Tableau.III.1. Cette composition a été effectuée au niveau du centre de recherche CRTI-Chéraga, et est comparée aux spécifications standards. L'acier duplex a une teneur en carbone la plus faible (0,05 % mass.). Il présente également des teneurs en Cr et en Ni dans la limite des gammes des spécifications duplex standard 2205.

Tableau .III.1 : Composition chimique de l'acier étudié.

élément	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Al	Co
w%	63.7	0.0533	0.398	0.835	24.6	4.29	5.64	0.0483	0.0491
élément	Cu	Nb	Ti	V	W	Pb	N		
w%	0.0947	0.0190	0.0072	0.181	< 0.0500	0.0217	0.14		

29.06 10.0313 f=56.

L'observation de sa microstructure en microscopie optique confirme la structure en bandes de ferrite et d'austénite parallèle à la direction de laminage (figure.III.1).

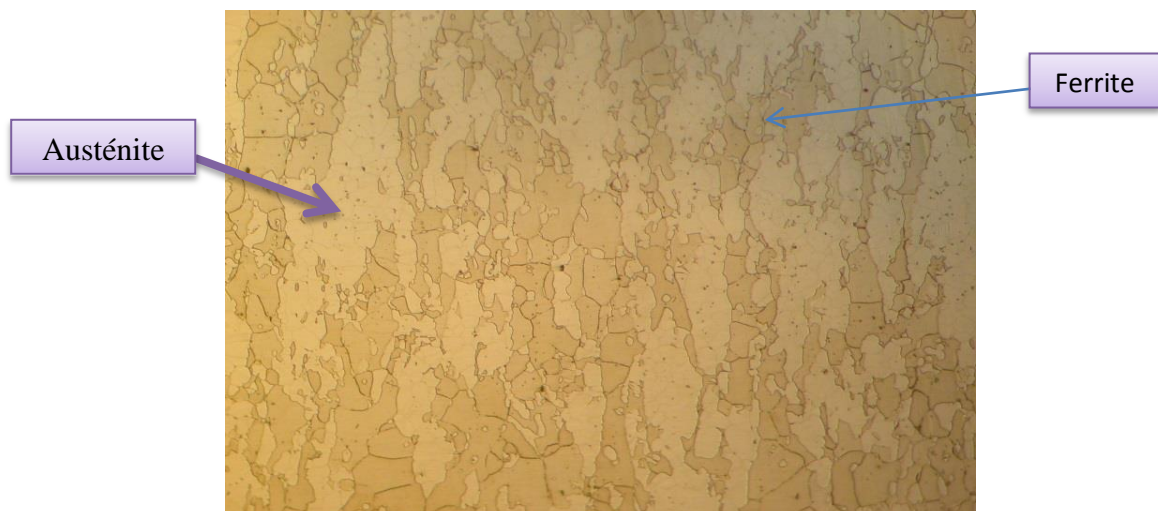


Figure.III.1 : Microstructure de l'acier tel que reçu à vérifier au niveau de la camera MO X100.

La teneur en ferrite et en austénite peut être estimée par plusieurs moyens :

- Expérimentalement par un ferritoscope ou RX
- Ou à partir d'un traitement d'image par exemple ImageJ
- Ou évaluée à l'aide du diagramme de Schaeffler à partir des rapports de Ni équivalent et de Cr équivalent.

Les teneurs en Ni équivalent et en Cr équivalent pour les aciers DSS et SDSS sont calculées avec les formules de Delong suivantes [30] et les résultats ont été reportés dans un diagramme de Schaeffler (Figure .III .2) ce qui donne environ **66% ferrite (α) + 34% austénite (γ)**.

$$\text{Cr-équivalent} = (\%Cr) + (0.88\%Mo) + 1.73 (\%Si) \cong 29 \dots\dots\dots (3.1)$$

$$\text{Ni-équivalent} = (\%Ni) + 24.55 (\%C) + 21.75 (\%N) + 0.4 (\%Cu) \cong 10 \dots\dots\dots (3.2)$$

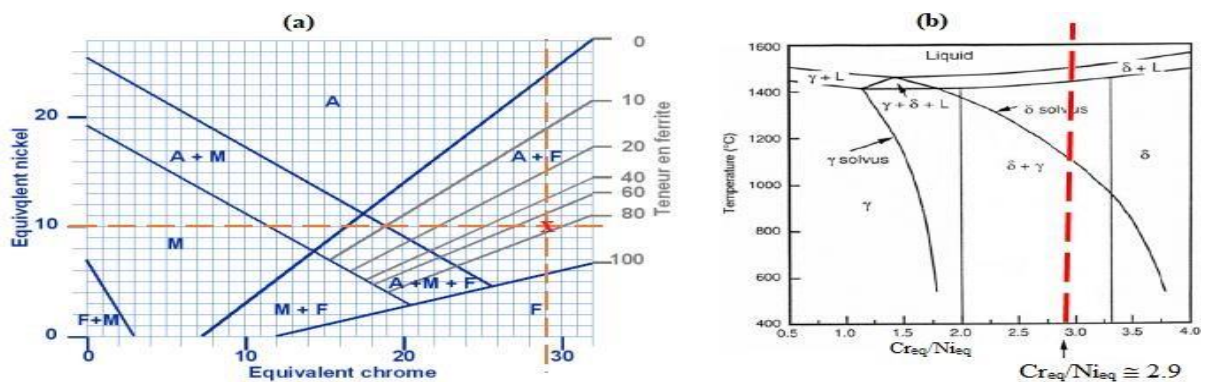


Figure .III.2 : (a) Diagramme de Schaeffler (b) Diagramme d'équilibre de phase en fonction de la composition chimique

qui correspond à un rapport $Cr_{eq}/Ni_{eq} \cong 2.9$ et un PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) d'environ 40 selon la relation ((1.1) du chapitre 1.3.4).

D'après le diagramme (b), la solidification de cet acier duplex suit le mode ferritique-austénitique suivant : $L \rightarrow L+\delta \rightarrow \delta \rightarrow \delta+\gamma$.

L'acier duplex étudié étant une nuance commerciale, l'histoire thermique du matériau n'est pas connue précisément. Les étapes d'élaboration et de travail à chaud des aciers duplex ont cependant été décrites de façon générale dans la littérature [1,3]. Comme le montre le diagramme de phase (Figure.III.2 (b)), les plus petits changements de composition auront un effet plus important sur la fraction volumique relative des deux phases. Pour éviter toute

microségrégation des éléments d'alliages dans les grains, un traitement d'homogénéisation à une température dans l'intervalle [1050 °C – 1150°C] (selon diagramme Figure.III.3) du matériau de base est important.

Dans ce cas, la température T= 1050°C est suffisante pour mettre en solution les éléments d'alliages (tels que C, Cr, N..) et obtenir un alliage homogène en et exempt de phases intermétalliques du type sigma (Figure.III.4).

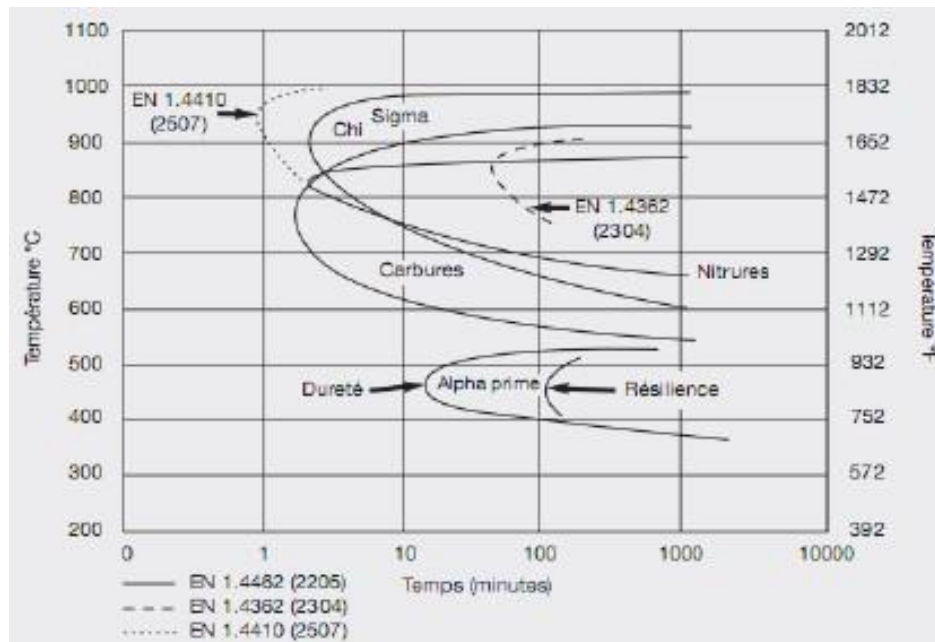


Figure .III.3 : Diagramme de précipitation isotherme TTT pour l'acier duplex grade 2205 hypertrempé à 1050°C [31]

L'équilibre de phase dans les aciers duplex peut être prédit avec une régression linéaire multi variable comme indiqué comme suit [31] :

$$\% \text{ Ferrite} = -20,93 + 4,01 \text{ Creq} - 5,6 \text{ Nieq} + 0,016T \dots\dots\dots (3.3)$$

Où T est la température de recuit (en degrés Celsius) allant de 1050-1150°C et les Creq et Nieq défini par les relations (3.1 et 3.2).

Selon cette dernière relation (3.3) le taux de ferrite dans notre alliage après homogénéisation à 1050°C vaut : $\alpha\% = 59\% \Rightarrow$ on en déduit un taux en austénite $\gamma = 100-59 = 41\%$ donne un rapport $\alpha/\gamma = 1.4$

III.3. Traitements thermiques de vieillissement (ou de sensibilisation) :

Les figures.III.4 montrent l'évolution microstructurale et formation des précipitations au cours du traitement de vieillissement à une température à 850°C.

Ces micrographies, montre clairement que le taux de précipitation augmente avec la durée de vieillissement. Aussi, on remarque que la morphologie de la texture laminée à chaud se casse et les grains de la phase austénitique γ deviennent légèrement équiaxes pour un temps de vieillissement long (3h)

Selon la littérature, cette précipitation correspond à la phase intermétallique sigma (σ). Celle-ci, précipite principalement aux joints de grains (α/γ et γ/γ) puis se développe dans les grains ferritiques en forme de corail. De plus la croissance de la phase sigma en fonction du temps s'accompagne du déplacement de l'interface α/γ vers la phase α provoquant son rétrécissement et la forme équiaxe des grains austénitiques γ .

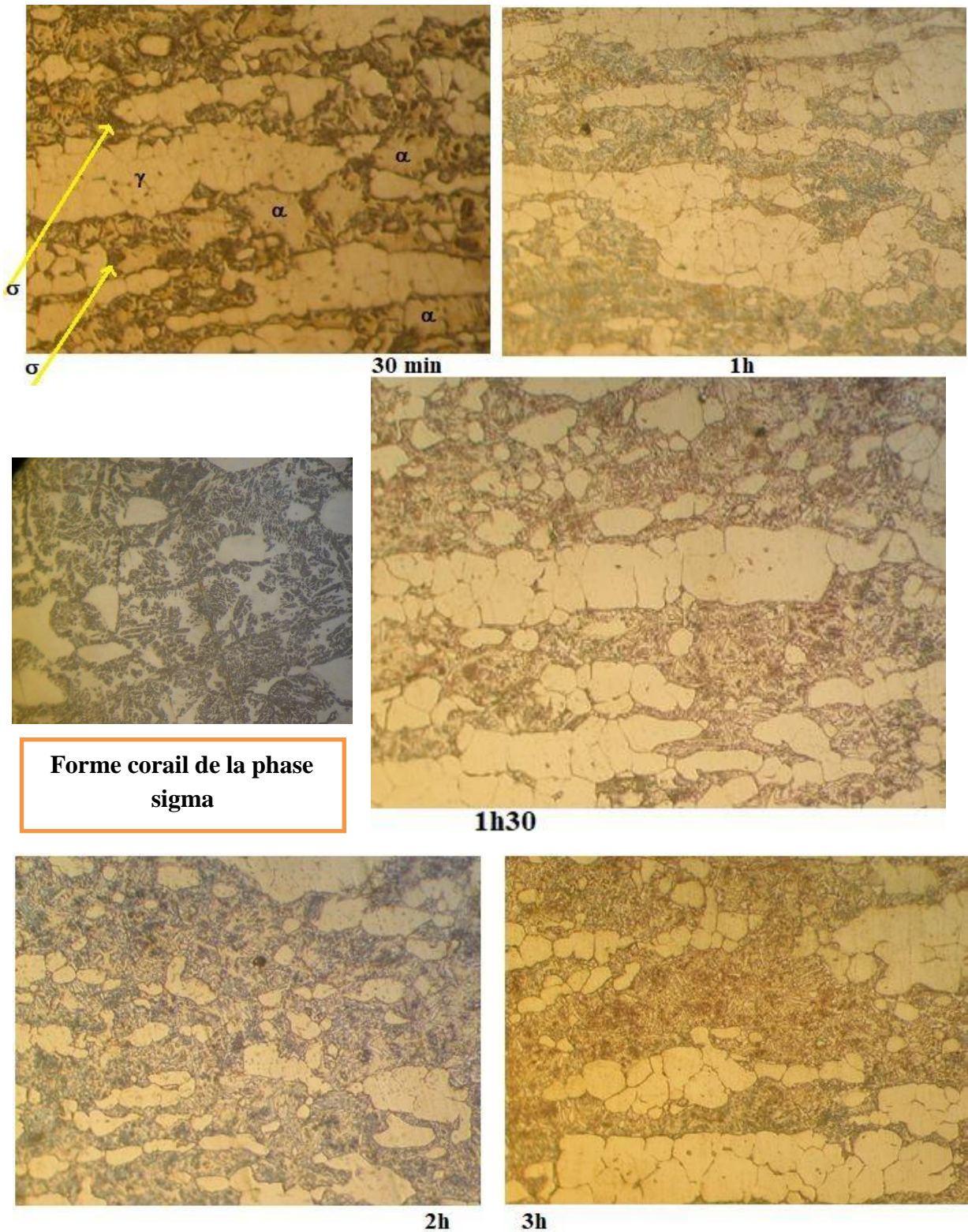


Figure.III.4 : Micrographies optique des échantillons vieillis à 850 °C. δ : la phase sigma, α : la phase ferrite, γ : la phase austénite. x200

III.4. Effet du traitement thermique de vieillissement sur la résistance à la corrosion

III.4.1. Mesure de potentiel de circuit ouvert :

La réactivité inhérente du DSS 2205 dans un environnement de chlorure est déterminée à partir de son potentiel de circuit ouvert (OCP). L'influence des ions chlorure Cl^- présents dans la solution peut être prédite en analysant les courbes OCP en fonction du temps d'immersion.

En effet, la figure.III.5 illustre une augmentation de l'OCP pour tous les échantillons, la valeur du potentiel d'équilibre est atteinte après 250 secondes de temps d'immersion. De plus, de petites fluctuations.

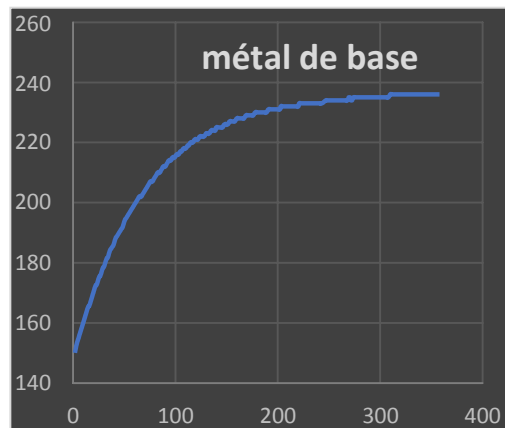


Figure.III.5 : L'OCP d'échantillon MB.

III.4.2. Polarisation potentiodynamique :

L'influence des différents temps de vieillissement sur la résistance à la corrosion de notre l'acier DSS a été évaluée à l'aide des mesures de polarisation potentiodynamique illustrées à la (figure.III.6). Ces figures montrent la polarisation anodique et cathodique avec de grandes oscillations de courant de part et d'autre le potentiel de corrosion E_{corr} . Ces oscillations indiquent des initiations de piqûres métastables.

La polarisation de l'échantillon non homogénéisé (1), présente la même allure que les autres échantillons homogénéisés à 1050°C puis vieillis. C'est-à-dire que l'homogénéisation lorsqu'on pratique un vieillissement.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives :

Dans le cadre de ce travail il a été sujet d'aborder le comportement à la corrosion des aciers inoxydables duplex en se basant sur une démarche électrochimique stationnaire (polarisation électrochimique-droites de tafel) et sur des tests de perte de masse par immersion. Ces tests sont conduits, respectivement, dans deux solutions différentes : la solution NaCl à 3.5% en poids et la solution chlorure ferrique ($\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$) à 10%. L'acier duplex considéré dans cette étude est de grade 2205. Pour mettre en évidence de la sensibilisation sur le comportement à la corrosion, cet acier est vieilli pendant des temps différents à une température isotherme de 850°C. Cette température a été déterminée à l'aide du diagramme TTT de cet acier.

Les résultats obtenus par les tests électrochimiques ont montré la diminution de la densité de courant de corrosion et une augmentation de la résistance de polarisation en fonction du temps de vieillissement. En d'autres termes, le taux de précipitation qui augmente avec le vieillissement réduit la résistance à la corrosion. Ce résultat a été confirmé par le test de corrosion par immersion dans la solution de chlorure ferrique. En effet, on a observé deux conséquences :

- une perte de masse.
- les surfaces des différents échantillons après immersion présentent un état rugueux généralisé.

Perspectives :

Pour affiner cette étude, l'analyse on propose pour les travaux avenir d'examiner les facteurs suivants :

- l'effet de la microstructure après traitement à hautes températures (le rapport α/γ)
- L'effet de la concentration des chlorures Cl^- dans la solution ;
- l'effet de la température durant le test
- effectuer des tests EIS.
- L'effet de PH.

Références

Références :

- [1] **R. N. Gunn**, Ed., *Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications*, Cambridge: Abington, 1997.
- [2] **P. LACOMBE**, B. BAROUX, G. BERANGER. *Les aciers inoxydables*. Les éditions de physique.1990.
- [3] **I. Alvarez-Armas** and S. Degallaix-Moreuil, Eds., *Duplex stainless steels*. London : Hoboken, NJ: ISTE ; J. Wiley, 2009.
- [4] **Khatak H.S** et BaldevRadj, *Corrosion of austénitic stainless steels, mécanism, mitigation and monotoring*, 2002, Narosa publishing house
- [5] **René Castro**, *Historique des aciers inoxydables*, Rev. Met. Paris Volume 84, Number 10, Octobre 1987, pp.669-678
- [6] **Luca Brazzalotto** *MICROSTRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF DIFFERENT DUPLEX STAINLESS STEELS IN ADVANCED TECHNOLOGICAL PROCESSES*. these académique 2015/2016 Itali
- [7] **M. Breda**, *Phase stability in Duplex Stainless Steels*, Phd work, 2014.
- [8] **J. O. Nilsson**, "Super duplex stainless steels," Mater. Sci. Technol., vol. 8, pp. 685–700, 1992.
- [9] **I. A. Armas**, *Duplex stainless steels: Brief history and some recent alloys, Recent patents on mechanical engineering*, Vol. 1, No.1, pp.51-57, 2008
- [10] **R. Merello, F. J. Botana, J. Botella, M.V. Matres, and M. Marcos**, *Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn-N duplex stainless steels*, Corrosion Science, Vol. 45, pp.909–921, 2003.
- [11] **H. Okamoto**, *The Effect of Tungsten and Molybdenum on the Performance of Super Duplex Stainless Steels*, Proc Conf Appl. Stainl. Steels '92, vol. 1, pp. 360–369, 1992.

- [12] **Riad Badji**, *Influence des traitements thermiques à haute température sur l'évolution de la texture et de la microstructure des soudures d'acier inoxydable duplex 2205*, thèse doctorat, Université Paris-Nord - Paris XIII, 2008.
- [13] **C. J. Park, H. S. Kwon**, Effect of aging at 475 C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels, *Corrosion Science*, 44, pp.2817-2830, 2002.
- [14] **M.A. Abdulrezeg.Alhoud**, Effect of Process Variables on the Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steel, *A Thesis Doctor of Philosophy at the University of Aberdeen (2010) U.K*
- [15] **M. Pohl, O. Storz**, Sigma-phase in duplex-stainless steels. *Z. Metallkd.* 95 (2004) vol7
- [16] **M.V. Biezma a, U. Martin b**, et al. *Non-destructive techniques for the detection of sigma phase in duplex stainless steel: A comprehensive review* . *Engineering Failure Analysis* 122 (2021) 105227
- [17] **A. D. Warren**. et al. *Quantification of sigma-phase evolution in thermally aged 2205 duplex stainless steel*, *J Mater Sci* (2016) 51:694–707
- [18] **Nilsson, J-O., Chai, G.**, *The physical metallurgy of duplex stainless steels*, in *Proc. Duplex stainless steels 2010*, 369-390.
- [19] **J.K.L. Lai, K.W. Wong, D.J. Li**. "Effect Of Solution Treatment On The Transformation Behavior Of Cold Rolled Duplex Stainless Steels. *Materials Science And Engineering*, A203, 1995) 356-364.
- [20] **T. Thorvaldsson, J. O. Nilsson, and P. Liu**, *Microstructural Characterization of Stainless Steel - Industrial Applications*. *Micron and Microscopic Acta.*, 22, pp.185-186, 1991

[21] **K. Ravindranath** and S. N. Malhotra, *Influence of Aging on Intergranular Corrosion of a 25%Cr-5% Ni Duplex Stainless Steel*. Corrosion. Vol.50, No.4, pp.318-328, 1994.

[22] Outokumpu stainless AB, *Duplex stainless steel*, Avesta research centre, Sweden, www.outokumpu.com, 2008.

[23] **M. J. Schofield** and R. D. Kane, *Defining safe use limits for duplex stainless steels*, Proceedings of Duplex stainless steel, pp.243-247, Bourgogne, France, 1991.

[24] **F. DABOSI**, G. BERANGER, B. BAROUX, *La corrosion localisée*, Les Editions de Physique 1994

[25] **YAU Y.H.**, STREICHER M.A. *Galvanic Corrosion of Duplex Fe-Cr - 10 % Ni alloys in Reducing Acids*,

[26] **Wen-Ta Tsai** , Jhen-Rong Chen, *Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless steel*, Corrosion Science 49 (2007) 3659–3668

[27] **A. Kriaa et al** , *Assessment of Intergranular Corrosion of Heat Treated Austenitic Stainless Steel (AISI 316L Grade) by Electron Microscopy and Electrochemical Tests*. Protection of Metals, 2008, Vol. 44, No. 5, pp. 506–513. © Pleiades Publishing, Ltd., 2008.

[28] **Jufeng Hong** et al, *Evaluation of aged duplex stainless steel UNS S32750 susceptibility to intergranular corrosion by optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method*, Corrosion Science 68 (2013) 249–255

[29] **S.S.M. Tavares**, V.F. Terra, Corrosion resistance evaluation of the UNS S31803 duplex stainless steels aged at low temperatures (350 to 550°C) using DLEPR tests, J. Mater. Sci. 40 (2005) 4025–4082.

- [30] **Luca Brazzalotto**, Microstructural Transformations of Different Duplex Stainless Steels in Advanced Technological Processes. Doct.Thesis University of Padova, Italia (2016/2017).
- [31] International Molybdenum Association (IMOA). Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel. 2nd Ed, London – UK, 2009.
- [32] **Martins M., Casteletti L.C.**, Heat treatment temperature influence on ASTM A890 GR 6A superduplex stainless steel microstructure. *Materials Characterization*, 2005. 55 : p. 225-233.
- [33] **Sieurin H., Sandström R.** Sigma phase in duplex stainless steel 2205. *Material Science and Engineering*. Stockholm, A 444 (2007). 271-276.
- [34] **M. Stern, A. L. Geary, J.** *Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56.