

**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**



**Laboratoire des sciences des matériaux**

**Projet de Fin d'Etudes**

**INFLUENCE DU TRAITEMENT DE VIELLISSEMENT  
SUR L'EVOLUTION MICROSTRUCTURALE ET  
COMPORTEMENT A LA CORROSION DES ACIERS  
DUPLEX 2205**

Pour l'obtention du Diplôme de Master d'ingénierie des matériaux et  
traitement de surface

**INGENIERIE DES SCIENCES DES MATERIAUX**

**Proposé et encadré par :**  
Mme Tahar Chaouch K.

**Réalisé par :**  
ACHOUR Yousra

**Année universitaire 2019/2020**

## **Résumé :**

Dans le cadre du projet de mémoire nous proposons par ce travail une étude sur l'influence du comportement de vieillissement sur l'évolution microstructurale et comportement à la corrosion d'un acier inoxydable Duplex SDSS 2205 lors des traitements thermiques allant de 650°C à 1100°C pour différents temps de détention (10min, 15min, 30min, 1 h et 2h ) suivi d'une trempe, afin de mettre en évidence théoriquement l'effet des transformations de phases et précipitations, après traitement thermiques, sur le comportement à la corrosion des aciers duplex.

## **Abstract :**

As part of the thesis project, we propose through this work a study on the influence of aging behavior on the microstructural evolution and corrosion behavior of a Duplex SDSS 2205 stainless steel during heat treatments ranging from 650 ° C to 1100 ° C for different holding times (10min, 15min, 30min, 1h and 2h) followed by quenching, in order to theoretically demonstrate the effect of phase transformations and precipitation, after heat treatment, on the behavior at corrosion of duplex steels.

## ملخص:

كجزء من مشروع الأطروحة ، نقترح من خلال هذا العمل دراسة تأثير سلوك الشيخوخة على التطور المجهرية وسلوك التآكل للفولاذ المقاوم للصدأ Duplex SDSS 2205 أثناء المعالجات الحرارية التي تتراوح من 650 درجة مئوية إلى 1100 درجة مئوية لأوقات احتجاز مختلفة (10 دقائق ، 15 دقيقة ، 30 دقيقة ، ساعة واحدة ، ساعتان) متبوعة بإخماد ، من أجل إثبات تأثير تحولات المرحلة والترسيب نظريًا ، بعد المعالجة الحرارية ، على السلوك عند تآكل الفولاذ المزدوج

## Remerciement

Tout d'abord je tiens à remercier Dieu, le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force, l'intelligence et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Je remercie sincèrement ma Directrice de mémoire « madame Tahar Chaouch k. », je suis reconnaissante pour ses précieux conseils et son engagement tout au long de ce travail. Ses encouragements m'ont permis de surmonter les moments difficiles, m'a soutenue et guidée dans mon travail et m'a aidée à trouver des solutions pour avancer.

Je remercie aussi sincèrement Monsieur Djeghdjough M. qui a toujours été à mon écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps,

Ainsi que tous les professeurs du département « mécanique ».

Je tiens plus particulièrement à remercier :

Mes parents (Rachid et Rachida) qui depuis mon plus jeune âge ont toujours fait leur maximum, en consacrant temps et argent, pour m'éveiller et m'encourager dans mes passions. C'est grâce à vous et pour vous que j'ai fait mon mémoire. Aucun mot sur cette page ne saurait exprimer ce que je vous dois, ni combien je vous aime. Qu'Allah vous bénisse, vous assiste, vous vienne en aide.

A mon cher frère Billal et son épouse Souhila, ma sœur Chahrazed son mari Imad et neveux (Amine, yasmine, naoufel, racim et khalil).

A mon fiancé Chôayb et à toute la famille Bendjilali.

A mes tantes Achour Goussem, Menacer Nacera ainsi mes cousins et cousines.

A la famille Achour, Menacer, et Abderkane.

A tous mes amis en témoignage de mon amitié sincère.

A tous ceux qui m'ont soutenue, qu'ils trouvent ici l'expression de mon Amour et ma profonde reconnaissance.

## Sommaire

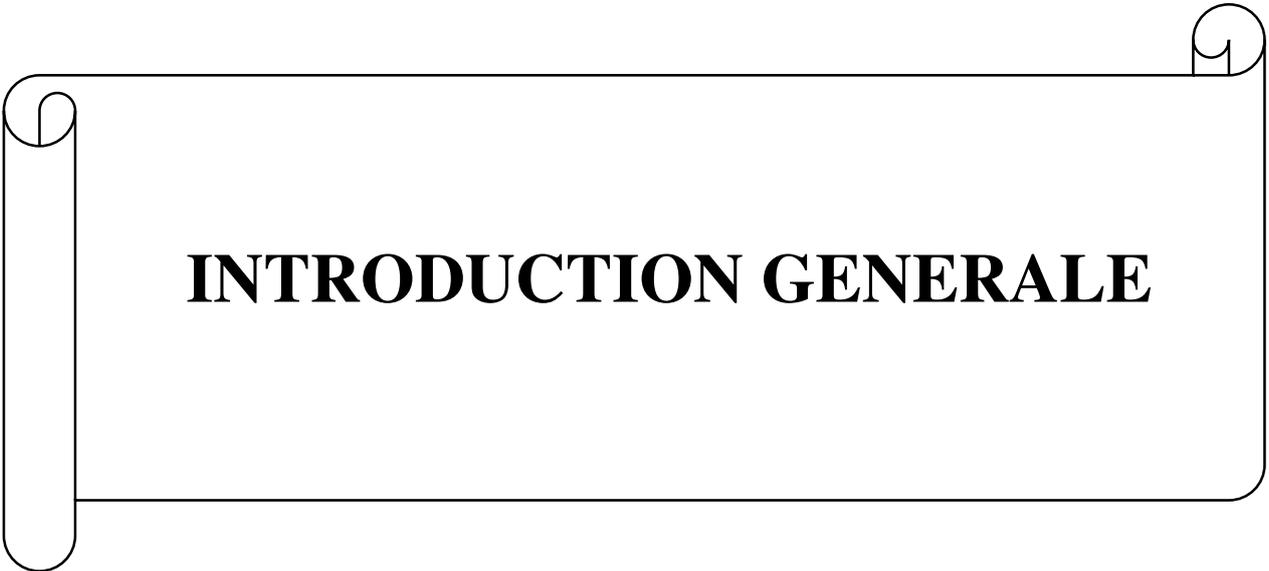
Titre	Page
INTRODUCTION GENERALE	01
<b>Partie I: synthèse bibliographique</b>	04
1.1 Généralités sur les aciers inoxydables	05
1.2 Les aciers duplex	07
1.2.1 Définition des aciers inoxydables duplex	07
1.2.2 Composition chimique et modes d'élaboration	08
1.2.3 Le rôle des principaux éléments d'alliage	12
1.2.4 les différentes nuances duplex	15
1.3 Influence des traitements thermiques	16
1.3.1 Sur la microstructure	16
1.3.2 Effet sur le comportement à la corrosion	18
<b>Partie II : Etude du comportement à la corrosion des aciers duplex</b>	19
2.1 Introduction	20
2.2 Les différentes formes de corrosion rencontrées dans les aciers auténo-ferritiques	21
2.2.1 La corrosion généralisée	21
2.2.2 Résistance à la corrosion par piqûres et crevasses.	23
2.2.3 Résistance à la corrosion intergranulaire.	26
2.2.4 Résistance à la corrosion sous contrainte	27
2.3 Etude du cas de corrosion des aciers duplex 2205	28
2.3.1 Matériel et méthodes	28
2.3.2 Etude de la microstructure	29
2.3.3 Essais de corrosion	31
2.3.4 Résultats et commentaires	32
2.3.4.1 Évolution de la microstructure	32
2.3.4.2 Les résultats de corrosion par immersion	35
Conclusion générale et perspectives	36
Références	38

### Liste des tableaux :

<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Tableau 1.1: Classification des aciers inoxydables selon leur structure cristallographique	06
Tableau 1.2 : Composition chimique (% en masse) de quelques nuances d'aciers duplex.	15
TABLEAU 2.1 : Indice PRE dans l'austénite et la ferrite pour un acier duplex 2507.	25
Tableau 2.2 : Composition chimique (wt% de SAF2205)	28

## Liste des figures:

Titre	Page
Figure 1.1 : Microstructure de l'acier duplex 25Cr-7Ni-3,54Mo-0,25N, élaboré par laminage (image M.O).	07
Figure 1.2 : Variation du taux de ferrite en fonction de la température d'hypertrempe et composition chimique (azote) dans les aciers duplex	08
Figure.1.3 : Diagramme d'équilibre ternaire Fe – Cr – Ni coupe à 100°C	09
Figure 1.4 : Diagrama pseudobinaire Fe-Cr-Ni	11
Figure 1.5 : Cycle thermique appliqué aux pièces en acier austéno-ferritique.	11
Figure 1.6: Cinétiques de précipitation des phases secondaires dans les aciers inoxydables duplex 2205 et 2507.	16
Figure 2.1 : Résumé schématique des effets des éléments d'alliage sur la courbe de polarisation anodique de l'acier inoxydable .	21
Figure 2.1 : Température critique de piqûration et indice de résistance à la piqûration pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques.	24
Figure 2.2 : schématisation des échantillons préparés pour les tests de corrosion	28
Figure 2.3 : Schéma illustratif du dispositif d'attaque électrolytique.	30
Figure 2.4 : Micrograph of as received SAF 2205	32
Figure 2.5a: Micrographs of heat treated samples for 1h	33
Figure 2.5b: Micrographs of heat treated samples for 1h	34
Figure 2.6: évolution des fractions volumiques différentes phases en fonction de la température pour un temps de maintien de (60min)	35



**INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

Les aciers inoxydables duplex constituent une famille de nuances d'acier combinant à la fois, une résistance mécanique, élevée une bonne résistance à la corrosion et une mise en œuvre aisée. Leurs propriétés physiques se situent entre celles des aciers inoxydables austénitiques et celles des aciers inoxydables ferritiques, plus près, toutefois, des aciers ferritiques et des aciers au carbone. Leurs bonnes performances en matière de résistance à la corrosion par piqûres et à la corrosion cavernueuse en milieu chloruré sont liées à leur teneur en chrome, en molybdène, en tungstène et en azote. Ces performances peuvent s'apparenter à celles des aciers austénitiques EN 1.4401 (AISI 316), voire dépasser celles des aciers inoxydables utilisés dans les applications marines, tels les aciers austénitiques à 6 % Mo.

Les aciers Duplex ont plusieurs avantages en particulier une très bonne résistance à la corrosion intergranulaire, à la corrosion par piqures et à la corrosion sous contraintes. Tout d'abord, la résistance à la corrosion intergranulaire est améliorée car les joints de grains de la ferrite (éventuellement sensibilisés) sont éliminés lors de la formation d'austénite à l'état solide. Ensuite les Duplex ont une bien meilleure résistance à la corrosion par piqûres du fait d'un indice PREN élevé (Pitting Resistance Equivalent Number) avec  $PREN = \%Cr + 3.3 \times \%Mo + 16 \times \%N$ . Cet indice permet en effet d'estimer l'effet de la composition sur la résistance à la corrosion par piqûres. Un indice PREN supérieur à 40 dans le cas des aciers Duplex donne une bonne marge de sécurité. Enfin, cette famille d'alliage offre une remarquable résistance à la corrosion sous contrainte. Cet effet est lié à la présence de ferrite, moins sensible au maclage (qui brise la couche de passivation) que l'austénite, qui améliore la résistance à ce type de corrosion.

Les différentes caractéristiques citées ci-dessus, ont permis à ces aciers de trouver d'importantes applications industrielles notamment dans le domaine de

l'industrie chimiques, pétrochimiques et nucléaires. Mais, L'instabilité de la ferrite limite l'exposition de l'acier aux températures supérieures à 300°C. Exposés au-dessus de cette température, devient le siège de précipitation et de compositions qui rendent ces aciers sensibles à de différents phénomènes de corrosion avec pour conséquence un endommagement et des dégradations sur sites industriel.

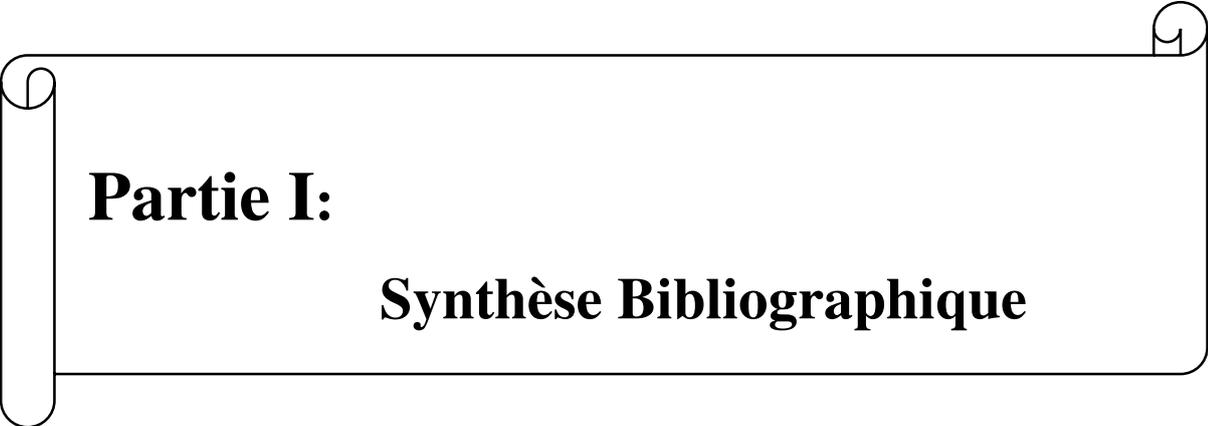
Le but de ce mémoire est donc d'élaborer une synthèse bibliographique sur l'influence des précipitations et les transformations de phase sur le comportement à la corrosion des aciers duplex.

Le présent rapport se compose de deux chapitres principaux :

Le premier chapitre, est consacré à une étude bibliographique des propriétés des aciers inoxydables duplex : propriétés métallurgiques, le rôle des éléments d'alliages, en corrosion.

Dans le second chapitre sont décrits le matériau étudié, la procédure expérimentale et quelques résultats expérimentaux des essais de corrosion réalisés au niveau de notre laboratoire MTS.

Enfin, une conclusion résumera les principaux résultats issus de cette étude bibliographique et les perspectives d'avancement possibles sur le sujet.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right, framing the text.

## **Partie I:**

## **Synthèse Bibliographique**

## 1.1 Généralités sur les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables jouent un grand rôle dans d'innombrables domaines tel que : industrie pétrolière, stations de traitement des eaux, l'agroalimentaire, chimie, transport, et même dans la construction d'ouvrages d'art. Comme les autres aciers, ce sont des alliages de fer et de carbone, auxquels on ajoute du chrome et d'autres éléments, notamment le nickel, mais aussi parfois le molybdène et le vanadium, Cu, Ti, Nb, afin d'améliorer la résistance à la corrosion et d'autres propriétés aussi mais peu de carbone pour éviter la précipitation de carbures de chrome. Le chrome est l'élément « magique » qui transforme l'acier en inox. La résistance à la corrosion de ces aciers repose sur le phénomène de passivité. Il est dû à la formation d'un film protecteur très mince - la couche passive - sur la surface d'un acier contenant au moins 10,5% de chrome. Son épaisseur ne dépasse pas quelques nanomètres. Elle est invisible à l'œil nu et se comporte comme une véritable barrière entre l'alliage et le milieu extérieur [STAIN].

De plus, l'acier inoxydable se repassive si la surface est endommagée localement par exemple par des rayures ; cette couche se reforme spontanément au contact de l'oxygène contenu dans l'air ou dans l'eau. Cependant, en présence de chlorures, une rupture locale dans le film passif peut se produire sans aucune autoréparation. On observe alors des phénomènes de corrosion localisée (par piqûres/crevasse). Plus la teneur en chrome est élevée, meilleure est la résistance à la corrosion. Par contre, il y a une limite vers 29% de chrome puisque c'est le maximum qu'on peut ajouter dans un acier.

Il existe actuellement une large famille d'aciers inoxydables, qui continue encore, 150 ans après leur découverte, de s'étendre, notamment avec les nombreuses applications et l'évolution des procédés industriels d'élaboration.

On peut classer ces aciers inoxydables de nombreuses façons : par leur teneur en Cr, selon leur méthode d'élaboration, en fonction des caractéristiques physiques des milieux dans lesquels ils sont utilisés, par leurs propriétés

mécaniques. Mais c'est peut-être le type de structure cristallographique qui établit la meilleure classification, englobant dans 4 grands groupes les plus importantes similitudes concernant la composition chimique, les propriétés mécaniques, les propriétés physiques, le coût et l'utilisation. Le tableau 1.1 présente une description de chacun des types d'aciers proposée selon la classification microstructurale (ferritiques, martensitiques, austénitiques et austéno-ferritiques). Cependant cette description n'est pas exhaustive et a été réalisée dans le but de rassembler les caractéristiques générales de chaque famille.

**Tableau 2.1: Classification des aciers inoxydables selon leur structure cristallographique**

<b>Aciers inoxydables</b>	<b>Caractéristiques</b>
Ferritiques	Alliée principalement à du Cr et du C, cette famille d'aciers est connue pour avoir une limite d'élasticité assez élevée mais une ductilité réduite. Les propriétés à la corrosion de ces aciers sont acceptables dans des milieux dont la sévérité est faible. Magnétiques, les aciers inoxydables ferritiques sont ceux qui contiennent le moins d'éléments d'alliages
Martensitiques	Obtenus principalement par refroidissement rapide de l'austénite, les aciers martensitiques ont aussi comme éléments d'alliages les plus importants le Cr et le C. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, ils possèdent une limite d'élasticité plus élevée que les aciers ferritiques.
Austénitiques	Ils contiennent beaucoup plus d'éléments d'alliages, tels que le Ni et le Mo, ce qui les rend plus coûteux. Ils sont très utilisés dans l'industrie chimique pour leurs grandes résistances à la corrosion et leur soudabilité. D'un point de vue mécanique, ils présentent une grande ductilité, en revanche leur limite d'élasticité est plus basse que celle des aciers ferritiques et ils ne présentent pas de température de transition ductile-fragile
Austéno-Ferritiques	Il s'agit d'alliages avec une structure mixte austénite et ferrite. Grâce à leur excellent rapport qualité-prix (dû à une faible teneur en Ni et un très bon compromis entre résistance mécanique et à la corrosion) ils ont connu un grand essor durant les trois dernières décades. Leurs caractéristiques seront détaillées dans les paragraphes suivants

## 1.2 Les aciers duplex

### 1.2.1 Définition des aciers inoxydables duplex

Comme son nom l'indique, un acier inoxydable austeno-ferritique est un alliage biphasé composé d'austénite  $\gamma$  de structure CFC et de ferrite  $\alpha$  de structure CC. La catégorie « duplex », en anglais Duplex Stainless Steels (notés par la suite DSS), sera réservée principalement aux aciers, au sein desquels les deux phases sont présentes en fraction volumique équivalente (près de 50% $\alpha$  - 50% $\gamma$ ). **La figure.1.1** montre la microstructure caractéristique d'un acier duplex forgé, où les îlots d'austénite sont alignés, à cause du mode d'élaboration, à l'intérieur d'une matrice ferritique élevée. Cependant, cette microstructure ainsi que la fraction volumique des phases dépendent non seulement fortement de la composition chimique mais aussi du mode d'élaboration (moulé ou laminé) et d'autres termes de la température du traitement subit à l'alliage. En effet, plusieurs auteurs [DES, LAI, LAC-a, LAC-b, GAG] ont montré que la teneur en ferrite dans les aciers duplex augmente avec l'augmentation de la température d'hypertrempe (**Figure.1.2**).

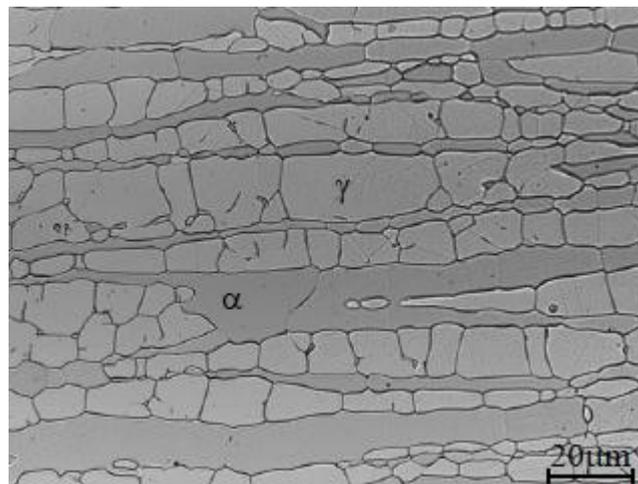


Figure 1.1. Microstructure de l'acier duplex 25Cr-7Ni-3,54Mo-0,25N, élaboré par laminage (image M.O).

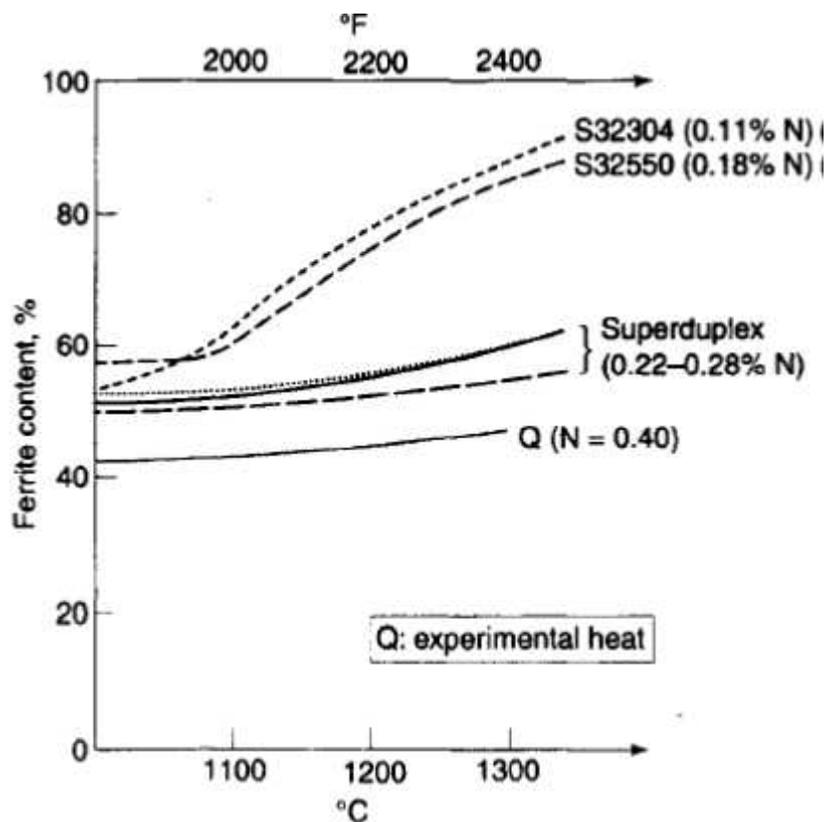


Figure 2.2 Variation du taux de ferrite en fonction de la température d'hypertrempe et composition chimique (azote) dans les aciers duplex [GUN]

Les aciers inoxydables duplex subissent habituellement un traitement thermique d'hypertrempe, à savoir un maintien à une température de 1000 à 1100°C suivi d'une trempe à l'eau. Le recuit à des températures plus élevées conduit à des teneurs en ferrite importante. Pour la résistance à la corrosion comme pour les propriétés mécaniques la proportion optimale de ferrite oscille aux alentours 50% . Ainsi, la température du traitement thermique doit être rigoureusement choisie [LAC-a, GUN].

### I.2.2. Composition chimique et modes d'élaboration

De nombreux éléments d'alliage font partie de la composition chimique des DSS pour leur conférer certaines propriétés. Mais l'addition de ces éléments d'alliage joue également un rôle essentiel vis-à-vis de la stabilité des phases. Ils peuvent être classés en deux familles :

- L'une regroupant les éléments qui favorisent la stabilité de la phase austénitique (aussi appelés éléments gammagènes comme le Ni, C, N, Mn et Co),
- L'autre rassemblant les éléments alphas ou stabilisateurs de la ferrite (tels que Cr, Mo, Nb, V, Ta).

Pour ces alliages les procédures d'élaboration doivent être minutieuses afin d'éviter la formation des phases secondaires et maintenir une bonne fraction volumique ferrite/austénite. Leur composition chimique comporte 20 à 25% de chrome, 5 à 9% de nickel et une teneur en carbone généralement inférieure à 0.03%. Le diagramme Fe-Ni-Cr

(Figure 1.3) illustre l'importance que possède la pondération entre addition de Nickel et chrome sur la structure de l'alliage.

A : point représentatif d'un alliage 18-10,

B : point représentatif d'un alliage austéno-ferritique 2205

a. augmentation de la teneur en chrome qui fait apparaitre une proportion de ferrite.

b. augmentation de la teneur en nickel qui fait apparaitre la structure austénitique

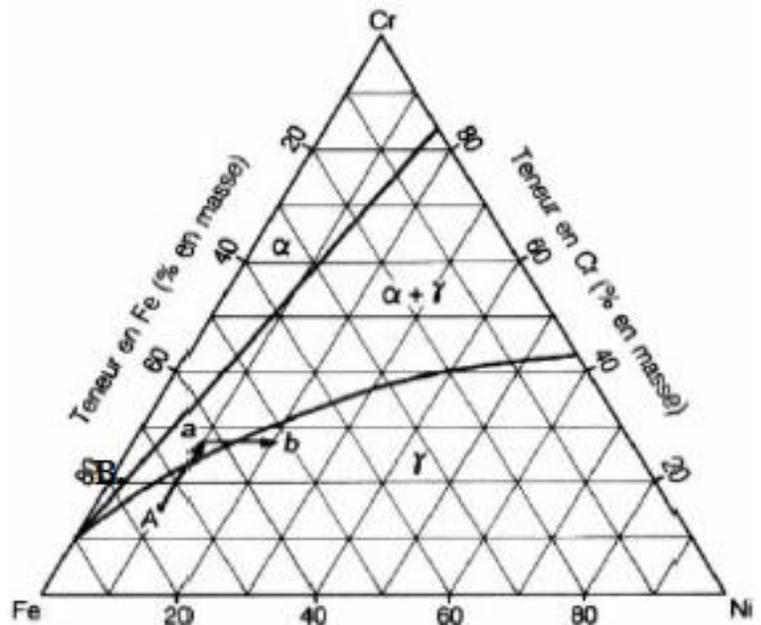


Figure.1.3 : Diagramme d'équilibre ternaire Fe – Cr – Ni coupe à 100°C [Gun]

En attribuant un coefficient d'équivalence avec le chrome ou le nickel à chaque élément d'addition, en fonction de son pouvoir alphasène, ou gammagène, on peut caractériser globalement, un acier inoxydable par ses équivalents chrome [Cr eq] et nickel [Ni eq].

Les formules proposées par (Lacombe, 1990) sont les suivantes :

$$[\text{Cr eq}] = [\% \text{Cr}] + 2 [\% \text{Si}] + 1.5 [\% \text{Mo}] + 5.5 [\% \text{Al}] + 1.75 [\% \text{Nb}] + 1.5 [\% \text{Ti}] + 0.75 [\% \text{W}]$$

$$[\text{Ni eq}] = [\% \text{Ni}] + [\% \text{Co}] + 0.5 [\% \text{Mn}] + 30 [\% \text{C}] + 0.3 [\% \text{Cu}] + 25 [\% \text{N}]$$

En portant le point représentatif des équivalents chrome et nickel sur le diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni de la **figure 1.3**, on peut estimer la structure d'un acier inoxydable à 1100°C. On remarque qu'à cette température, à

partir d'une structure purement austénitique, une augmentation de la teneur en chrome, à partir du point A, conduit à une structure austéno-ferritique, puis une augmentation de la teneur en nickel permet de retrouver une structure austénitique.

Ainsi, le développement des techniques d'élaboration et le suivi précis de la composition pendant la conception ont eu une importance fondamentale dans le développement industriel des nuances austéno-ferritiques. Initialement, les aciers étaient élaborés à partir d'un mélange à l'état fondu d'éléments d'alliage apportés en quantités précises dans un four électrique à haute fréquence. Pour descendre la teneur en carbone et éviter la contamination du bain par l'oxygène ou l'azote, un vide partiel était utilisé pour assurer la décarburation et la désoxydation. Il était très difficile d'assurer la reproductibilité de ce type de structure. Les très hautes teneurs en oxygène et en carbone généraient des problèmes de fragilité des produits finaux. Il a fallu attendre l'invention des procédés d'affinage AOD (décarburation par argon et oxygène) et VODC (convertisseur sous vide avec décarburation par oxygène), pour pouvoir obtenir un taux de carbone très faible (et des taux résiduels d'oxygène et de soufre très faibles également), et maîtriser les proportions des phases, grâce au contrôle précis de la composition chimique.

D'autre part, les aciers austéno-ferritiques se solidifient avec une structure initiale ferritique et ce n'est qu'au cours du refroidissement qu'une partie de la ferrite en phase solide se transforme en austénite (aidée par la présence des éléments  $\gamma$ -gènes) pour former la structure biphasée (**Figure.1.4**). Par conséquent, une fois la chimie de l'alliage correctement ajustée, c'est la température du bain liquide et la vitesse de refroidissement qui doivent être contrôlées pour obtenir les fractions volumiques désirées dans le produit final.

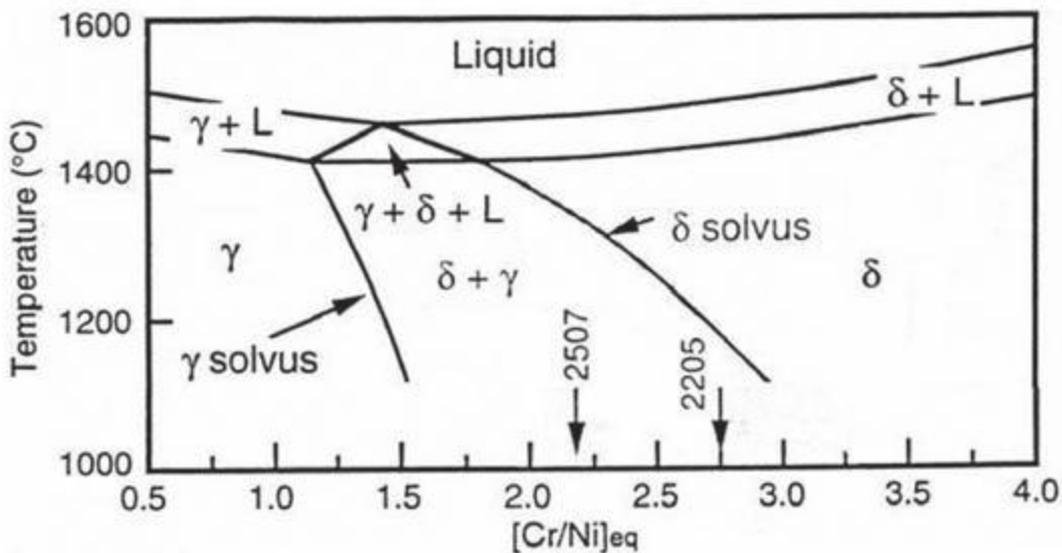


Figure 1.4 Diagrama pseudobinaire Fe-Cr-Ni

L'ensemble du cycle thermique, solidification et hypertrempe est décrit sur la Figure 1.5. Bien sûr les domaines de température sont indicatifs et sont dépendants de la composition.

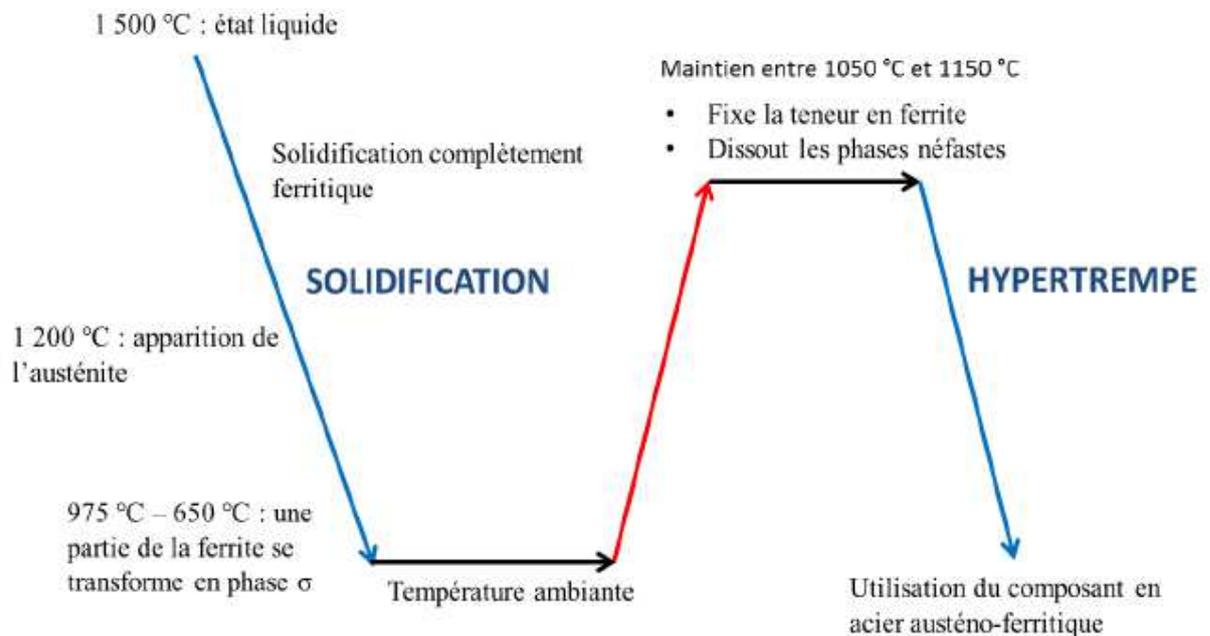


Figure 1.5 : Cycle thermique appliqué aux pièces en acier austéno-ferritique.

Le taux de ferrite dans la structure duplex austénite/ferrite permet d'optimiser les propriétés mécaniques. L'austénite permet d'avoir une ductilité importante, une bonne résilience et une bonne ténacité grâce à la structure CFC alors que la ferrite, structure CC, permet aux aciers inoxydables austéno-ferritiques d'être

moulés avec un minimum de défauts de fonderie. La ferrite augmente également la limite d'élasticité et la résistance à la corrosion intergranulaire.

Il est donc important de maîtriser la teneur en ferrite lors du traitement d'hypertrempe.

S.Bonnet et al. [ROM], ont proposé une formule empirique permettant d'estimer la teneur en ferrite en fonction de la composition chimique de l'acier et de la température de maintien :

$$\delta(\%) = (21.8R^2 - 5.96R + 3.39) (400 / (1500 - T))$$

avec R définie par :

$$R = (\%Cr + \%Mo + 0.65\%Si - 17.6) / (\%Ni + 20\%C + 8.3\%N + 0.08\%Mn - 5.18)$$

où les concentrations sont données en pourcentage massique.

### 1.2.3 Le rôle des principaux éléments d'alliage

**Le carbone C.** Le carbone est un élément inhérent aux aciers. Il permet d'améliorer la résistance mécanique du fer, en se plaçant dans les sites interstitiels des mailles cristallographiques. Le carbone est plus soluble dans l'austénite que dans la ferrite et par conséquent, il stabilise le domaine austénitique des aciers [LAC-b] et est dit gammagène ( $\gamma$ -gène). Le carbone est susceptible de former des précipités de type carbures de chrome, en particulier aux joints de grains, favorisant la corrosion intergranulaire.

Les progrès effectués dans les années 1980 pour contrôler l'addition de carbone ont permis une nette évolution des aciers inoxydables et en particulier des aciers duplex [CHA, LIL-b]. En effet, de faibles teneurs en carbone ( $0.01 \%m \leq C \leq 0.08 \%m$ , où  $\%m$  représente le pourcentage massique) permettent d'améliorer la ténacité et la ductilité et de ce fait, la mise en forme des aciers duplex, tandis que des teneurs en carbone plus élevées ( $0.3 \%m \leq C \leq 0.5 \%m$ ) apportent une meilleure résistance à l'usure.

**Le chrome Cr.** Le chrome est un élément inhérent aux aciers inoxydables puisqu'il permet la formation d'une couche de passivation qui leur confère leurs propriétés de résistance à la corrosion, en particulier à la corrosion uniforme et à la corrosion localisée. Le chrome a une structure cubique centrée (c.c.), comme la ferrite et stabilise donc cette dernière ; il est l'élément  $\alpha$ -gène de base. La couche de passivation est d'autant plus efficace que les teneurs en chrome de l'acier inoxydable sont élevées. Cependant plus les teneurs en chrome sont élevées et plus le risque de formation d'intermétalliques lors de maintiens en température est élevé, entraînant la détérioration des propriétés mécaniques de l'acier. C'est par exemple le cas de la phase  $\sigma$ , intermétallique riche en chrome présent sur le diagramme d'équilibre de l'alliage Fe-Cr [LAC - b].

**Le nickel Ni.** Le nickel est l'élément  $\gamma$ -gène de base. Il a une structure cubique faces centrées (c.f.c.) et stabilise donc fortement l'austénite  $\gamma$ , comme visualisé sur le diagramme de phases Fe-Ni [LAC 90b]. 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. Le nickel est aussi connu pour améliorer la résistance à la corrosion caverneuse en milieu chloruré [WES].

**Le molybdène Mo.** Le molybdène améliore la résistance à la corrosion uniforme, ainsi que la résistance à la corrosion par piqûre. Il est d'ailleurs pris en compte par les industriels dans le calcul du PREN (Pitting Resistance Equivalence Number). Cet élément est  $\alpha$ -gène et comme le chrome, le molybdène favorise la précipitation d'intermétalliques, tels que la phase  $\sigma$  [NIL].

**L'azote N.** L'azote est sans conteste l'élément qui a permis le développement des aciers duplex modernes [HER]. L'azote est un élément qui se place dans les sites interstitiels des mailles de fer, comme le carbone, mais dont le pouvoir durcissant en solution solide est supérieur [SIM]. Une des raisons avancée pour

expliquer les meilleures propriétés mécaniques des aciers contenant de l'azote est que cet élément augmente la probabilité de maclage de l'austénite en diminuant l'énergie de faute d'empilement, en particulier pour des aciers à faible taux de nickel [HER]. De plus, l'azote est plus soluble que le carbone en solution solide dans l'austénite et la ferrite, ce qui diminue les risques de précipitation de nitrures par rapport aux carbures, à teneurs équivalentes. L'azote augmente aussi la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable, en particulier vis-à-vis de la corrosion par piqûres [HER]. Cet élément est fortement  $\gamma$ -gène et permet de réduire les teneurs en nickel des aciers duplex et austénitiques en conservant une fraction d'austénite équivalente [BER]. L'azote améliore aussi la stabilité de l'austénite, à l'égard de la transformation martensitique par exemple [SOU]. Les éléments comme le chrome et le manganèse sont connus pour augmenter la solubilité de l'azote dans le fer, alors que le nickel la diminue [BER]. C'est aussi le cas des éléments comme le titane, le vanadium ou le niobium, mais ces éléments augmentent aussi la stabilité des nitrures de type MN, pour le titane et le niobium ou de type M<sub>2</sub>N pour le vanadium et le chrome [SIM , KNU].

**Le manganèse Mn.** Récemment, l'addition de manganèse dans les aciers inoxydables et dans les aciers duplex en particulier, a retrouvé un fort intérêt car le manganèse augmente la solubilité de l'azote dans la solution solide de fer. Les hautes teneurs en manganèse dans les aciers lean duplex permettent aussi de diminuer la formation de porosités et de nitrures lors des différents traitements thermiques. Cet élément est particulièrement utilisé avec des teneurs élevées dans les nouveaux aciers austénitiques à hautes teneurs en éléments interstitiels.

## 1.2.4 Les différentes nuances duplex

Le **tableau 2.1** donne quelques nuances d'aciers inoxydables austénoferritiques avec la composition chimique.

**Tableau 1.2 : Composition chimique (% en masse) de quelques nuances d'aciers duplex [9]**

	Cr	Ni	Mo	Mn	N
2304 [34]	21.5-24.5	3.0-5.5	0.05-0.6	2.5	0.05-0.2
LDX 2101 [22]	21.5	1.5	0.3	5	0.22
2205 [34]	22.0-23.0	4.5-6.5	3.0-3.5	2	0.14-0.20
2507 [34]	24.0-26.0	6.0-8.0	3.0-5.0	1.2	0.24-0.32

- **2304 (EN 1.4362, UNS S32304)** est un acier duplex faiblement allié, avec une résistance à la corrosion semblable à celle des aciers inoxydables austénitiques standards. Cependant, il offre une meilleure résistance à la corrosion.

- **LDX 2101 (EN 1.4162, UNS S32101)** est un acier duplex récemment développé avec de basses additions de nickel afin de réduire et stabiliser le coût. La basse teneur en nickel est compensée par une plus grande quantité de manganèse et d'azote pour assurer une haute fraction d'austénite. La résistance de cet acier est comparable au 2205 et les propriétés de corrosion sont au moins meilleures que l'austénitique 304.

- **2205 (EN 1.4462, UNS S32205)** est la nuance duplex la plus importante de nos jours, qui est un acier moyennement allié avec une meilleure résistance à la corrosion inter granulaire comparées aux aciers inoxydables austénitiques standards. La fabrication, la soudabilité et les propriétés économiques sont également très satisfaisantes.

- **2507 (EN 1.4410, UNS S32750)** est un acier duplex fortement allié, habituellement appelé le super duplex, qui offre une grande résistance à la corrosion dans les environnements extrêmement agressifs. Cependant, les traitements thermiques appliqués à ces aciers doivent être exécutés

soigneusement puisqu'une quantité élevée de chrome et de molybdène implique la formation rapide des phases secondaires à températures élevées.

### I.3 Influence des traitements thermiques

#### 1.3.1 Sur la microstructure

La diversité des éléments d'alliages contenus dans les aciers duplex conduit à une haute sensibilité de ces nuances aux traitements thermiques. En fonction de la température de refroidissement, certains éléments d'alliage favorisent les formations de précipités ou intermétalliques, pouvant entraîner des conséquences néfastes sur les propriétés mécaniques et de corrosion. Ceci est dû à l'appauvrissement en éléments d'alliages en solution solide. Ces effets thermiques peuvent affecter les deux phases des aciers duplex. Pourtant, la précipitation des phases non désirée concerne en majeure partie la phase ferritique, car elle présente des vitesses de diffusion plus élevées que la phase austénitique et possède, en même temps, une quantité plus importante de Cr et de Mo (éléments  $\alpha$ -gènes), constituants privilégiés des intermétalliques. Etant conscient de la diversité des phénomènes d'évolution structurale dans les aciers duplex du fait des traitements thermiques, seuls trois exemples les plus emblématiques, seront brièvement présentés par la suite : la précipitation de carbures et nitrures, la formation de la phase  $\sigma$  et la transformation  $\alpha$ - $\alpha'$ , aussi connue sous le nom de « fragilisation à 475°C ». (**Figure.1.6**).

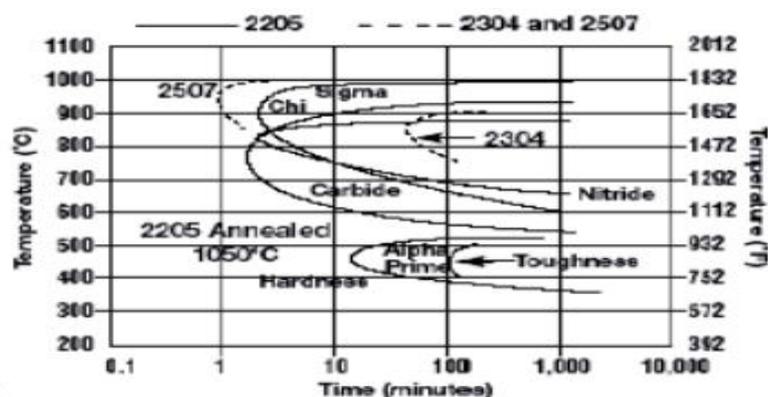


Figure 1.6: Cinétiques de précipitation des phases secondaires dans les aciers inoxydables duplex 2205 et 2507.

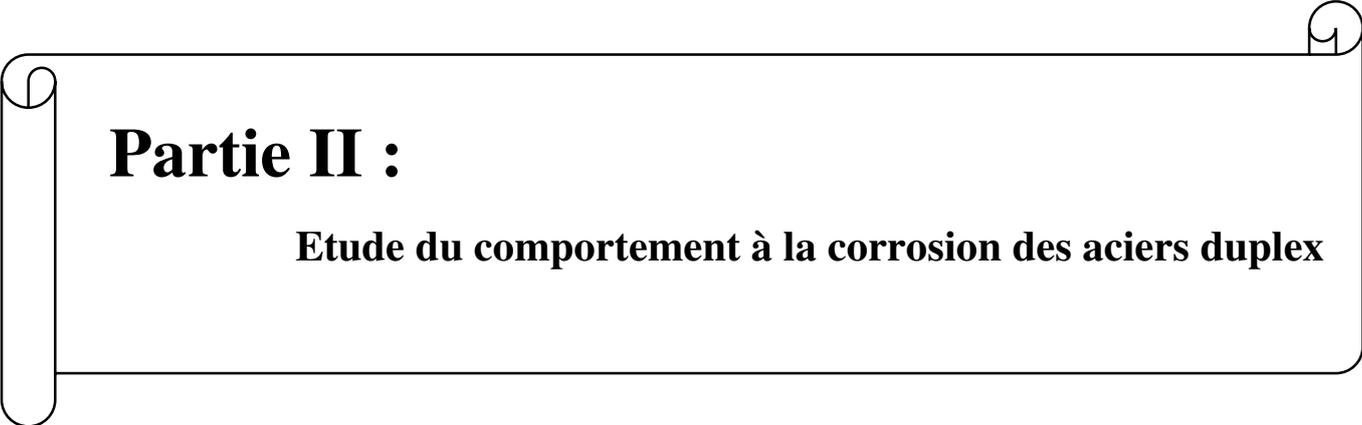
Dans les nuances avec additions d'azote maîtrisées, les aciers duplex sont susceptibles de former des nitrures de chrome ( $\text{Cr}_2\text{N}$ , de structure hexagonale) à des températures proches de  $900^\circ\text{C}$ . Les nitrures de chrome peuvent précipiter, dans les joints de grains ou de phases ( $\alpha/\alpha$  et  $\alpha/\gamma$ ), en même temps que les carbures de chrome  $\text{Cr}_23\text{C}_6$  (ils ont des enthalpies de formation assez proches). Seule l'hypertrempe de l'acier à partir de  $1050\text{-}1150^\circ\text{C}$  permet d'exclure la précipitation des nitrures et carbures, connus pour diminuer la résistance à la corrosion et pour contribuer à la fragilisation de la structure biphasée [GUN]. Parmi les différents composés intermétalliques pouvant apparaître entre  $600$  et  $1000^\circ\text{C}$  dans la phase ferritique, c'est la phase  $\sigma$  qui suscite le plus grand intérêt, du fait de son effet considérable sur les propriétés mécaniques, notamment la perte drastique de résilience et de ductilité. Cet intermétallique, composé de Fe, Cr, Mo et Ni, peut apparaître très rapidement dans les nuances avec des additions de chrome supérieures à  $22\%$  et de molybdène supérieures à  $2,5\%$ . Ce phénomène peut être évité, dans certains cas, par la limitation des teneurs en Mn, P, Si ( $\sigma$ -gènes) dans la composition chimique, et par l'addition d'azote en quantité supérieure à  $0,15\%$ , connu pour son effet retardateur dans l'apparition des intermétalliques [LAC-a]. Les aciers duplex, comme les aciers inoxydables ferritiques à teneur élevée en chrome, peuvent présenter un durcissement important de la phase  $\alpha$  à des températures inférieures à  $600^\circ\text{C}$ . Sur le plan industriel, ce durcissement s'accompagne d'une fragilisation de l'alliage, connue comme le phénomène de fragilisation à  $475^\circ\text{C}$ . Le maintien à des températures d'exposition supérieures à  $280^\circ\text{C}$ , entraîne un partage de la phase ferritique en zones enrichies en Cr (phase  $\alpha'$ ) et zones enrichies en Fe (phase  $\alpha$ ), expliquant l'augmentation de la dureté et la diminution de la déformabilité du matériau. La phase  $\alpha'$  peut se former par décomposition spinodale (entre  $280$  et  $475^\circ\text{C}$ ) ou par germination et croissance (températures plus élevées).

Cependant, pour le cas des aciers duplex, où la teneur en chrome est très importante dans la ferrite (habituellement supérieure à 23%), la décomposition spinodale semble être le mécanisme principal [**BROWN**].

### **1.3.2 Effet sur le comportement à la corrosion**

Les aciers inoxydables duplex présentent un niveau élevé de résistance à la corrosion dans la plupart des environnements où il est d'usage d'employer des nuances austénitiques standard. La capacité de ces aciers, à résister à la corrosion est fonction de la composition chimique, du traitement thermique, des phases présentes, de la distribution des éléments chimiques dans chaque phase, de la possibilité de précipitation de carbures, du milieu agressif (températures, composition chimique).

Dans le chapitre II suivant, nous expliciterons plus en détails des différentes formes de corrosion rencontrées dans les aciers inoxydables duplex et leurs mécanismes d'amorçage.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right, framing the text.

## **Partie II :**

**Etude du comportement à la corrosion des aciers duplex**

## **2.1 Introduction :**

La corrosion des nuances duplex ou austéno-ferritiques a été largement étudiée dans des tests de laboratoires, par exemple, tests par immersion à une certaine température , ou de type « corrosion accélérée par test électrochimique »[**KHATAK**].

La littérature est très abondante sur ce sujet, ce chapitre est divisé en deux volets principaux : le premier concerne à rappeler les différentes formes de corrosion qui peuvent attaquer les aciers inoxydables duplex et les études antérieures sur le comportement en corrosion de ces aciers. Dans le second volet, nous présentons quelques résultats d'une étude de corrosion effectuée sur la nuance duplex 2205 au niveau de notre laboratoire MTS.

## 2.2 Les différentes formes de corrosion rencontrées dans les aciers austéno-ferritiques

### 2.2.1 La corrosion généralisée :

Sur les aciers inoxydables, la corrosion généralisée se rencontre par exemple dans les acides « forts » ( acide sulfurique, acide phosphorique ) et constitue un mode de corrosion fréquemment rencontré dans l'industrie chimique ; on peut aussi rencontrer des conditions de corrosion localisée ( piqûre, caverne, corrosion intergranulaire ou corrosion sous tension ), qui sont par nature beaucoup plus difficiles à quantifier et à prévoir.

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables austéno-ferritiques, comme pour les autres types d'aciers inoxydables, est due à l'existence d'une couche passive superficielle dont les propriétés sont déterminées principalement par la composition du métal (**Figure.2.1**).

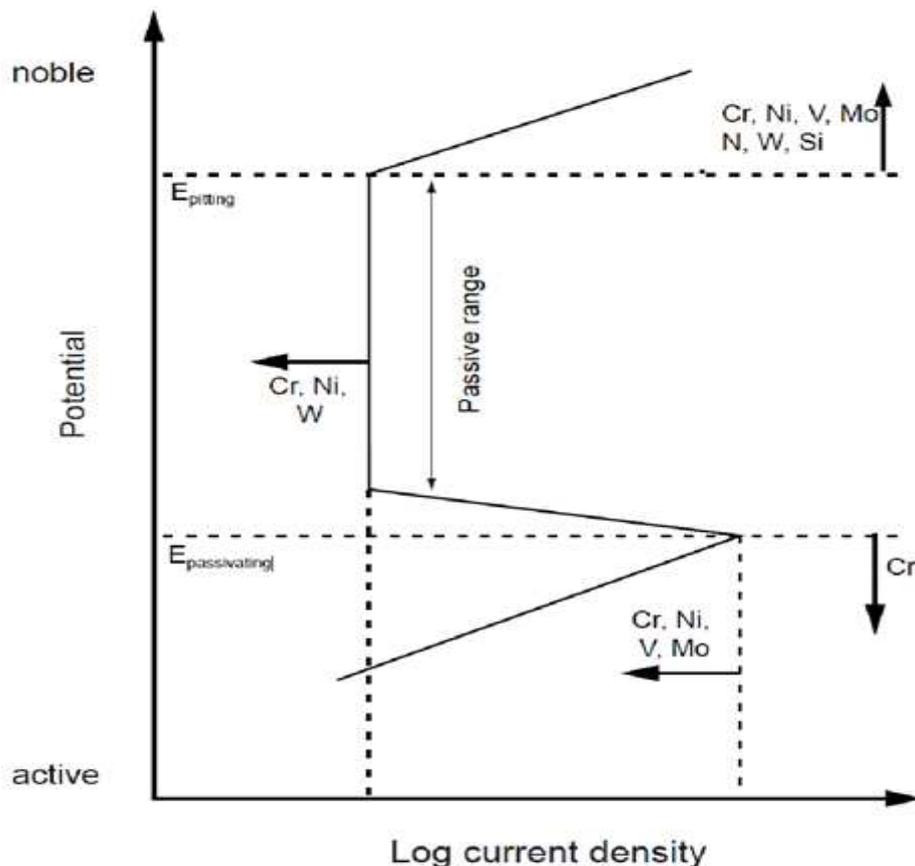


Figure 2.1 : Résumé schématique des effets des éléments d'alliage sur la courbe de polarisation anodique de l'acier inoxydable [KHATAK, JIN]

La composition de cette couche passive dépend soit de la composition de l'acier en raison des divers processus d'enrichissement, soit de la dissolution préférentielle, par exemple du fer, au contact des divers milieux agressifs : les propriétés de résistance à la corrosion de cette couche passive sont dues à une teneur élevée en chrome, aidée d'une importante contribution des autres éléments chimiques comme le nickel, le molybdène, le cuivre, l'azote et le silicium.

Les couches superficielles sont plus épaisses sur la phase ferritique que sur celle de l'austénite, mais cela ne signifie pas que la ferrite soit plus résistante à la corrosion généralisée que l'austénite ; c'est en effet le contraire que l'on a observé sur les courbes intensité-potential, où il est montré que l'austénite est moins attaquée en raison de sa plus forte teneur en nickel.

Les autres éléments, répartis différemment entre l'austénite et la ferrite influencent également la résistance à la corrosion : le molybdène se concentre dans la ferrite et améliore considérablement cette résistance ; le cuivre et l'azote se concentreraient dans l'austénite, qui contient déjà beaucoup de nickel.

La teneur en chrome est fondamentale pour la résistance à la corrosion : il est difficile de dépasser une teneur de 25% en raison des risques de formation de la phase  $\sigma$ , phase dangereuse qui augmente la fragilisation et diminue la résistance à la corrosion.

Le nickel améliore la résistance à la corrosion caverneuse, car il contrôle le pourcentage

$\gamma/\alpha$ . Le meilleur compromis est d'avoir ce pourcentage voisin de 50% et, par conséquence, la

teneur en nickel ne peut pas dépasser 7 - 8% environ : une teneur trop élevée augmente les risques de formation de la phase  $\sigma$ .

Le molybdène [NIL, KHATAK, MOU YANG,] limite la corrosion par piqûration, par crevasses et la corrosion en milieu acide réducteur, mais cet élément a un très fort effet alphasène et de plus, sa teneur ne peut pas dépasser 3 - 4% environ, en raison des risques de

précipitation de la phase  $\sigma$ .

L'azote a un effet gammagène très puissant et améliore les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion par piqûration et par crevasse, en raison de son effet inhibiteur de la dissolution active en milieu acide.

Le cuivre améliore la résistance à la corrosion en milieu acide réducteur et à la corrosion par piqûration et par crevasse, bien que son effet sur l'amorçage des piqûres soit controversé.

Non seulement la composition chimique est importante, mais également la présence de plusieurs phases modifie la résistance à la corrosion des aciers inoxydables austéno-ferritique: les diverses phases qui peuvent précipiter sont très chargées en chrome, molybdène et nickel.

Ces précipités appauvrissent en ces éléments essentiels la matrice ferritique, dont la résistance à la corrosion peut localement diminuer. Il semble que la phase  $\alpha'$  soit moins dangereuse car probablement elle appauvrit moins la matrice ferritique. De même, la phase  $\epsilon$  riche en cuivre ne semble pas être la cause d'une corrosion localisée très marquée. Les carbures et nitrures de chrome sont rarement la cause d'une sensibilité à la corrosion.

Les phases intermétalliques peuvent aggraver les phénomènes de corrosion sous contrainte.

Parmi les nombreux modes d'attaque corrosive, il est important de rappeler que les aciers inoxydables austéno-ferritiques subissent rarement une corrosion généralisée (pour laquelle les vitesses de dissolution sont rigoureusement identiques sur toute la surface).

### **2.2.2 Résistance à la corrosion par piqûres et crevasses.**

La résistance des aciers inoxydables austéno-ferritiques à la corrosion localisée par piqûres ou crevasses en milieux chlorurés dépend surtout de leur composition chimique (teneur en chrome et molybdène) et de la propreté inclusionnaire (sulfures en particulier), mais assez peu de leur structure

La résistance à la corrosion par piqûres peut être exprimée par l'indice PRE (Pitting Resistance Equivalent) [KHATAK, RAVIN, BERN] :

$$PRE = \%Cr + 3,3 \%Mo + k \%N$$

où k est un nombre compris entre 10 et 30. Généralement on utilise k = 16. Cet indice de résistance à la piqûration ne tient pas compte de l'effet du nickel et du cuivre, qui ont une grande influence sur la propagation de fissures. L'expérience montre qu'une bonne résistance à la piqûration en eau de mer nécessite une valeur de PRE égale ou supérieure à 30. Cet indice est surtout utile pour déterminer la température critique de piqûration (TCP) suivant la composition chimique de chaque acier, **figure 2.1**.

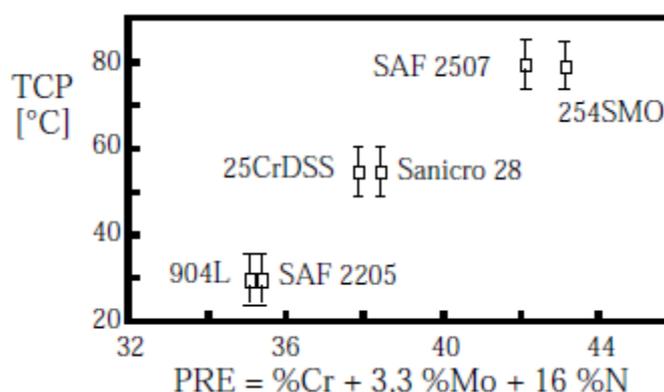


Figure 2.1 : Température critique de piqûration et indice de résistance à la piqûration pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques, [Khatak, Audouard 1986].

Dans la relation précédente les teneurs en soufre et en inclusions non métalliques (sulfures, silicates et oxydes) ne sont pas prises en compte. Une description plus complète de l'influence des autres éléments est donnée par BERNHARDSSON [BERN].

Cependant, dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques, l'attaque par piqûration se produit habituellement aux interfaces des phases où la quantité en impuretés est plus élevée.

Le phénomène de la corrosion par piqûration peut être divisé en deux étapes :

- **amorçage** : les éléments les plus efficaces semblent être le chrome, le molybdène et l'azote, alors que le nickel a une action faible et le cuivre une action quasi-nulle ; il faut rappeler que le

chrome et le molybdène se concentrent dans la ferrite, alors que le nickel et l'azote se concentrent dans l'austénite.

- **propagation** : le molybdène, l'azote, le nickel et le cuivre semblent être les éléments les plus favorables ; il faut rappeler également que ces éléments sont concentrés dans l'austénite.

La répartition des éléments chimiques entre l'austénite et la ferrite, la formation de gradients de concentration en chrome, la précipitation d'autres phases ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\chi$ ,  $\gamma_2$ ) pendant le revenu, le milieu agressif (teneur en chlorures, température, pH, potentiel d'oxydo-réduction) influent sur l'attaque intergranulaire, soit pendant l'amorçage, soit pendant la propagation des piqûres.

Le tableau 2.1 donne la répartition des différents éléments dans la ferrite et l'austénite et leur indice PRE.

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques ont habituellement une très bonne résistance à la corrosion par piqûration et par crevasse : cette bonne résistance dépend de leur état métallurgique. Les variations de la composition chimique, à l'échelle microscopique, peuvent

être à l'origine de la corrosion : les différentes phases qui peuvent précipiter dans la ferrite ( $\sigma, \chi, \alpha'$ , carbures et nitrures de chrome) sont toutes riches en chrome et en molybdène et elles sont entourées de régions appauvries en ces éléments. Ces régions peuvent être des sites d'amorçages de corrosion par piqûration.

**TABLEAU 2.1 : Indice PRE dans l'austénite et la ferrite pour un acier duplex 2507 [Fran97].**

	Cr	Ni	Mo	Cu	N	IRP
Duplex 2507	25	6	3	1.5	0.18	37.6
ferrite	27.6	4.8	3.5	0.93	0.036	39.7
austenite	23.9	7.3	2.2	1.5	0.144	33.3

### 2.2.3 Résistance à la corrosion intergranulaire.

Les aciers inoxydables, soit ferritiques soit austénitiques, peuvent être sensibles à la corrosion intergranulaire après revenu entre 500°C et 800°C pour les aciers inoxydables austénitiques, et au delà de 900°C pour les ferritiques. Ceci est dû à la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains, appauvrissant ainsi la teneur en chrome en deçà de 12% dans les régions situées autour des joints, et alors la fonction protectrice de l'oxyde de chrome est neutralisée [GUN, DOH, NIL] dans ces régions.

La présence de ferrite modifie la résistance à la corrosion intergranulaire de ces aciers, en diminuant le domaine de température où l'acier subit le processus de sensibilisation. Lorsque

les aciers inoxydables austéno-ferritiques (teneur en ferrite entre 30 et 60%) possèdent des teneurs en molybdène entre 2 et 3%, ils ne sont pratiquement pas sensibles à la corrosion intergranulaire dans des solutions d'acide sulfurique additionnées de sulfate de cuivre. Cette influence favorable du molybdène est probablement due à son action sur les phénomènes de diffusion et de précipitation, ou à l'amélioration de la passivité et à la diminution de la vitesse de dissolution.

La ferrite a un rôle bénéfique sur la corrosion intergranulaire, rôle qui se manifeste de plusieurs façons :

- la teneur en chrome dans la ferrite est élevée, même après précipitation des carbures ;

- la diffusion du chrome dans la ferrite (réseau cristallin moins compact que celui de l'austénite) est beaucoup plus rapide que dans l'austénite (les coefficients de diffusion du chrome dans la ferrite et dans l'austénite, à 700°C sont dans le rapport 100 à 1) ; si la précipitation de carbures de chrome a lieu aux joints de grains, il est possible de remplacer plus rapidement le chrome formant  $M_23C_6$  avec le chrome contenu dans la matrice ;

- le mécanisme le plus plausible d'action de la ferrite semble être le suivant : après traitement à haute température, avant revenu de sensibilisation, le carbone

se rassemble aux interfaces, notamment autour des îlots de ferrite qui entourent les grains d'austénite. Pendant le revenu à 700°C, le carbone précipite autour et à l'intérieur de ces îlots (si la durée de revenu est suffisante). Les carbures ne forment donc pas un réseau continu comme dans les aciers inoxydables austénitiques. Le cheminement de l'attaque corrosive intergranulaire n'est pas continu [**Khatak**].

#### **2.2.4 Résistance à la corrosion sous contrainte**

Les aciers soumis simultanément à une corrosion et à une contrainte mécanique, peuvent être sensibles à la corrosion sous contrainte. Il existe un effet synergique entre l'attaque corrosive et la contrainte mécanique. Comme la corrosion par piqûration et par crevasse, la corrosion sous contrainte est aussi dépendante de la composition chimique et de la microstructure, mais le comportement est très variable suivant le milieu : par exemple le silicium (3 - 4%) dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques, rend ces aciers extrêmement résistants à la fissuration dans des solutions concentrées bouillantes de MgCl<sub>2</sub>, mais il n'a aucun effet favorable dans les solutions de chlorure de sodium diluées.

La résistance à la corrosion sous contrainte peut être accrue en augmentant de la fraction volumique de ferrite, car les îlots de ferrite peuvent freiner, dans certains cas, la propagation des fissures. La ferrite a aussi un effet de drainage sur les impuretés (surtout le phosphore) dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques. L'effet de la ferrite n'est pas toujours favorable, ou, tout au moins, suffisant : en raison de la répartition des éléments chimiques entre la ferrite et l'austénite, ces deux phases peuvent avoir un comportement soit anodique, soit cathodique ; le niveau de répartition des deux phases, la présence d'autres phases et le milieu agressif sont des facteurs importants pour le couplage galvanique entre la ferrite et l'austénite.

La contrainte a aussi un rôle très important sur la fissuration des aciers inoxydables austéno-ferritiques [**KHATAK, GUN**]:

- aux fortes contraintes, avec des déformations notables, la ferrite, dont la résistance mécanique est plus élevée que celle de l'austénite, serait suffisamment sollicitée pour que la fissuration débute et se propage rapidement de façon préférentielle : la ferrite a une plus grande sensibilité à la fissuration que l'austénite, due au maclage mécanique et à la noblesse de l'austénite par rapport à la ferrite. Il n'est pas étonnant que l'interface  $\alpha/\gamma$  soit la plus exposée à la fissuration car la sollicitation y est maximale.

- aux faibles contraintes, en raison de la plus faible résistance mécanique de la matrice austénitique, celle-ci se déforme pratiquement seule, la ferrite n'étant guère sollicitée. Cependant, l'austénite est suffisamment protégée cathodiquement par la ferrite qui est toujours anodique, et subit seulement une faible corrosion générale, et non plus une fissuration.

### 2.3 Etude du cas de corrosion des aciers duplex 2205

Dans ce chapitre, on présente les résultats des tests de corrosion obtenus une nuance d'acier inoxydable duplex SAF2205. Cette étude a été élaborée au niveau de notre laboratoire MST. Les résultats concernent essentiellement le test de corrosion par immersion.

#### 2.3.1 Matériel et méthodes :

Les échantillons destinés pour les tests vis-à-vis la corrosion sont des parallélépipèdes rectangles de dimensions 10x10\*5mm, (**figure 2.2**), découpés soigneusement de l'acier SAF 2205 afin d'étudier les changements microstructuraux ainsi que les précipitations

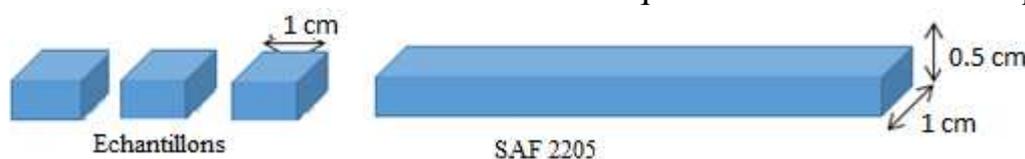


Figure 3.2 schématisation des échantillons préparés pour les tests de corrosion

La composition chimique de cet alliage 2205 est donnée dans le tableau 2.2 suivant.

**Tableau 2.2 Composition chimique (wt% de SAF2205)**

Élément	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
W%MB 2205	0.025	0.36	1.45	0.109	0.014	22.32	5.70	2.98	0.14

Les échantillons ont subi des traitements thermiques à différentes températures allant de 650°C à 1200°C avec un pas de 50°C, On programme la montée de la température du four électrique avec une vitesse définie. Une fois la température du traitement voulu est atteinte, on introduit les échantillons (03 échantillons pour chaque température) dans le four. Le traitement se fait pendant des temps de maintiens 10min,15min,30min, 1h et 2h. suivi d'une trempe rapidement à eau ( $\cong 12^\circ\text{C}$ ).

Le domaine de température choisi [650-1250°C] définit deux domaines de transformations :

**a) Traitement entre 700°C -1000°C :** concerne le domaine de décomposition de la ferrite  $\delta$  en phase intermétalliques (phase  $\sigma$ ), en austénite secondaire  $\gamma_2$  et précipités (carbures de chrome  $M_{23}C_6$ ) ; l'austénite  $\gamma$  est stable dans cette plage de température.

**b) Traitement entre 1050-1250 :** c'est le domaine d'homogénéisation du rapport  $\gamma/\alpha$ , et le but est de mettre en évidence la transformation l'effet du rapport  $\alpha/\gamma$  sur la corrosion.

### **2.3.2 Etude de la microstructure**

Avant d'effectuer les essais de corrosion, les différents échantillons ont subi une étude microstructurale par microscopie optique (MO) pour mettre en évidence les différentes transformations de phases et précipitations engendrés après les différents traitements de vieillissements.

Pour cela, après traitement de vieillissement, les échantillons ont subi les opérations métallographiques suivantes.

### ➤ **Polissage :**

Le polissage concerne les 6 faces de l'échantillon, et a pour buts principaux l'obtention d'une surface plane, de rugosité minimale et également l'élimination de la couche d'oxyde superficielle ( $Cr_2O_3$ ) dont la microstructure n'est pas représentative du matériau à étudier. Il est effectué en deux étapes : la première consiste en un polissage grossier de la surface à l'aide de papiers abrasif de granulométrie décroissante (80, 240, 400, 800, 1000, 1200, 2000, 2400 et 4000), la seconde (polissage fin) est effectuée sur papier feutre en utilisant de la poudre d'alumine de granulométrie  $0.05 \mu m$ . Pour les deux étapes, l'utilisation de lubrifiant (eau) est indispensable afin d'éviter tout échauffement du matériau. L'échantillon est rincé à l'eau à chaque changement de papier pour éviter que des particules de grand diamètre n'affectent le stade de polissage à plus faible granulométrie.

### ➤ **Attaque aux réactifs**

Une fois la préparation des échantillons achevée, nous avons procédé à leur attaque électrolytique pour la mise en évidence de la morphologie des grains ainsi que des différentes précipitations qui ont lieu. Le principe de cette attaque est le suivant :

Pour cette technique on utilise une source extérieure de courant. L'échantillon (qui doit être conducteur) est placé à l'anode du circuit électrique provoquant ainsi une oxydation des éléments de certaines zones de la surface (la cathode est acier inoxydable 316L) L'électrolyte utilisé dans notre étude est la solution d'acide oxalique (20g acide oxalique+100ml H<sub>2</sub>O). Le dispositif de l'attaque électrolytique est illustré dans la **Figure.2.3**

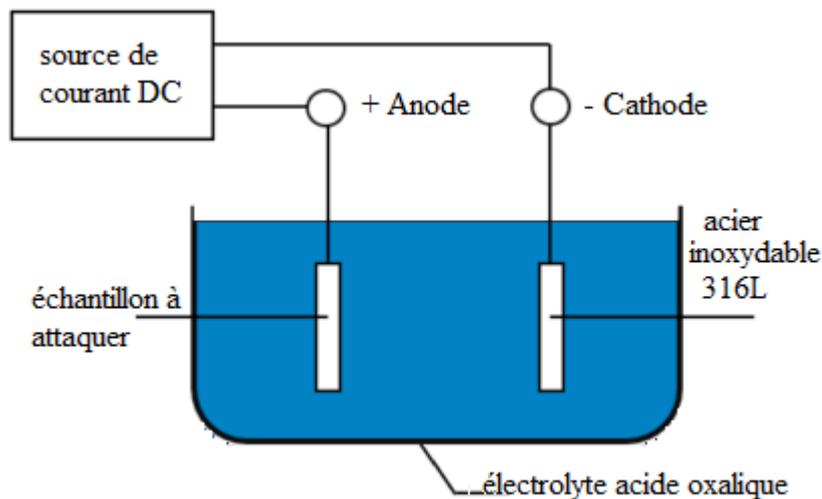


Figure 2.3 Schéma illustratif du dispositif d'attaque électrolytique.

➤ **Observation au microscope optique (MO)**

La mise en évidence de la microstructure des échantillons traités a été réalisée à l'aide d'un microscope optique de marque **Carl Zeis** qui se trouve au niveau du laboratoire de recherche Matériaux et Traitement de surface (MTS). Celui-ci est équipé de quatre objectifs d'agrandissement de 20X jusqu'à 100X, un oculaire de 10X . L'acquisition des micrographies a été effectuée au moyen d'une caméra solidaire au microscope et reliée à un ordinateur.

➤ **Quantification des différentes phases :**

La teneur en ferrite (en pourcentage %) a été mesuré dans tous les échantillons traités à l'aide ferritoscope modèle FMP30 pour déterminer l'effet du vieillissement de la température et du temps de maintien sur la teneur en volume de la ferrite après le traitement thermique. Les mesures sont lues à plusieurs endroits sur la surface de l'échantillon et une valeur moyenne a été prise. Bien sûr, % de ferrite mesurée est comparé à micrographies correspondantes.

### 2.3.3 Essais de corrosion

L'essai de corrosion par piqûres a été réalisé selon la méthode ASTM G-48 (A) [11] et cette méthode d'essai est utilisée pour déterminer la résistance des aciers inoxydables. La solution d'essai a été préparée en dissolvant 100 g de chlorure ferrique,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , dans 900 ml d'eau désionisée. Avant le test, tout

d'abord les échantillons sont nettoyés avec de l'acétone dans un nettoyeur à ultrasons pendant 5 min et séchés à l'air chaud. La masse des échantillons est pondérée par une balance analytique de précision de  $10^{-4}$  mg. Par la suite, les échantillons ont été immergés dans la solution de chlorure ferrique à la température ambiante pour une période de 72 h. Ensuite, les échantillons ont été retirés de la solution et rincés à l'eau et au bain à ultrasons, pour éliminer tous les produits de corrosion, puis pesés et enfin immergés à nouveau dans une nouvelle solution de chlorure ferrique pendant une autre période de 72h. Ces essais sont répétés 10 fois. Les résultats ont été exprimés en perte de masse en grammes et en pourcentage. Après chaque période, un examen microscopique des surfaces est effectué pour révéler la forme des piquurations.

### 2.3.4 Résultats et commentaires

#### 2.3.4.1 Évolution de la microstructure

Les figures 2.4 et 2.5 (a et c)) présentent la microstructure du matériau de base 2205 telle que reçue et les échantillons traités thermiquement respectivement. Le matériau reçu (2205) présentait une microstructure bien équilibrée, composée de fractions volumique, ferrite et austénite presque égales des phases, dans lesquelles l'austénite ( $\gamma$ ) était dispersée à l'intérieur d'une matrice ferritique ( $\delta$ ).

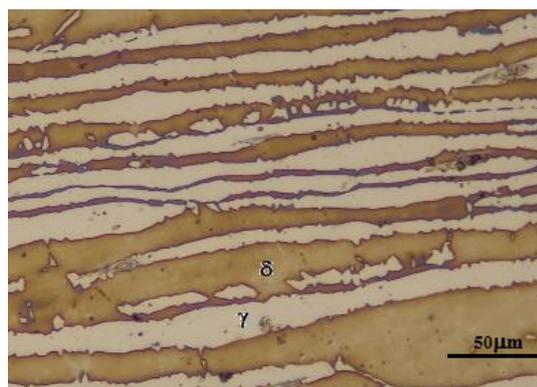


Figure 2.4 : Micrograph of as received SAF 2205

⇒ Dans l'intervalle 650 à 900°C

Comme on peut l'observer sur les micrographies, la phase  $\sigma$  précipite principalement dans la plage de températures de 750 à 900 ° C et cela dès les premiers instants du traitement. Les précipitations apparaissent aux joints de grains  $\delta/\delta$  et  $\delta/\gamma$  puis croissent dans à l'intérieur du grain ferritique.

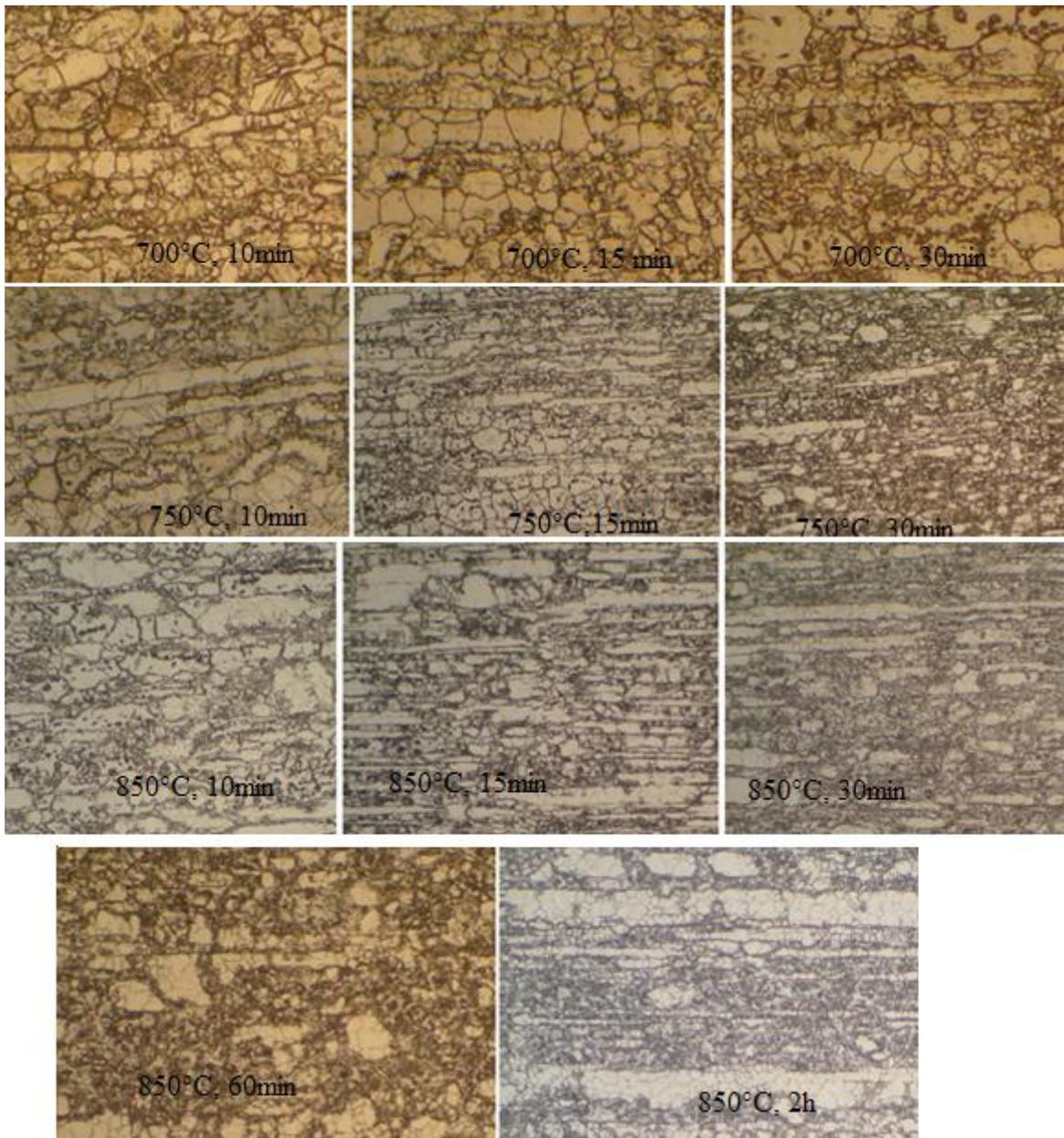


Figure 2.5 a: Micrographs of heat treated samples for 1h

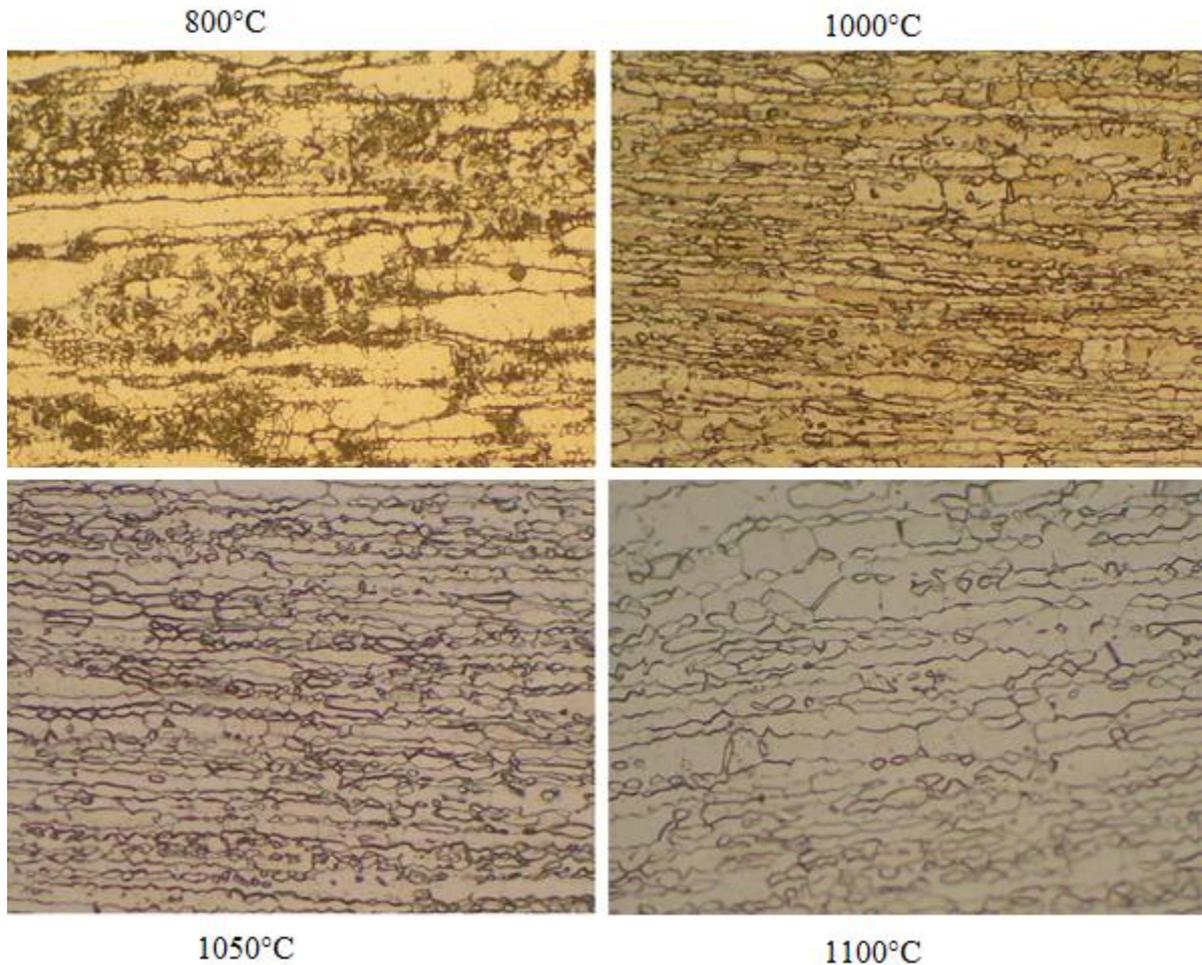
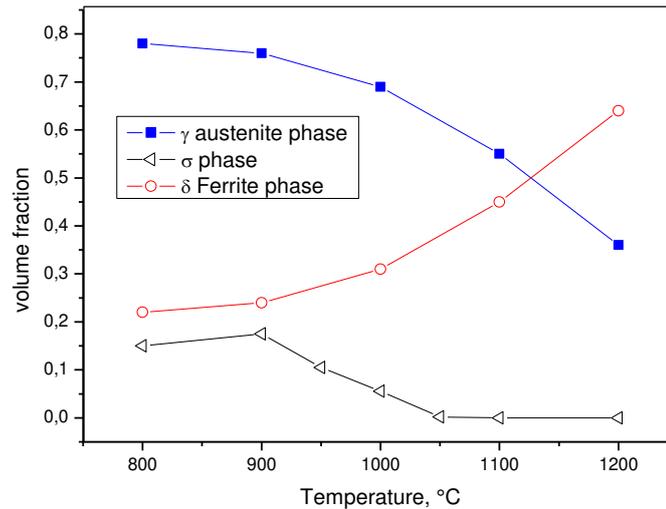


Figure 2.5b: Micrographs of heat treated samples for 1h

⇒ **Dans l'intervalle 1000 à 1100°C**

L'évolution de la microstructure dans cet intervalle de température est illustrée par la Figures.2.4.2b. En premier lieu on constate qu'il n'y a pas de trace de précipités dans ce domaine de température, et qu'on est en présence de la structure biphasique (de l'austénite dans une matrice ferritique) de l'acier inoxydable duplex 2205.

**La figure 2.6** donne l'évolution du taux de ferrite et d'austénite ainsi que la phase sigma. On constate que le taux de ferrite augmente avec l'augmentation de la température d'hypertrempe, cette augmentation est plus significative entre 1150 °C et 1250 °C par contre nous avons une réduction de l'austénite qui se transforme en ferrites selon la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$ , ce qui donne des rapports  $\gamma/\alpha$  plus faible.



**Figure 2.6:** évolution des fractions volumiques différentes phases en fonction de la température pour un temps de maintien de (60min)

### 2.3.4.2 Les résultats de corrosion par immersion

La variation de la corrosion des piqûres avec la température vieillissante et la période d'immersion est indiquée dans **la figure.2.7(a et b)**, et à partir de la figure, il est clair que la corrosion des piqûres a augmenté au vieillissement entre 650 et 850 °C. Au-dessus de 850 °C la corrosion de piqûre a diminué graduellement et a finalement disparu à la température 950°C. **La figure.2.7. b** montre l'effet de la période de résidence en solution sur le taux de corrosion pour chaque spécimen vieilli. Pour une période d'immersion de 72h, la valeur la plus critique a été enregistrée pour les spécimens vieillis à 700 à 850 °C (2,22 % et 2,45 % de pertes de masse). Enfin, à 1050 °C, aucune perte de masse n'a été observée et la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable duplex est revenue à sa valeur d'origine comme le montre la figure (2.6).

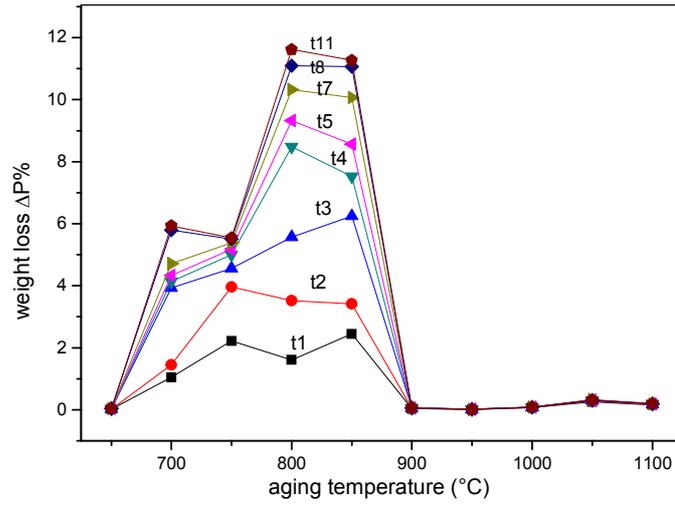


Figure 2.7 a : Perte de masse en fonction de la température de vieillissement

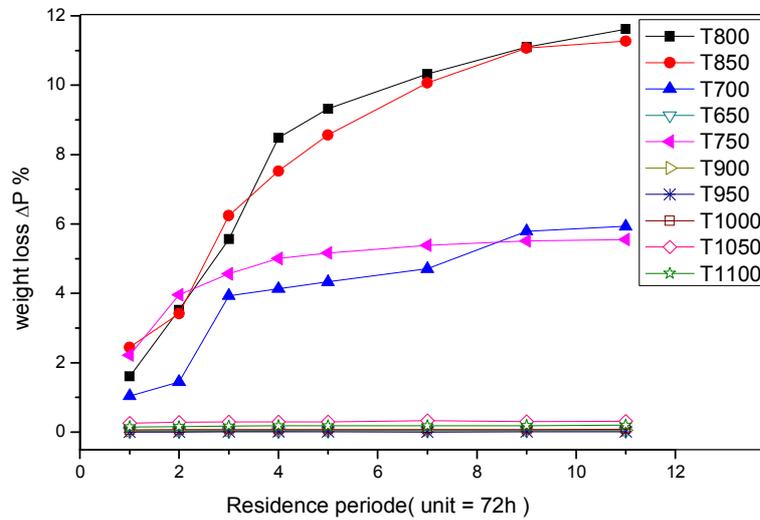
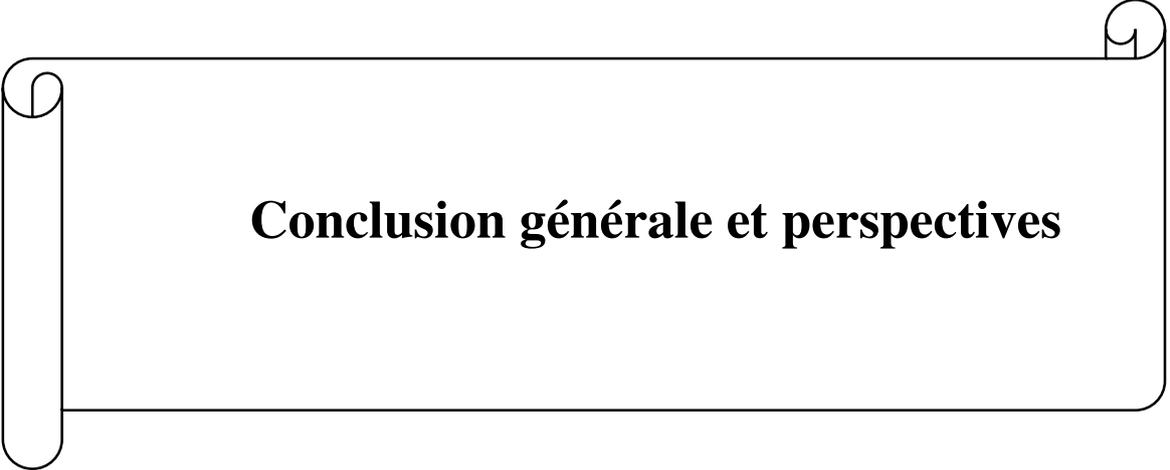


Figure 2.7 b Perte de masse en fonction du temps de séjours

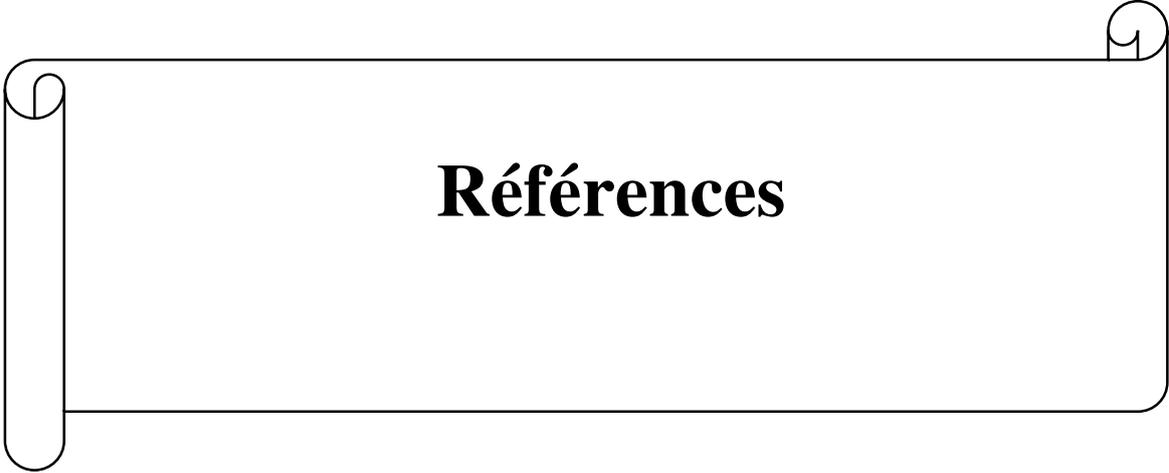


## **Conclusion générale et perspectives**

## **Conclusion générale et perspectives :**

Les aciers inoxydables constituent une grande famille de différentes nuances, de résistance à la corrosion élevée, caractérisées par un minimum de 13% de Cr dans leur composition chimique. D'autres éléments sont ajoutés en proportions diverses, ce qui leur confère différentes caractéristiques intéressantes (microstructure, propriétés physiques et mécaniques). Dans cette famille, les aciers inoxydables duplex sont des alliages composés d'une fraction volumique équivalente d'austénite, et de ferrite. Le contrôle adéquat et très précis de la composition chimique pendant leur élaboration permet d'obtenir la structure biphasée désirée. Cependant, le nombre élevé d'éléments d'alliages confère aux DSS une haute sensibilité aux traitements thermiques, pouvant altérer considérablement leurs propriétés particulièrement la résistance à la corrosion. Cette altération est souvent due aux différentes précipitations qui peuvent apparaître après un traitement thermique isotherme ou non isotherme.

Enfin en perspective et comme complément à cette étude, il serait très intéressant d'effectuer d'autres essais de corrosions comme la technique d'impédance électrochimique pour la corrosion de l'acier dans un milieu corrosif donné.



# **Références**

- [STAIN][https://www.imoa.info/download\\_files/stainlesssteel/Duplex\\_Stainless\\_Steel\\_French.pdf](https://www.imoa.info/download_files/stainlesssteel/Duplex_Stainless_Steel_French.pdf)
- [CHAN] **Chantal Pradines et Trampot.F**, Guide pratique pour le travail des aciers inoxydables duplex, édition 2011, par International Molybdenum Association, Londres, GB
- [BÉLA] Béla Leffler. *Stainless Steels and Their Properties*.
- [PERDRISSET] **Frédéric PERDRISSET**. Influence de l'azote sur les mécanismes de fissuration en fatigue-corrosion d'un acier inoxydable austéno-ferritique de type Z3 CND 22 05. Thèse de doctorat en sciences des matériaux, univ.Lille 1994
- [MAETZ] J-Y. Maetz, **Évolution de la microstructure d'un acier inoxydable lean duplex lors du vieillissement**, thèse doctorat Science des matériaux, INSA de Lyon 2014.
- [REDJ] **REDJAIMIA A.** "Etude morphologique et structurale des produits de décomposition de la ferrite delta dans un acier inoxydable austéno ferritique Fe-22Cr-5Ni-3Mo-0,03C", Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine (1991)
- [WAR] **A. D. Warren. Et al.** Quantification of sigma-phase evolution in thermally aged 2205 duplex stainless steel. *J.Mater Sci* (2016) 51:694–707
- [CHE] **T. Chen, K. Weng, J. Yang**, The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 DSS, *Materials Science and Engineering A*, vol. 338, 2002, p. 259 - 270.
- [LO] **K. Lo, C. Shek, J. Lai**, Recent developments in stainless steels, *Materials Science and Engineering*, vol. R 65, 2009, p. 39 - 104.
- [NIL] **Nilsson and Wilson**. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of SAF 2507. *Materials Science and Technology* July 1993 Vol. 9
- [PARD] **J.M. Pardal et al.** Influence of the grain size on deleterious phase precipitation in superduplex stainless steel UNS S32750. *Materials Characterization* 60 (2009) 195-172 .
- [MARC]. **Marcelo Martins ; Luiz Carlos Castelett**. Sigma phase morphologies in cast and aged super duplex stainless steel; *Materials Characterization* 60 (2009) 792-795
- [ATAM] **Atamert, S.a.K., J.E. ,** ", Sigma-Phase Formation and Its Prevention in Duplex  
 ➤ *Stainless Steels*. *Journal of Materials Science Letters*, 1993. **12(14)**: p. 1144-1147.
- [HAM] **T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda**, Effects of aging temperature on G-phase precipitation and ferrite-phase decomposition in duplex stainless steel, *Philos. Mag.* 92 (2012) 4354–4375.  
doi:10.1080/14786435.2012.707340.

- **[DEN]** B. Deng, Z. Wang, Y. Jiang, H. Wang, J. Gao and J. Li, Evaluation of Localized Corrosion in Duplex Stainless Steel Aged at 850°C with Critical Pitting. Temperature Measurement, *Electrochim. Acta* 54, (2009), 2790–2794.
- **[DOS]** D.C. Dos Santos, R. Magnabosco and C. De Moura-Neto, Influence of Sigma Phase Formation on Pitting Corrosion of an Aged Uns s31803 Duplex Stainless Steel, *Corrosion* 69, (2013), 900–911.
- **[EBR]** N. Ebrahimi, M.H. Moayed and A. Davoodi, Critical Pitting Temperature Dependence of 2205 Duplex Stainless Steel on Dichromate Ion Concentration in Chloride Medium, *Corros. Sci* 53, (2011), 1278–1287.
- **[NAS]** A.M. do Nascimento, M.C.F. Ierardi, A.Y. Kina and S.S.M. **Tavares**, Pitting Corrosion Resistance of Cast Duplex Stainless Steels in 3.5%NaCl Solution, *Mater. Charact* 59, (2008), 1736–740..
- **[WAN]** Y.Q. Wang, B. Yang, J. Han, F. Dong and Y.L. Wang, Localized Corrosion of Thermally Aged Cast Duplex Stainless Steel for Primary Coolant Pipes of Nuclear Power Plant, *Procedia Eng* 36, (2012), 88–95.
- **[DES]** **A. Desestret and J. Charles**, *Aciers inoxydables austéno-ferritiques, Les aciers inoxydables*, Editions de physique, (1990) 631-677.
- **[DOH]** R. Dohnke, C. Gillissen, T. Ladwein and U. Reichel, *Stainless Steel Europe*,
- **[GAG]** J. C. Gagnepain, F. Dupouiron, B. Bonnefois and J. Charles. Transformations structurales dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques: influence des éléments d'alliage. *J. PhyIV*, 4 C3, (1994), 3-75.
- **[GRE]** A. Gregori and J. Nilsson, Decomposition of Ferrite in Commercial Superduplex Stainless Steel Weld Metals; Microstructural Transformations above 70°C, *Met. Mater. Trans. A*, 33 (2002) 1009–1018.
- **[GUO]** Y. Guo, T. Sun, J. Hu, Y. Jiang, L. Jiang and J. Li, Microstructure Evolution and Pitting Corrosion Resistance of the Gleeble-Simulated Heat-Affected Zone of a Newly Developed Lean Duplex Stainless Steel 2002, *J. Alloy. Compd* 658, (2016), 1031–1040.
- **[KHE]** N. Kherrouba, Précipitation de la Phase sigma et des Carbures de Chrome dans les Soudures D'acier Inoxydable Duplex, Thèse de Magister, Département de Métallurgie, ENP (2005).
- **[JIN]** L. Jinlong, L. Tongxiang, D. Limin and W. Chen, Influence of Sensitization on Microstructure and Passive Property of AISI, 2205 Duplex Stainless Steel, *Corros. Sci* 104, (2016), 144–151.
- **[Kim]** J.-H. Kim, E.-J. Oh, B.-C. Lee, and C.-Y. Kang, Effect of Aging Treatment on Impact Toughness and Corrosion resistance of Super Duplex Stainless Steel, *J. Mater. Eng. Perform* 25 (2015), 9–1.
- **[LAC-a]** P. Lacombe, B. Baroux and G. Beranger. *Les aciers inoxydables*. Editions de Physique, Les Ulis cedex, France. (1990).

- **[LAC-b]** P. Lacombe and B. Béranger . Structures et diagrammes d'équilibre des diverses nuances d'aciers inoxydables. Conséquences sur leurs traitements thermiques. Les aciers inoxydables, (1990), 11-58.
- **[LAI]** J. K. L. Lai, K. W. Wong and D. J. Li. Effect of solution treatment on the transformation behaviour of cold-rolled duplex stainless steels. Mater.Sci.Eng A203, (1995), 356-364.
- **[MOU]** V.S. Moura, L.D. Lima, J.M. Pardal, A.Y. Kina, R.R.A. Corte and S.S.M.
- **Tavares**, Influence of Microstructure on the Corrosion Resistance of the Duplex Stainless Steel UNS S31803, Mater. Charact. 59, (2008), 1127–1132.
- **[NIL]** J.O. Nillson. Overview: Super duplex stainless steels, Mater.Sci.Tech, 8(8), (1992), 685-700.
- **[POH]** M. Pohl, O. Storz and T. Glogowski, Effect of Intermetallic Precipitations on the Properties of Duplex Stainless Steel, Mater. Charact 58, (2007), 65–71.
- **[RAM]** A. J. Ramirez, J. C. Lippold and S.D. Brandi, The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. Metall. Mater. trans A34, (2003 ), 1575-1597.
- **[VAN]** F. Vanderschaeve, R. Taillard and J. Foct, Etude des phénomènes de précipitation dans un acier austénitique à 19% de chrome et 19% de manganèse, et à très forte teneur en azote. J.Ph IV4, (1994), 3-93.
- **[VIT]** J. M. Vitek, S. A. David and C. R. Hinman, Improved ferrite number prediction model that accounts for cooling rate effects-Part 2: model results. weld.j-newyork-, 82, (2003), 43-S.
- **[WON]** K. W. Wong, C. H. Shek, W. Zhang and J. K. L. Lai,  $\sigma$  phase dissolution in duplex stainless steel at elevated temperature studied by thermal analysis. Mater. Lett, 62 (2008), 3991-3994.
- **[YANG]** Y.H. Yang, B. Yan, J. Wang and J.L. Yin, The Influence of Solution Treatment Temperature on Microstructure and Corrosion Behavior of High Temperature Ageing in 25% Cr Duplex Stainless Steel, J. Alloys. Compd 509,( 2011), 8870–8879.
- **[DES]**. DESESTRET A., CHARLES J. "Les aciers inoxydables austéno ferritiques", Les aciers inoxydables, pp.631-678, Editions de Physique (1990) .
- **[LD73]** C.J. Long and W.T. DeLong. The ferrite content of austenite stainless steel weld metal. Welding Research, supplement to the Welding J.:281–297, 1973.
- **[LBB]** P. Lacombe, B. Baroux, and G. Beranger. Les aciers inoxydables. Les éditions de la Physique 1990.
- **[BADJI]** 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. Thèse de doctorat, Ecole des L'Université Paris 13 Et L'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger ; 2205

- [GUN] Robert Gunn. Duplex stainless steel, microstructure, properties and application
- [ROM] Romain Badyka , Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de vieillissement de la ferrite d'aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés , these de doctorat, 2019.<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01974450>
- [FRAN] Francesco Iacoviello, Fragilisation par l'hydrogène de l'acier inoxydable austéno-ferritique Z2CND2205- rôle de la microstructure, thèse de doctorat 1997
- [KHATAK] Khatak H.S et Baldev Radj, Corrosion of austénitic stainless steels, mécanism, mitigation and monitoring, 2002, Narosa publishing house
- [RAVIN] K.RavindranathS.N.Malhotra , The influence of aging on the intergranular corrosion of 22 chromium-5 nickel duplex stainless steel. Corrosion Science Volume 37, Issue 1, January 1995, Pages 121-129, 131-132
- [BERN] Sven Bernhardsson , Corrosion performance of a high-nickel alloy Materials & Design
- Volume 10, Issue 4, July–August 1989, Pages 186-196