

REPUBLIQUE ALGERIENNE BEMOCRATIQUE ETPOPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHESCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1 FACULTE DE
TECHNOLOGIE DEPERTEMENTDE GENIE MECANIQUE**

THEME :

**Influence du traitement thermique sur le comportement à la corrosion et à
l'usure des aciers duplex**

Promotrice :

Mme Tahar Chaouch Karima

Co-Promotrice :

Mme Boubekour Chaima

Réalisé par :

-Amarouch Chiheb Eddine

-Machene Malek

Année universitaire 2023/2024

Remerciements

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

Je remercie ma promotrice Me TAHAR CHAOUCH KARIMA pour l'intervention, le suivi et la patience pendant toute la durée de préparation de ma thèse de Master. Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur BACHA, Monsieur ABDERRAHMENE et Monsieur DJEGHDJOUGH, pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens le merci à Mme BOUBEKEUR CHAIMA

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.

Sommaire

Chapitre I : Bibliographie

I.1. Introduction.....	1
Généralité	4
I.1.2. Historique des aciers inoxydables	5
I.2. Classification des aciers inoxydables.....	5
I.2.1. Aciers inoxydables martensitiques.....	7
I.2.2. Aciers inoxydables ferritiques	7
I.2.3. Aciers inoxydables austénitiques	8
I.2.4. Aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex)	8
I.3. Les aciers duplex	8
I.3.1. Généralités	9
I.3.2. Évolution historique	10
I.3.3. Composition chimique et rôle des éléments d'alliages	10
I.3.3.1. Les éléments alphagènes	10
I.3.3.2. Les éléments gammagènes.....	11
Le chrome (Cr).....	11
Nickel (Ni).....	12
Le molybdène (Mo).....	12
L'azote (N).....	12
Cuivre (Cu).....	13
Tungstène (W).....	14
Phosphore (P), Soufre(S) et Silicium (Si).....	14
I.3.4. Les différentes nuances duplex	14
Les Lean duplex (tels que LDX 2101 et LDX 2404).....	15
Les DSS standard (le plus courant étant le SAF2205),	15
Les Super DSS (tels que SAF2507 et Zeron 100).....	15
Les Hyper DSS (comme le SAF 2707).....	15
I.4. Corrosion dès l'acier inoxydable.....	18
I.4.1 Définition de la corrosion.....	18
I.4.2. Les différents processus de corrosion	18
I.4.2.1. La corrosion chimique (sèche)	19
I.4.2.2. La corrosion électrochimique	19
I.4.2.3. La corrosion bactérienne (ou biochimique).....	20
I.4.3. Les différentes formes de la corrosion rencontrées dans les aciers inoxydable	

I.4.4. Notion de vitesse de corrosion.....	25
I.4.4.1 Méthodes électrochimiques	26
I.4.4.1.1. Loi de Tafel.....	27
I.4.4.1.2. La résistance de la polarisation -Equation de Stern et Stern et Gearv.....	29
I.4.4.2. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps (OCP).....	29
I.5. Les essais D'usure.....	31
I.5.1. Classification de l'usure	31

Chapitre II : Dispositifs et technique expérimentales

II.1. Introduction	35
II.2. 1. Le matériau.....	37
II.2.2. Prélèvement et préparation des échantillons.....	37
II.2.3. Traitements de sensibilisation.....	38
II.3. Caractérisation de la microstructure	39
II.3.1. Polissage mécanique.....	39
II.3.2. Attaque électrolytique.....	40
II.3.3. Microscopie optique	41
II.4. Essais de corrosion	41
II.4.1. Méthode électrochimique	41
II.4.1.1. Appareillage et conditions de travail	41
La cellule électrochimique utilisé ...	
L'électrolyte utilisé	
Les électrodes	
Electrode de travail (ET).....	
Electrode de référence (ER)...	
La contre électrode (CE)...	
II.4.1.2. Procédure expérimentale	44
II.4.1.2.1. Tests en circuit ouvert OCP.....	44
II.4.1.2.2. Tests de polarisation	44
II.5. Etude expérimentale du comportement à l'usure	46
II.5.1. Moyen d'étude de la résistance à l'usure.....	46
II.5.2. Description du tribomètre pion-disque	46
II.5.3. Conditions de déroulement des tests.....	47
II.5.4 Perte de masse.....	47

Chapitre III : Résultats et Interprétations

III.1. Matériau, composition chimique et microstructure	50
III.2. Traitements thermiques de vieillissement.....	51
III.3. Effet du traitement thermique de vieillissement sur la résistance à la corrosion..	53
III.3.1. Mesure de potentiel de circuit ouvert	53
III.3.2. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps (OCP)	54

III.4. Les courbes de polarisation de Tafel	54
III.5. Les résultats des essais d'usure.....	57
Conclusion Générale	63

Liste des figures

Figure I.1 : Le diagramme Fe-Cr.....	7
Figure I.2 : Micrographie 3D typique d'un acier duplex laminé attaque avec Behara II.....	9
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.....	11
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)	13
Figure I.5 : Effet des ajouts de cuivre et du vieillissement à 400°C pendant 5 heures sur les propriétés mécaniques de l'alliage 832304.....	13
Figure I.6 (a) : Diagramme pseudo-binaire Fe-Cr-Ni	17
Figure I.6 (b) : Diagramme TTT pour les aciers DSS	17
Figure I.7 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique.....	19
Figure I.8 : Principe de la corrosion électrochimique	19
Figure I.9 : Les différentes formes de piqûres de corrosion	21
Figure I.10 : (a) Phase de corrosion par piqûres sur acier inoxydable, (b) variation du potentiel d'électrochimique avec le courant anodique	22
Figure I.11 : La corrosion intergranulaire dans un acier inoxydable 304L	24
Figure I.12 : Précipitation intergranulaire de composés et de phases intermétalliques.....	24
Figure I.13 : Illustration du fonctionnement d'une cellule électrochimique.....	26
Figure I.14 : Courbe de polarisation dans la région anodique et cathodique	27
Figure I.15 : Courbe $\log_{10}(i)=f(E)$ et droite de Tafel.....	28
Figure I.16 : Formes des courbes $E=f(t)$ en circuit ouvert	30
Figure II.2 : Schématisation des éprouvettes et dimensions des Échantillons.....	37
Figure II.3 : séquences du traitement thermique.....	39
Figure II.4 : Polisseuse semi-automatique type PRESI Minitex233... ..	40
Figure II.5 : Schématisation du dispositif d'attaque électrolytique.....	40
Figure II.6 : (a) montage de la cellule de corrosion à trois électrodes, (b) montage expérimental le Potentiostat/Galvanostat Gamry1010E.....	41
Figure II.7 : Cellule plate à trois électrodes modèle K0235... ..	42
Figure II.8 : Les différentes parties de l'électrode de référence (SCE) Ag/AgCl/KCl sat	44
Figure II.9 : Tribomètre marque TRIBOtechnic (Pin-on-disc)	46

Figure II.10 : Balance de précision de marque OHAUS... ..	48
Figure.III.1 : Microstructure de l'acier tel que reçu à vérifier au niveau de la caméraMO X100... ..	50
Figure III.2. La microstructure après vieillissement à 850°C	52
Figure III.3 taux de la phase sigma en fonction du vieillissement.....	53
Figure.III.4. : (a) OCP d'échantillon MB, (b) OCP d'échantillon V2H	53
Figure.III.5: Polarisation potentiodynamique Tafel, (a)TV30MIN, (b)TV1H, (c)TV1H30 MIN, (d)TV2H, (e)T1050/30MIN... ..	55
Figure.III.6 : Histogramme taux de corrosion en fonction du vieillissement.....	56
Figures III.7 La variation du coefficient de frottement en fonction dutemps 1 (TV30MIN) 2 (TV1H) 3 (TV1H30MIN) 4 (TV2H).....	57
Figure III.8 : Histogramme taux moyen (k) en fonction du vieillissement	58
Figure III.9 : taux d'usure.....	60
Figure III.10 : Les traces d'usure obtenues par MEB	61

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Variétés allotropiques du fer pur.....	5
Tableau. I.2 : Composition chimique typique d'aciers inoxydables duplex couramment utilisés(%mass)	16
Tableau.1.3. Les différents types d'usure	32
Tableau II.1 : Les différents échantillons à traiter.....	38
Tableau II.2 : Caractéristiques physicochimiques de NaCl.....	43
Tableau II.3. Les conditions des essais d'usure	47
Tableau. III.1 : Composition chimique de l'acier étudié.....	50
Le tableau III.2 : l'OCP de chaque échantillon après un certain temps d'immersion	54
Tableau III.3. Résultats de corrosion électrochimique des échantillons.....	56
Tableau III.4. Coefficient de frottement dynamique des échantillons	58
Tableau III.5. Calcule d'épaisseurs de la piste d'usure	58

RESUME

Les aciers inoxydables duplex sont fréquemment employés dans des domaines nécessitant une grande résistance mécanique, ainsi qu'une grande résistance à la corrosion, notamment dans des environnements extrêmement agressifs. Toutefois, pendant certaines étapes de fabrication (comme le formage à chaud ou le soudage par exemple), il est possible que des phases indésirables se précipitent, ce qui entraîne une diminution de la résistance à la corrosion de ces aciers. Plus précisément, entre 700 °C et 900 °C, une phase néfaste (la phase sigma) se forme et réduisant la corrosion des aciers inoxydables duplex .

Le but de cette étude est de mettre en évidence l'effet du vieillissement thermique sur le comportement à la corrosion et à l'usure d'un acier duplex de la nuance 2506. Les tests de polarisation potentiodynamique a été réalisée à une température ambiante, dans une solution de 3,5% de NaCl.

Le test d'usure réalisé à un frottement sec (adhésive) et a démontré que le processus de vieillissement thermique a un impact négatif sur le comportement à la corrosion de l'acier duplex 2506.

En général, la quantité de phase sigma précipitée a un impact considérable sur la résistance.

ABSTRACT

Duplex stainless steels are widely employed in applications requiring high mechanical strength and excellent corrosion resistance, especially in highly corrosive environments. However, during certain manufacturing stages such as hot forming or welding, undesired phases may precipitate, potentially reducing the corrosion resistance of these steels. Specifically, the sigma phase can form between 700 °C and 900 °C, a harmful phase (the sigma phase) forms and reduces corrosion of duplex stainless steels.

The objective of this study is to establish a relationship between thermal aging time and the corrosion and wear behavior of duplex steel 2506. Potentiodynamic polarization tests were conducted at room temperature to evaluate corrosion resistance in a 3.5% NaCl solution.

Dry sliding wear tests (adhesive) demonstrated that the thermal aging process negatively impacts the corrosion behavior of duplex steel 2506.

Generally, the amount of precipitated sigma phase significantly influences overall resistance.

ملخص

يتم استخدام الفولاذ المقاوم للصدأ المزدوج بشكل متكرر في المناطق التي تتطلب قوة ميكانيكية عالية،
فضال عن مقاومته العالية للتآكل، خاصة في البيئات شديدة العدوانية. ومع ذلك، أثناء بعض خطوات التصنيع (مثل
التشكيل الساخن أو اللحام على سبيل المثال)، من الممكن أن تتسبب مراحل غير مرغوب فيها، مما يؤدي إلى انخفاض مقاومة هذه الفولاذ
للتآكل. بتعبير أدق، بين 700 درجة مئوية و900 درجة مئوية، تتشكل مرحلة
ضارة (مرحلة سيجما) وتقلل من تآكل الفولاذ المقاوم للصدأ المزدوج.

الهدف من هذه الدراسة هو تسليط الضوء على تأثير الشخوخة الحرارية على سلوك التآكل والتآكل للصلب
المزدوج من الدرجة 2506. تم إجراء اختبارات السنقناب الديناميكي الديناميكي عند درجة الحرارة المحيطة،
في محلول كلوريد الصوديوم 3.5٪.

تم إجراء اختبار التآكل عند الحنك الجاف (المادة اللصقة) وأظهر أن عملية التعتيق الحراري لها تأثير سلبي
على سلوك التآكل للفولاذ المزدوج 2506.

بشكل عام، فإن كمية مرحلة سيجما المترسبة لها تأثير كبير على القوة.

INTRODUCTION

L'acier inoxydable est couramment employé dans de nombreux secteurs tels que la vie quotidienne, les industries mécaniques, les transports chimiques et pétrochimiques, l'industrie alimentaire, et bien d'autres encore.

Les aciers inoxydables forment un groupe d'aciers très alliés de type Fe-Cr, Fe-Cr-C et Fe-Cr-Ni. Elles sont inoxydables grâce à la quantité de chrome qu'elles doivent contenir, qui est généralement supérieure à 10,5 %. Grâce à cette présence de chrome, il est possible de créer une couche passive de protection contre la corrosion. Cette couche passive d'une épaisseur de 20 à 40 Å est principalement constituée d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) [1].

Toutefois, certaines circonstances d'utilisation ou de production (traitement thermique et/ou thermomécanique, déformation plastique) peuvent rendre ces alliages vulnérables à la corrosion localisée, principalement la corrosion par piqûres ou fissures [2].

L'objectif de cette étude présentée dans ce manuscrit est de mettre en face le phénomène de la corrosion localisée (par piqûration) et le phénomène d'usure des aciers inoxydables austéno-ferritiques après lui avoir un traitement de vieillissement à une température inspiré par la courbe de TTT de cet acier. On utilise l'essai électrochimique (potention dynamique) pour analyser la corrosion par piqûration. Ce test permet d'évaluer la sensibilité des aciers inoxydables à la corrosion localisée. Puis on applique l'essai d'usure. Les traitements de vieillissement de l'acier inoxydable duplex sont réalisés à une température de 850°C pendant des périodes allant de 0,5 heure à 3 heures.

Cette étude se divise en trois chapitres distincts :

Dans **le premier chapitre**, une étude bibliographique est présentée en trois parties :

- le premier présente la microstructure des aciers duplex.
- dans le deuxième, les concepts fondamentaux de la corrosion et les diverses formes de corrosion observées dans les aciers inoxydables et duplex sont rappelés.
- Le troisième traite des techniques d'analyse électrochimiques et des équipements expérimentaux

requis pour évaluer les paramètres de corrosion.

- la dernière partie est constituée des informations bibliographiques sur le comportement à usure par glissement sec.

Le deuxième chapitre, on expose les matériaux étudiés et les techniques expérimentales utilisées, ainsi que la caractérisation du comportement à la corrosion de l'acier duplex étudié dans cette étude, puis le phénomène d'usure.

Le chapitre trois regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs interprétations. Le mémoire se termine par une **conclusion générale et recommandations**.

Chapitre I : Bibliographie

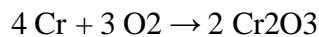
I.1 Introduction :

Généralité :

Les aciers inoxydables, couramment appelés inox, jouent un grand rôle dans d'innombrables domaines : vie quotidienne, industrie mécanique, agroalimentaire, chimie, transports, médecine, chirurgie, etc. Ce sont des aciers, alliages de fer et de carbone, auxquels on ajoute essentiellement du chrome qui, au-delà de 12 % en solution (selon la teneur en carbone) dans la matrice, provoque la formation d'une couche protectrice d'oxyde de chrome qui confère à ces aciers leur inoxydabilité. [1]

D'autres éléments peuvent être ajoutés, notamment le nickel qui améliore les propriétés mécaniques en général et la ductilité en particulier, et d'autres éléments comme le molybdène ou le titane qui améliorent la stabilité de l'alliage pour des températures autres que l'ambiante ainsi que des éléments à hauts points de fusion comme le vanadium et le tungstène accompagné en général d'une augmentation de la teneur en chrome, pour obtenir la résistance aux hautes températures au contact d'une flamme (aciers réfractaires). [2]

L'élément d'alliage auquel les aciers inoxydables doivent leur principale caractéristique est le chrome. Contrairement à ce que l'on croit généralement, ce métal est très réactif du point de vue chimique et il est en particulier très oxydable, mais son oxyde forme une véritable peau à la fois transparente et protectrice. Allié au fer et au nickel, il provoque la formation d'un composé de surface oxydé capable de ralentir ou même d'arrêter totalement la corrosion. Le chrome et le nickel s'oxydent ainsi :



I.1.2. Historique des aciers inoxydables :

Les aciers inoxydables sont nés au début du 20e siècle. Leur résistance à la corrosion est due à une teneur en chrome d'au moins 12%. Ces aciers permettent de répondre aux problèmes de corrosion sévère (industrie chimique, eau de mer...) ainsi qu'à la corrosion douce lorsque toute contamination est interdite (industrie agroalimentaire, pharmacie, industrie nucléaire...). Ils permettent aussi de résoudre les problèmes d'aspect de surface en milieu atmosphérique (bâtiment, mobilier...).

A la fin du 19e siècle Brustlein et Boussingault ont, chacun de leur côté, mis en évidence le rôle du chrome sur la résistance à l'oxydation des alliages ferreux [Colombié, 1991]. Au tout début du 20e siècle, Goldschmidt développe les premières nuances d'aciers inoxydables à bas carbone [Castro 1990]. Les grandes familles d'aciers inoxydables se développent progressivement.

Dès 1909, les principales nuances de base d'aciers martensitiques, ferritiques et austénitiques connues actuellement sont élaborées. Il faudra attendre 1931 pour voir apparaître les premières nuances d'aciers austéno-ferritiques.

Au contraire des aciers martensitiques qui sont formés par trempe de la phase austénitique, pour les nuances ferritiques, austénitiques et austéno-ferritiques, les transformations de phase ne touchent qu'une partie mineure du matériau. La phase principale reste principale. Leurs propriétés ne peuvent être améliorées par une trempe. [3]

I.2. Classification des aciers inoxydables :

Les différentes structures des aciers inoxydables offrent une grande diversité de caractéristiques physiques, mécaniques et surtout chimiques. Le principal élément, le fer, présente trois types de structure cristalline entre la température ambiante et la température de fusion. (Tableau.I.1) :

Tableau.I.1 : Variétés allotropiques du fer pur [12]

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 principales additions, telles que le nickel et le chrome (représentant plus de 13%), ainsi que les éléments à moindre teneur tels que le carbone et l'azote, ont un impact très différent sur la structure cristallographique des alliages et donc sur la structure de leurs diagrammes de constitution.

Le schéma de phase Fe-Cr présenté dans la figure I.1 est utilisé comme outil fondamental pour étudier et décrire l'équilibre des phases dans les aciers inoxydables.

Ce schéma comporte trois caractéristiques essentielles :

Le domaine biphasé qui sépare l'austénite et la ferrite est connu sous le nom de boucle. - La formation de la phase intermétallique Sigma 1, σ , se produit en dessous de 812 °C. Cet intermétallique contenant beaucoup de chrome est extrêmement résistant et a pour principale conséquence de rendre l'alliage extrêmement 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]

- **%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

-

- D'autres éléments d'addition peuvent avoir une influence considérable sur l'étendue du domaine γ . L'existence de la phase α (structure ferritique) est souvent favorisée par certains éléments, appelés alphasènes. Certains éléments, tels que le nickel, le carbone et l'azote, ont tendance à favoriser la présence de la phase γ (structure austénitique) ; ces éléments sont connus sous le nom de gammagènes. [3]

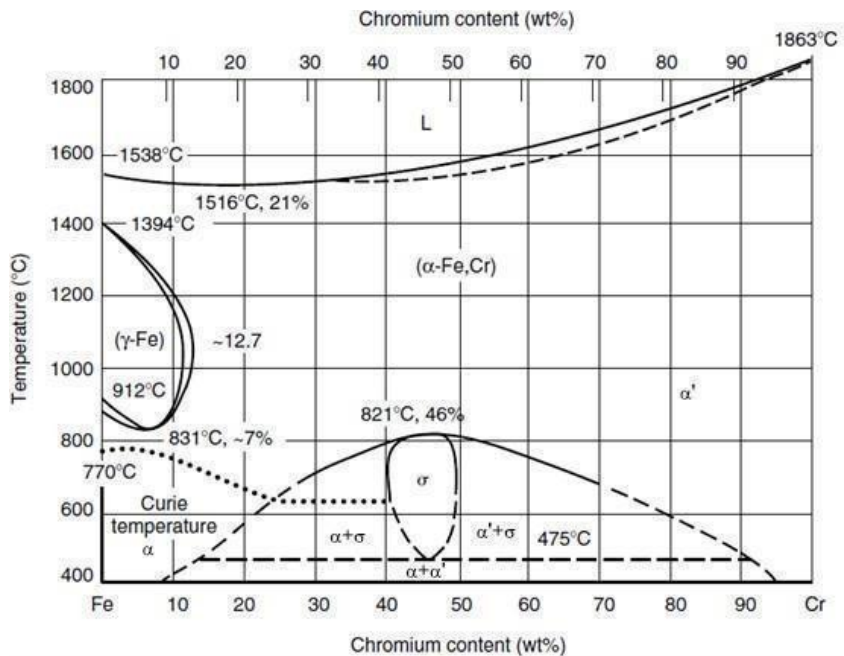


Figure.I.1 : Le diagramme Fe-Cr [2]

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 :

La structure martensitique des aciers inoxydables martensitiques est obtenue par trempe de l'austénite dans la boucle γ du diagramme Fe-Cr. En règle générale, ils contiennent entre 12 et 18 % de chrome et des niveaux de carbone pouvant atteindre 1 %. Beaucoup d'alliages (Ni, Mo, Si, Ti, Nb...) offrent une grande diversité de caractéristiques et sont utilisés dans des domaines aussi divers que la construction mécanique, l'outillage, la coutellerie...

Les aciers martensitiques inoxydables combinent une excellente résistance à la corrosion (en raison du chrome) et des caractéristiques mécaniques exceptionnelles. Cela est causé par la formation de la structure martensitique grâce à un refroidissement rapide de l'austénite. [2].

I.2.2 Les aciers inoxydables ferritiques :

Il s'agit d'aciers avec une faible concentration de carbone (moins de 0,1 %) dont la structure demeure ferritique à toutes les températures, ce qui signifie qu'ils ne subissent pas de transition $\alpha \rightarrow \gamma$.

Les alliages contiennent une proportion de chrome allant de 11 à 17 % et peut atteindre 24 à 28 %. En ajoutant d'autres éléments tels que le Mo, on parle alors d'aciers superferritiques. La résistance de ces derniers à la corrosion par piqûres et par crevasses est élevée dans les milieux riches en chlorures. [2].

I.2.3. Les aciers inoxydables austénitiques :

Il s'agit d'alliages de base Fe-Cr-Ni qui présentent une structure cubique à face centrée (γ) à température ambiante. On obtient cet état en ajoutant des composés gammagènes (nickel, carbone, azote et manganèse).

Ces aciers combinent une utilisation facile avec une grande capacité à se déformer et une résistance à la corrosion satisfaisante dans de nombreux environnements. Leur stabilité structurale exceptionnelle leur permet d'être utilisés à des températures élevées (échangeurs de chaleur) et à des températures basses (stockage de gaz liquéfié).

Les aciers super austénitiques, également connus sous le nom d'aciers austénitiques fortement alliés, ont été créés en raison de leur grande résistance à la corrosion en milieu chloruré et soumis à des contraintes. Finalement, cette famille d'acier présente une magnétique paramagnétique à température ambiante, contrairement aux aciers ferritiques et martensitiques qui présentent une magnétique ferromagnétique. [2].

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

Les aciers austéno-ferritiques, également appelés duplex en anglais, sont des mélanges biphasés de ferrite et d'austénite. Ils renferment des niveaux élevés de chrome, de molybdène et d'azote, ce qui combine les propriétés de résistance à la corrosion des aciers ferritiques avec les résistances mécaniques élevées des aciers austénitiques. On utilise ces aciers dans des environnements assez agressifs : les industries chimiques, pétrolière et maritime.

I.3. Les aciers duplex :

I.3.1. Généralités :

Les alliages résistants à la corrosion sont appelés aciers inoxydables duplex (DSS). En raison de leur utilisation fréquente dans divers secteurs industriels, le terme duplex est devenu synonyme d'aciers ferrito-austénitiques, bien qu'il englobe également techniquement d'autres

types d'aciers, comme les ferrito-martensitiques.

Les aciers inoxydables duplex se distinguent par leur microstructure biphasée, composée de ferrite (α) et d'austénite (γ), souvent en proportion 50/50, bien qu'elle puisse également être trouvée en proportion de 30 et 40, et souvent 40 et 60% [10]. La quantité précise de chaque phase varie en fonction de la composition de l'alliage et du processus de traitement thermique. Toutefois, la majorité de ces alliages sont élaborés afin de retenir des quantités équivalentes de chaque phase à température ambiante [13].

Grâce à cette composition spécifique, il possède une combinaison exceptionnelle de caractéristiques mécaniques et de résistance à la corrosion, ce qui les rend extrêmement compétitifs face aux nuances ferritiques et austénitiques [1]. Plus précisément, les aciers inoxydables austénitiques ont une résistance pratiquement deux fois plus élevée que les DSS, et ils présentent également une meilleure résistance à la corrosion par piqûres et fissuration sous contrainte. On obtient ces caractéristiques en utilisant une quantité d'alliage inférieure à celle des nuances austénitiques équivalentes, ce qui les rend également économiques [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).

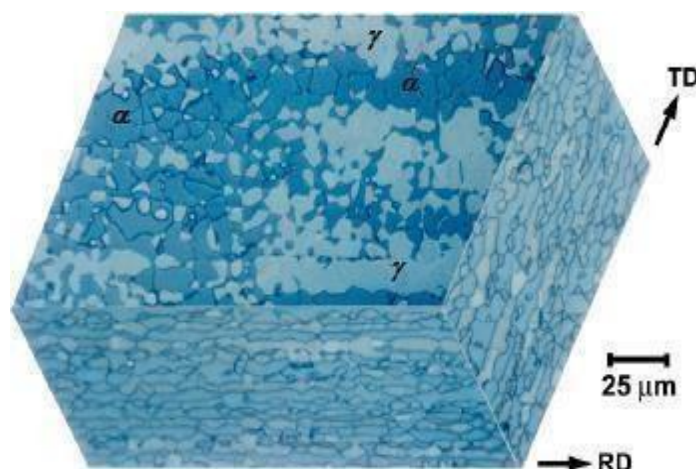


Figure.I.2 : Micrographie 3D typique d'un acier duplex laminé attaque avec Behara II [3]

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 : lenickel, 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 :

$$Nieq = \%N + 25.55 \% C + 21.75\%N + 0,4\%CuCreq = \%Cr + 1.73 \% Si + 0.88\%M0$$

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.

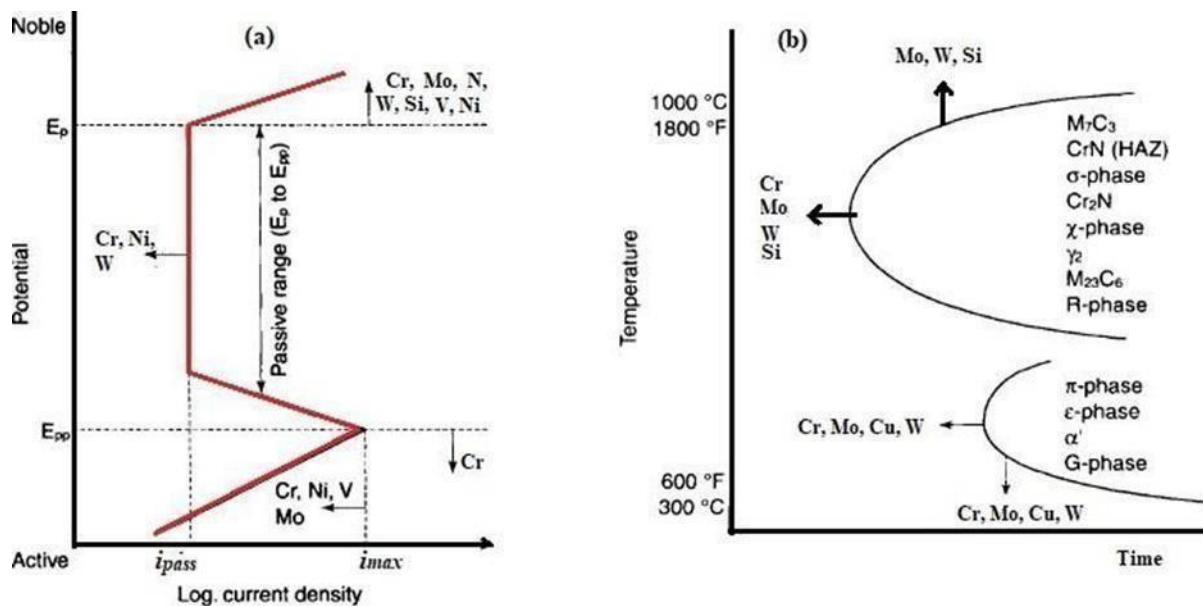


Figure I.3 : (a) Effet des éléments d'alliage sur la courbe de polarisation anodique ; (b) Effet des éléments d'alliage sur la formation des différents précipités [1].

- **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 caverneuse 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.

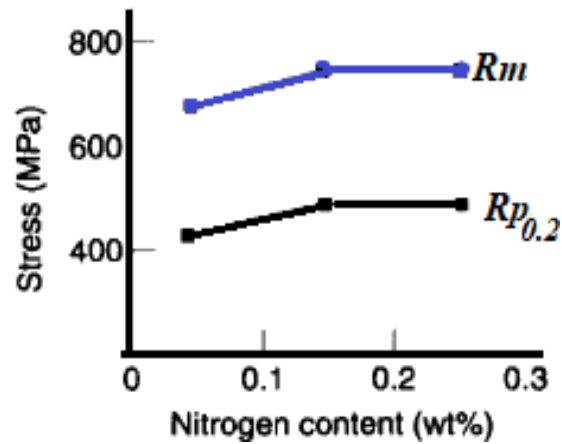


Figure.I.4 : Effet des ajouts d'azote sur la limite d'élasticité $R_{p0.2}$ et la résistance à la traction ultime (R_m) des alliages de type S31803 (2205) [1]

- **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).

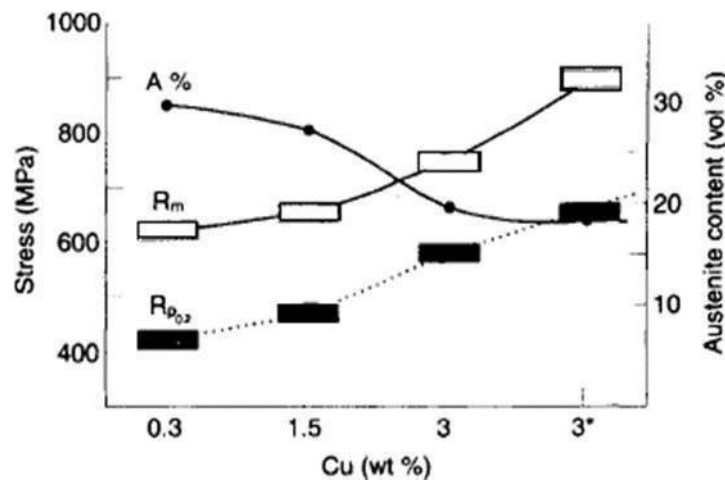


Figure.I.5 : Effet des ajouts de cuivre et du vieillissement à 400°C pendant 5heures sur les propriétés mécaniques de l'alliage 832304 [1]

- **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 :

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

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

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

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) :**

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											

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 austéno-ferritiques en trois catégories

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

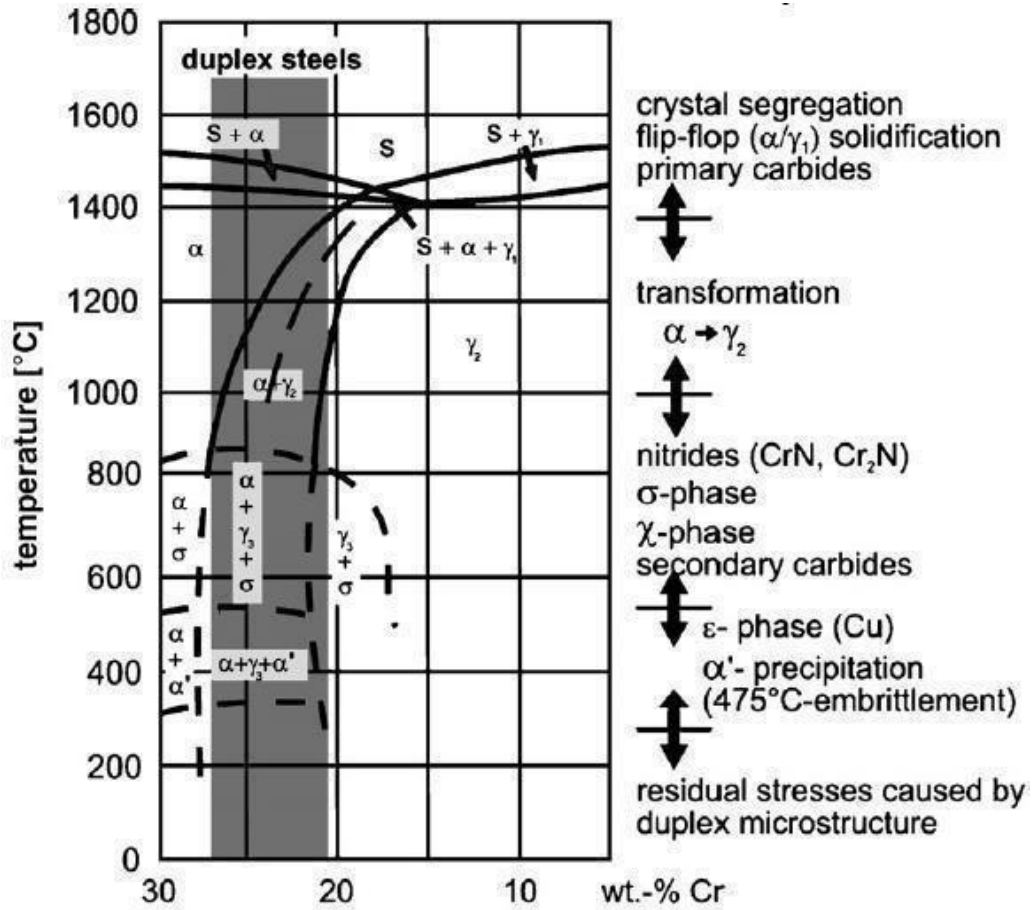


Figure.I.6 (a) : Diagramme pseudo-binaire Fe-Cr-Ni [15]

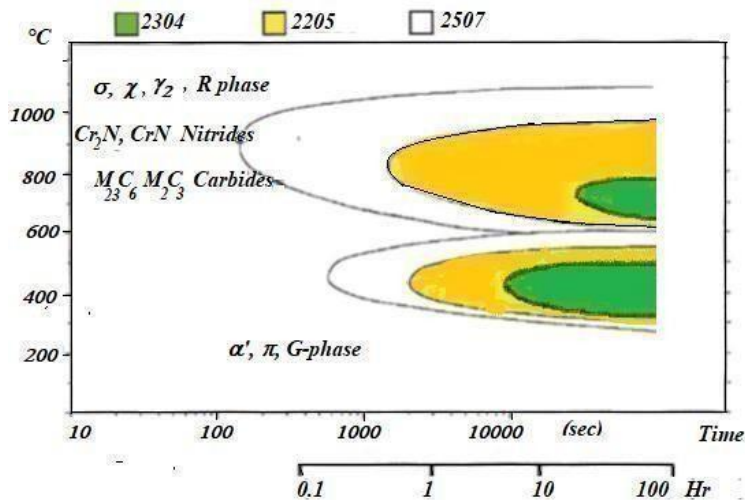


Figure.I.6 (b) : Diagramme TTT pour les aciers DSS [3].

I.4. Corrosion dès l'acier inoxydable :

L'excellente résistance à la corrosion de l'acier inoxydable, notamment les aciers inoxydables duplex dans la plupart des environnements atmosphériques est obtenus 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.4.1 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.4.2. 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.4.2.1. 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.7.).

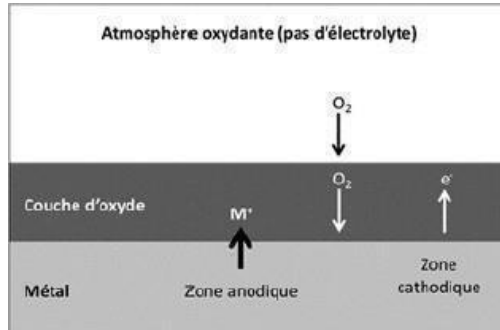


Figure.I.7. : Mécanisme de la corrosion atmosphérique [10].

I.4.2.2. 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.8.). 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.

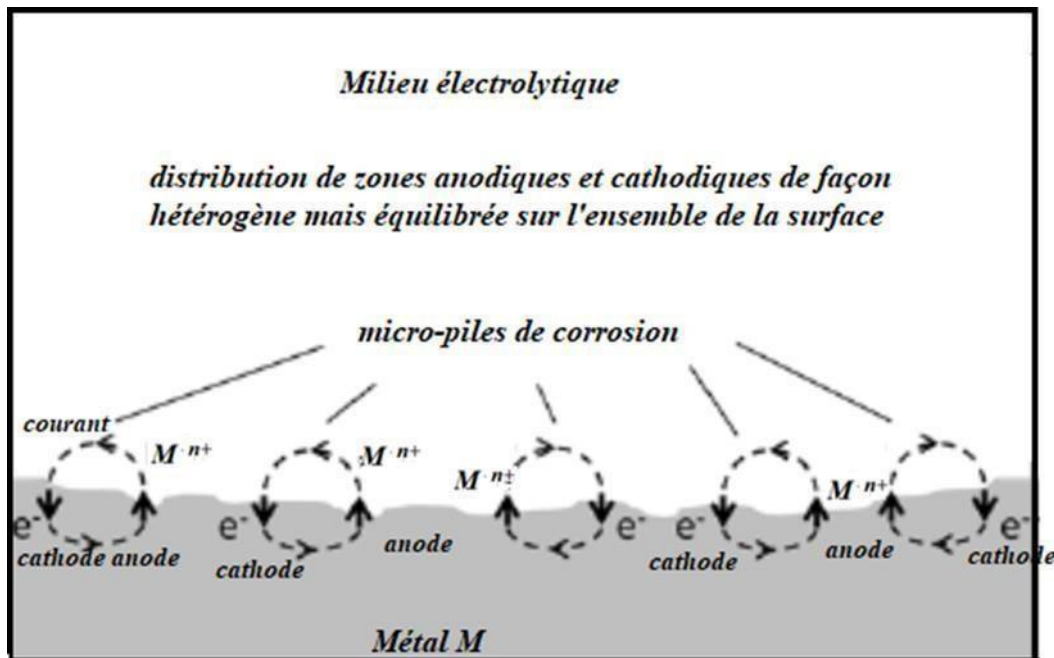


Figure.I.8. : Principe de la corrosion électrochimique [10]

I.4.2.3. 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.4.3. 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 (γ), 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.9). 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.

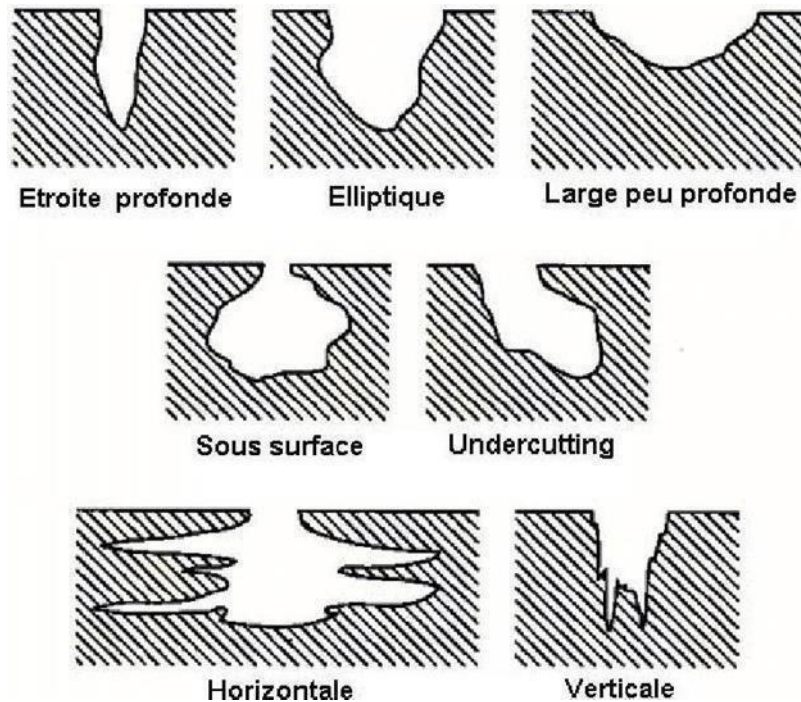


Figure.I.9 : Les différentes formes de piqûres de corrosion [10]

Les aciers inoxydables duplex résistent bien à la corrosion par piqûres s'ils sont hypertrempes (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 repasse pas, donc si la vitesse de dissolution du métal permet de maintenir un environnement suffisamment agressif pour empêcher sa repassivation (Figure.I.10 (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).

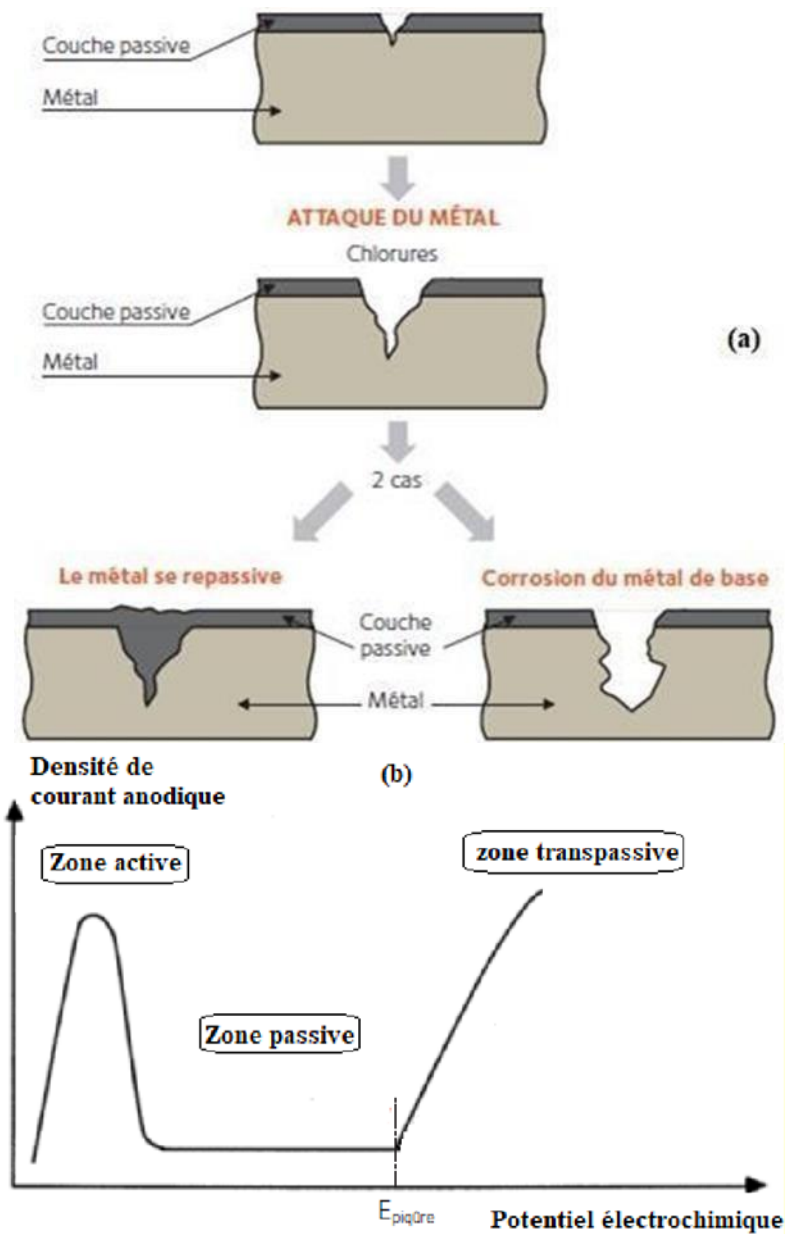


Figure.I.10 : (a) Phase de corrosion par piqûres sur acier inoxydable, (b) variation du potentiel d'électrochimique avec le courant anodique [10]

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.11). 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.

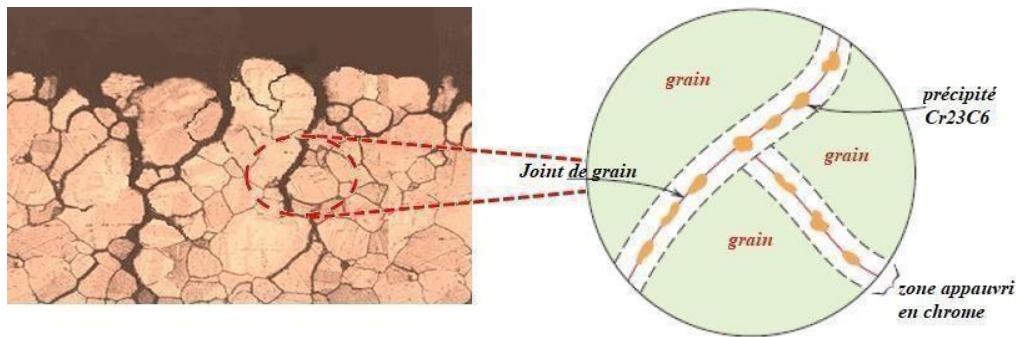


Figure.I.11 : La corrosion intergranulaire dans un acier inoxydable 304L [10]

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.12).

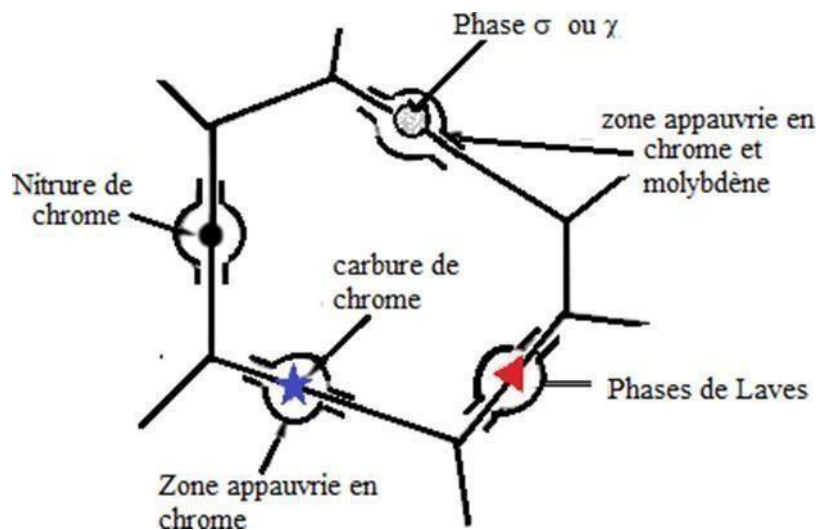


Figure.I.12 : Précipitation intergranulaire de composés et de phases intermétalliques [21].

- **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 inexistant.

- 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.4.4. 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 :

- ✓ \bar{L} méthode électrochimique

I.4.4.1 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.13): 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.

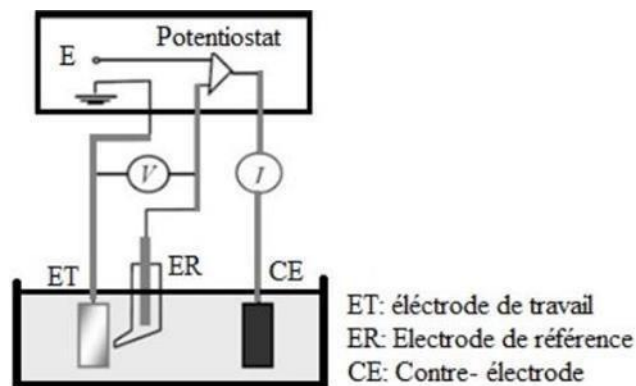


Figure.I.13 : Illustration du fonctionnement d'une cellule électrochimique [27].

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.14 présente une courbe générale de polarisation telle qu'obtenue avec un montage similaire à celui présenté précédemment par la figure.I.13

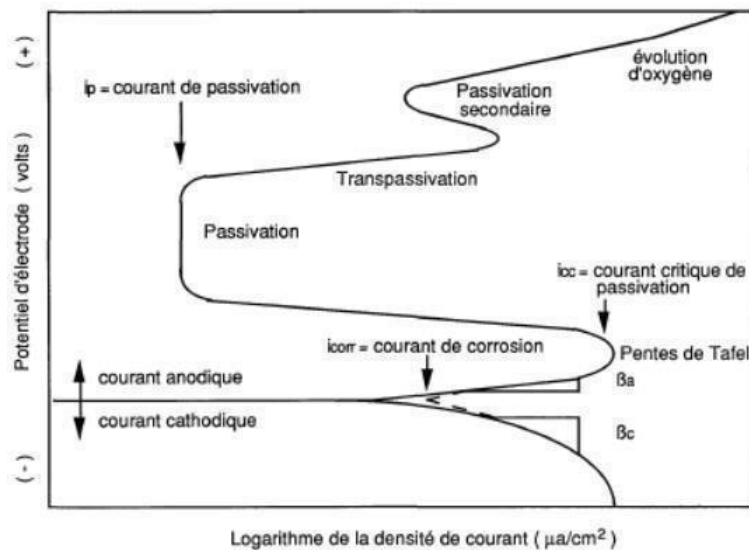


Figure.I.14 : Courbe de polarisation dans la région anodique et cathodique [27].

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.4.4.1.1. 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] :

$$\eta = a \pm b \log |i| \text{ (eq.3)}$$

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 :

$$5_a = \beta_a \log \frac{i}{i_{corr}}$$

$$5_c = \beta_c \log \frac{i_{corr}}{i}$$

$$5 = E - E_{corr}$$

Où 5_a , 5_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 ($\mu A/cm^2$).

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} ($A.cm^{-2}$) 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.15).

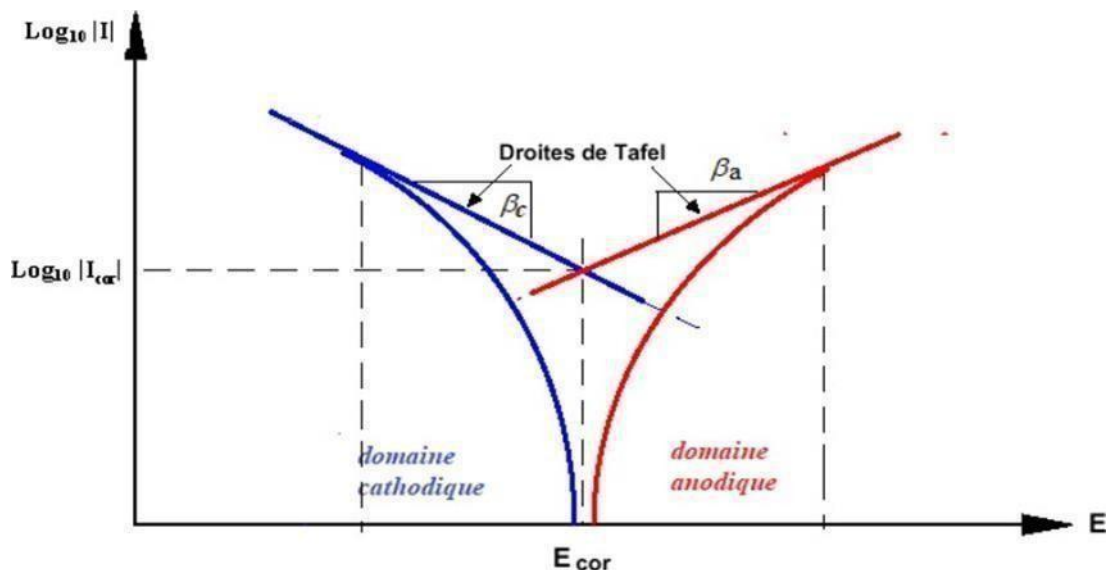


Figure.I.15 : Courbe $\log_{10}(i)=f(E)$ et droite de Tafel [28].

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.4.4.1.2. La résistance de la polarisation -Equation de Stern et Stern et Gearv

[34]

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

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).

$R ()$

où R_p est la résistance à la polarisation et et 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.4.4.2. 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.16).

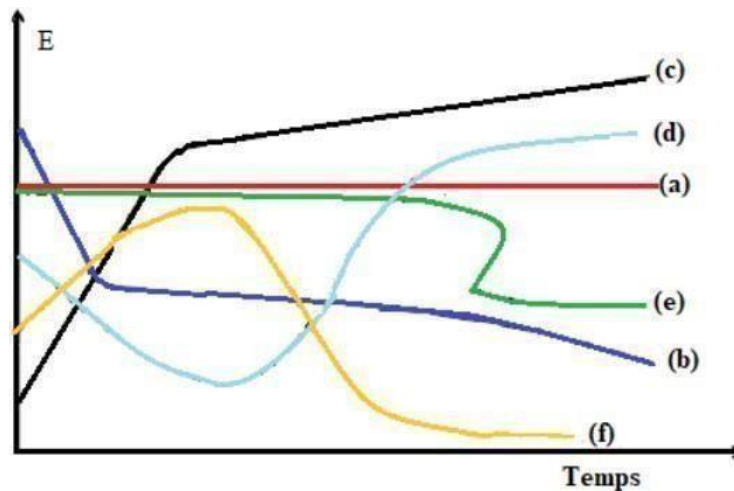


Figure.I.16 : Formes des courbe $E = f(t)$ en circuit ouvert [28].

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 soit 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.5. Les essais D'usure :

En technologie, on différencie entre l'usure morale et l'usure physique. On caractérise les machines, appareils, équipements, etc., comme usure morale, si elles sont posées extérieurement des ateliers de fabrication, elles peuvent être encore fonctionnelles à cause :

- Du développement technique, et par suite, elles seront remplacées.
- De manque de productivité.
- Par manque de maintenance technique.

L'usure physique dans le sens technique, est défini comme un processus caractérisé par une attaque mécanique, en première ligne par un frottement conduisant à une perte progressive de matière en surface d'un corps solide par séparation de petites particules, donc c'est un changement de forme non voulue de la surface.

L'usure peut avoir lieu dans un mouvement relatif entre un objet et son milieu gazeux liquide ou solide. Le plus souvent l'usure est accompagnée par des phénomènes de corrosion où ces derniers ne sont pas clairs à séparer de l'usure. Même les connaissances et résultats obtenus pour les phénomènes d'usure n'ont pas une validité générale pour simplifier le danger de ce phénomène.

I.5.1. Classification de l'usure :

On définit l'usure comme l'enlèvement de matière d'une surface rigide par suite d'une action mécanique, son impact économique est très important étant donné que ça détermine le temps de fonctionnement de la plupart des organes mécaniques.

Les types d'usure peuvent aller de l'usure douce régulière et contrôlable (usure normale) à la détérioration brutale, entraînant la mise hors service de la machine. [37]

L'usure est classée en quatre types fondamentaux :

- 1-Adhésive
- 2- Abrasive
- 3 Corrosive
- 4 Par fatigue

D'autres types d'usure classées comme secondaires tels que :

- Les corrosions de contact.
- Les usures d'origine électrique.
- L'Erosion par cavitation.

Ces classifications sont résumées dans le **tableau (1-3)**

Tableau.1.3. Les différents types d'usure [37]

Types Fondamentaux d'usure	
<p>Adhésive</p> <p>A) Sévère</p> <p>B) Modérée</p>	<p>Parcontact métal-métal, micro soudure, transfert métallique etcisaillement des jonctions par frottement.</p> <p>Formation de gros fragments d'usure métallique, formation de petits fragments d'oxydes</p>
<p>2Abrasive</p> <p>Corrosive</p> <p>Par fatigue</p>	<p>Rayage d'une surface par des aspérités dures ou par des particules véhiculées par un fluide. Si ces particules sont très petites érosions abrasives.</p> <p>Attaque chimique suivie par l'enlèvement des produits de réaction par action mécanique (frottement).</p> <p>Enlèvement de particules détachées par fatigue mécanique superficielle produite par accumulation de contraintes cycliques</p>

Corrosion de contact	Enlèvement de matière entre deux surfaces soumises à des vibrations mécaniques.
érosion par cavitation d'origine électrique	Formation de cavités par éclatement (ou implosion) de bulles de gaz ou de vapeurs incluses dans un fluide
Piquage électrique	
corrosion galvanique	Erosion par étincelle Attaque électrolytique

Chapitre II : Dispositifs et technique Expérimentales

Chapitre II : Dispositifs et technique 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 :

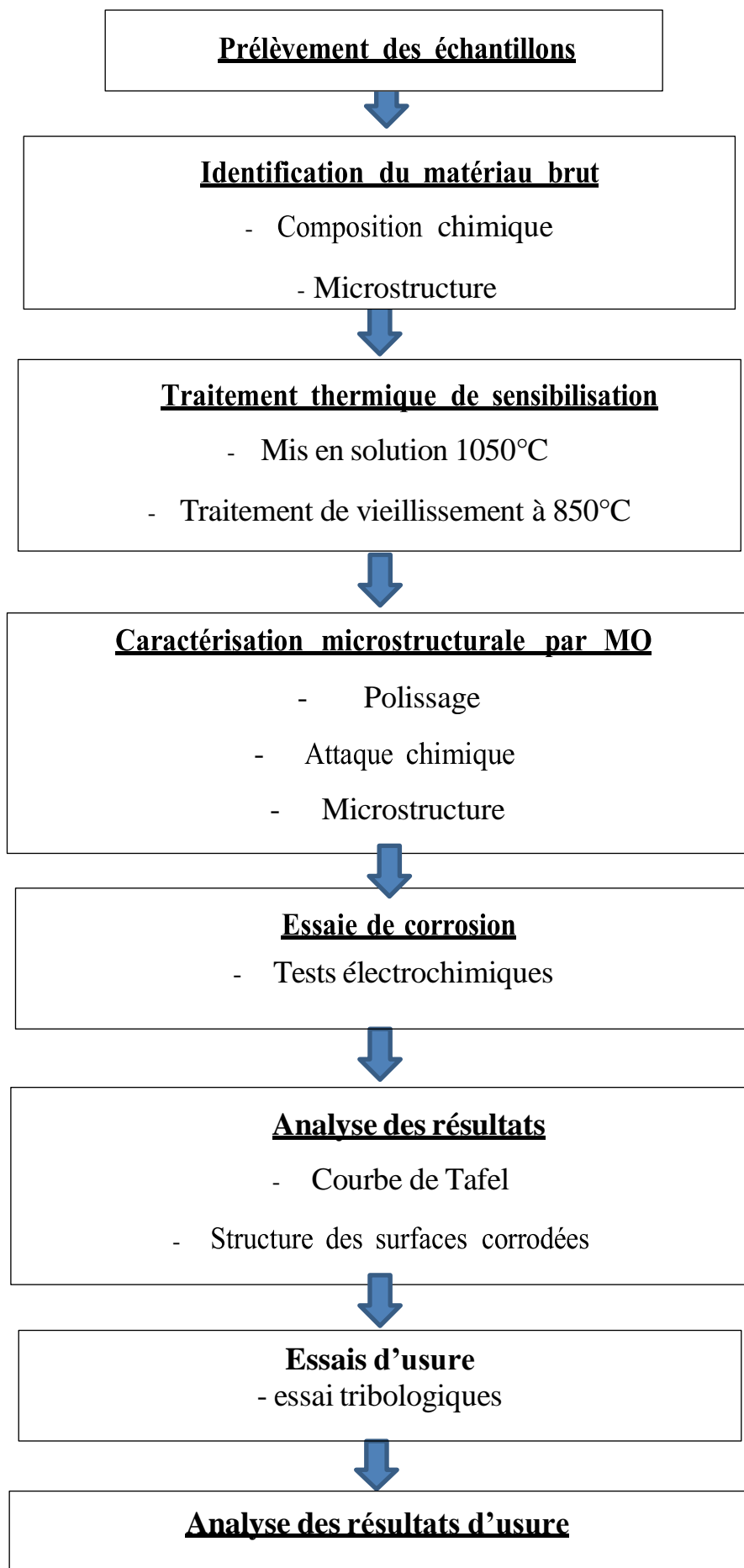


Figure.II.1 : Les différentes étapes de la démarche

II.2. Matériaux et préparation des éprouvettes

II.2.1. Le matériau :

Le matériau utilisé dans cette étude est un acier inoxydable austéno-ferritique duplex 2506, sous forme de tube d'épaisseur de 6 mm et de diamètre de 20 cm.

Comme tous les aciers duplex, l'acier 2506 présente une grande résistance mécanique et une excellente capacité de résistance grâce à une microstructure Austéno-ferritique mixte équilibrée. Son indice de corrosion est comparable à celui de la plupart des aciers inoxydables (PREN \approx 41). De par sa combinaison de ces caractéristiques, il peut être utilisé dans de nombreuses applications en termes de résistance, de résistance à la corrosion, d'entretien, de durabilité et d'optimisation des coûts. On utilise fréquemment cette teinte duplex dans les domaines de la chaudronnerie, des équipements sous pression tels que les chaudières et les réacteurs, ainsi que dans le domaine du transport (carrosserie de véhicules, chemins).

II.2.2. Prélèvement et préparation des échantillons :

Différents échantillons de forme parallélépipédique ont été retirés du tube dans le sens du laminage, comme illustré dans la figure II.2. Ensuite, on a prélevé sept (07) petits échantillons de surface de 10 x 10 mm et d'une épaisseur de 5 mm. Ces échantillons doivent être soumis à divers traitements et tests.

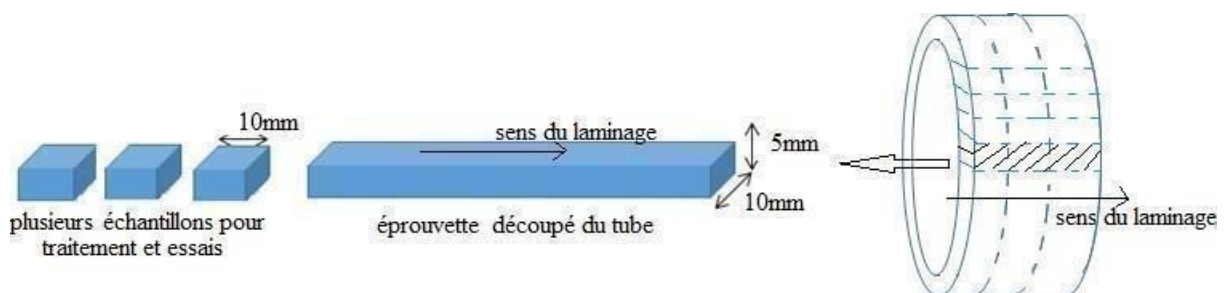


Figure.II.1 : Schématisation des éprouvettes et dimensions des Échantillons

II.2.3. Traitements de sensibilisation :

Le laboratoire science des matériaux a effectué les traitements thermiques dans un four à résistance électrique de marque Nabertherm avec une température maximale de 1100°C. Les deux étapes du traitement thermique sont la mise en solution à une température de 1050°C pendant 30 mn , puis la trempe à l'eau. Ensuite, le traitement de vieillissement à 850°C est effectué à différents temps de maintien (Tableau II.1) et la trempe à l'eau est effectuée (Figure II.3).

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

Désignation	MB	Ech.1	Ech.2	Ech.3	Ech.4	Ech.5	Ech6	Ech.7
Temps de vieillissement à 850°C Après mise en solution à 1050°C	Métal brut Sans aucun traitement	Traiter à 1050°C Pendant 30min sans vieillissement	15min,	30min,	60min,	90min,	120min,	180min,

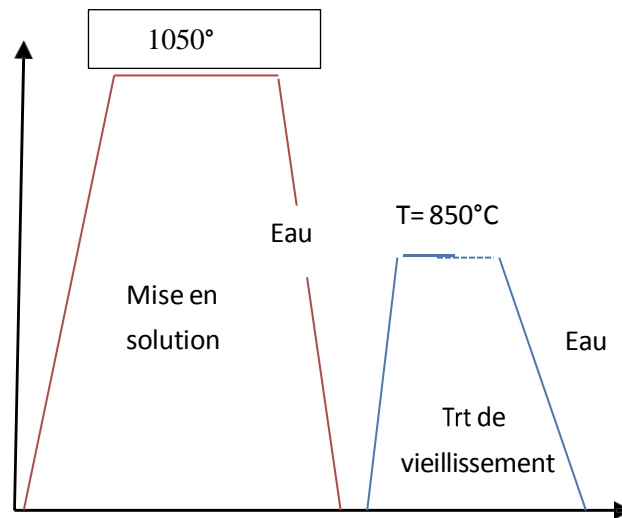


Figure II.3 : séquences du traitement thermique [21].

II.3. Caractérisation de la microstructure :

En général, la préparation des échantillons pour la caractérisation microstructurale implique deux étapes distinctes : une étape mécanique qui implique un polissage sur papier émeri, et une étape chimique qui implique une attaque au réactif :

II.3.1 Polissage mécanique :

Les échantillons ont été polis manuellement à l'aide d'une polisseuse semi-automatique de type PRESI Minitech233, comme illustré dans la figure II.4, en utilisant du papier abrasif (Grit 280, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500, 2000) sous 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 Minittech233.

II.3.2. L'attaque des électrolytes :

Afin de révéler la microstructure, les échantillons ont été attaqués électrolytiquement dans une solution d'acide oxalique ($C_2H_2O_4$) diluée à 30% dans l'eau distillée pendant 60sec sous une tension de 15V. Dans la figure II.5, on peut observer le montage de cette attaque. L'équipement comprend un Becher contenant l'électrolyte (Acide oxalique) et un échantillon (Anode) situé à quelques centimètres de la cathode en acier inoxydable. (316L), ainsi qu'une source d'énergie.

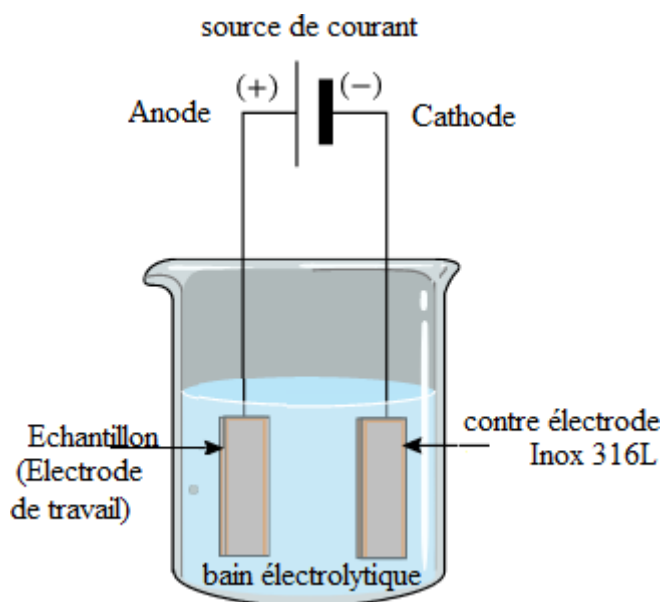


Figure.II.5 : Schématisation du dispositif d'attaque électrolytique

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. Cette observation a pour but de mettre en évidence les différentes microstructures engendrées suite aux traitements thermiques.

II.4. Essais de corrosion :

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

II.4.1. méthode électrochimique (potentiel de corrosion (E_{corr}), courbe de Tafel).

II.4.1.1. Appareillage et conditions de travail :

Le laboratoire de recherche LTSM du département de mécanique a effectué les mesures électrochimiques en utilisant un Potentiostat/Galvanostat de Gamry interface 1010E.

Un microordinateur avec le logiciel *GAMRY FRAMWORK* est utilisé pour l'acquisition des données. (La figure II.6) met en évidence cette configuration essai.



(a)

Figure.II.6 : (a) montage expérimental le Potentiostat/Galvanostat Gamry1010E

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 :**

On a utilisé une cellule électrochimique plate à trois électrodes, modèle K0235, pour le potentiel de circuit ouvert (OCP) et la polarisation potentiodynamique. Ce genre de cellule est capable d'accueillir toutes les tailles et les formes d'échantillons sans nécessiter de découpe, mais la surface exposée est de 1cm². La cellule est composée de 280 ml d'électrolyte (Figure II.7.(a)) .

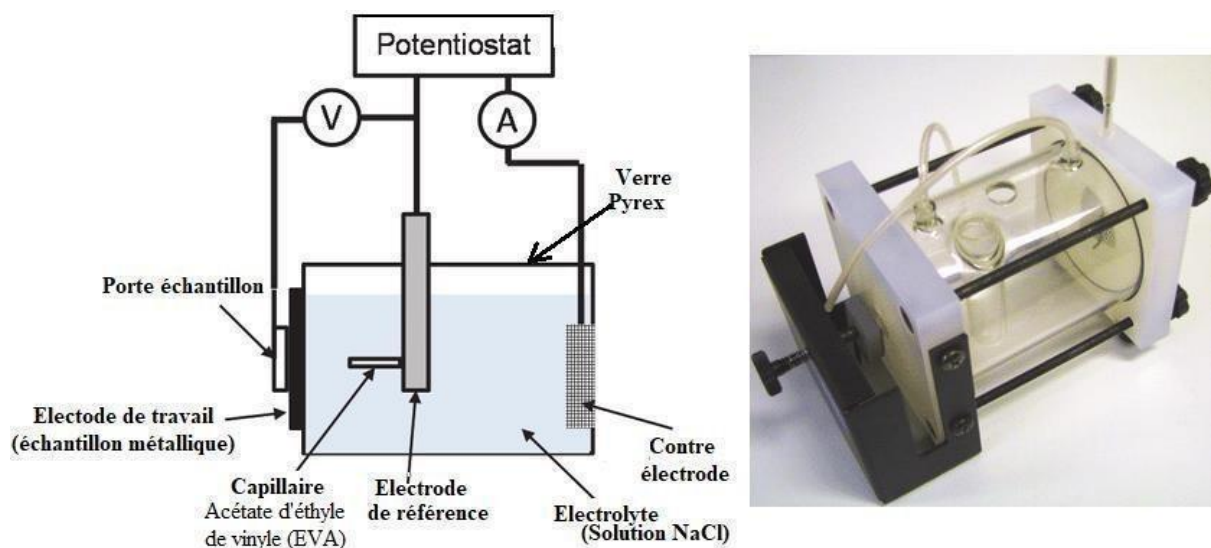


Figure.II.7 : Cellule plate à trois électrodes modèle K0235 [28].

○ L'électrolyte utilisé :

Pour les tests électrochimiques, un seul type d'électrolyte a été employé dans cette étude : 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 environ basique, la température de fonctionnement était la température ambiante et aucun chauffage n'a été utilisé pendant la réalisation des expériences. Ces mesures électrochimiques ont donc été réalisées à une température de 22 ± 3 oC (environ). On peut observer les caractéristiques physicochimiques de l'NaCl dans le tableau 2.2 ci-dessous.

Tableau.II.2 : Caractéristiques physicochimiques de NaCl ([site internet])

Paramètre	M (g/mol)	Tfus (°C)	Tébul (°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 μ m. 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 séchées 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.8). Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant ($E_{Ag/AgCl, KCl} = + 0.234$ V/ENH), ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail.

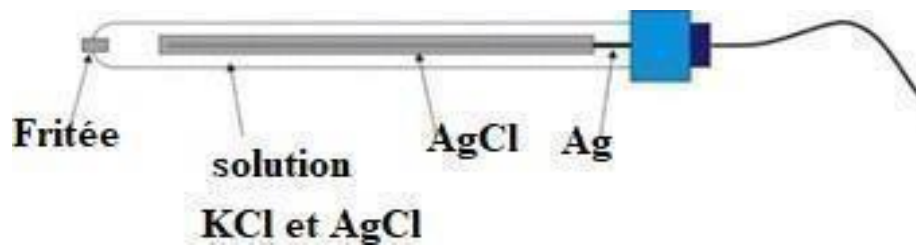


Figure.II.8 : Les différentes parties de l'électrode de référence (SCE) : Ag/AgCl/KCl_{sat}

- **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 :

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

Le premier s'agit du test de potentiel en circuit ouvert, tandis que le second inclut le test de polarisation potentiodynamique (essai de Tafel).

Nous avons effectué ces deux tests en utilisant successivement la même cellule électrochimique à trois électrodes (Figure.II.7).

II.4.1.2.1. Tests en circuit ouvert OCP :

Chaque essai de polarisation électrochimique réalisé pour chaque échantillon est précédé de ce test. Les courbes de variation du potentiel avec le temps (OCP) ont été collectées après une immersion de quelques minutes dans la solution de NaCl à 3,5 %. Aucune tension ni courant n'est appliquée dans cette méthode et la différence de tension entre les électrodes de travail et de référence est mesurée jusqu'à l'obtention du régime permanent. Les informations seront recueillies à une vitesse de balayage 1mV/s .

II.4.1.2.2. Tests de polarisation :

On trace les courbes de polarisation à l'aide de 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). On trace la courbe de polarisation à partir d'un potentiel cathodique de -0,25 V/ECS jusqu'à un potentiel anodique de +0,5 V/ECS par rapport le potentiel de circuit ouvert de chaque échantillon , avec une vitesse de balayage de 1mV/sec pour tous les échantillons. 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 " **GAMRY Framwork** ", la courbe de polarisation de $E = f(\log i)$ est tracée directement. (Voir l'annexe pour les détails de la procédure).

II.5. Etude expérimentale du comportement à l'usure

II.5.1. Moyen d'étude de la résistance à l'usure

Les essais d'usure ont été effectués sur un tribomètre pion-disque. Il s'agit de la méthode d'étude tribologique la plus courante. Elle a pour but de tester dans des conditions de laboratoire la résistance à l'usure d'un ensemble tribologique formé de deux matériaux, généralement en présence d'un lubrifiant

II.5.2. Description du tribomètre pion-disque

Le tribomètre utilisé, indiqué par la figure II.9, permet de mesurer les variations de la force de frottement en fonction de la vitesse et de l'effort normal. La méthode la plus souvent utilisée est celle d'une tige qui s'appelle pion frottant sur un disque (pin-on-disk). Une force déterminée est appliquée sur le pion qui génère ainsi une piste circulaire sur la surface du disque. C'est d'ailleurs le principe utilisé dans le test standard de l'usure par l'ASTM [37].



Figure II.9. Tribomètre marque TRIBOtechnic (Pin-on-disc) utilisé. A partir des valeurs de la force de frottement, du rayon moyen de la piste de frottement du disque et la valeur de la force normale appliquée sur le pion, nous pouvons obtenir l'évolution instantanée du coefficient de frottement. L'acquisition des données se fait en continu grâce à une console d'acquisition branché sur un PC.

L'usure générée se manifeste par l'apparition d'un « plat » sur le pion appelé calotte d'usure et d'un sillon circulaire sur le disque (l'échantillon à tester). L'usure est alors caractérisée par la quantité de matériau perdue lors de ce frottement

II.5.3. Conditions de déroulement des tests

Les paramètres d'un essai tribologiques sont :

- Des paramètres opérationnels (inputs) : le type du mouvement, la force normale, la vitesse, la température initiale et la durée du test ;
- Des paramètres tribologiques (outputs) : la force de frottement, le coefficient de frottement, l'élévation de la température et le taux d'usure ;
- Des paramètres conditionnels, tels que : l'atmosphère, la topographie et la composition de la surface.

Les paramètres et les conditions d'essai utilisés sont résumées dans le tableau III.9

Tableau II.3. Les conditions des essais d'usure

Paramètres	Valeur
Vitesse de glissement (m/s) ou (en tr/min) $V = \omega \cdot r = 2 \cdot \pi \cdot n \cdot r = (30) \cdot \pi \cdot n$ [m/s]	25 (cm/s)
Charge appliquée (Fn)	5N
Distance de glissement (m)	300 m
Condition atmosphériques	Air , humidité relative de 47%.
Température	25%
Contact pion-disque : ponctuel (pion à bout sphérique)	Bille en 100Cr6

II.5.4 Perte de masse :

Les échantillons et la bille ont été nettoyés à l'aide d'un pinceau et pesés avant et après chaque

essai tribologique par une balance de précision de 0.1mg de marque OHAUS (Figure II.10)



Figure.II.10 : Balance de précision de marque OHAUS

Chapitre III : Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Matériau, composition chimique et microstructure :

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]. La micrographie de la figure III.1 montre l'état initial de la microstructure de la nuance duplex considérée dans ce travail. Sur cette figure, on observe d'abord une microstructure biphasée de ferrite et d'austénite (dite en bande), ceci est le résultat d'un traitement thermomécanique par laminage.

A cet état, le taux de ferrite (α) est d'environ 66% et le taux d'austénite $\gamma\% = 100-66 = 34\%$ (calculé par Image J).

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).

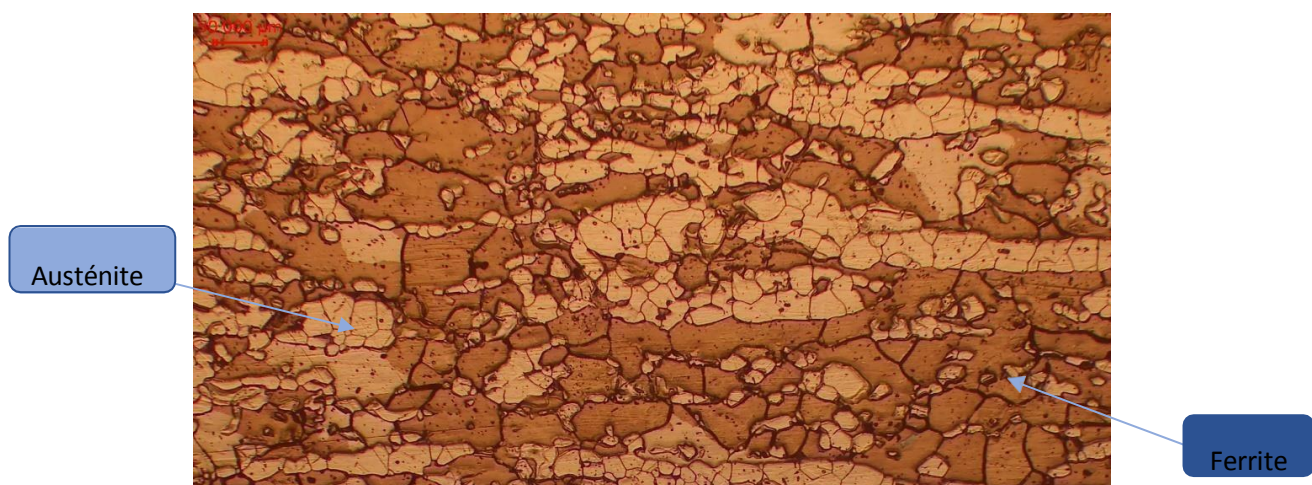


Figure.III.1 : Microstructure de l'acier tel que reçu à vérifier au niveau de la caméra MO X100.

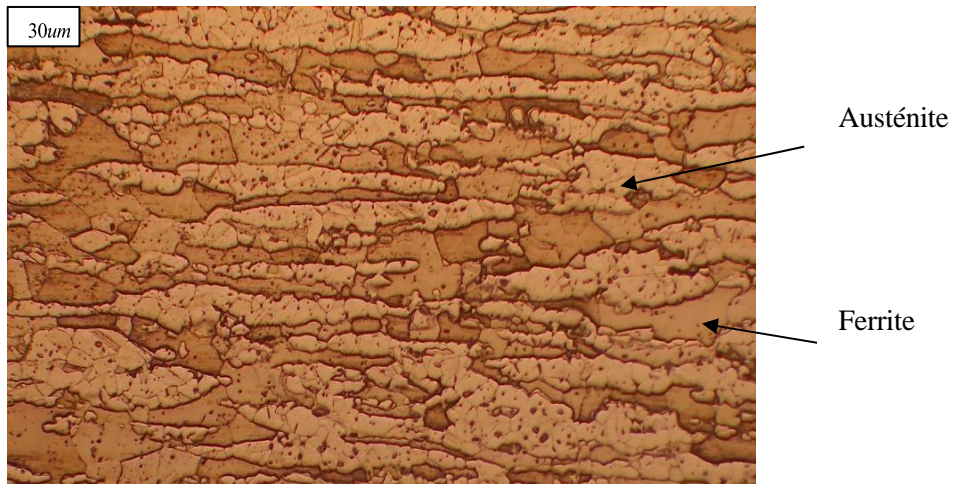
III.2. Traitements thermiques de vieillissement :

Afin d'éliminer l'effet des traitements thermiques antérieurs, les échantillons ont subi un recuit d'homogénéisation avant les traitements de sensibilisation. Le recuit de mise en solution a été effectué à 1050°C et les traitements thermiques de sensibilisation à 850°C pour des périodes allant de 10min à 3h . Cette température a été choisi de sorte à avoir des précipités de type sigma (σ)

Les micrographies de la figure III.2 montrent l'évolution microstructurale à l'issue des différents traitements thermiques. La figure III.3 montre l'évolution montre clairement que le taux de précipitation augmente avec la durée de vieillissement.

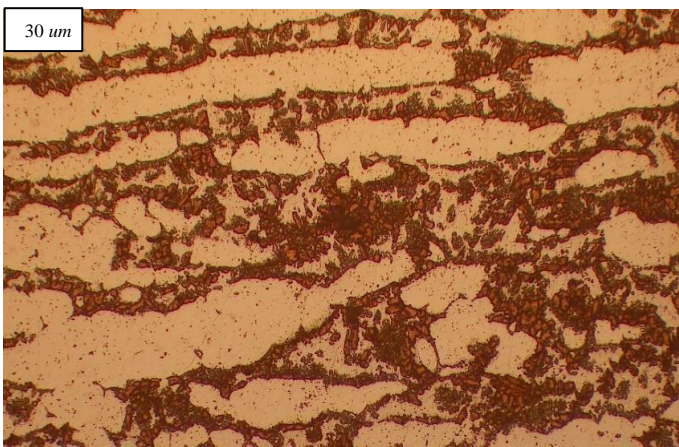
Cette phase intermétallique sigma (σ). Celle-ci, précipite principalement aux joints de grains (α/γ et γ/γ) puis se développe dans les grains ferritiques en forme de corail.

Homogénéisée à 1050°C

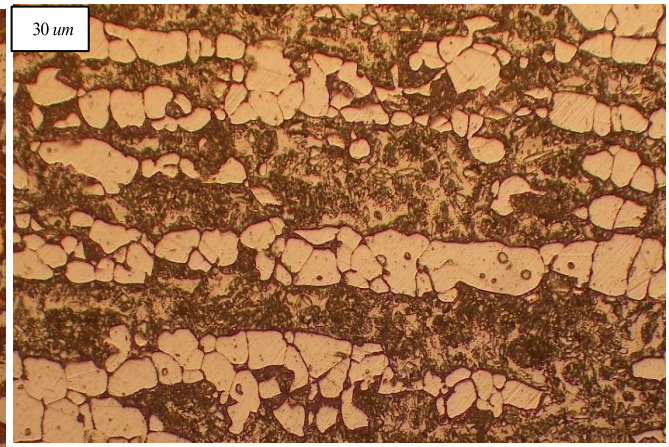


(a) : 30min

(b): 1h



(c): 1h30min



(d) : 2h

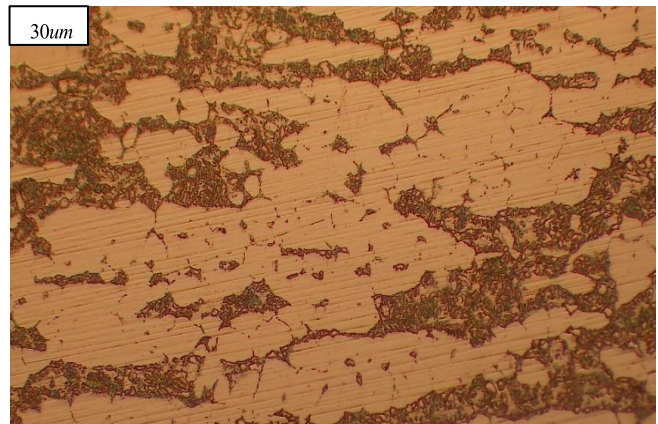
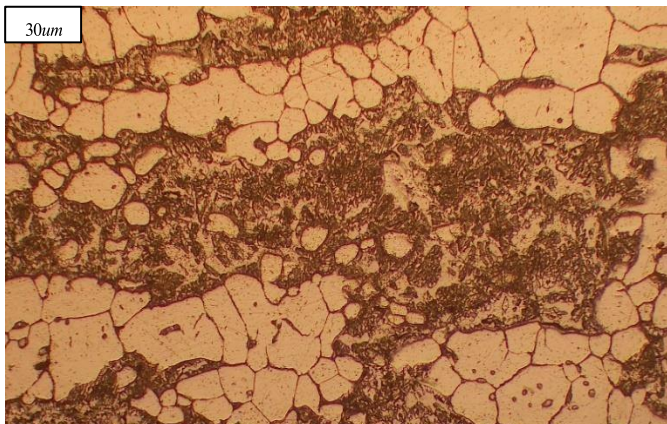


Figure III.2. La microstructure après vieillissement à 850°C

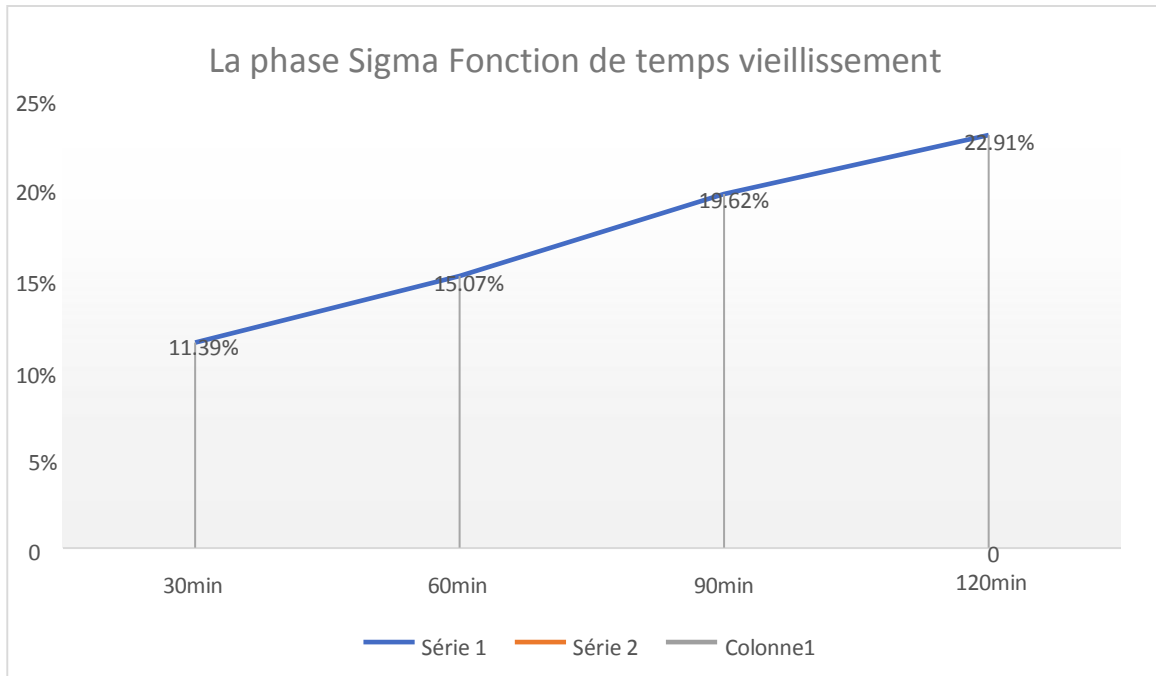


Figure III.3 taux de la phase sigma en fonction du vieillissement

III.3. Effet du traitement thermique de vieillissement sur la résistance à la corrosion :

III.3.1. Mesure de potentiel de circuit ouvert :

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 la figure III.4.

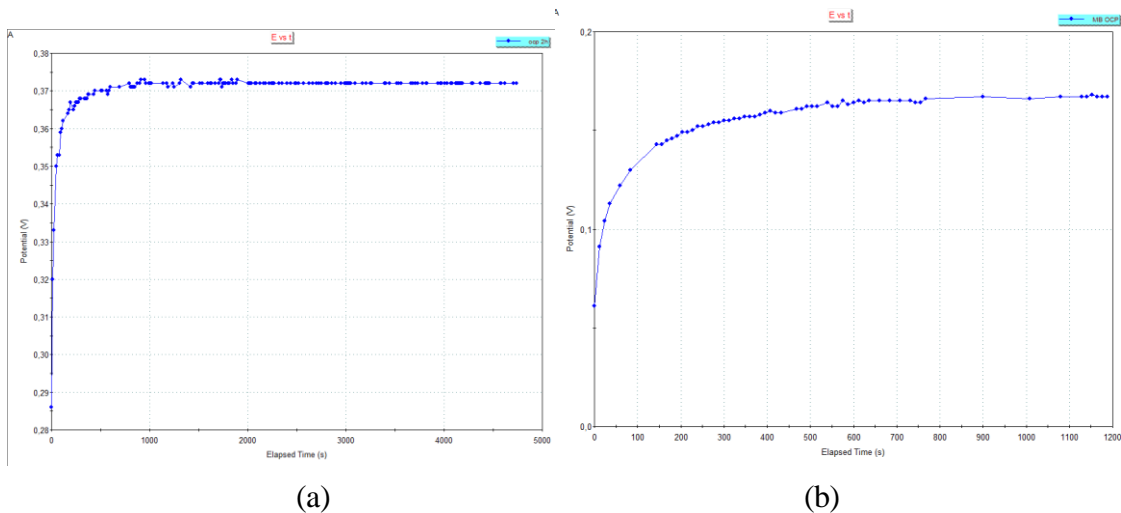


Figure.III.4. : (a) OCP d'échantillon MB, (b) OCP d'échantillon V2H.

III.3.2. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps (Potentiel en circuit ouvert OCP) :

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.

L'allure $E = f(t)$ de tous les échantillons considérés dans ce travail, présente une allure de type (c). Le potentiel augmente devient de plus en plus noble : il y a passivation homogène du métal par formation à la surface d'un produit de corrosion insoluble protecteur (oxyde de chrome). Le tableau III.2 suivant donne l'OCP des échantillons après un certain temps d'immersion.

Le tableau III.2 : l'OCP de chaque échantillon après un certain temps d'immersion

Echantillon	T1050/30MIN	30MIN	TV1H	TV1H30MIN	TV2H
OCP (mV)	162	178.5	165.2	217	226
Temps de stabilité (second)	15	76	10'	3'	60'

On remarque que l'OCP pour tous les échantillons traités varie autour de 225mV

III.4. Les courbes de polarisation de Tafel

Les figures III.5 montrent la polarisation anodique et cathodique avec de très faibles oscillations de courant départ et d'autre le potentiel de corrosion E_{corr} . Ces oscillations indiquent des initiations de piqûres métastables. La polarisation de l'échantillon homogénéisé (T1050°C), présente la même allure que les autres échantillons homogénéisés à 1050°C puis vieilliss à différents temps.

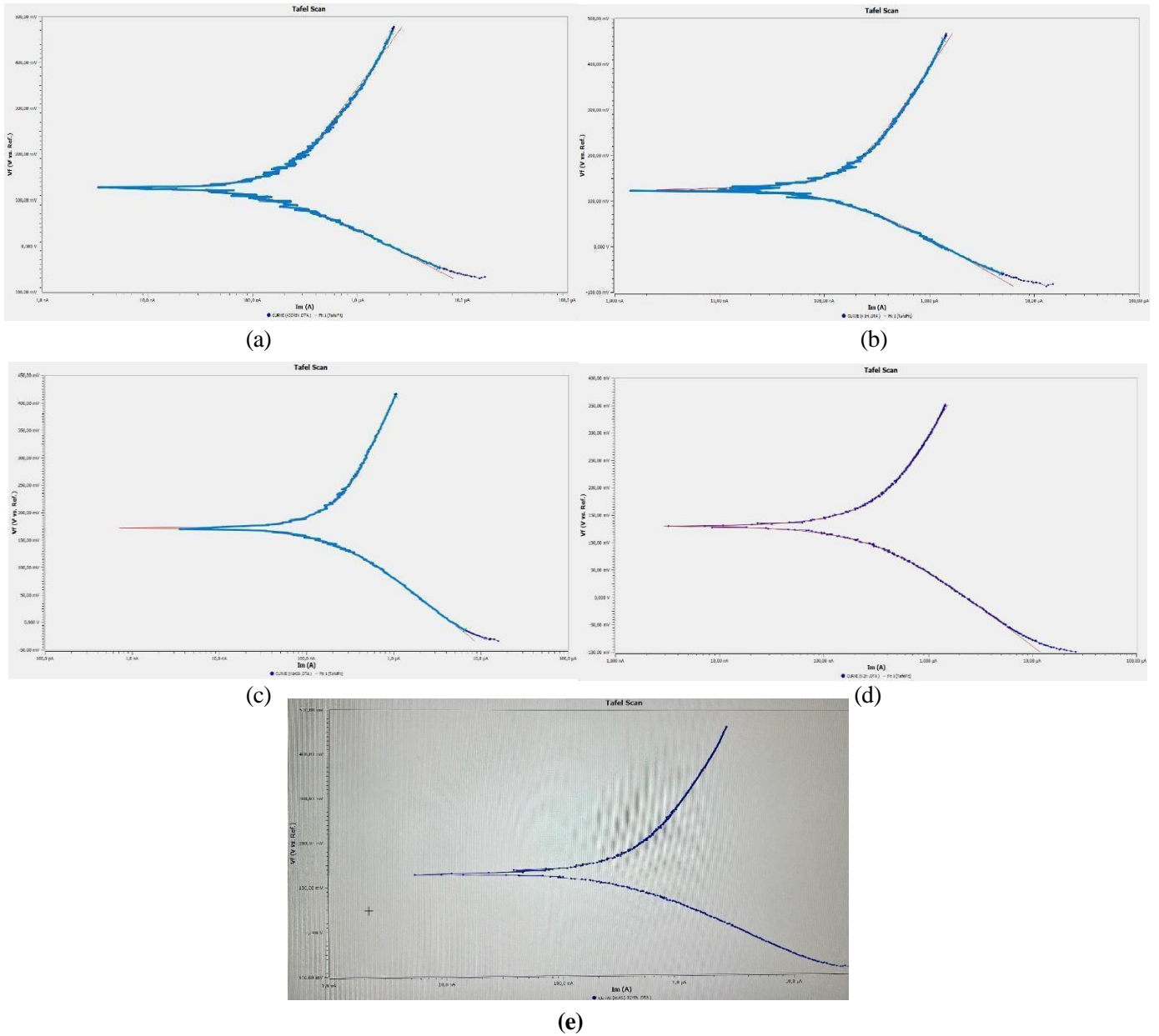


Figure.III.5: Polarisation potentiodynamique Tafel, (a)TV30MIN, (b)TV1H, (c)TV1H30 MIN, (d)TV2H, (e)T1050/30MIN.

Tableau III.3. Résultats de corrosion électrochimique des échantillons

N° d'échantillon		E _{cor} (mV)	I _{cor} (mA)	β _c	β _a	τ _c (taux de corrosion)(mmpy)
1	Etat homogénéisé à 1050°C	127.80	380.10	129.5	369.2	173
2	TV30min	125.5	201	122.6	313.3	76.01
3	TV1h	125.30	161.40	133.9	342.1	91.85
4	TV1.5h	171.80	221	129.20	359.1	101
5	TV2h	129.60	301.10	143.3	311.20	176

On remarque que le taux de corrosion augmente lorsque le temps de vieillissement augmente, confirmant le comportement observé par l'évolution de l'OCP. En d'autres termes, le taux de précipitation, ont un rôle important sur la dégradation de la résistance à la corrosion (Figure.III.6).

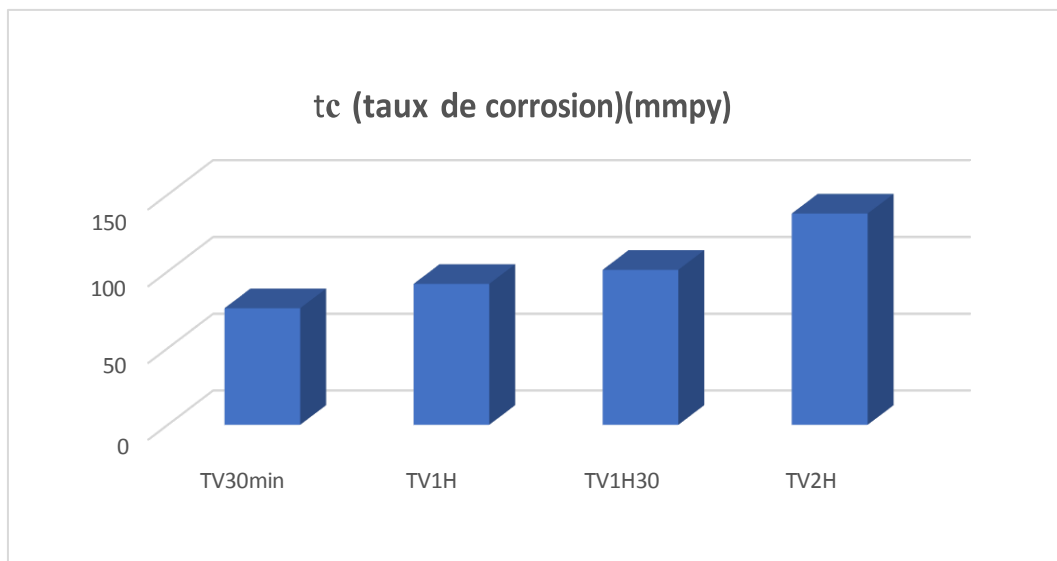


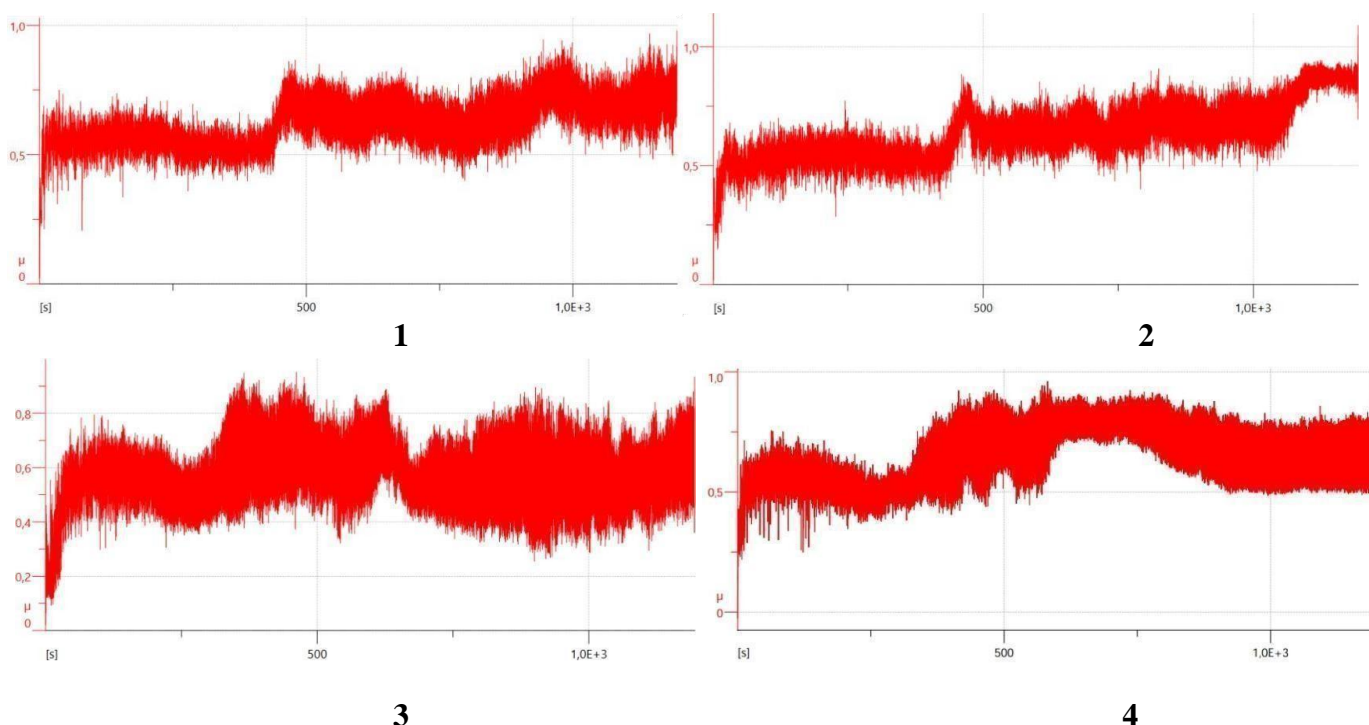
Figure.III.6 : Histogramme taux de corrosion en fonction du vieillissement.

III.5. Les résultats des essais d'usure

La variation du coefficient de frottement en fonction du temps est illustrée par les figures III.7.

Le coefficient de frottement connaît une période de rodage pendant la première centaine de mètres suivie d'un régime de frottement relativement stable.

Le tableau III.4. Résume les résultats du coefficient de frottement des différents échantillons. Les résultats montrent le coefficient de frottement le plus élevé est enregistré pour l'échantillon vieilli pendant 3H. ceci explique par le durcissement important causé par la présence d'un taux important de la phase σ .



Figures III.7 La variation du coefficient de frottement en fonction du temps 1 (TV30MIN) 2 (TV1H) 3 (TV1H30MIN) 4 (TV2H)

Tableau III.4. Coefficient de frottement dynamique des échantillons

Ech	Min	Max	Moy	Ecart type
HV850-30mn	0.019	1.090	0.638	0.120
Hv850-1h	0.023	0.981	0.623	0.094
HV850-1h30	0.020	0.952	0.571	0.127
HV850-2h	-0.026	0.961	0.655	0.125

Calcul du taux d'usure

Le taux d'usure est calculé par la formule suivante $K = V / (F * D)$ Où

V : volume moyen de la piste [mm³] : $V = \text{Surface} * \text{Périmètre de la piste} =$

$S * 2\pi R F$: La force et D : La distance (um)

Tableau III.5. Calcul de l'épaisseur de la piste d'usure

Ech	Longueur	Surface	Profondeur	Volume	Teaux moyen(k)
TV850-30min	1.2	10364.329	22	267511.639	242.686
Tv850-1H	1.25	14103.477	28	364029.225	204.584
TV850-1H30min	1.26	11889.785	26.66	306884.860	178.31
TV850-2H	1.23	3657.423	19.5	147691.72	98.461

Les résultats dans la figure III.8, montrent que le taux d'usure diminue avec le temps de vieillissement, ceci s'explique par durcissement par vieillissement

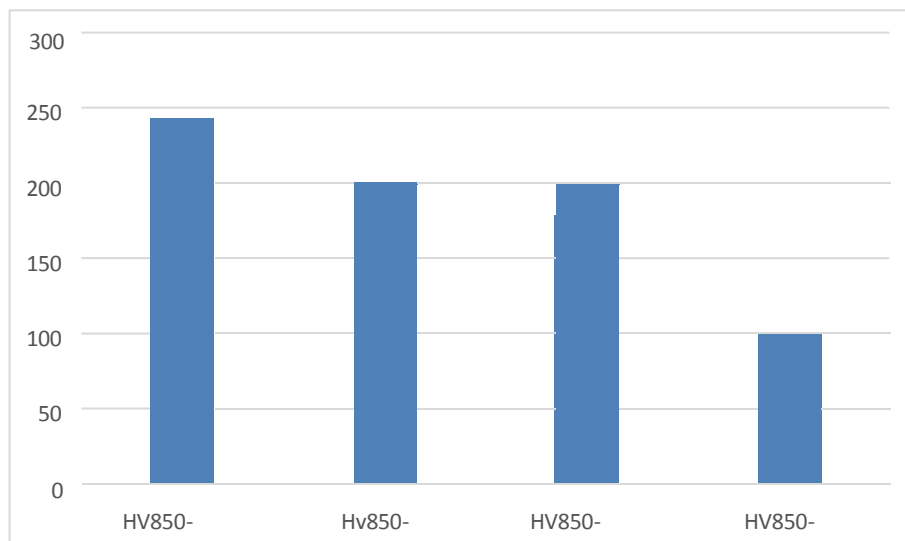


Figure III.8 : Histogramme taux moyen (k) en fonction du vieillissement.

Les mesures de volumes sont évaluées sur une moyenne de trois tests d'usure. Les profils de traces sont représentés sur la Figure III.

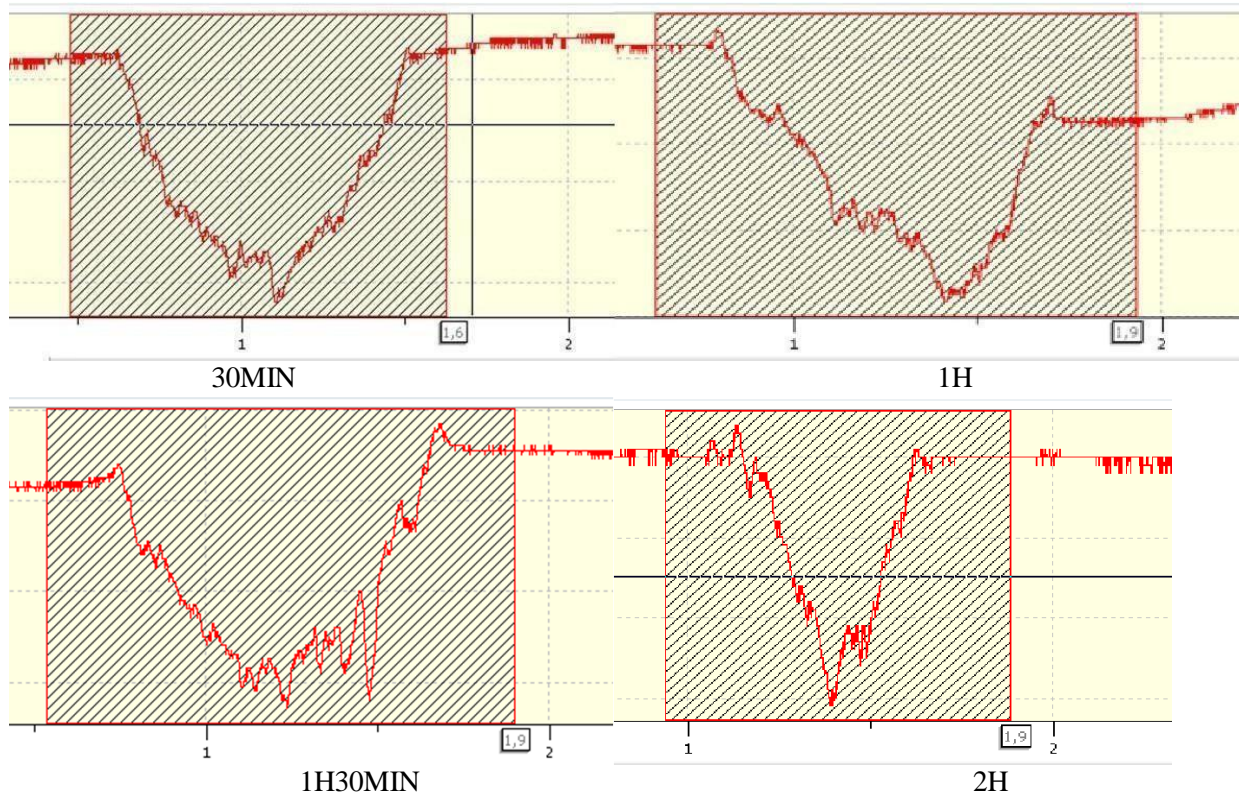
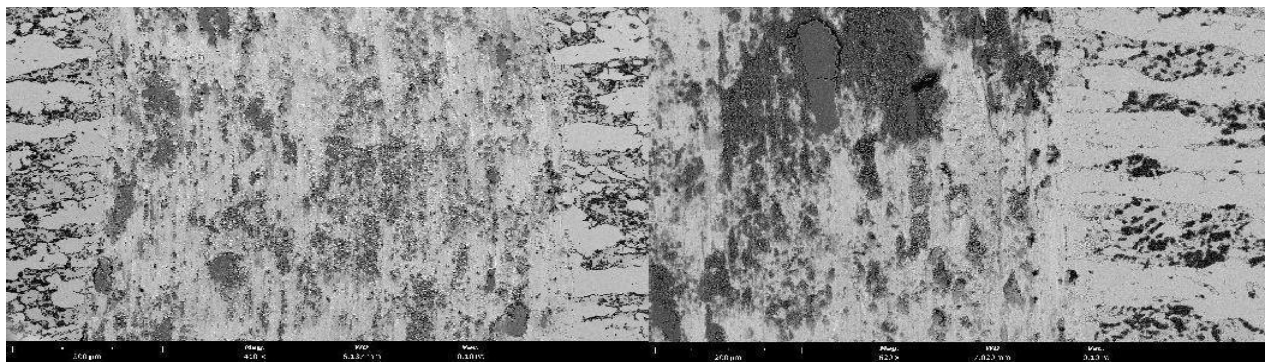
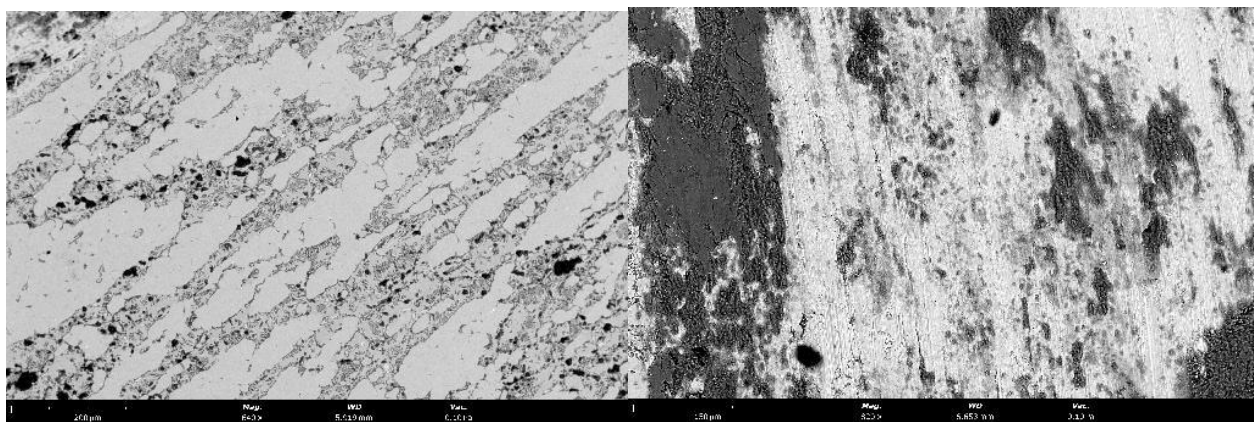


Figure III.9 : profil des essais d'usure



30MIN

1H



1H30MIN

2H

Figure III.10 : Les traces d'usure obtenues par MEB

Les traces d'usure obtenues par MEB représentés dans la figure III.8, montrent que mécanismes d'usure des échantillons est par adhésion.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale :

L'objectif de ce travail était d'étudier l'effet des traitements de vieillissements à 850°C d'un acier inoxydable duplex 2506 (dont le PREN = 41) sur sa résistance à la corrosion et son comportement à l'usure.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail ont permis de tirer les conclusions suivantes :

1. La cinétique de précipitation de la phase Sigma est très rapide et peut être détectée dans les 5 premières minutes lors traitement isotherme à 850°C. Cette précipitation a tendance à se produire à des endroits à haute énergie, tels que les joints de grains ferrite/ferrite et ferrite/austénite.

2-La résistance à corrosion, diminue significativement avec le pourcentage de phase sigma.

3 la résistance à l'usure augmente avec l'augmentation de la durée de vieillissement à 850°C. Ceci peut s'expliquer le durcissement par précipitation de la phase sigma

En perspective, on propose de faire suivre cette étude par :

- Une étude de l'effet du PH de la solution sur le cinétique de la corrosion électrochimique de cet acier duplex,
- Etudier l'effet de la température de la solution sur la vitesse de la corrosion de cette nuance,
- Etudier l'évolution de la microdureté des phases $\alpha\gamma$ en fonction du vieillissement,
- Evaluer l'influence du vieillissement sur la résistance mécanique et la ténacité.
- Evaluer le comportement l'usure humide (exemple NaCl, H₂O d'ionisée),

REFERENCES

Références :

- [1] **R. N. Gunn**, Ed., *Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications* , Cambridge: Abington, 1997.
- [2] **I. Alvarez-Armas** and S. Degallaix-Moreuil, Eds., *Duplex stainless steels*. London : Hoboken, NJ: ISTE ; J. Wiley, 2009.
- [1] Jussila, P.; Lahtonen, K.; Lampimäki, M.; Hirsimäki, M.; Valden, M. Influence of minor alloying elements on the initial stages of oxidation of austenitic stainless-steel materials. *Surface and Interface Analysis*, Vol. 40, No. 8, 2008, p. 1149-1156.
- [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] J. O. Nilsson and A. Wilson. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel saf 2507. *Materials Science and Technology*, 9:545–554,
- [6] Luca Brazzalotto *MICROSTRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF DIFFERENT DUPLEX STAINLESS STEELS IN ADVANCED TECHNOLOGICAL PROCESSES*. theseacademies 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-Nduplex 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] J. Electrochem. Soc. 2016, Vol. 163 (7), C377-C385
- [31] Landolt, Electrochim. Acta, 48, 1093–1104 (2003).
- [32] C. O. A. Olsson and D. Passive films on stainless steels- chemistry, structure and growth

- [33] N. Fuertes, Use of local electrochemical techniques for corrosion studies of stainless steels, p. 68, KTH Royal Institute of Technology, (2016).
- [34] Zijlstra, G., Faber, E., Ocelik, V., & de Hosson, J. T. M. (2017). THE GROWTH OF A PASSIVE FILM ON STEEL STUDIED WITH IN-SITU AFM. In Materials and contact characterisation VIII (pp. 23-29). (WIT Transactions on Engineering Sciences; Vol. 116). WIT Press
- [35] ROLAND TOLULOPE LOTO, Study of the Corrosion Resistance of Type 304L and 316 Austenitic Stainless Steels in Acid Chloride Solution, ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY, ISSN: 0970-020 X CODEN: OJCHEG 2017, Vol. 33, No. (3): Pg. 1090-1096
- [36] N. Fuertes, R. Pettersson Review - Passive film and electrochemical response of different phases in a Cu-alloyed stainless steel after long term heat treatment”
- [37] AYFL,J
“Les différentes formes tribologiques d’usure des surfaces métallique”