وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA

جامعة باجي مختار- عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

Année : 2011

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER

Effets des traitements thermiques sur la microstructure et le comportement à la corrosion d'un acier inoxydable de type 309

Option : Science et Génie des Surfaces

Présenté par : Kamel MADDOURI

DIRECTEUR DE MEMOIRE :

Abdelaziz HIMOUR **professeur** **Université Badji Mokhtar-Annaba**

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :	**Hamida ESSOM**	**Pr**	**Université Badji Mokhtar-Annaba**
EXAMINATEURS :	**Moussa ZAHZOUH**	**Pr**	**Université Badji Mokhtar-Annaba**
	Nasser Eddine BELIARDOUH	**Dr**	**Université Badji Mokhtar-Annaba**
	Omar ASSALA	**Dr**	**Université Badji Mokhtar- Annaba**

ملخص:

المواد المستخدمة في ظروف قاسية يجب عليها ان تمتلك في آن واحد خصائص مقاومة التآكل وكذا خصائص ميكانيكية جيدة مثلا الصلابة. هذه السمات ليست سهلة الادراك دائماً، وغالباً نتجه إلى حل وسط بين هاتين الخاصيتين.

لهذا الغرض الحديد الصلب الغير قابل للصدأ الأوستنيتي، مثل AISI 309 ، وجد مكانة مهمة في الصناعة. و الواقع أنها مادة تعمل في درجات حرارة عالية و في ظروف قاسية جدا تسبب لها التصدع بعد فترة زمنية معينة من العمل.

من أجل هذا ،ولمعرفة ميول هذه المادة للاستخدام تحت الظروف المذكورة أعلاه، وضفت تقنيات كهروكيميائية ثابتة ومترددة (SIE)، وكذا تقنيات بنيوية و تجارب ميكانيكية ، وهذا من أجل توضيح أثر العلاجات الحرارية، وإضافة عنصري الفناديوم والنيوبيوم على البنية الجهرية للـ AISI 309 ... و السلوك أتجاه التآكل .

لهذا و لتحسين الخصائص الميكانيكية لـAISI 309وكذا تحسين سلوكه تجاه التآكل ، أضيف عنصرين، مثل الفناديوم والنيوبيوم ($V \leq 1.5, Nb \leq 0.14$).

وأظهرت النتائج أن إضافة عنصري الفناديوم و النيوبيوم ، يحسن من الخصائص الميكانيكية للحديد الصلب المذكورة، قبل وبعد المعالجة الحرارية بانخفاض كثافة زحف الحدود بين الحبيبات من كربيد الكروم وفي المقابل اضافة هذين العنصرين تؤدي الى تشكيل كربيدات النيوبيوم و كربيدات الفناديوم (VC, V_4C_3, NbC).وبالإضافة تحسين مقاومة للتآكل بين الحبيبات ،باعتبار انها تنقل كمون التآكل باتجاه الكمونات النبيلة .

نتائج اختبارات للتآكل على الحديد الصلب 309 الاصلي و المحسن في محلول كلور الهيدروجين HCl 0.1 M (0,1 معياري) ومحلول كمور الصوديوم NaCl 3,2% تبين تحسن السلوك الكهروكيميائية، ونبل كمون التآكل وزيادة ومقاومة الاستقطاب.

Résumé :

Les matériaux utilisés dans des conditions hostiles doivent à la fois posséder une bonne résistance à la corrosion et de bonne caractéristique mécanique telle que la dureté. Ces deux caractéristiques ne sont pas toujours faciles à réaliser et l'on est souvent amené à faire des compromis entre ces deux propriétés.

A cet effet les aciers inoxydable, austénitiques, tel que l'AISI 309, trouve toute leur importance dans l'industrie. En effet c'est un matériau qui travaille à des températures élevées et dans des milieux agressifs provoquant de dons des fissurations après une certaine période de travail.

De ce fait, et dans le but de mieux connaître leur tendance à être utilisés dans les conditions citées ci-dessus, des techniques électrochimiques en mode stationnaire et fréquentiel (SIE), métallographiques et des essais mécanique ont été mis en œuvre, et ce afin d'élucider l'effet des traitements thermique, et d'addition de vanadium et de Niobium sur la microstructure et leur tenue à la corrosion.

Ainsi, dans le but d'améliorer les caractéristiques mécaniques et le comportement vis à vis à la corrosion de cet acier, deux éléments, tels que le vanadium et le niobium ($V \leq 1.5$, $Nb \leq 0.14$) ont été ajoutes.

Les résultats obtenus ont montré que l'addition du V et du Nb, améliore les propriétés mécaniques de l'acier en question, avant et après traitement thermique par la diminution de l'intensité de précipitation intergranulaire de carbures de chrome et en contre partie leur ajout semble la formation des carbures de V et de Nb (VC, V_4C_3, NbC). De plus améliorer la résistance à la corrosion intergranulaire, du fait quel déplace le potentiel de corrosion.

Les résultats des tests de corrosion sur l'acier 309 brut et améliorée dans une solution HCl 0.1M montre l'amélioration du comportement électrochimique, anoblissement du potentiel de corrosion et l'augmentation de la résistance de polarisation.

Abstract:

The materials used in conditions hostile must both have a good resistance to corrosion and good mechanical characteristic such as hardness. These two characteristics are not always easy and it is often brought to compromise between these two properties.

For this purpose stainless steels austenitic, such as AISI 309, is important in the industry. Indeed it is a material that works at high temperatures and aggressive media causing donations of cracking after a certain period of work.

This fact, and in order to learn more about their tendency to be used under the conditions mentioned above, electrochemical mode stationary and frequency (SIE), metallographic techniques and tests mechanical have been implemented, and to elucidate the effect of heat treatments , and addition of vanadium and Niobium on microstructure and their holding to corrosion.

Thus, to improve the mechanical characteristics and behavior vis-à-vis the corrosion of the steel, two elements, such as vanadium and niobium ($V \leq 1.5$, $Nb \leq 0.14$) were added.

The results showed that the addition of V and Nb, improves the mechanical properties of steel in question, before and afterheat treatment by the decrease in intensity of intergranular precipitation of chromium carbides and hand part adding them appears to the formation of carbides of V and Nb (VC, V_4C_3, NbC). More to improve the resistance to intergranular corrosion is what moves the potential corrosion.

The results tests of corrosion on stainless steel 309 gross and improved in a solution of HCl 0 1 M shows the improvement of electrochemical behavior, nobility of the corrosion potential and increasing polarization resistance.

The materials used in conditions hostile must both have a good resistance to corrosion and good mechanical characteristic such as hardness. These two characteristics are not always easy and it is often brought to compromise between these two properties.

For these purpose austenitic stainless steels, such as AISI 309, is important in the industry. Indeed it is a material that works at high temperatures and aggressive media causing donations of cracking after a certain period of work.

This fact, and in order to learn more about their tendency to be used under the conditions mentioned above, electrochemical mode stationary and frequency (SIE), metallographic techniques and tests mechanical have been implemented, and to elucidate the effect of thermal treatments, and addition of vanadium and Niobium on microstructure and their holding to corrosion.

Thus, to improve the mechanical characteristics and behavior towards the corrosion of the steel, two elements, such as vanadium and niobium ($V \leq 1.5$, $Nb \leq 0.14$) were added.

The results showed that the addition of V and Nb, improves the properties mechanical stainless steel in question, before and after heat treatment by the decrease in intensity of intergranular precipitation of chromium carbides and hand adding them appears to the formation of carbides of V and Nb (VC, V_4C_3, NbC). More to improve the resistance to intergranular corrosion is what moves the potential corrosion.

The results tests of corrosion on stainless steel 309 gross and improved in a solution of HCl 0 1 M shows the improvement of electrochemical behavior, nobility of the corrosion potential and increasing polarization resistance.

Remerciements

Je tiens à exprimer ma vive reconnaissance à Monsieur **Abdelaziz HIMOUR** professeur à l'Université BADJI Mokhtar -Annaba, pour avoir dirigé ce travail. Je le remercie vivement pour ses conseils, sa disponibilité et son soutien.

Je remercie vivement Monsieur **Hamida ESSOM**, Professeur à l'Université BADJI MOKHTAR- Annaba pour l'honneur qu'il me fait d'être présidant de ce jury.

Je remercie également Monsieur **Moussa ZAHZOUH,** Professeur à l'Université BADJI MOKHTAR-Annaba pour avoir accepté d'examiner ce travail. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

J'aimerais exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Nasser Eddine BELIARDOUH**, Maitre de Conférences à l'université BADJI MOKHTAR- Annaba, pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Je suis content de compter Monsieur **Omar ASSALA**, Maitre de Conférences à l'Université BADJI Mokhtar-Annaba parmi les membres de mon jury. Je le remercie d'avoir examiné ce travail.

Je remercie aussi Monsieur **Rabeh REHAMNIA,** Maitre de Conférences à l'Université BADJI MOKHTAR- Annaba pour avoir mis à ma disposition les moyens de mener les essais électrochimiques.

Je tiens à remercier Monsieur **Youcef KHELFAOUI,** Maitre de Conférences à l'Université de Bejaïa pour avoir réalisé des expériences de diffraction des rayons X (DRX).

Je remercie également Monsieur **Youcef HAMLAOUI,** Maitre de Conférences au Centre Universitaire de Souk-Ahras, pour m'avoir prodigué de manière très pédagogique de pertinents conseils dans les moments difficiles de ce travail.

Mes remerciements vont également à Madame **S. ABDERRAHMANE**, Maitre de Conférences à l'Université BADJI MOKHTAR- Annaba pour ses conseils et ses discussions.

Que Mademoiselle **A.Garbi** et Madame **A. Sedik,** ainsi que toute personne ayant contribué de près ou de loin à ce travail, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Enfin, j'exprime ma plus grande sympathie envers ma famille. Leurs encouragements, leur confiance et leur gentillesse m'ont touché et donné le soutien moral qui m'a permis d'accomplir ce modeste travail de recherche.

Liste des tableaux

Tableau : II.1 : Composition des révélateurs utilisée page 37

Tableau : II.2 : Valeurs de microdureté Vickers des phases homogènes page 39

Tableau : III .1 : Composition chimique de l'acier 309 avec et sans addition page 60

Tableau : III .2. valeur calculer des équivalents ($E_{q\,Cr}$, $E_{q\,Ni}$) page 67

Tableau : III .3: Microdureté de la matrice Charge: 200g page 68

Tableau : III. 4: fraction volumique des phases obtenues par diffraction de l'acier Inox 309 sans addition à l'état brut. page 72

Tableau III.5: fraction volumique des phases obtenues par diffraction de l'acier Inox 309 sans addition à l'état hypertrempé page 73

Tableau III.6: fraction volumique des phases obtenues par diffraction de l'acier Inox 309 sans addition à l'état revenu. page 73

Tableau III.7: fraction volumique des phases obtenues par diffraction de l'acier Inox 309 avec addition à l'état brut. page 74

Tableau III.8: fraction volumique des phases obtenues par diffraction de l'acier Inox 309 avec addition à l'état hypertrempe. page 74

Tableau III.9: fraction volumique des phases obtenues par diffraction de l'acier Inox 309 avec addition à l'état revenu. page 75

Tableau III 10 : paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation Potentiodynamique de l'acier 309 sans addition à l'état brut dans HCl à 0,1M page 82

Tableau III 11 : paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation Potentiodynamique de l'acier 309 sans addition à l'état hypertrempe dans HCl à 0,1M page 84

Tableau III .12 : paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 309 sans addition à l'état revenu dans HCl à 0,1M. page 86

Tableau : III .13 Potentiel de piqûre de différents métaux dans NaCl à 0.1 M. à 25 °C page 88

Tableau : III 14 : paramètres électrochimiques calculés à partir des courbes de polarisation cyclique de l'acier inox 309 avec addition aux états hypertrempe et revenu page 91

.

Tableau III 15 : résultats de raffinement du spectre d'impédance de la corrosion de l'acier inox 309 à l'état brut dans HCl à 0.1M. page 93

Tableau III 16 : résultats de raffinement du spectre d'impédance de la corrosion de l'acier inox 309 a l'état hypertrempe dans HCl à 0.1M. page 94

Tableau III 17 : résultats de raffinement du spectre d'impédance de la corrosion de l'acier inox 309 à l'état revenu dans HCl à 0.1M. page 95

Tableau III 18 : paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 309 avec addition à l'état brut dans HCl à 0,1M page 96

Tableau : III 19: paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 309 avec addition à l'état hypertrempe dans HCl à 0,1M page 97

Tableau. III 20 : paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 309 avec addition à l'état revenu dans HCl à 0,1M page 98

Tableau : III 21: Résultats de l'ajustement des spectres d'impédance de la corrosion de l'AISI 309 avec addition dans une solution HCl à 0,1 M page 102

Tableau III 22 paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation Potentiodynamique de l'acier 309 sans addition à l'état brut dans NaCl à 3,2% page 104

Tableau III 24 paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation Potentiodynamique de l'acier 309 sans addition à l'état revenu dans NaCl à3,2% page 106

Tableau III 25 : paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation Potentiodynamique de l'acier 309 avec addition à l'état brut dans NaCl à 3,2% page 107

Tableau III 26 paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation Potentiodynamique de l'acier 309 avec addition à l'état hypertrempe dans NaCl à 3,2% page 108

Tableau III 27 : paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation Potentiodynamique de l'acier 309 avec addition à l'état revenu dans NaCl à 3,2% page 109

Tableau28 : paramètres électrochimiques de l'acier inox 309 avec et sans addition tirés des courbe de polarisation potentiodynamique dans les milieux HCl 0.1 M et NaCl 3.2% page 110

Tableau 29 : paramètres électrochimiques de l'acier inox 309 avec et sans addition tirés des courbes de polarisation cyclique dans NaCl à 3.2% page 115

Liste des Figures

Figure I .1 : diagramme d'équilibre binaire Fe Cr . page 3

Figure I .2 : Diagramme de phases Fe-Ni calculé page 5

Figure I .3 : Diagramme de phases Cr-Ni calculé. page 6

Figure I .4 : Système Fe Cr Diagramme de phases calculé page 6

Figure I.5: Système Fe-Cr-Ni page 7

Figure I.6 : Système Fe-Cr-Ni, section isotherme à 650°C page 8

Figure I. 7: Système Fe-Cr-Ni, page 9

Figure I.8 : Coupe du digramme ternaire fer-chrome-nickel pour des teneurs Croissantes en nickel. Influence du nickel sur l'extension de la boucle γ page 10

Figure I.9: Diagramme de Schaefler page 11

Figure I. 10. Diagramme de précipitation de $M_{23}C_6$dans un acier austénitique page 20

Figure I .11: Sensibilisation d'aciers inoxydable 304 de contenu différent de carbone page 30

Figure I .12 : Épuisement de chrome au joint de grain dus à la précipitation des carbures de chrome (schéma) page 31

Figure I .13 : mécanisme de la corrosion intergranulaire. page 32

Figure I .14 : Vue d'un joint de grains au microscope électronique en transmission page 32

Figure I .15 : Photographie d'une coupe transversale mettant en évidence l'attaque intergranulaire en milieu oxydant d'un acier ferritique sensibilisé à 17% de chrome. page 33

Figure II.1 : Microdurométre semi-automatique de type ZWICK page 38

Figure II.2 : Empreinte du pénétrateur dans la pièce à tester page 38

Figure II.3 : Condition de Bragg, principe de la diffraction de rayons X. page 40

Figure II.4 : Photographie de diffractomètre utilisé page41

Figure II.5 : montage de mesures électrochimiques page 42

Figure II.6 : Montage Expérimental pour polarisation potentiostatique: page43

Figure II.7: Montage Expérimental pour polarisation galvanostatique page43

Figure II.8 : Courbe intensité-potentiel page44

L'intervalle de validité de cette méthode et de ±20 mV/E_{corr}

Figure II.9 : Représentation schématique d'un système de corrosion (Échelle semi-log) page46

Figure II.10 : (a) cinétique limitée par le transfert de matière. Page 47

Figure II.10 : (b) cinétique mixte d'activation-diffusion. Page 47

Figure II. 11: Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique page 49

Figure II.12 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant page 50

Figure II.13: Représentation schématique de la double couche page 51
(les points dans l'électrode représentent des charges négatives)
Figure II.14 :Representation du diagrammes d'impedance page 54
dans le plan complexe de Nyquist
Figure II.15 :tracés des diagrammes d'impedance selon la représentation debode page 55
Figure II. 16 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance page 56
électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit
électrique équivalent
Figure II. 17: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance page 56
électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit
électrique équivalent
Figure II. 18 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance page 57
électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche
infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique
équivalent
Figure II. 19 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance page 58
électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique
équivalent
Figure II.20 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance page 59
électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une
électrode et schéma électrique équivalent
Figure III 1 a : micrographie de l'Acier inoxydable AISI 309 sans addition brut. Page 61
Figure III 1 b : micrographie de l'Acier inoxydable AISI 309 avec addition brut page 62
Figure III. 2 a : micrographie de l'Acier inoxydable AISI 309 sans addition hypertrempe. page63
Figure III 2b : Micrographie de l'Acier inoxydable AISI 309 avec addition de V, Nb page64
hypertrempe.
Figure III.3a : Micrographie de l'Acier inoxydable AISI 309 sans addition page65
à l'état revenu
Figure III 3 b : Micrographie de l'Acier inoxydable AISI 309 page66
avec addition de V, Nb à l'état revenu.
Figure III 4 : diagramme Sehaeffler page 67
Figure III.5: Histogrammes comparatifs illustrant l'influence de l'addition page 69
de vanadium et de niobium sur la microdureté de l'acier
inox de type 390 avant et après traitements thermiques

Figure III.6: Diagramme DRX sur l'acier Inox 309 sans addition à l'état brut page 72
Figure III.7: Diagramme DRX sur l'acier Inox 309 sans addition à l'état hypertrempé. Page 73
Figure III.8: Diagramme DRX sur l'acier Inox 309 sans addition à l'état revenu page 73
Figure III.9: Diagramme DRX sur l'acier Inox 309 avec addition à l'état brut page 74
Figure III.10: Diagramme DRX sur l'acier Inox 309 avec addition à l'état hypertrempe page 74
Figure III.11: Diagramme DRX sur l'acier Inox 309 avec addition à l'état revenu page 75
Figure III.12 :a) courbe potentiodynamique réalisé différentes vitesses page 79
de balayage (0.5, 1,1.5 V/s)
Figure III .13a: courbe semi logarithmique de la polarisation potentiodynamique page 82
de l'acier 309 sans addition a l'état brut dans une solution HCl 0,1M
Figure III 13 b : courbe Potentiodynamique de l'acier 309 sans addition page 82
à l'état brut dans HCl à 0,1M
Figure III 14 a : courbe semi logarithmique de l'acier 309 sans addition a l'état page 84
Hypertrempe dans une solution HCl 0,1M
Figure III 14 b: courbe potentiodynamique de l'acier 309 sans addition a l'état
hypertrempe dans HCl à 0,1M
Figure III 15a : courbe semi logarithmique de l'acier 309 sans addition a l'état page 85
Revenu dans une solution HCl 0,1M
Figure III 15 b: courbe de polarisation potentiodynamique de l'acier 309 sans addition page 86
à l'état revenu dans HCl à 0,1M
Figure III 16: courbe semi logarithmique de l'acier 309 sans addition page 86
à l'état brut, hypertrempe et revenu dans HCl à 0,1M
Figure III.17:Mesure du potentiel de piqûre par la méthode potentiodynamique page 87
Figure III. 18 : courbes de polarisation cyclique de l'acier inox 309 avec addition page 90
a l'état Hypertrempe dans une solution HCl 0.1M.
Figure III.19 : courbes de polarisation cyclique de l'acier inox 309 sans addition page 90
a l'état Hypertrempe dans une solution HCl 0.1M.
Figure III.20 : courbes de polarisation cyclique de l'acier inox 309 avec addition page 90
a l'état Revenu dans une solution HCl 0.1M.
Figure III.21 : Circuit équivalent modéliser l'interface électrode /électrolyte page 93
Figure III 22 : Diagramme d'impédance électrochimique obtenu sur page 93
l'acier AISI 309 Brut avec ajustement en représentation de Nyquist (a)
et en représentation de Bode (b)
Figure III.23 : Diagramme d'impédance électrochimique obtenu sur page 94
l'acier AISI 309 **sans** addition à l'état hypertrempe avec ajustement en

représentation de Nyquist (a) et en représentation de Bode (b)

Figure III24 :Circuit équivalent modéliser l'interface électrode /électrolyte page 94

Figure III 25 : Diagramme d'impédance électrochimique de l'acier AISI 309 sans **page 95**
Addition à l'état revenu en représentation de Nyquist (a)
et en représentation de Bode (b)

Figure III.26 : Circuit équivalent modéliser l'interface électrode /électrolyte page 95

Figure III.27 a : Courbe semi logarithmique de la polarisation de l'acier 309inox page 96
avec addition à l'état Brut dans une solution HCl 0,1M

Figure III.27 b: Courbe de la polarisation de l'acier 309 avec addition à l'état Brut page 96
dans une solution HCl 0,1M.

Figure .III.28a: Courbe semi logarithmique de la polarisation de l'acier inox 309 page 97
avec addition à l'état Hypertrempe dans une solution HCl 0,1M

Figure III.28b : Courbe de la polarisation de l'acier inox 309 avec addition page 97
à l'état Hypertrempe dans une solution HCl 0,1M.

Figure. III.29a : Courbe semi logarithmique de la polarisation de l'acier inox 309 page 98
avec addition à l'état Revenu dans une solution HCl 0,1M

Figure III.29b : Courbe de la polarisation de l'acier inox 309 avec addition page 98
à l'état Revenu dans une solution HCl 0,1M.

Figure.III.30:courbe semi logarithmique de polarisation de l'acier 309 avec addition page 99
à l'état brut hypertrempe et revenu dans HCl à 0,1M

Figure III31 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist pour page 100
l'acier inox de type 309 avec addition a l'état Brut, Hypertrempe
et Revenu dans une solution HCl 0.1M

Figure III32: Circuit équivalent modélisant Le comportement d'impédance page 101
de l'interface

Figure III33 : Diagramme d'impédance électrochimique obtenu sur l'acier page101
inox 309 avec addition à l'état Brut avec ajustement en représentation
de Nyquist (a) et en représentation de Bode (b)

Figure III34 : Diagramme d'impédance électrochimique obtenu sur l'acier AISI page101
309 avec addition à l'état hypertrempe avec ajustement en représentation
de Nyquist (a) et en représentation de Bode (b)

Figure III35 : Diagramme d'impédance électrochimique obtenu sur l'acier AISI page102
309 avec addition à l'état Revenu avec ajustement en représentation
de Nyquist (a) et en représentation de Bode (b)

Figure III 36 a : courbe potentiodynamique de l'acier 309 sans addition a l'état brut dans une solution NaCl à 3,2%. page 103

Figure III 36 b : courbe potentiodynamique de l'acier 309 sans addition à l'état brut dans NaCl à 3,2%. page 104

Figure III37 a: courbe de Taffel de l'acier 309 sans addition à l'état hypertrempe dans NaCl à 3,2%. page 105

Figure III 37 b: courbe potentiodynamique de l'acier 309 sans addition à l'état hypertrempe dans NaCl à 3,2%. page 105

Figure III 38 a: courbe de Taffel de l'acier 309 sans addition à l'état revenu dans NaCl à 3,2%. page106

Figure III38 b: courbe potentiodynamique de l'acier 309 sans addition à l'état revenu dans NaCl à 3,2%. page106

Figure III 39 a: courbe de Taffel de l'acier 309 avec addition à l'état brut dans NaCl à 3,2%. page 107

Figure III 39b: courbe potentiodynamique de l'acier 309 avec addition à l'état brut dans NaCl à 3,2%. page 107

Figure **III40 a**: courbe de Taffel de l'acier 309 avec addition à l'état hypertrempe dans NaCl à 3,2%. page108

Figure **III40 b**: courbe potentiodynamique de l'acier 309 avec addition à l'état hypertrempe dans NaCl à 3,2%. page 108

Figure **III 41a**: courbe de Taffel de l'acier 309 avec addition à l'état revenu dans NaCl à 3,2%. page 109

Figure **III41 b**: courbe potentiodynamique de l'acier 309 avec addition à l'état revenu dans NaCl à 3,2%. page 109

Figure **III42**: courbe de Taffel de l'acier 309 avec addition aux états brut, hypertrempe et revenu dans NaCl à 3,2%. page 110

Figure III 43 : courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 309 sans addition à l'état brut dans NaCl à 3.2% page 111

Figure III 44 : courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 309 sans addition à l'état hypertrempe dans NaCl à 3.2%. page 111

Figure III 45: courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 309 sans addition à l'état revenu dans NaCl à 3.2% page 112

Figure III 46 : courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable309 sans addition à l'état brut, hypertrempe et revenu dans NaCl à 3.2% page 112

Figure III 47 : courbe de polarisation cyclique d'acier inoxydable309 avec addition page 113

à l'état brut dans NaCl à 3,2%.

Figure III 48: courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 309 avec addition page 113
à l'état hypertrempe dans NaCl à 3.2%

Figure III49: courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable309 avec addition page 114
à l'état revenu dans NaCl à 3.2%

Figure III 50 : courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable309 avec addition page 114
à l'état brut, hypertrempe et revenu dans NaCl à 3.2%

Sommaire

Introduction générale……1

CHPITRE I : Synthèse Bibliographique

I.1 Introduction : 3

I.2 Système d'alliage binaire et ternaire 3

I.3 Influence des éléments d'alliage 10

I.4 Les équivalents (Eq_{Cr}, et Eq_{Ni}) 11

I.5 Classification des aciers inoxydables 12

I.5.1 Aciers inoxydables martensitiques 12

I.5.2 Aciers inoxydables ferritiques 12

I.5.3 Aciers inoxydables austénitiques 12

I.5.4 Aciers austéno-ferritiques (duplex) 13

I.6 Principaux types d'aciers inoxydables austénitiques 13

I.6.1 Aciers dérivés des aciers inoxydables type 18-8 13

I.6.2 Aciers type 25-12 13

I.6.3 Aciers type 25-20 14

I.6.4 Aciers type 36-18 14

I.7 Structure des aciers austénitiques 14

I.7.1 Influence des éléments d'aditions 14

I.7.2 Précipitation dans les aciers inoxydables austénitiques . 18

I.7.3 Précipitation des carbonitrures type MX 19

I.7.4 Précipitation des carbures type M_6C 19

I.7.5 Précipitation du carbure de chrome$M_{23}C_6$ 19

I.7.6 Morphologies et endroits de précipitation de $Cr_{23}C_6$ 20

I.8 Traitements thermiques des aciers inoxydablesausténitiques... 20

I.8.1 Traitement d'hypertrempe 21

I.8.2 Choix de la température d'hypertrempe 21

I.8.3 Durée du maintien à la température d'hypertrempe 21

I.8.4 Revenu 22

I.8.5 Différents types de revenu (après trempe) 23

I.8.6 Choix des conditions de revenu 24

I.8.7 Traitement de Sensibilisations 26

I.9 Comportement des aciers inox vis avis la corrosion 26
I.10 LA PASSIVATION 27
I.10.1 DESCRIPTION DU PHENOMENE 27
I.10.2 NATURE DU FILM PASSIF 27
I.10.3 Film passif sur l'acier inoxydable austénitique 28
I.10.4 Type de corrosion des Aciers inox. 29
Conclusion partielle 35

CHAPITRE II : TECHNIQUE EXPERIMENTALES

Elaboration du matériau 36
Traitement thermique 36
Caractérisation métallographie 36
Essais mécaniques 37
Analyse des phases par diffraction des rayons X..... … 39
II.1.1 Principe de la méthod..... 39
II.1.2 Conditions expérimentales et appareillage utilisé**.....** **41**
Méthode et TECHNIQUES ÉLECTROCHIMIQUES 42
II.1.3 Préparation de l'électrode de travail 42
II.1.4 Montage expérimentale 42
II.1.5 Techniques électrochimiques utilisée 44
II.1.5.1 Techniques stationnaires 44
II.1.5.2 Courbe de polarisation au voisinage de E corr. 44
II.1.5.3 Loi de Tafel 45
II.1.6.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE) 49
II.1.6.3.1 Principe 49
II.1.6.3.2 Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte 50
II.1.6.3.3 Représentation graphique. 53
II.1.6.3.4 Interprétations et modélisations des diagrammes 54
II.1.6.3.5 Interprétation des diagrammes de Nyquist 55
II.1.6.3.5.1 Transfert de charge 55
II.1.6.3.5.2 Hétérogénéités de surface 56
II.1.6.3.5.3 Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie 57

II.1.6.3.5.4 Electrode poreuse 57

II.1.6.3.5.5 Etape d'adsorption 58

Chapitre III RESULTATS ET DISCUSSION

III .1 Le matériau sujet de l'étude …….....60

III .2 CARACTERISATIONMETALLURGIQUE……..... 60

III .3 CARACTERISATION STRUCTURALE……..…… ……...60

III .4 CARACTERISATION MECANIQUE……..……..68

III .4.1 - Etude de la dureté HV du matériau……..……....…68

III .4.2 DISCUSSION……..……69

III .4.2.1 Etat brut avec et sans adition ……..……..…… ..69

III .4.2 .2 Etat hypertrempé……...……...… .70

III .4.2 .3 Etat Revenue……...……...… ..71

III .5 . Analyse par diffraction des rayons X……...……...…… ..72

III .5.1 discutions des résultat de diffraction de la DRX…….…….. ...73

III .4.24. CONCLUSION SUR L'ETUDE STRUCTURALE ….…….…….. …...77

ET MECANIQUE

III .6 ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION……...… …..78

DU MATERIAUX

III .6.1 Comportement à la corrosion du matériau…….……...… ……81

III .6.1 2 Caractérisation électrochimique dans HCl à 0.1M.....…….....84

III .6.1 2 1 Acier inox 309 sans addition

III .6.1.2 .1 2 Courbes De Polarisation Cyclique dans HCl 0.1M..…...……...…….87

III .6.1.2.1.3 Spectroscopie D'impédance Electrochimique……..……..…..…...……91

de l'acier inox 309 sans addition

III .6.1 2. 2. ACIER INOX 309 AVEC ADDITION..... …….....96

de l'acier inox 309 avec addition

III .6.1 2. 3 Spectroscopie D'impédance Electrochimique.. …… ……..……100

de l'acier inox 309 avec addition

III .6.1 2. 4 Courbes potentiodynamiques obtenue dans NaCl 3.2%.....… ….....103

III .6.1 2. 5 Courbes De Polarisation Cyclique dans NaCl 3.2%.....…….....111

Conclusion générale

Annexe

REERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Introduction :

Les matériaux utilisés dans des conditions hostiles doivent à la fois posséder une bonne résistance à la corrosion et de bonne caractéristique mécanique telle que la dureté. Ces deux caractéristiques ne sont pas toujours faciles à réaliser et l'on est souvent amené à faire des compromis entre ces deux propriétés. Ainsi, le choix des matériaux doit tenir compte les conditions de service de chaque appareil et du rapport coût d'investissement/ coût d'entretien.

A cet effet les aciers inoxydable austénitique type 309 trouve toute leur importance dans l'industrie et en particulier dans la fabrication des Réchauffeurs d'air, Echangeur de chaleur, Équipement de raffinage de pétrole, Pièces de brûleur à mazout,…. c'est un matériau qui travaille à température élevée et ainsi dans des milieux agressifs provoquant de dons des fissurations après une certaine période de travail.

De ce fait, et dans le but de mieux connaître la tendance des aciers inoxydable austénitique à être utilisés dans les conditions citées ci-dessus, et pouvoir répondre aux devers questions et problèmes soulevées , des techniques électrochimiques et métallographique, des essais de dureté ont été mis en œuvre, et ce afin d'élucider l'effet des traitements thermique, et des additions de vanadium et de Niobium sur la microstructure des aciers inoxydables austénitique et leur tenue à la corrosion

Ainsi ce mémoire scindé principalement en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur l'état des connaissances concernant les aciers inoxydables, leur microstructure et les traitements thermique, et leur comportement vis à vis à la corrosion. Une conclusion partielle a été donnée.

Les caractéristiques du matériau utilisé et les techniques expérimentales utilisées tel que : les observations métallographique, les essais mécanique, et les techniques électrochimiques, font l'objet du deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre sont présentés les résultats de l'étude systématique sur l'influence des traitements thermique et l'influence des additions du vanadium et

du niobium sur la microstructure de l'acier et l'étude comparative du comportement du acier vis-à-vis de la corrosion de l'acier inoxydable avec et sans addition dans des milieux agressifs (NaCl 3,2% et HCl 0,1 M). L'interprétation des résultats expérimentaux des essais électrochimiques en mode stationnaire et fréquentiel a été menée par la simulation des courbes et des diagrammes à l'aide du logiciel de traitement des données et de modélisation des circuits équivalents.

Enfin une conclusion générale qui résume l'ensemble de cette étude et présente les perspectives qu'elle apporte concernant l'étude de corrosion des aciers inoxydable et l'amélioration des propriétés des aciers inox.

I.1 Introduction

Les aciers inoxydables sont des alliages métalliques à base de fer. Leur importance se manifeste dans la plénitude des applications de basse gamme, à celles très sophistiqués (bâtiment, industrie chimique et agro-alimentaire, transport et production d'énergie, véhicules spatiaux…).L'utilisation des aciers inoxydables est indispensable. En fait, l'ubiquité des aciers inoxydables dans notre vie quotidienne rend impossible d'énumérer leur application. L'acier signifie que le fer constitue la partie majeure de la matière, inoxydables l'absence de coloration de rouille ou la corrosion dans des environnements où les aciers normaux sont sensibles (par exemple, dans l'air relativement pur et sec). La particularité des aciers inoxydables est la présence de chrome (>12%).A cet effet, un oxyde de chrome adhérant et autoréparable peut se former sur la surface de l'acier dans les environnements relativement bénins. Toutefois, pour se protéger contre la rouille et les piqûres de corrosion dans des environnements plus hostiles (atmosphères humides ou environnements pollués,…) ou en présence d'éléments comme le Carbone, un contenu plus élevé de Cr doit être ajouté. Souvent, d'autres éléments d'alliages tels que : Ni, Mo, Cu, Si, ... sont aussi ajoutés en plus de Chrome ; ces éléments se répartissent en deux catégories : alphagènes (ceux qui stabilisent le fer (α) et gammagènes (ceux qui stabilisent le fer (γ)).Lorsque le contenu de Cr et Ni sont ajoutés en quantités importantes, l'alliage qui en résulte est appelé acier réfractaire (résistant à la chaleur). Bien qu'un nombre important des éléments d'alliage puisse être présent dans les aciers inoxydables, leur teneur totale est généralement conservée au-dessous de la teneur en fer, pour que l'alliage demeure un acier [1].

I.2 Système d'alliage binaire et ternaire

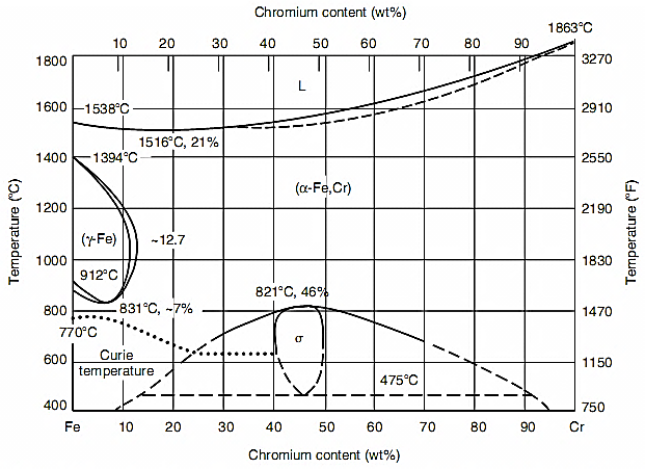


Figure I .1 : diagramme d'équilibre binaire Fe-Cr [3].

La base des aciers inoxydable est le système Fe-Cr ; son diagramme de phase est tellement important qu'un nombre considérable de chercheurs a travaillé sur ce sujet. Le diagramme fer-chrome complet à l'équilibre (figure I .1) montre que l'existence de la phase γ est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé « boucle γ » ; cette situation étant due au Chrome qui, compte tenu de sa structure cristallographique, favorise le développement du domaine α [2]. Le détail de la boucle γ, montre que, pour des teneurs en Chrome <10,5 %, l'alliage Fe-Cr subit une transformation de phase au chauffage et au refroidissement. Pour des teneurs en chrome supérieures à 11,5 %, seul le domaine α existe ; l'alliage métallique ne subit aucun changement de phase et reste donc ferritique (phase α). Lorsque la teneur en chrome est comprise entre 10,5 % et 11,5 %, les deux phases α et γ coexistent sous forme d'une structure biphasée (mixte) α + γ. L'étendue du domaine γ peut être très fortement influencée par d'autres éléments d'addition. Certains auront tendance à favoriser l'existence de la phase α (structure ferritique) ; ces éléments sont dits alphagènes. D'autres, parmi lesquels le carbone et l'azote, auront tendance à favoriser l'existence de la phase γ (structure austénitique) ; ils sont appelés gammagènes. Suivant l'équilibre entre ces différents éléments, les alliages Fer-Chrome-Carbone peuvent avoir les structures suivantes :

— Martensitique, après trempe à 950°C d'un alliage se situant à l'intérieur de la boucle γ. L'alliage à 13 % de chrome et 0,3 % de carbone (X30Cr13/1.4028) représente de cette famille;

— Semi-ferritique, après chauffage puis refroidissement d'un alliage se situant dans la zone biphasée (α+γ). L'alliage à 17 % de chrome et 0,06 % de carbone (X6Cr17/1.4016) est le plus représentatif de cette famille ;

— Ferritique, après traitement thermique d'un alliage se situant à droite de la boucle γ. Il peut s'agir soit d'un alliage à teneurs élevées en chrome et en molybdène du type X2CrMoTi29-4/1.4592 (29%Cr, 4%Mo, 0,02%C) ou le plus souvent un alliage à 17 % de chrome du type X3CrTi17/1.4510 (17%Cr, 0,03%C) stabilisé par une addition de titane. Pour obtenir cette structure ferritique il est indispensable, non seulement d'avoir une teneur en carbone faible, mais également de prévenir le risque de précipitation de carbures de chrome, en utilisant un élément stabilisant (titane, Niobium, Vanadium, Zirconium) dont l'affinité pour le Carbone est supérieure à celle du Chrome. Le Chrome a un effet fragilisant en formant la phase σ dans la gamme de température (500-820) °C. D'autres éléments, comme le Silicium et le Molybdène, stabilisent ou renforcent la phase σ; ils sont dits sigmagènes. Plusieurs

éléments sont à la fois alphagènes et sigmagènes, ce qui explique une tendance à confondre les deux rôles. Ce rapprochement n'est pas vraiment justifié, car la phase σ est un composé électronique dont la formation dépend d'une optimisation du nombre d'électrons mis en commun, alors que la phase α est une solution solide. Un autre effet fragilisant dû au Chrome est de provoquer une démixtion, une séparation de phases α et α' vers 475°C. Cette tendance n'est pas partagée avec tous les autres éléments alphagènes.

Le système Fe-Cr-Ni

Les systèmes binaires limitrophes Fe-Ni, Cr -Ni et Fe-Cr sont représentées par les figures I.2 I.3 I.4 respectivement. Le système Fe-Ni montre l'existence d'une solution solide Austénite, étendue du Fer au Nickel. Tandis que le système Fe-Cr se caractérise par l'existence d'une large solution solide Ferrite et deux transformations de phases solides. Alors que le système Cr-Ni présente deux phases terminales avec des solutions solides très étendues, respectivement la Ferrite côté Chrome (ou α-Cr) et l'Austénite côté Nickel qui forment un eutectique. Les données chiffrées sont les limites de solubilité à la température eutectique et la conode à 1700°C qui sert à calculer le coefficient de partage et la pente du liquidus (x = 18,8 % , Xs= 7,8 % à 1700 °C ,XL= 18, s % à 1700°C ,k = 7,8/18,8 = 0,4 , k < l) [3].

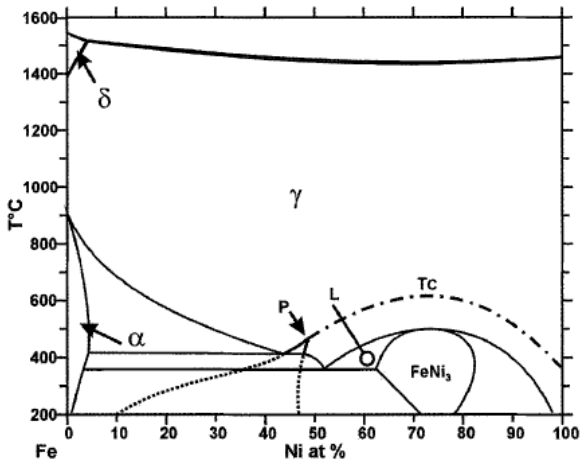


Figure I .2 : Diagramme de phases Fe-Ni calculé [Ans961 ; Yan96]

La loupe (L) indique une transformation de mise en ordre avec transfert de masse. En traits-pointillés des transformations paramagnétiques à ferromagnétiques métastables. Bien qu'il

s'agisse d'un système courant, le diagramme ne peut pas être considéré complètement fiable en dessous de 400°C.

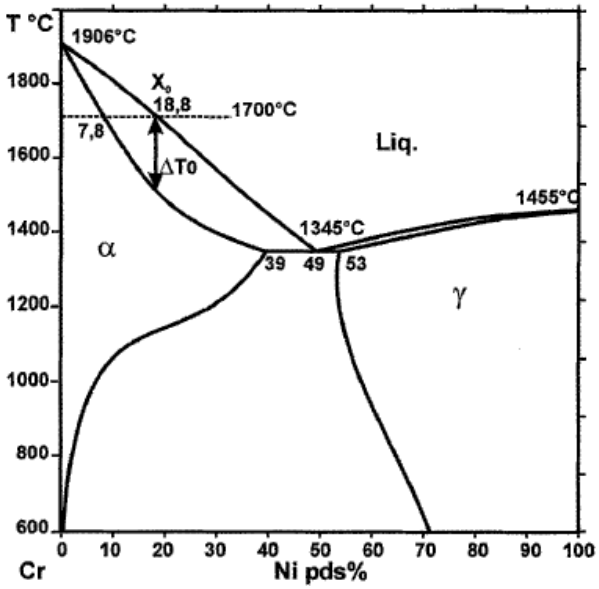


Figure I .3 : Diagramme de phases Cr-Ni calculé.

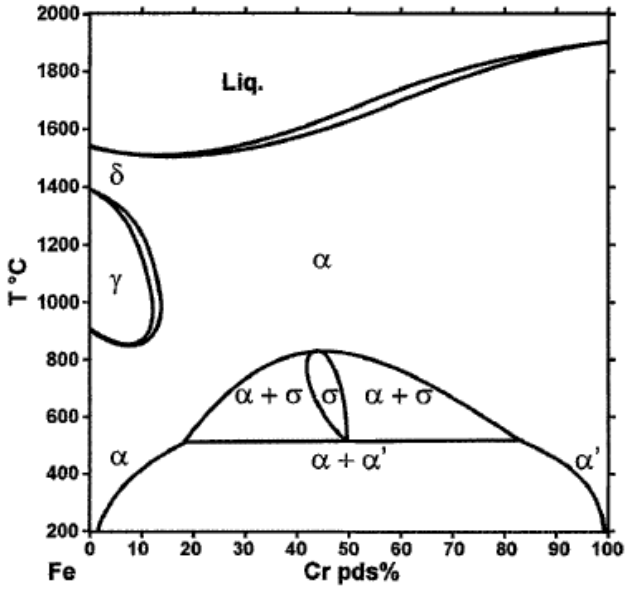


Figure I .4 : Système Fe-Cr calculé

Le diagramme de phases du système Fe-Cr-Ni met en évidence le rôle du Nickel comme élément stabilisateur de l'austénite ; il agrandit le domaine de l'Austénite et contrebalance de ce fait l'effet du Chrome. Les phases du système ternaire sont celles des systèmes binaires limitrophes. La phase σ du système Fe-Cr est présentée avec une large extension en composition et en température et participe à des équilibres biphasés et triphasés.

La surface liquidus schématisée (figure I .5) comporte seulement deux nappes correspondant à l'austénite et à la ferrite, nappes qui sont séparées par une ligne monovariante. Pour les compositions le long de cette ligne, la réaction est péritectique côté fer et eutectique côté Ni-Cr. Ce système de base a été beaucoup étudié expérimentalement et les diagrammes calculés sont en bon accord avec ces expériences [3].

En phase solide, l'étendue des domaines respectifs de l'Austénite et de la Ferrite varie en fonction de la température et de la composition au niveau de la boucle γ. Une section isotherme à 1300^0C montre l'étendue des domaines de solution solide à haute température (figure I .6.A). Pour avoir une idée de la topographie de la boucle γ, une série d'isoplètes calculées à Nickel ou à Chrome constant sont proposées (figures I .6 B et C).La trace correspondant aux teneurs de 18% en Chrome et de 10% en Nickel est indiquée [3].

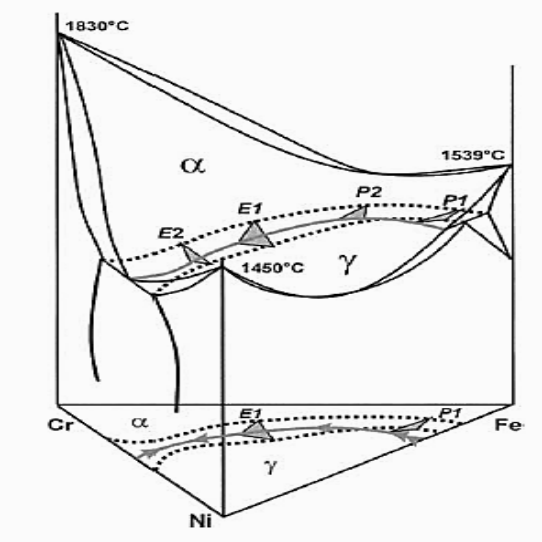


Figure I.5: Système Fe-Cr-Ni, nappe liquidus en vue perspective et projection des lignes polythermales: en pointillés les lieux des solides en équilibre avec le liquide de la ligne monovariante en gris pour chaque température.

En E_l et E_2 la réaction est eutectique, les compositions sont de part et d'autre la ligne monovariante. En P_l et P_2 la réaction est péritectique, les compositions sont du même côté de la ligne monovariante.

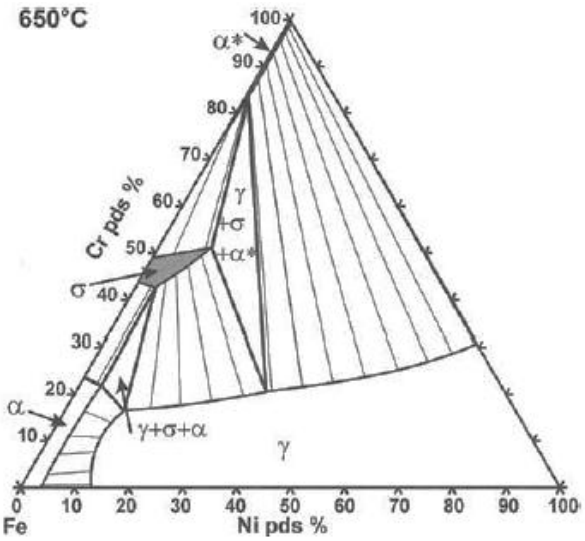


Figure I.6 : Système Fe-Cr-Ni, section isotherme à 650°C constituée de quatre domaines monophasés α et α*, γ et σ (en gris), deux domaines à trois et cinq domaines biphasés dans lesquels sont tracées quelques conodes.

A remarquer que la phase σ est susceptible d'apparaître un peu en dessous de 20 % Cr. La température la plus haute à laquelle elle apparaît dans le système ternaire calculé est 964°C au lieu de 818°C dans le système binaire Fe-Cr sur la section isotherme. Les isoplètes en fonction de la teneur en chrome ou en nickel sont des guides pour les traitements possibles de l'acier inoxydable en fonction des rapports respectifs de ces deux éléments. Néanmoins, du fait que les conodes sont en dehors des plans des isoplètes, les compositions des phases en équilibre ne peuvent pas être lues sur ce type de diagramme. Des isoplètes semblables ont été déterminées expérimentalement en 1930 par Bain et ce travail sert toujours de référence dans les ouvrages sur les aciers [3].

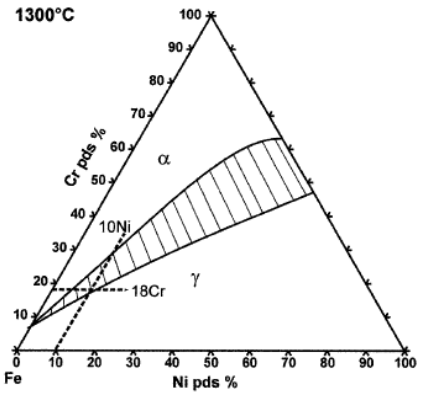


Figure I.7.A

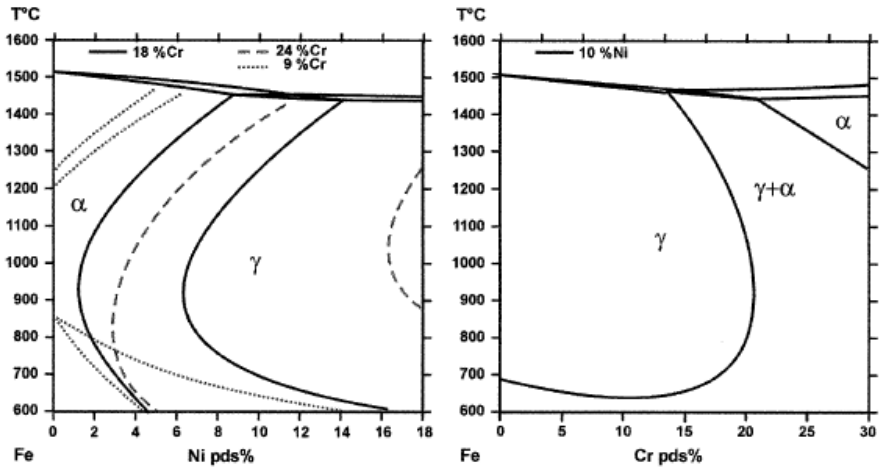


Figure I.7.B Figure I.7.C

Figure I. 7: Système Fe-Cr-Ni,

A) section isotherme calculée à 1300°C. Deux domaines α et γ sont séparés par un domaine biphasé dans lequel sont tracées quelques conodes. Les lignes en pointillés indiquent les traces des isoplètes sur le plan de composition.

B) série d'isoplètes calculées pour des teneurs de 9,18 et 24 %Cr. Remarquer que le domaine biphasé s'élargit lorsque la teneur en chrome augmente.

C) isoplètes calculée pour 10 % Ni.

La section à 650°C (fig. I.6) est destinée à montrer l'extension de la phase **σ** dans le domaine ternaire où elle est stabilisée à plus haute température. Ce renseignement est un guide pratique pour l'optimisation des aciers sachant que cette phase est redoutée car elle adopte souvent une morphologie aciculaire en phase solide, morphologie qui confère une grande fragilité à l'alliage [3].

Le Nickel, élément gammagène, élargit le domaine d'existence de la phase austénitique. La figure I.8 qui est une coupe du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni montre le déplacement de la boucle γ vers les teneurs élevées en Chrome lorsqu'on augmente la teneur en Nickel. L'effet gammagène du Nickel est cependant beaucoup plus faible que celui du carbone. Si, par convention, l'effet gammagène du nickel est affecté d'un coefficient égal à l'unité, celui du carbone est généralement affecté d'un coefficient égal à 30.

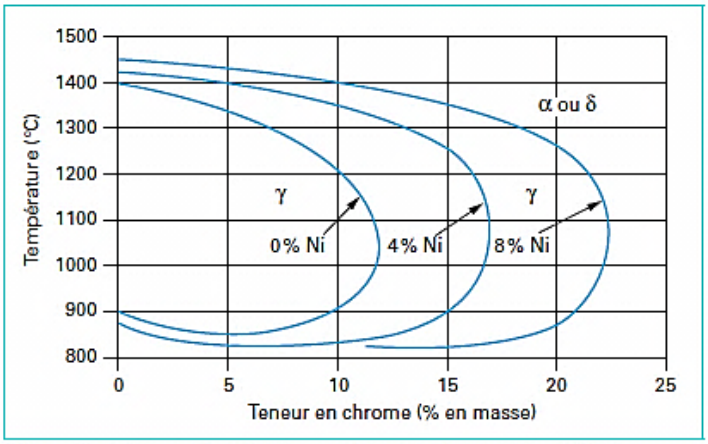


Figure I.8 : Coupe du digramme ternaire fer-chrome-nickel pour des teneurs Croissantes en nickel. Influence du nickel sur l'extension de la boucle γ

I.3 Influence des éléments d'alliage :

Rôle alphagène/gammagène des éléments d'alliage

Les éléments susceptibles de modifier sensiblement les équilibres de phases par rapport au diagramme de référence Fe-C sont considérés comme des éléments d'alliage. Partant du constat que certains éléments d'alliages ont un effet alphagène et que d'autres ont un effet gammagène.

— les éléments dits « alphagènes » sont : le chrome, le molybdène, le silicium, le titane, le niobium, le vanadium, le tungstène, l'aluminium et le tantale ;

— Ceux dits « gammagènes » sont : le nickel, le carbone, l'azote, le cobalt et le manganèse.

Suivant la teneur de ce dernier élément dans l'alliage, son comportement est plus complexe et peut mettre en défaut cette classification. C'est sur ces bases que plusieurs diagrammes ont été proposés pour déterminer la structure de ces alliages métalliques. Le plus connu de ces diagrammes est le diagramme de Schaeffler en 1949 [Sch49], modifié par la suite notamment par DeLong en 1960 [pelbO] et en 1973 [Lon73]. Une version du diagramme de Schaeffler est souvent utilisée (Figure I.9) [Lac90]. Les diagrammes diffèrent essentiellement par les formules d'équivalents qui comportent plus ou moins d'éléments d'alliage (annexe) [13]. Il permet de prévoir, à la température ambiante, la structure de joints soudés à l'état brut de soudage c'est à- dire directement après solidification rapide.

I.4 Les équivalents (Eq_{Cr}, et Eq_{Ni})

Il est commode d'évaluer le pouvoir alphagène ou gammagène par référence au chrome et au nickel. Des équivalents, Eq_{Cr}, et Eq_{Ni}, sont déterminés par des formules établies par ajustement empirique des coefficients pour chaque élément. Les domaines de l'Austénite ou de la Ferrite peuvent alors être définis par des diagrammes bidimensionnels pour une certaine température d'austénitisation ; ce sont les courbes noires de la figure I.9. Un renseignement complémentaire essentiel est la trempabilité interprétée par une deuxième série de courbes grises limitant les zones où la transformation martensitique est totale ou seulement partielle en fonction des températures Ms et M_F. Les diagrammes de ce type ont été établis pour prédire la structure de soudures. Le premier chronologiquement est celui de Schaeffler. Des formules ont été adaptées aux alliages coulés et d'autres affinées à une certaine gamme de compositions, par exemple pour les aciers à 12 % de chrome ou les aciers duplex en fonction du niveau de concentration d'éléments sensibles [Kra80], [CamOO].

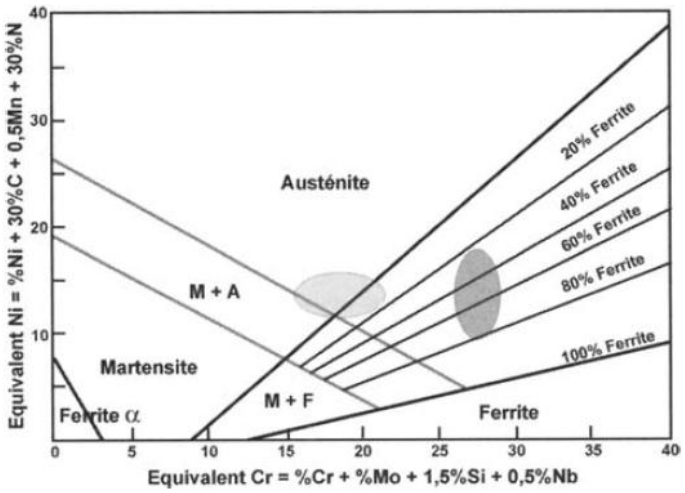


Figure I.9: Diagramme de Schaefler les courbes noires définissent des domaines de phases ; les courbes grises limitent respectivement la zone où les points M_S et M_F sont au-dessus de la température ambiante (transformation totale) et la zone ou seul le point M_S est au-dessus de la température ambiante (transformation partielle) [1].

Plus récemment, une confrontation entre ces formules et celles résultant de calculs thermodynamiques a montré un excellent accord pour les éléments alphagènes et une médiocre concordance pour les éléments gammagènes, surtout le manganèse [Pnd021] [3].

I.5 Classification des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables peuvent être classés en plusieurs classes principales [1,2].

I.5.1 Aciers inoxydables martensitiques

Ces aciers inoxydables sont d'une structure entièrement martensitique, la trempe confère à ces nuances une limite d'élasticité, une résistance à la rupture et une dureté très élevée. En principe, ces aciers contiennent une teneur maximale de carbone limitée à (1,2%). Leurs teneurs en chrome sont de (12 à 18%), et ils peuvent contenir jusqu'à (7%) de nickel, et jusqu'à (3%) de molybdène [1].

I.5.2 Aciers inoxydables ferritiques

Ces aciers sont caractérisés par le fait que leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$. Ils contiennent une teneur en chrome allant de (13 à 30%) et une teneur de carbone (<0,10%).

I.5.3 Aciers inoxydables austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques du type Fe-Cr-Ni représentent 80% du marché mondial. Ceci est dû au fait que leur structure cristallographique de type cubique à face centrée, leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelle depuis les températures cryogéniques jusqu'à plusieurs centaines degrés Celsius, avec une excellente soudabilité opérationnelle et métallurgique. Ces aciers contiennent à la base du fer et du carbone des additions de Chrome et de Nickel dont les quantités sont déterminées pour obtenir un acier totalement austénitique. Les teneurs en éléments d'addition sont : Cr (18 à 20%), Ni (8 à 10%), C (0,06%). Ces aciers peuvent contenir une faible teneur en ferrite, qui peut atteindre dans le métal déposé par soudage notamment de 8 à 10%, exceptionnellement 15%. Ils se classent en 04 groupes

- Aciers austénitiques en dessous de 400 à 500°C (hors fluage).
- Aciers austénitiques résistant mécaniquement aux températures élevées Jusqu'à 650 à 700°C selon les nuances.
- Aciers austénitiques inoxydables
- Aciers austénitiques résistant à des attaques corrosives sévères.

Ces aciers possèdent des caractéristiques mécaniques différentes de celles des autres aciers inoxydables. Ils n'ont pas de limite élastique bien définie. Leurs allongements à

la rupture sont très importants. Leurs résiliences sont excellentes et ne présentent jamais de caractère de rupture fragile. Le fluage est à prendre en compte à partir de 450 à 500°C selon leurs nuances.

I.5.4 Aciers austéno-ferritiques (duplex)

Les propriétés des aciers austéno-ferritiques sont dues, pour la plupart, à la structure biphasée de l'alliage. Ils combinent favorablement les propriétés mécaniques et de corrosion des aciers austénitiques et ferritiques. Ils contiennent à la base du fer et du carbone avec des additions de Chrome et de Nickel dont les quantités sont déterminées pour obtenir un taux de ferrite situé aux environs de 50%. Les teneurs d'éléments d'addition sont : Cr (22 à 27%), Ni (4 à 8%).

I.6 Principaux types d'aciers inoxydables austénitiques

I.6.1 Aciers dérivés des aciers inoxydables type 18-8

Dans cette catégorie on trouve des aciers dont la résistance au fluage a été améliorée en augmentant la teneur en carbone, et la résistance à la corrosion en augmentant la teneur en Cr et Si avec parfois des additions de terres rares. On peut citer ainsi la nuance Z15CNS20-12 qui contient 2% de silicium et peut être utilisée jusque vers 950°C en atmosphère peu sulfureuse. Ces aciers sont utilisés pour faire des résistances électriques d'appareils domestiques et des pièces de fours industriels. Des aciers à soupapes courants peuvent également être rattachés à cette catégorie ; ils contiennent environ 21%Cr, 9%Mn, 4%Ni, 0,4N2 (Aciers Z52CMN21-09).Il existe encore d'autres variantes avec addition de Nb [4].

I.6.2 Aciers type 25-12

Il s'agit d'aciers inoxydables contenant 23 à 25%Cr et 12 à 15%Ni. Des additions de silicium augmentent la résistance à l'oxydation. Leur structure est maintenue austénitique en ajustant les éléments Cr, Ni et C. ils ont une bonne résistance à l'oxydation jusqu'à 1100°C et admettent des atmosphères légèrement sulfureuses. Ils ne sont pas utilisables entre 600 et 900°C, car ils forment de la phase sigma qui les rend fragiles. Dans cette famille l'acier de base est Z15CN24-13. Il est utilisé pour la construction de pièces de fours (cimenterie en particulier) [4].

I.6.3 Aciers type 25-20

Aciers à 25%Cr et 20%Ni contenant en plus des additions de silicium pour augmenter la résistance à la corrosion, ou de niobium pour améliorer la tenue au fluage. Selon la teneur en silicium, on distingue

- les aciers type Z 12CN25-20 dont la teneur en Si <1%,
- les aciers type Z12CN25-20 avec Si =1,5 à 2,5%.

Ce sont les aciers inoxydables qui offrent la meilleure résistance au fluage et à la corrosion en milieu oxydant au-dessus de 1000°C et jusqu'à 1200°C.Leur inconvénient réside dans la formation de phase sigma fragile entre 600 et 900°C. Dans ce domaine de température, il est préférable d'utiliser la variante ne contenant que 20% Cr (Z12CNS20-20) [4].

I.6.4 Aciers type 36-18

Il s'agit d'aciers inoxydables contenant entre 30 et 40% de Ni pour 15 à 20% de Cr et avec des additions éventuelles de Si ou de Nb. La nuance de base est (Z8NC32-21), cette nuance étant plutôt réservée à des applications en corrosion humide. Cet alliage est susceptible, lorsque la somme Ti + Al est supérieure à 0,50, de durcir par précipitation de phase gamma prime (γ') entre 500 et 600° C, mais cela diminue sa ductilité. Les autres nuances de cette famille sont essentiellement les Z12NC37-18, Z12NCS35-16, Z12NCS37-18.Les alliages de cette famille sont utilisés pour la construction de pièces de four (moufles - paniers de trempe - tapis...).L'alliage de base a été utilisé pour les tubes de générateurs de vapeur des centrales nucléaires en raison de sa bonne résistance à la corrosion par le sodium fondu. Les alliages de cette famille ne sont pas fragilisés par la phase sigma et peuvent donc être utilisés dans l'intervalle 600-1150°C. Ils offrent souvent un bon compromis pour les atmosphères réductrices [4].

I.7 Structure des aciers austénitiques

I.7.1 Influence des éléments d'aditions :

Les aciers inoxydables ont normalement une excellente résistance à la corrosion en milieux acides oxydant, mais ils sont très enclins à la corrosion dans des acides réduisant tels que le HCl et H_2SO_4. Il est bien connu que la résistance à la corrosion de tous les aciers

inoxydables, pratiquement contre les acides non-oxydants, peut être remarquablement augmentée par la technique de modification cathodique, c.-à-d., en les alliant avec de petites quantités des métaux d'additions de groupe de platine (PGMs). On suppose que les quantités suffisantes de ces composants d'alliage retardent non seulement la dissolution anodique des aciers auxquels elles sont ajoutées, mais augmentent également l'efficacité des processus cathodiques dû à la surtension de réduction de l'hydrogène sur eux [5]

Le Chrome- La réfractairité est liée à la présence de chrome qui permet la formation d'une couche superficielle protectrice d'oxyde très riche en chrome voisin de la formule Cr_2O_3, ou d'un spinelle riche en chrome de type $FeO.Cr_2O_3$, la teneur en chrome minimale nécessaire est de 12% à 600° C et s'élève à 20% à 1000° C [6].Le Chrome appartient au groupe des éléments alphagènes qui stabilisent le fer alpha, il restreint le domaine austénitique gamma de telle sorte qu'au-delà de 13% Cr l'alliage reste ferritique de la température ambiante à sa fusion [7].Des additions de chrome améliorent les propriétés des aciers, cet élément est très employé en teneur variant de 0,25 à 30%, suivant l'application précise que l'on veut faire. Il se combine de préférence avec le carbone et le carbure qui en résulte (généralement le carbure Orthorhombique Cr_3C_2 lorsque la teneur est modérée, ou le carbure cubique Cr_4C quand la teneur est forte) se dissout dans le Fe_3C restant pour former un carbure double, dur et stable. Par suite, le Chrome diminue la décarburation et corrige la tendance graphitisante dans les aciers à forte teneur en carbone. La proportion du carbure libre dans l'acier est accrue, car les carbures doubles ne se dissolvent pas facilement dans l'austénite, bien que la solubilité s'accroisse tout de même avec la température. Les quantités en excès, par rapport à celles nécessaires à la formation des carbures, se dissolvent librement et facilement dans le fer liquide et restent en solution dans le fer γ, et, dans une plus grande mesure encore dans le fer α. Le chrome, en tant qu'élément carburigène, augmente la résistance à l'adoucissement par revenu. Cette action pouvant être liée à la production de carbures spéciaux plus difficilement coalesçables. L'existence de ces carbures est un facteur promoteur d'une meilleure résistance à l'usure [1,7].

Le Carbone- Le Carbone est un élément fortement gammagène. La teneur de cet élément dans la composition chimique des aciers austénitiques agit directement sur la stabilité de la matrice γ. Avec des teneurs en carbone supérieures à 0,20%, les aciers réfractaires moulés, qu'ils soient à matrice ferritique ou austénitique, contiennent des carbures primaires et secondaires précipitant pendant le service des pièces. Ce phénomène est nocif pour les aciers austénitiques car il provoque une déchromisation de la matrice γ de part et d'autre du joint de grains, d'où une sensibilité accrue à la corrosion inter granulaire [8].

Le Nickel- Le nickel, élément gammagène, élargit le domaine d'existence de la phase austénitique. La figure I.8, qui est une coupe du digramme ternaire Fe-Cr-Ni, montre le déplacement de la boucle γ vers les teneurs élevées en chrome lorsqu'on augmente la teneur en nickel. L'effet gammagène du nickel est cependant beaucoup plus faible que celui du carbone. Si par convention, l'effet gammagène du nickel est affecté d'un coefficient égal à l'unité, celui du carbone est généralement affecté d'un coefficient égal à 30 [7].Le nickel a une vitesse de diffusion assez faible. Il est très utile pour retarder le grossissement du grain par chauffage à hautes températures [1,7]. Les aciers austénitiques au nickel, qui sont les plus employés, sont des aciers inoxydables résistant à chaud, contenant de fortes proportions de chrome en plus du nickel. Ils sont la base de la plupart des variétés d'aciers résistant à la corrosion et à la chaleur. Des additions plus fortes de nickel étendent le domaine de la résistance à la corrosion et permettent une large variété de propriétés mécaniques très intéressantes [7].Le film protecteur formé sur les aciers, contenant seulement 12% de chrome, n'offre qu'une résistance permanente insuffisante aux acides minéraux non oxydants [6].

Le Silicium- Le silicium, bien qu'appartenant à la série des éléments alphagènes, ne forme pas, comme le chrome et le molybdène, de carbures stables. Les aciers à hautes teneurs en carbone et en silicium peuvent contenir du carbure de silicium. Celui-ci, en solution solide, contribue à produire un grain grossier dans les aciers, alors que sous la forme d'inclusions dispersées, il y a un certain effet pour gêner le grossissement du grain. Le silicium contribue à élever la résistance à l'oxydation à chaud et pour cette raison il est parfois ajouté à des aciers spéciaux au chrome-nickel. Compte tenu de son rôle sigmagène, qui augmente les risques de fragilisation, ses additions restent cependant limitées à des teneurs comprises entre l % et 2,5% [7].

Le Manganèse- Comme le nickel, le manganèse forme avec le fer, immédiatement au-dessous du solidus, une série continue de solutions solides γ. Le manganèse améliore les propriétés mécaniques, empêche la fragilité à chaud et améliore l'usinabilité [6]. Le manganèse remplace partiellement le fer dans la cémentite pour donner une cémentite manganésée $(Fe, Mn)_3C$ de propriétés analogues à celles du carbure de fer Fe_3C. Dans les aciers au Cr-Ni, le manganèse ralentit la cinétique de transformation de l'austénite en martensite à toutes les températures. Les inclusions de sulfure de manganèse-fer sont plus réfractaires que celles des sulfures de fer et ont tendance à ségréguer aux limites des grains. De plus, elles sont suffisamment plastiques pour se déformer lors du forgeage ou du laminage [7].

Le Vanadium- Le vanadium forme après solidification une suite continue de solutions solides avec le fer a et le diagramme FeV s'apparente étroitement au diagramme Fe-Cr. Mais, à la différence de ce dernier, le domaine de la boucle γ est plus resserré et limité à une teneur en vanadium de 1% environ .Le vanadium compte parmi les éléments ayant le plus d'affinité pour le carbone. Il entre faiblement en solution dans la cémentite et forme principalement le carbure V_4C_3. Ce dernier, qui se présente toujours sous la forme très divisée, ne se dissout que lentement et difficilement dans l'austénite. Il en résulte que, subsistant longtemps dans l'austénite à température élevée, ce carbure inhibe fortement le grossissement du grain γ, ce qui conduit les aciers au vanadium à présenter une grande finesse de structure, aussi bien à l'état coulé qu'après transformation à chaud et une grande résistance au grossissement du grain par surchauffe [1].

Le Niobium- Le niobium est un élément fortement alphagène, utilisé surtout dans les aciers austénitiques pour fixer le carbone. On réduit ainsi la formation, donc la précipitation, de carbure de chrome notamment aux joints de grains. Celle-ci, en réduisant localement la teneur en chrome, peut conduire à une corrosion inter granulaire [4].

Le Molybdène- Le molybdène est un élément alphagène, il est fréquemment utilisé à hauteur de 2 à 5% pour améliorer la corrosion dans presque tous les milieux. Lorsque ce type d'alliage est soumis à des températures comprises entre 500 et 1000°C, pendant des durées allant de 1 à 1000 heures, on observe la formation de différents types de composés intermétalliques dont la présence va altérer à la fois la résistance à la corrosion et les caractéristiques mécaniques [4].

L'Aluminium- L'aluminium, comme le silicium, est un élément alphagène qui n'a aucune tendance à former des carbures. C'est un désoxydant et un dénitrurant extrêmement puissant et qui joue un rôle important à des teneurs de l'ordre de quelques cent millièmes dans l'élaboration des aciers. A condition d'éviter la surchauffe, une forte désoxydant par l'aluminium représente un moyen d'élever la température à partir de laquelle le grain du métal grossit rapidement et l'on peut par la suite agir sur la finesse du grain. Les très petites inclusions d'alumine agissent probablement en gênant mécaniquement le grossissement des grains sur les bords de ceux-ci. Les aciers désoxydés de cette façon ont une résilience accrue [7].

Le Soufre- De toutes les impuretés de l'acier c'est le soufre qui génère les plus fortes ségrégations. Le sulfure de fer entraîne une rupture à chaud car les eutectiques de sulfure à point de fusion bas constituent une structure réticulaire autour des grains, d'où une cohésion réduite de ces derniers. Les limites de grains auront donc très fortement tendance à se rompre lors de la déformation à chaud [1,7].

Le Phosphore- Le phosphore entraîne de fortes ségrégations primaires lors de la solidification de l'acier et une possibilité de ségrégations secondaires à l'état solide suite à une forte striction de la zone γ Etant donné qu'il est presque impossible d'obtenir une répartition homogène du phosphore, on essaye donc de maintenir sa teneur très basse, on s'efforce de ne pas dépasser un seuil supérieur à 0,03 - 0,05% dans le cas des aciers de grande qualité. Le phosphore augmente la sensibilité à la fragilité au revenu.. Les additions de phosphore peuvent entraîner des augmentations de la limite d'élasticité dans les aciers austénitiques Fe-Cr-Ni [7].

I.7.2 Précipitation dans les aciers inoxydables austénitiques

En métallurgie physique, les notations suivantes des carbures sont acceptées :

- M_3C dénote carbures de type cémentite (Fe_3C),
- M_7C_3 et les $M_{23}C_6$ dénotent carbures avec le réseau cristallin des carbures Cr_7C_3 et $Cr_{23}C_6$, respectivement [1].

Ce sont les phases interstitielles les plus importantes en aciers et alliages. La précipitation des carbures du type $M_{23}C_6$ le long des joints de grain des aciers inoxydables cause leur corrosion intergranulaire [2] et la défectuosité d'une couche extérieure [3]. Les carbures monophasés compacts forment une nouvelle classe des matériaux résistants à la corrosion et des revêtements de protection [9].

I.7.3 Précipitation des carbonitrures type MX

L'addition des éléments stabilisants tels que (Ti, Nb, V, Zr…) ralentit la précipitation et la coalescence des carbures $M_{23}C_6$ riches en chrome et accroît ainsi la résistance à la corrosion inter granulaire. L'appauvrissement en carbone de 1'austénite aura lieu par formation sélective des carbonitrures MX : Ti(C, N), Nb(C, N), V(C, N), qui ont une structure cubique à faces centrées (CFC).La carbonitrure MX précipite dans la matrice sur les dislocations, sur les macles et les joints de grains [10].

La solubilité de MX dans les aciers austénitiques est donnée par la relation

Log [M] [X] = A - H / T [10].

où A, H, R et T sont respectivement : une constance, la chaleur de dissolution, la constante des gaz parfaits et la température absolue.

La solubilité du niobium dans les aciers de type 18Cr- 12Ni et 20Cr-25Ni est donnée par les relations suivantes respectivement :

Log [Nb] [C] =4.55 - 9350 / T et Log [Nb] [C] = 4.92 - 7900 / T [10]

Les carbures M(CN) précipitent de façon intragranulaire. Cependant une précipitation inter granulaire aura lieu dans certaines conditions, notamment quand les températures d'austénitisation sont élevées. Ce phénomène est observé dans les zones soudées. De ce fait, les soudures d'acier du type 18Cr-10Ni-Ti peuvent être sensibles à la corrosion inter granulaire en milieu très chaud et fortement oxydant [4].

I.7.4 Précipitation des carbures type M_6C

Le carbure M_6C a une structure cubique à faces centrées (CFC), le paramètre cristallin est compris entre 10,95 et 11,28 A° [10].La composition de M_6C dans les aciers contenant du molybdène est : $Fe_3M_{O3}C$ et dans les aciers contenant du niobium : Fe_3Nb_3C [11].Dans les aciers austénitiques, M_6C ne se forme qu'après des temps longs (plus de 1500 heures) dans un domaine de température centré sur 650°C. Il s'agit vraisemblablement d'une évolution de la composition des carbures $M_{23}C_6$ par enrichissement en molybdène [4].

I.7.5 Précipitation du carbure de chromeM23C6

$M_{23}C_6$ est une notation générale de $Cr_{23}C_6$, le chrome étant partiellement substitué par

le Fe, et le Mo d'où la désignation possible (Cr, Fe, M_O) M $_{23}C_6$ [10]. Le carbure $M_{23}C_6$ contient environ 70 à 90% de chrome en poids. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées. Son paramètre cristallin est de 10.62 ± 0.01 Å soit le triple du l'austénite. La précipitation se fait préférentiellement sur les joints de grains et sur tous les défauts du réseau cristallin [12]. La précipitation intragranulaire sur les dislocations est caractérisée par l'existence d'une orientation cristallographique entre la seconde phase et la solution solide mère.

{100} γ // {100} $Cr_{23}C_6$

<100> γ // <100> $Cr_{23}C_6$

La relation d'orientation entre les deux réseaux cristallins est du type « cube sur cube » [10].

I.7.6 Morphologies et endroits de précipitation de $Cr_{23}C_6$

Les carbures $Cr_{23}C_6$ précipitent d'abord aux joints de grains et aux joints de macles cohérents et incohérents et enfin au sein des grains austénitiques (figure I .10) [12].

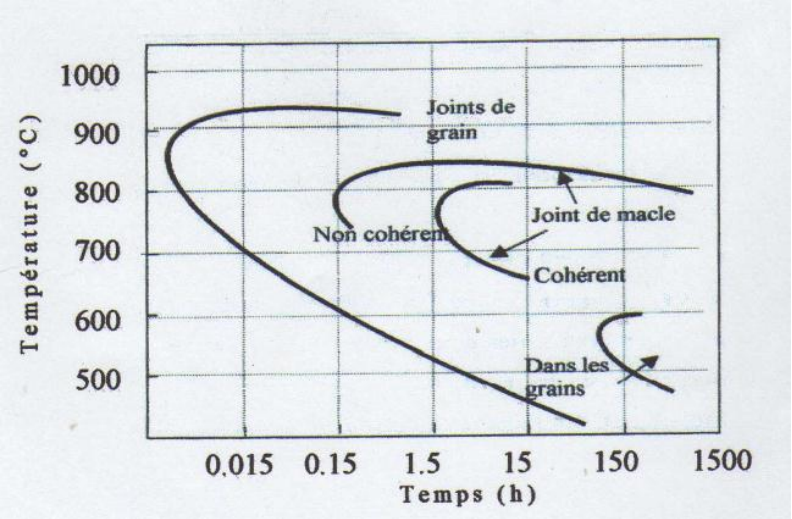


Figure I. 10. Diagramme de précipitation de $M_{23}C_6$ dans un acier austénitique [12].

I.8 Traitements thermiques des aciers inoxydables austénitiques

Les aciers inoxydables peuvent subir différents traitements thermiques. Des traitements thermiques dits de qualité appliqués aux aciers Inoxydables, afin de leur conférer leurs propriétés d'usage : caractéristiques mécaniques ou résistance à la corrosion. Ces traitements de qualité sont pratiqués tard dans la gamme soit par le sidérurgiste, soit par l'utilisateur final de l'acier. Les traitements assurant une bonne résistance à la corrosion ont tous pour but de

rendre la teneur en chrome du métal la plus homogène possible en évitant toute précipitation de phases riches en chrome (carbonitrures de chrome, ou phases intermétalliques riches en chrome) et donc toute diminution de la teneur en chrome dans les zones avoisinantes. En effet, c'est le chrome qui assure l'inoxydabilité des aciers inoxydables et une teneur en chrome supérieure à 10,5 % en tout point du métal est à cet égard indispensable [13].

I.8.1 Traitement d'hypertrempe

Ce type de traitement peut être classé dans les traitements d'homogénéisation. Il consiste en maintien à haute température de (1000 à 1150°C) suivi d'un refroidissement rapide. Ce traitement a pour but d'obtenir à température ambiante une phase austénitique homogène où tous les éléments se trouvent en solution solide [14]. Lors du chauffage de ces aciers permet d'obtenir une phase austénitique homogène, on cherche à mettre en solution les carbures. Cette dissolution exige un temps-température minimal, qui ne doit pas être franchi car cela pourrait générer une croissance des grains non souhaitable (il faut rappeler que les propriétés mécaniques à la température l'ambiante, sont plus élevées pour les structures possédant des grains austénitiques plus fins). Le refroidissement suffisamment rapide du métal permet de garder la phase austénitique à l'ambiante. Pourtant cette phase n'est pas stable thermodynamiquement : l'austénite est dans un état dit métastable et peut se transformer en phase martensitique sous l'action d'une déformation plastique, et/ou d'un simple maintien à basse température.

I.8.2 Choix de la température d'hypertrempe

En distingue deux cas :

— Nuances sans molybdène : la température peut être choisie dans l'intervalle 1000-1100°C : 1000°C suffisent pour dissoudre d'éventuels carbonitrures de chrome (nuances non stabilisées) et il n'y a pas de phases intermétalliques très stables liées à la présence de molybdène ;

— Nuances au molybdène : la température sera choisie entre 1050 et 1150°C pour dissoudre les phases intermétalliques et le cas échéant les carbonitrures [13].

I.8.3 Durée du maintien à la température d'hypertrempe.

Lors du chauffage des pièces massives, il faut limiter les vitesses de montée en température par rapport à des nuances ferritiques ou martensitiques (inoxydables ou non), l'austénite ayant une conductivité thermique faible (la moitié environ de celle d'une ferrite),

ce qui augmente les gradients thermiques, et donc les contraintes d'origine thermique. Cette faible conductivité thermique impose également des maintiens suffisamment longs à la température d'hypertrempe pour permettre la mise en température de toute la pièce. En pratique, on peut préconiser des durées de chauffage de 0,7 à 2,5 minutes par millimètre d'épaisseur. On choisira le haut de fourchette pour une élimination complète des contraintes résiduelles et le bas si l'on souhaite limiter le grossissement de grain [13]

I.8.4 LE REVENU

Jusqu'à 180°C le revenu peut se faire à l'air, au-delà de cette limite il est conseillé d'utiliser un gaz de protection tel que l'azote pour éviter l'oxydation des pièces. Appliqué aux aciers au carbone alliés ou non alliés, après une trempe martensitique et/ou martensito-bainitique, le revenu a pour objet de provoquer une précipitation du carbone sous une forme et dans des conditions contrôlées afin de parvenir au durcissement optimal. Cette opération engendre une évolution structurale depuis l'état métastable obtenu après trempe vers un état plus proche de l'équilibre physico-chimique. Éventuellement, ce revenu peut provoquer la transformation de l'austénite résiduelle en bainite pendant le maintien ou en martensite secondaire au cours du refroidissement final.

Les paramètres qui définissent les conditions d'exécution d'un revenu sont :

- La température de revenu ou température maximale à laquelle est porté l'acier ;
- La durée du maintien à la température maximale, c'est-à-dire le temps pendant lequel la température des zones martensitiques et/ou martensito-bainitiques est maintenue constante et égale à la température de revenu ;
-La loi de refroidissement à laquelle la pièce est soumise à la fin du revenu.

Pour apprécier ou prévoir le comportement au revenu d'un acier, on dispose des informations pratiques suivantes:

- Courbes décrivant l'évolution des propriétés mécaniques de la martensite d'un acier en fonction de la température de revenu, et cela pour une durée de maintien donnée ;
-Courbes décrivant, pour des ronds de divers diamètres trempés dans différentes conditions, l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température de revenu, et cela pour une durée de maintien donnée et pour des conditions déterminées de prélèvement des éprouvettes ;
-Courbes Jominy tracées à l'état revenu [36 ; 37].

En fait, les divers phénomènes qui interviennent au cours du revenu des structures hors équilibre conduisent à regrouper les différentes conditions de revenu en grandes catégories que nous décrivons ci-après.

I.8.5 Différents types de revenu (après trempe)

On distingue le revenu de détente, le revenu habituel (ou banal) et le revenu de durcissement secondaire.

Le revenu de détente :

Généralement réalisé à une température comprise entre 180 et 220°C ; il ne fait intervenir que le premier stade du revenu et n'est donc appliqué qu'à une structure totalement martensitique. Il provoque une précipitation généralement incomplète (suivant la température) du carbone sous forme de carbone ε, ce qui engendre simultanément une diminution des contraintes propres existant à l'échelle de la maille quadratique de la martensite. Un tel revenu ne provoque qu'une faible baisse de la résistance à la traction et de la dureté ; par contre, il augmente très sensiblement la limite d'élasticité et améliore un peu le niveau des caractéristiques de ductilité. Il est donc réalisé lorsque les conditions d'emploi exigent la conservation des caractéristiques de résistance à leur niveau le plus élevé sans imposer de contrainte en ce qui concerne la ductilité. Ne provoquant pas de transformation de l'austénite résiduelle (si ce n'est sa stabilisation), il peut être précédé d'un traitement par le froid si l'on veut disposer du durcissement maximal.

Le revenu habituel ou banal :

Réalisé à une température comprise entre 500 et 575°C environ et provoque la précipitation complète du carbone sous forme de cémentite Fe_3C ou de cémentite M_3C substituée (M pouvant être à Cr, Mo... se substituant partiellement aux atomes de Fe). Suivant la température de revenu, ces carbures sont plus ou moins fins, dispersés et durcissant ou globulisés, coalescés et peu durcissant. Ainsi donc, suivant la température de revenu, dans le domaine considéré, on provoque une baisse plus ou moins forte des caractéristiques de résistance mais aussi un relèvement très sensible des caractéristiques de ductilité.

Le revenu de durcissement secondaire :

Réalisé à une température comprise entre 600 et 675°C environ et provoque, dans les aciers contenant des éléments d'alliage carburigènes la précipitation complète du carbone sous forme de carbures spéciaux comme Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, Mo_2C, V_4C_3... ou, parfois, de carbures spéciaux légèrement substitués (des atomes de fer se substituant partiellement aux atomes des éléments carburigènes). Précipités vers 600°C, ces carbures sont très fins, dispersés et durcissant ou, précipités à plus haute température, ils sont globulies, coalescés et peu durcissant. Il est possible ainsi de provoquer un durcissement parfois important (selon les teneurs en carbone et éléments carburigène) accompagné d'une baisse des caractéristiques de ductilité. Ce type de revenu est particulièrement effectué sur les pièces devant travailler à haute température (il stabilise les performances et évite qu'elles ne diminuent en service).

Les revenus effectués à des températures comprises entre 500 et 650°C provoquent la transformation de l'austénite résiduelle :

— soit directement en bainite au cours du chauffage ;

— soit indirectement (cas de certains aciers très alliés) en martensite secondaire formée au cours du refroidissement après revenu, l'austénite résiduelle ayant été déstabilisée pendant le maintien à la température de revenu.

Les revenus doivent s'achever par un refroidissement assez rapide jusqu'à une température voisine de 400°C pour éviter tout risque d'apparition de la fragilité réversible de revenu [13]. Cette énumération des différents types de revenus montre qu'il n'est pas habituel de réaliser un revenu à des températures comprises entre 200 et 500°C. Cette situation est due aux risques de fragilisation que l'on peut rencontrer dans ce domaine :

-Entre 200 et 400°C par décomposition de l'austénite résiduelle en bainite, transformation dont il faut noter qu'elle apporte un gain de résistance ;

-Entre 400 et 500°C par apparition de la fragilité réversible de revenu.

I.8.6 Choix des conditions de revenu

Après trempe, le choix des conditions de revenu commence par la définition du type de revenu qui est réalisé en fonction des options prises lors de la fixation des propriétés recherchées :

- Si l'on veut conférer à l'acier sa dureté maximale alors que les conditions de service n'imposent pas l'obtention d'une certaine ductilité, on effectue un revenu de détente à la température la plus élevée, dans l'intervalle (180 – 220) °C, compatible avec les exigences de dureté ;

- Si l'on doit parvenir à un compromis bien déterminé entre le niveau, conservé assez haut, des caractéristiques de résistance et un niveau cependant élevé des caractéristiques de ductilité, on réalise un revenu banal. On choisit la température en fonction des caractéristiques mécaniques visées.

- Si l'acier contient des éléments carburigènes, on peut réaliser un revenu de durcissement secondaire et, ici encore, on choisit la température en fonction des caractéristiques mécaniques visées. Et cela en recherchant, par élévation de la température au-dessus de 600 °C, le bon compromis entre le niveau des caractéristiques de résistance et le niveau des caractéristiques de ductilité.

La détermination de la durée du maintien se fait à partir des durées utilisés pour choisir la température de revenu. On doit tenir compte ici du fait que la périphérie d'une pièce subit toujours un maintien à la température de revenu plus long que celui auquel est soumis le cœur, la différence représentant le temps qui s'écoule entre le moment où la peau de la pièce atteint la température de revenu et celui où le cœur parvient à cette même température. Cette différence est d'autant plus grande que le chauffage est plus rapide et la section de la pièce plus importante. On a donc intérêt à éviter un chauffage rapide.

A partir des conditions de revenu ainsi fixées, on peut procéder à des ajustements qui permettent par exemple, de constituer des charges plus importantes subissant un même revenu ou d'utiliser plus économiquement un matériel disponible. Pour ce faire, on a recours aux formules d'équivalence entre la température et la durée du revenu, en veillant impérativement à rester dans un domaine de température où se produisent toujours les mêmes phénomènes. Ainsi, pour les aciers ne contenant pas d'éléments d'alliage carburigènes, on peut utiliser ces formules d'équivalence dans tout l'intervalle 500 – 650°C, mais pour les aciers contenant de tels éléments carburigènes, on doit distinguer nettement le domaine d'échange du carbone (entre 450 et 650°C environ) de celui où seule la coalescence intervient (entre 600 et 700°C environ) [15].

I.8.7 Traitement de Sensibilisations :

Quand les aciers austénitiques sont traités dans un domaine de température compris entre 425°C et 815°C, le comportement à la corrosion est handicapé par la présence d'une attaque intergranulaire. La température critique est située à environ 650°C et un maintien de quelques secondes à cette température suffit pour sensibiliser l'acier. Cette sensibilisation est due à un appauvrissement de la teneur en chrome par formation de carbures de chrome, surtout aux joints de grains. La température à laquelle se forment ces carbures de chrome est environ 650°C; aux températures supérieures c'est le phénomène inverse qui se produit : décomposition des carbures de chrome. De ce fait, les joints de grains étant appauvris en chrome sont l'objet d'une attaque par corrosion.

-par abaissement de la teneur en carbone (0,03%) de manière à ce que la teneur en carbure de chrome formé et par suite l'appauvrissement en chrome soit aussi faible que possible ;

-par addition d'éléments dits stabilisants tels que, Ti, Nb, V, Ta, ..., du fait de leur tendance à former des carbures, se combinant au carbone à la place du chrome [15].

I.9 Comportement électrochimique des aciers inoxydables

La corrosion des métaux consistait essentiellement en leur oxydation (retour à l'état "naturel"). Cependant, l'oxydation n'est pas nécessairement la combinaison d'un élément avec l'oxygène ; d'une manière plus générale, il s'agit d'une réaction chimique au cours de laquelle le composé considéré cède des électrons. Par exemple, le fer s'oxyde en présence du dioxygène de l'air pour former de l'hématite (Fe_2O_3). On obtient une corrosion généralisée. La corrosion des métaux en milieu aqueux résulte de l'oxydation du métal, mais pas nécessairement par le dioxygène de l'air qui est dissout dans l'eau : l'oxydation peut également se produire avec d'autres espèces chimiques, notamment des ions. L'oxydation peut aussi se produire sans dissolution. Par exemple, l'oxygène réagit avec l'aluminium pour former une couche d'oxyde (alumineAl_2O_3) ; si cette couche est compacte et adhérente, elle protège la pièce. On dit que le métal est passivé. Une pièce passivée continue à se dissoudre, mais à une vitesse extrêmement lente, la couche d'oxyde dite « passive » faisant écran. La pièce est donc considérée comme totalement protégée contre la corrosion [17].

I.10 LA PASSIVATION

C'est une formation de la couche d'oxyde protectrice au contact de l'oxygène. Par ce moyen, le métal acquiert sa résistance à la corrosion.

I.10.1 DESCRIPTION DU PHENOMENE

Certains métaux et alliages, lorsqu'ils sont immergés dans un milieu électrolytique, vont certes, donner lieu à un phénomène de dissolution, mais celui-ci va être caractérisé par une vitesse d'attaque extrêmement faible : ces matériaux sont dans un état dit passif. Une expérience réalisée par Faraday en 1835 permet d'illustrer ce phénomène : un échantillon de fer plongé dans l'acide nitrique dilué donne lieu à une attaque importante accompagnée d'un dégagement d'hydrogène, l'échantillon est actif. Un échantillon identique, immergé dans une solution d'acide nitrique concentrée, va donner lieu dans un premier temps le même phénomène; puis, la réaction s'arrête très rapidement et la vitesse de corrosion est quasiment nulle. Ce dernier échantillon immergé dans l'acide nitrique dilué ne donne alors pas d'attaque : l'échantillon est en effet passif, c'est-à-dire qu'il est recouvert d'une couche passive [18].

Le rapport des courants de corrosion correspondant à l'état actif par rapport à l'état passif est de 5×10^4. Ceci montre tout l'intérêt de ce phénomène de passivation. Le fer est rarement utilisé dans de telles conditions de passivité, et il ne peut être passive que dans des conditions particulières ou lorsqu'il est alliage de chrome par exemple. Si quelques matériaux purs ont cette propriété, ce sont essentiellement des alliages : les aciers inoxydables, les alliages de nickel, de cobalt et de chrome, les alliages de zirconium et de titane, par exemple, qui peuvent être passivés. [18]

I.10.2 NATURE DU FILM PASSIF

Cette passivité est due à L'existence en surface d'un mince film protecteur, constitué d'oxyde ou d'hydroxyde forme à partir des produits de corrosion du matériau dans le milieu considéré. Ce film passif constitue une barrière vis- à-vis de la corrosion par ralentissement du transfert des cations depuis le métal vers le milieu. [18]. Dans le cas des aciers inoxydables, la bonne tenue à la corrosion est due à la présence du chrome .Une teneur au moins égale 11,5% en poids. Ceci favorise l'existence d'une couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 sur la surface de l'acier, qui se forme d'ailleurs spontanément. L'air en solution aqueuse, la composition de la couche passive se modifie : elle est alors constitue d'un

mélange d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de chrome. L'épaisseur de ce film formé sur les aciers inoxydables est très faible - Quelques nanomètres -. Par contre, pour d'autres matériaux comme le titane, le niobium ou encore le tantale, l'épaisseur de la couche passive est plus Importante. Si ce film est protecteur, sa stabilité est toutefois précaire: son intégrité peut-être altérée par de nombreux agents chimiques, physiques et mécaniques ; il risque d'en résulter des attaques localisées alors que le métal est bien protégé vis-à-vis de la corrosion générale ou uniforme.

Pour renforcer les caractéristiques du film passif, l'emploi d'éléments d'addition, judicieusement choisis, dans le métal, peut s'avérer fructueux : ainsi l'addition de molybdène va augmenter la résistance à l'attaque localisée par "piqûre" des aciers inoxydables austénitiques en milieu chloruré. [18]

I.10.3 Film passif sur l'acier inoxydable austénitique

Le film passif formé sur l'acier inoxydable austénitique est duplex en nature, se composant d'une barrière intérieure à pellicule d'oxyde et d'un dépôt externe de film d'hydroxyde ou de sel. La passivation aura lieu par la formation rapide des complexes hydratés surface-absorbés des métaux qui sont suffisamment stables sur la surface d'alliage. [18]. Les trois éléments : le nickel, le manganèse et l'azote, les plus utilisés généralement comme stabilisateur de l'austénite, contribuent à la passivité. Le chrome un ingrédient d'alliage important, est en soi très résistant à la corrosion et est trouvé dans une plus grande abondance dans le film passif que le fer, qui est l'élément principal dans l'alliage.

I.10.4 Type de corrosion des aciers inox

Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres (pitting) est une forme de corrosion localisée au cours de laquelle le métal se dissout très rapidement en certains sites discrets de la surface, le reste de cette surface n'étant sensiblement pas attaqué. Cela se traduit souvent par la formation de trous de faibles dimensions mais de profondeur importante. La conséquence d'une telle attaque peut être la destruction rapide et inattendue des structures sur les quelles elle se manifeste. La corrosion par piqûres est d'autant plus insidieuse qu'elle se produit sur des matériaux passivables, présentant donc une excellente résistance à la corrosion généralisée [19]. I1 convient cependant de noter qu'elle concerne également des matériaux non passivables tels les alliages de cuivre pour lesquels les mécanismes sont différents et souvent particuliers. La plupart des matériaux sont sensibles à la corrosion par piqûres mais la présence d'espèces agressives spécifiques est nécessaire. Ce sont le plus souvent les ions halogénures dont l'agressivité se manifeste vis-à-vis d'une grande majorité des matériaux. Parmi ceux-ci, les chlorures revêtent une importance particulière en raison, d'une part, de leur grande distribution dans la nature et, d'autre part, de leur agressivité généralement plus élevée que celles des bromures et des iodures bien que le contraire a été parfois observé comme, par exemple, pour le titane et le tantale [1,2] et les aciers inoxydables au molybdène [19]

La corrosion intergranulaire :

Correspond à une dissolution préférentielle des zones d'émergence des joints de grains à la surface des matériaux, mis en présence de milieux agressifs.

Les milieux susceptibles d'entraîner l'attaque intergranulaire sont très variés : gaz, solutions, sels fondus, métaux liquides... Les phénomènes observés ont plusieurs origines. Ainsi, la précipitation de phases étrangères au voisinage des joints de grains peut entraîner, suivant la nature de l'environnement agressif, la dissolution préférentielle des précipités ou des zones voisines des précipités appauvries en un élément constituant la matrice. C'est le cas de la corrosion intergranulaire de certains alliages légers et des aciers inoxydables austénitiques ou ferritiques, sensibilisés.[20]

Le mécanisme de la corrosion intergranulaire de l'acier inoxydable austénitique a été intensivement étudié. La Figure I .11 montre le diagramme de sensibilisation pour un tel acier. L'ordonnée donne la température du traitement thermique et l'abscisse représente le logarithme du temps de traitement. Les courbes indiquent la limite entre états sensibilisés et non-sensibilisés. Avec leur forme caractéristique, ils ressemblent au diagramme TTT d'acier du carbone qui décrit la transformation de l'austénite dans la ferrite et cémentite. La forme particulière des courbes de sensibilisation représentées sur la Figure I .11 peuvent être expliqués comme suit.

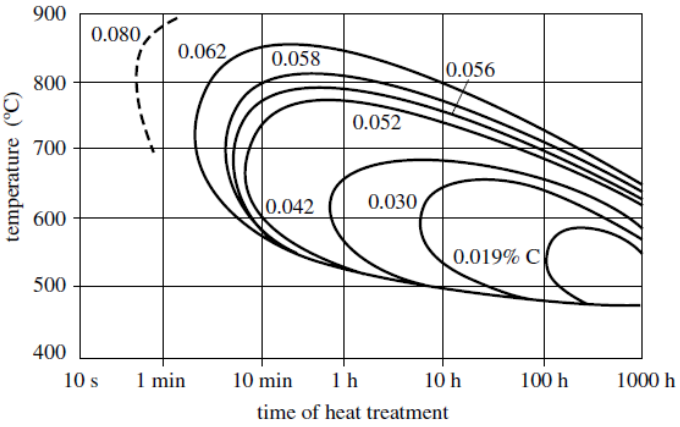


Figure I .11: Sensibilisation d'aciers inoxydable 304 de contenu différent de carbone

La sensibilisation de l'acier inoxydable austénitique est généralement en raison de la précipitation des carbures de chrome aux joints de grain. La cinétique globale du processus dépend du taux de deux phénomènes. D'une part, le taux de nucléation augmente avec l'augmentation de la sursaturation, ainsi que la diminution de la température et, d'une autre part, le taux de diffusion de carbone vers le grain entrainant des augmentations de frontières avec la température. Le temps requis pour sensibiliser l'alliage comme la fonction de la température traverse donc un minimum. [20].

Le carbure de chrome a la formule $Cr_{23}C_6$, mais les carbures aux lesquels précipiter les joints de grain contiennent normalement le fer. Leur formule est donc habituellement écrite en tant que $(Cr, Fe)_{23}C_6$. En raison de leur plus grande taille, les atomes de chrome se répandent davantage lentement en acier que des atomes de carbone. Par conséquent, la précipitation des carbures de chrome au joint de grain cause un épuisement de chrome à proximité immédiate (Figure I .12). En effet, dans les conditions thermiques spécifiques du traitement thermique de sensibilisation, la diffusion du chrome est trop lente pour rétablir une concentration uniforme

en chrome partout. Une basse concentration en chrome est connue pour rendre la passivation plus difficile. Les zones épuisées près des joints de grain passivent donc moins facilement que le reste de la surface.

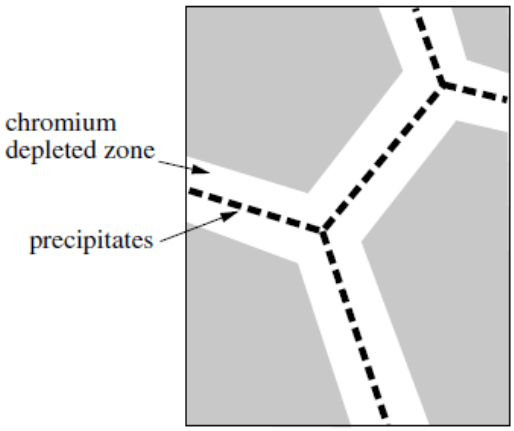


Figure I .12 : épuisement de chrome au joint de grain dus à la précipitation des carbures de chrome.

Sous certaines conditions, elles peuvent être en activité, alors que les noyaux de grain demeurent passifs. Une cellule de corrosion peut se former, avec la zone épuisée agissant en tant qu'anode et le noyau de grain en tant que cathode. Le petit rapport anode/ cathode extérieur mène ainsi à la corrosion rapide des zones anodiques. [20]

La sensibilité de l'acier inoxydable à la corrosion intergranulaire n'est pas toujours due à la précipitation de carbure de chrome. Cependant, certains traitements thermiques causent la précipitation de composés tels que phosphoreux $(Cr, Ni, Fe)_3P_2$ ou des phases intermétalliques aux joints de grains. Par exemple, dans l'aciers inoxydable austénitique molybdène-contenant, (Fe, Cr,) MO_2 le précipité intermétallique aux joints de grain ou la phase métallique σ, contenant Fe, Cr, Ni et Mo. Au potentiel élevé, près de la région transpassive, quand ceux-ci ou les précipités semblables se dissolvent, elles causent une attaque sélective. [20]

Nous concluons de cette discussion que deux mécanismes peuvent mener à la corrosion intergranulaire. Ils sont schématiquement représentés sur la Figure I .13 .

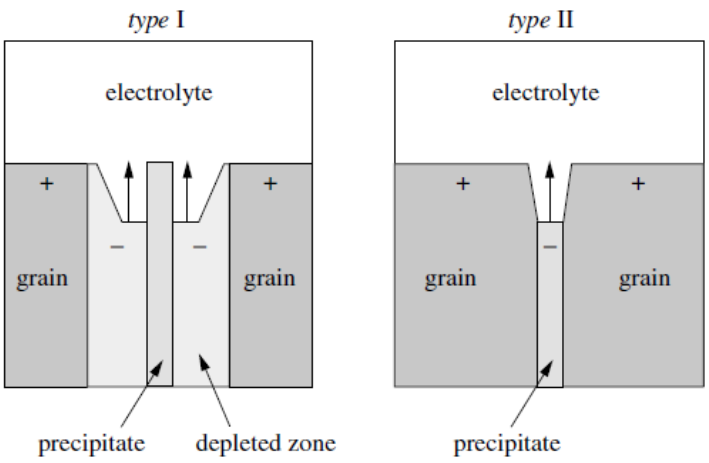


Figure I .13 : mécanismes de la corrosion intergranulaire.

Type I : zone épuisée du métal passivant.

Type II précipité anodique:

Dans le premier mécanisme (le type I), le précipité est inerte ou même cathodique avec respect de la zone immédiatement adjacente, qui est appauvrie des éléments qui favorisent la passivation. La zone appauvrie étant anodique, le reste de la surface se corrode sélectivement. La Corrosion intergranulaire d'acier inoxydable austénitique, due à la précipitation du carbure de chrome, est l'exemple le plus connu Corrosion intergranulaire du type I.

Dans le deuxième mécanisme (le type II), le précipité agit en tant qu'anode et se dissout préférentiellement. Généralement, la dissolution d'intermétalliques ou de non métalliques, les précipités exigent des potentiels relativement élevés [21].

Les joints de grains sont, d'une façon générale, des zones désordonnées séparant des grains d'orientations cristallographiques différentes. Ils constituent de ce fait des sites favorables à : - La précipitation de composés métalliques comme les carbures (Fig. 1) ou encore de phases intermétalliques comme la phase sigma ;

- la ségrégation de nombreux éléments solutés [22].

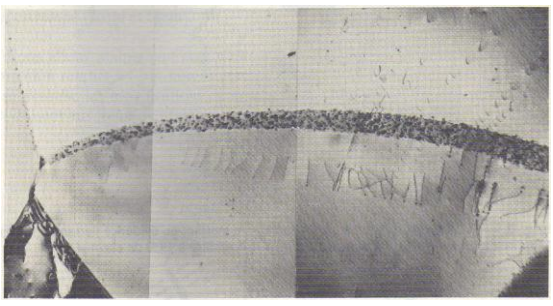


Figure I .14 : Vue d'un joint de grains au microscope électronique en transmission ;

On y observe la précipitation de carbures de chrome de type $M_{23}C_6$(x 9200).

Ces zones intergranulaires peuvent donc présenter une forte sensibilité à une attaque localisée dans certains milieux corrosifs : ce type d'attaque est appelé corrosion intergranulaire (souvent notée CIG) (Figure I .14). Le phénomène se rencontre dans le cas des aciers inoxydables passivables qui, par ailleurs, résistent aux autres formes de corrosion dans les conditions d'emploi. La corrosion intergranulaire la plus fréquemment rencontrée est due à l'état sensibilisé de l'acier ; celui-ci résulte de la précipitation de composés riches en chrome qui provoque un appauvrissement de la matrice en cet élément au voisinage des joints de grains[22] .Cependant, un tel état n'entraine pas nécessairement d'attaque; cela dépend notamment du milieu en présence. Dans les aciers inoxydables, la corrosion intergranulaire peut aussi résulter de la ségrégation d'éléments solutés dans les joints de grains : cette attaque ne se rencontre en fait qu'en présence d'un milieu fortement oxydant ; une telle forme de corrosion, même si elle est parfaitement identifiée, est en fait inusuelle : elle ne s'observe pas aussi fréquemment en service que la précédente.

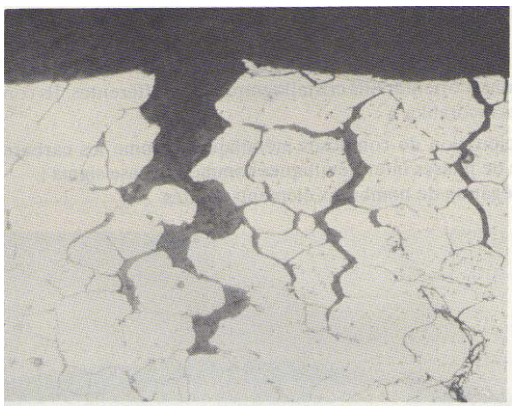


Figure I .15 : Photographie d'une coupe transversale mettant en évidence l'attaque intergranulaire en milieu oxydant d'un acier ferritique sensibilisé à 17% de chrome.

attaque localisée associée aux joints de grains des métaux et alliages ; un examen attentif de cette attaque montre que, dans certains cas, c'est le joint de grain lui- même qui est attaqué alors que dans d'autres c'est la zone voisine du joint qui l'est, le joint lui-même étant dans ce cas décoré par une seconde phase précipitée. Un joint de grain est caractérisé par sa structure et par sa composition ; à ce titre, il se distingue du cœur du grain et compte tenu de son état énergétique différent il peut se produire soit un phénomène de ségrégation, soit un

phénomène de précipitation. Ceci va nous amener à décrire successivement la corrosion intergranulaire liée :

- à la structure atomique et à la composition des joints de grains en l'absence de précipitation
- à la décoration des joints de grains par une précipitation

La corrosion intergranulaire est une forme localisée de corrosion. C'est une attaque préférentielle sur les phases de joint de grain ou les zones immédiatement à côté d'elles. On observe peu ou pas d'attaque sur le corps principal du grain. Ceci a comme conséquence la perte de force et de ductilité. L'attaque est souvent rapide, pénétrant profondément dans le métal et causant l'échec.

Les facteurs contribuant à la plus grande réactivité du grain et de sa région incluent :

1. Ségrégation des éléments ou des composés spécifiques au grain frontière, comme en alliages d'aluminium ou alliages de nickel-chrome
2. Enrichissement d'un des éléments d'alliage au joint de grain, comme dans le laiton.
3. Épuisement du constituant de corrosion-résistance au grain frontière, comme en acier inoxydable, dans le cas des aciers inoxydables austénitiques, l'attaque est le résultat de la précipitation de carbure pendant les opérations de soudure.

La précipitation de carbures peut être empêchée par l'utilisation des alliages contant moins de 0.03% de carbone, par l'utilisation des alliages qui ont été stabilisés avec du niobium (columbium) ou le titane, ou en spécifiant le traitement thermique de solution suivi d'un refroidissement rapide qui figera des carbures en solution. L'approche la plus pratique est d'employer un contenu à faible teneur en carbone ou l'acier inoxydable austénitique stabilisé.

Des alliages à base Nickel peuvent également être soumis à la précipitation de carbures et de phases intermétalliques une fois exposés aux températures plus basses que leurs températures de recuit. Comme avec les aciers inoxydables austénitiques, des alliages ayant une faible teneur en carbone sont recommandés pour retarder la précipitation des carbures. Les alliages tels que l'alliage 625, le niobium, le tantale, ou le titane sont ajoutés pour stabiliser l'alliage contre la précipitation des carbures de chrome ou de molybdène. Ces éléments se combinent avec le carbone au lieu du chrome ou du molybdène. Tous ces facteurs contribuant à la corrosion intergranulaire proviennent du traitement thermique des matériaux, tels que la soudure, la détente, et d'autres traitements thermiques.

Conclusion partielle :

Lors du maintien prolongé dans un domaine de température de 400°C à 800°C, l'acier devient fragile et susceptible à la corrosion intergranulaire. Et cela, suite à la formation des précipitations des carbures $Cr_{23}C_6$ riches en chrome aux joints de grains. Les mécanismes de fissuration dans l'acier austénitique se produit comme suit :-Sous l'effet des contraintes, le carbure se fissure à cause de sa dureté élevée. Les zones appauvries en chrome autour des carbures $Cr_{23}C_6$ au joint de grains présentent une faible résistance mécanique et chimique et se fissure sous l'effet des contraintes ;

-L'acier austénitique devient sensible à la corrosion intergranulaire dans le domaine de sensibilisation 400 à 800°C et se corrode dans des milieux agressifs;

-L'addition d'éléments carburigènes tels que le Niobium et le Vanadium permet par la présence des précipitations fines de carbures intergranulaires de protéger l'acier austénite contre la corrosion et prolonge sa durée de service.

Ce chapitre a pour but de présenter les techniques expérimentales, utilisées dans cette étude. Dans le but de caractériser le matériau sujet de cette étude avant et après traitement thermique.

II.1 Elaboration du matériau

L'acier a été élaboré dans un four électrique. L'addition des éléments d'alliages vanadium et le niobium (V<1.5%, Nb < 0.14%) sous forme de ferroalliages (Ferro-vanadium, Ferro-niobium), a été effectuée dans un creuset de capacité jusqu'à 3,5 Kg. de métal liquide... Après le mélange, le métal est coulé directement dans un moule en sable préalablement préparé. Le procédé de moulage utilisé, procédé au silicate de soude, est le même que celui utilisé pour la coulée de la pièce. Après l'analyse spectrale, les échantillons ont subi les différentes opérations d'usinage et de tronçonnage. Ces opérations étant nécessaires pour la réalisation des éprouvettes destinées aux essais métallographiques, mécaniques, et électrochimiques.

Les échantillons de l'acier inox AISI 309 modifié, ont subi les mêmes traitements thermiques appliqués à l'acier de base.

II.2 Traitement thermique

A la température de 1100° les échantillons sujet ont été maintenus pendant 4 heure dans un four tubulaire puis refroidi rapidement à l'eau de température légèrement supérieur à celle de congélation de l'eau (0°C) en les agiter pour que la trempe soit la même on surface qu'on volume.

Une partie des échantillons trempés on subit de nouveaux un traitement de revenu à la température de700°C

II.3 Caractérisation métallographie :

La connaissance des propriétés du matériau passe par la détermination des phases qui le compose, quand à leurs formes, leurs distributions et leurs natures. L'observation métallographique au microscope optique est une technique de base pour l'étude des transformations structurales. L'obtention de la surface d'examen nécessite une série d'opération allant du prélèvement à l'attaque chimique. La préparation des échantillons doit être effectuée de sorte à éviter tout échauffement ou écrouissage du matériau, ces derniers peuvent entraîner une modification structurale.

Les échantillons destinés à l'observation métallographique ont été découpés sur des éprouvettes de référence et celles sollicitées, ont été enrobés à froid , un polissage

mécanique réalisé avec de différents disques abrasifs de granulométrie décroissante 320, 400, 600, 800, 1000, 1200, 2000, suivez d'un polissage de finition on utilisant un disque en feutre, lubrifiant alumine 3µm avec lubrification à l'eau, puis dégraissés par l'acétone en suite rincer avec l'eau distillée et sécher avec un jet d'air chaude.

Après polissage, les échantillons sont attaqués chimiquement pour révéler la morphologie des différentes phases présentes ainsi que les joints de grains austénitiques en utilisant les révélateurs (Catella, Acide Oxalique) pour l'attaque qui dure environ 30 secondes.

Tableau II.1 : Composition des révélateurs utilisée

Désignation	**Composition**	**Mode d'emploi**	**But recherché**
Révélateur de Catella	HCl 10 cm^3 CH_3COOH 6 cm^3 Acide picrique 2 g $C_2H_5O_{14}$ 100 cm^3	Attaque à froid (30 secondes)	Mise en évidence générale de la microstructure des aciers austénitiques
Acide Oxalique	$C_2H_2O_4$ 10 g Eau distillée 100 cm^3	Attaque électrolytique quelque secondes à 6Volt	Mise en évidence des précipités riches en chrome (carbure de chrome)

II.4 Essais mécaniques

Essai de microdureté (Vickers) :L'essai de dureté est une technique idéale pour caractériser les cinétiques de durcissement structural car elle est à la fois rapide et peu coûteuse.

L'essai de dureté consiste à imprimer dans la pièce à tester un pénétrateur en forme de pyramide droite (Vickers) et à mesurer la diagonale <d> de l'empreinte et on relie cette information à la charge appliquée par la formule

$$H_v = \frac{1854.4P}{d^2}(Kg/mm^2) \quad (1)$$

Ou P : charge appliquée

d : moyenne des deux diagonales de l'empreinte (µm)

Figure II.1 : Microdurometre semi-automatique de type ZWICK

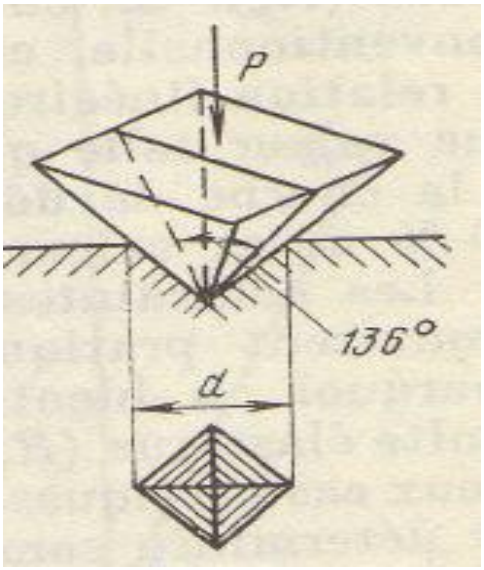


Figure II.2 : Empreinte du pénétrateur dans la pièce à tester

L'essai de microdureté est réalisé à l'aide d'un micromètre pour dureté Vickers de marque 'LEITZ DURIMET' (Figure II.1) avec une charge de 0,05N à 20N. On utilise pour cette essai un diamant en forme de pyramide, à base carré angle aux sommets entre faces opposées 136° ; profondeur de pénétration égale à 71 de la diagonale de l'empreinte.

Dureté :

Valeurs indicatives de la microdureté Vickers de phases homogènes. La gamme de valeurs dépend de deux effets pour les carbures : une stœchiométrie large pour le carbone (VC, NbC) et une anisotropie de propriétés suivant le plan de coupe considéré (FeC, le diamant). Dans le cas de la martensite, la dureté augmente avec la teneur en carbone. Pour l'austénite et la ferrite, la valeur la plus élevée de la fourchette prend en compte la présence éventuelle d'éléments en solution solide.

Tableau II.2 : Valeurs de microdureté Vickers des phases homogènes [3]

Phase	Diamant	SiC	TiC	VC	NbC	WC	TaC
Microdureté H_v	8000-6000	3500	3200-2850	2950-2250	2400-2020	2200-1800	1800-1500
Phase	Mo_2C	Cr_7C_3	$Cr_{23}C_6$	Fe_3C	Martensite	Austénite	Ferrite
Microdureté H_v	1800-1460	2150-1400	1650-1000	1200	500-1000	190-350	70-190

II.5 Analyse des phases par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X (diffractogrammes) ont permis de caractériser les différentes structures en présence et d'extraire le paramètre de maille des phases observées, ceci pour les différents traitements. Nous avons choisi et utilisé cette méthode pour l'identification de nature des phases présentées dans les zones de traitement.

II.5.1 Principe de la méthode

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0,1Å et 10Å. Ceux utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'ondes voisines de 1Å, ordre de grandeur des distances interatomiques dans les cristaux métalliques. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatiques (de longueur d'onde λ) interagit avec un matériau métallique, une partie du faisceau est diffusée par les atomes du cristal, c'est-à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et forment

ainsi un faisceau diffracté. Cette condition de diffraction est connue sous le nom de loi de Bragg qui s'exprime sous la forme:

$$2d \sin \theta = n.\lambda \qquad (2)$$

ou d st la distance entre deux plans cristallographiques,

θ est l'angle d'incidence des rayons X avec le plan atomique,

n est l'ordre de réflexion (nombre entier) et

λ est la longueur d'onde des rayons X.

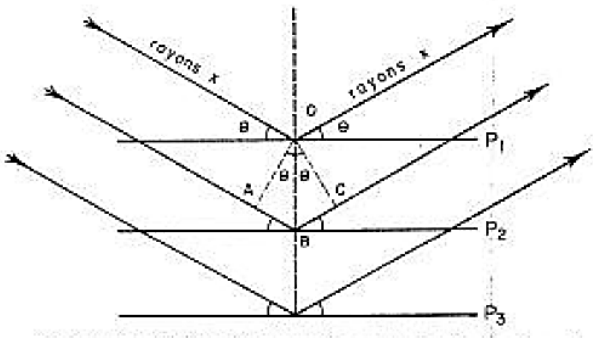


Figure II.3 : Condition de Bragg, principe de la diffraction de rayons X.

La **Figure II.3** est un schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires. P1, P2, P3, sont les plans de cette famille; θ est l'angle de Bragg. La différence de marche entre deux plans consécutifs est ici égale à AB+BC.

Or $AB+BC = 2\ OB \sin \theta$. (3)

Comme OB est la distance inter réticulaire d ;

et que AB+BC doit être égale à un nombre entier de longueur d'onde λ, en posant n = nombre entier,

on retrouve la formule de Bragg : $n\lambda = 2d \sin \theta$ (4)

Pour un matériau donné et un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde donnée, il n'y aura diffraction des rayons X que pour des angles d'incidences bien déterminés.

Ces angles sont en relation avec les distances entre les plans réticulaires produisant les réflexions. La famille de plans atomiques séparés par la distance d diffracte le faisceau dans la direction θ si cet angle satisfait la loi de Bragg. L'intensité du faisceau diffracté correspond à la densité d'atomes sur le plan réfracteur.

II.5.2 Conditions expérimentales et appareillage utilisé

La caractérisation par DRX a été réalisée sur un diffractomètre (PANalytical X 'Pert PRO) (**Figure II.4**). La longueur d'onde de l'anticathode de cuivre est la raie K-alpha du cuivre (λ= 0,154 nm). La configuration symétrique à 2θ classique permet de sonder les plans parallèles à la surface, dans une gamme d'angle de 25 à 100°, elle permet de sonder des profondeurs de quelques microns.

Figure II.4 : Photographie de diffractomètre utilisé

L'appareil utilisé est composé d'un tube à rayons X et de son alimentation électrique, de détecteurs et de divers accessoires, tous enfermés dans une enveloppe de métal et de verre au plomb protégeant l'expérimentateur contre les rayonnements ionisants. Les commandes et les instruments de mesure sont tous à l'extérieur de l'appareil. L'anode du tube est en cuivre.

Les rayons X produits par l'anticathode filtrée par un premier groupe de fentes de Soller et une fenêtre. Ils frappent l'échantillon qui lui aura un angle θ par rapport aux rayons X.

Lorsqu'il y a diffraction du rayon X, celui-ci aura un angle θ par rapport au porte-échantillon donnant une rotation totale d'un angle de 2θ avec son incidence initiale. Les rayons X diffractés seront mesurés par un détecteur pour en déterminer leur intensité. Cette intensité est exprimée sur un diffractogramme (un spectrogramme) de l'intensité en fonction de l'angle 2θ.

II.6 Méthode et TECHNIQUES ÉLECTROCHIMIQUES

II.6.1 Préparation de l'électrode de travail

Les échantillons en été enrobe à froid avec de la résine Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage mécanique de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (SiC #800, #1200 et #2400), suivi d'un rinçage à l'acétone, un lavage avec de l'eau distiller et séchage avec de l'air chaud.

II.6.2 Montage expérimentale :

Nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes:

- Θ Une électrode de référence au calomel saturée (ECS),
- Θ Une contre-électrode constituée d'un barreau de platine
- Θ Une électrode de travail, constituée par le matériau d'étude (inox de type 309),

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et pour la réalisation des mesures d'impédances électrochimiques est l'ensemble Potentiostat/ Galvanostat PGZ 301 associé au logiciel «Volta Master 4»

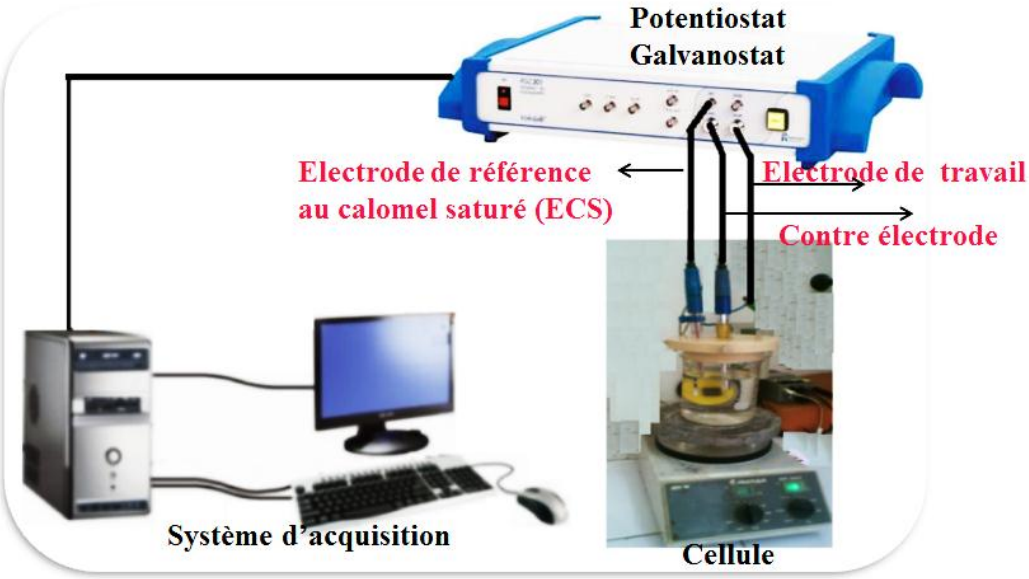


Figure II.5 : montage de mesures électrochimiques.

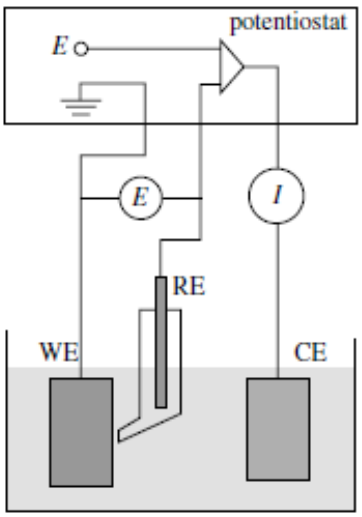


Figure II.6 : Montage Expérimental pour polarisation potentiostatique:

WE: électrode de travail,

RE: électrode de référence,

CE: contre- électrode.

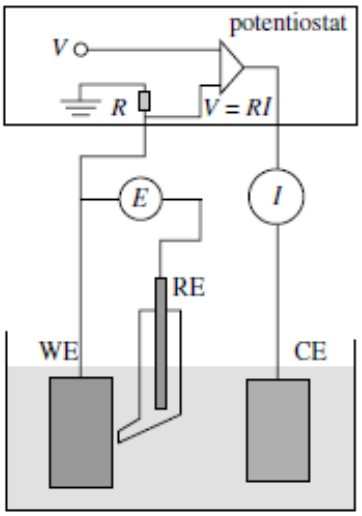


Figure II.7 : Montage Expérimental pour polarisation galvanostatique:

WE: électrode de travail,

RE: électrode de référence,

CE: contre- électrode.

II.6.3 Techniques électrochimiques utilisée

Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible soit par suivie dans le temps du potentiel du circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre un métal et son environnement, soit par voltamétrie cyclique à vitesse de balayage élevée. L'aspect plus quantitative (courbe de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance,…) permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double-couche, résistance de transfert, capacité du film,…).

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.6.4 Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouve dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte les couples redox dans la solution [17]. Les mesures électrochimiques permettent de déterminer les réactions limitant des phénomènes de corrosion : diffusion, transfert de charge, formation d'un film protecteur…

II.6.4.1 Courbe de polarisation au voisinage de E corr.

La courbe de polarisation au voisinage du potentiel de corrosion peut être assimilée à un tronçon linéaire. L'exploitation de cette courbe permet de calculer la résistance de polarisation Rp qui correspond à la pente de la droite I= f (E) (Figure II.5).

$$R_p = \left.\frac{\Delta E}{\Delta I}\right|_{Ecorr}$$

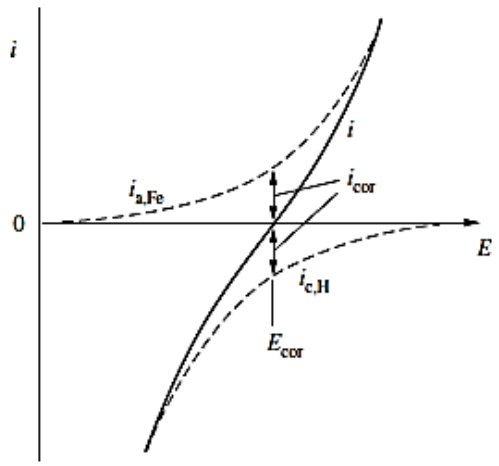


Figure II.8 : Courbe intensité-potentiel

L'intervalle de validité de cette méthode et de ±20 mV/E_{corr}.

Dans ces conditions, le paramètre Rp reflète un comportement proche des conditions naturelles d'abondants. Lorsque Rp est élevée, le métal est moins tendance à se corroder.

Cependant, la détermination de Icorr à partir de Rp nécessite la connaissance des pentes β_a et β_c qui sont obtenus à partir des droites de Tafel ce qui nous éloigne des conditions naturelles d'abondant.

Malgré cet inconvénient la mise à profit de cette technique est souvent utilisé par la détermination de Icorr partir de la relation de Stern e Geary:

$$i_{corr} = \frac{1}{2{,}3R_P} \frac{\beta_a . \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \qquad (5)$$

Où β_a et β_c sont respectivement les pentes de Tafel anodique et cathodique.

II.6.4.2 Loi de Tafel

Le courant global traversant le circuit est constitué d'un terme anodique, et d'un terme cathodique, lié aux réactions à l'anode et à la cathode :

$$I = Ia + Ic \qquad (6)$$

Avec: I_a le courant anodique (Ia>0),

I_c le courant cathodique (Ic<0),

I le courant global.

$$I = I_{corr}.10^{\frac{\eta}{\beta_a}} - I_{corr}.10^{\frac{\eta}{\beta_c}} \qquad (7)$$

L'équation de Butler-Volmer donne la relation entre le potentiel et la densité de courant :

Où : η est la surtension : $\eta = E - E_{corr}$ (V),

β_a : la pente de Tafel anodique (V/décade),

β_c: la pente de Tafel cathodique (V/décade),

Icorr : le courant de corrosion (A),

I: le courant global (A).

Pour des potentiels éloignés de Ecorr, le courant de corrosion est confondu soit avec le courant anodique pour E>>Ecorr, soit avec le courant cathodique pour E>>Ecorr

$$et \quad \begin{cases} E \succ\succ E_{corr} : E = \eta + E_{corr} = E_{corr} - \beta_a \log I_{corr} + \beta_a \log|I| \\ E \succ\succ E_{corr} : E = \eta + E_{corr} = E_{corr} - \beta_c \log I_{corr} + \beta_c \log|I| \end{cases} \quad (8)$$

La loi de Tafel est alors obtenue :

$$\eta = a + b \log |I| \quad (9)$$

$$et \quad \begin{cases} pour\ la\ partie\ anodique : \ \beta_a = \dfrac{2,3RT}{\alpha_a n_a F} \succ 0 \\ pour\ la\ partie\ cathodique : \beta_c = \dfrac{2,3RT}{\alpha_c n_c F} \prec 0 \end{cases} \quad (10)$$

Où : α_a, α_c sont les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique respectivement.

n_a, n_c sont les nombres d'électrons échangés dans les réactions partielles anodique et cathodique respectivement

Ainsi, lorsque E >> E_{corr} ou lorsque E << E_{corr},

La courbe log |I|=f(E) est linéaire, comme représenté en figure II.11 :

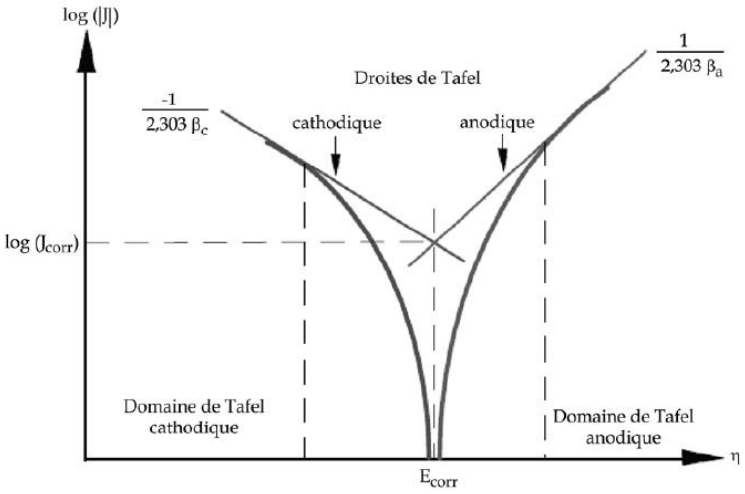


Figure II.9 : Représentation schématique d'un système de corrosion (Échelle semi-log)

La détermination du courant de corrosion se fait à l'aide de la partie linéaire des courbes.

Cas 1 : Dans le cas d'une cinétique d'activation pure (fig.II.3): c'est-à-dire que les réactions sont limitées par le transfert de charge, les prolongements des droites anodiques et cathodiques s'intercepte en un point de coordonnées (E_{corr}, log I_{corr}).

Cas 2 : contrôle cinétique de diffusion (ou transfert de matière) : cas d'une électrode uniformément accessible :

a) Processus purement diffusionnel : si la cinétique de la réaction cathodique est limitée par le transfert de matière (Figure II.10 : (a)), la loi de Tafel ne s'applique plus et le courant de corrosion est égal au courant limite de diffusion.

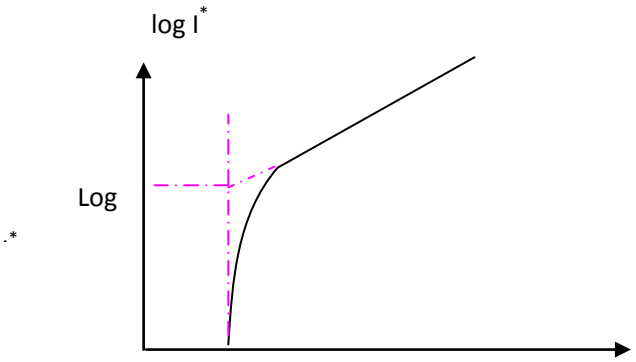


Figure II.10 : (a) cinétique limitée par le transfert de matière.

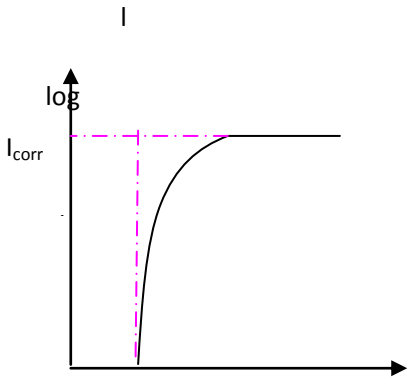


Figure II.10 : (b) cinétique mixte d'activation-diffusion.
détermination d'Icorr dans des cas où(a)la cinétique est contrôlée partiellement ou totalement par le transfert de matière(b) Cinétique mixte activation/diffusion

Si la cinétique de la réaction cathodique est limitée par les transferts de charge et dela matière

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_{lim}} + \frac{1}{I^*} \qquad (11)$$

(Cas mixte, Figure II.10. b), la détermination de Icorr se fait à l'aide d'une correction de diffusion. Le courant d'activation I* est alors définie par :

Le tracé de log |I*| en fonction de E ramène alors au premier cas (activation pure).

$$\frac{1}{I_{corr}} = \frac{1}{I_{lim}} + \frac{1}{I^*_{corr}} \qquad (12)$$

Le courant de corrosion ainsi calculé, I*corr, correspond à l'activation et le courant de corrosion réel est calculé d'après l'équation :

La vitesse de corrosion est ensuite calculée par la relation :

$$\mathbf{I_{corr} = n.FSV_{corr}} \qquad (13)$$

Cas 3: Transport de matière : cas d'une surface non uniformément accessible

a) Présence d'une couche poreuse :

Dans le cas général d'une cinétique mixte en présence d'une couche poreuse, un courant de diffusion de l'espèce considérée à travers la couche se superpose au courant de transfert et de diffusion. On obtient alors la relation (11) :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_T} + \frac{1}{I_c} + \frac{1}{I_{lim}} \qquad (14)$$

I_c : courant limite mesuré sur le plateau de diffusion en présence de la couche.

II.6.4.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est, entre autre, une technique classiquement employée pour détailler les mécanismes intervenant dans les processus de corrosion.

II.6.4.3.1 **Principe**

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation $\omega=2\pi f$, par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté Z ($2\pi f$), qui dépend de la pulsation $2\pi f$ (figure II.11) [20].

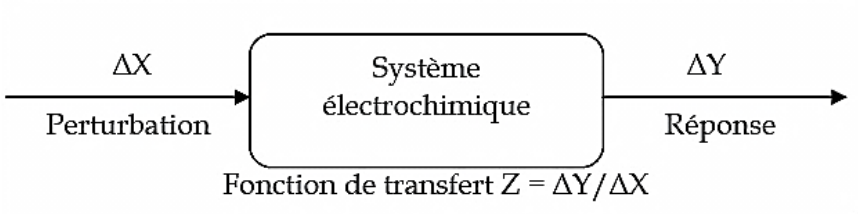


Figure II. 11 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal (figureII.12).

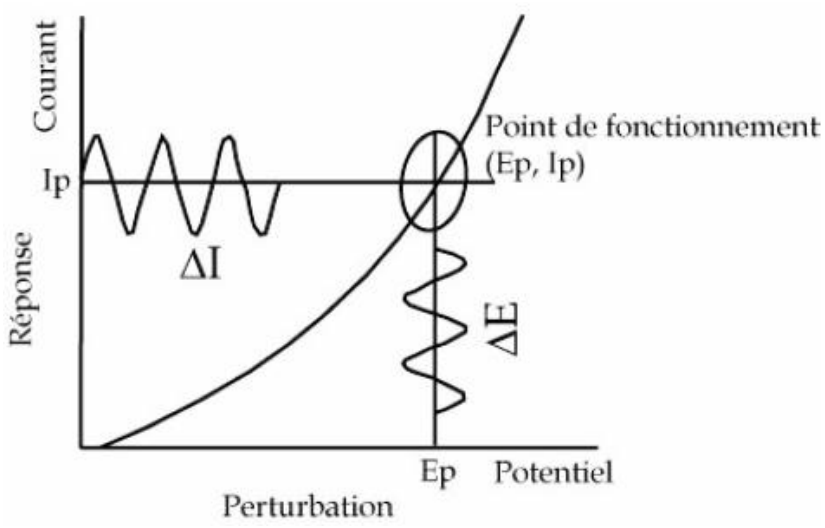


Figure II. 12 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant [20].

II.6.4.3.2 **Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte**

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique.

Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution. Du côté de l'électrode, le potentiel est constant en tout point de la surface. Par contre, dans la solution, il est donne par la résolution de l'équation de Laplace :

$$\nabla^2\phi = 0 \qquad (15)$$

Où ϕ représente le potentiel

Ceci a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée, a l'exception de certains cas particuliers. La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte Re. L'impédance de la chute ohmique est :

$$Z_{Re}(\omega) = Re \qquad (16)$$

Un autre phénomène observe a l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions (Figure II.13). L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraine la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère d'un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralise a tous les phénomènes qui entrainent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique. L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par l'équation :

$$ZC(\omega) = -1/j\omega C \quad \text{avec, } C = \varepsilon\varepsilon_0 A/e \tag{17}$$

ou C est la capacité, ε la permittivité relative du diélectrique, ε_0 la permittivité diélectrique du vide, A l'aire de réaction et e l'épaisseur du diélectrique.

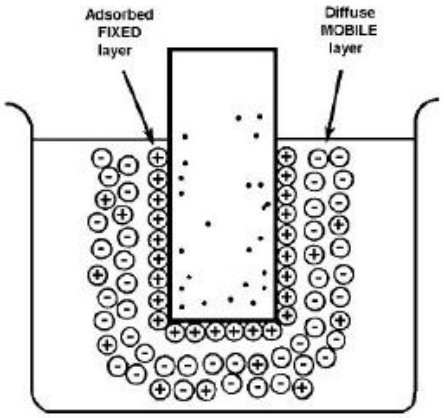


Figure II.13 : Représentation schématique de la double couche (les points dans l'électrode représentent des charges négatives) [23].

Il peut aussi se produire des processus faradiques, c'est-à-dire des réactions d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode. En considérant l'équation suivante :

$$\mathrm{Ox} + \mathrm{ne}^- \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Red} \tag{18}$$

Deux cas sont à prendre en considération : soit la cinétique de réaction est strictement contrôlée par le transfert de charge, soit la cinétique est de type activation-diffusion avec un contrôle diffusionnel.

Dans le cas où la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge, la contribution faradique I_f au courant mesure est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. En faisant l'hypothèse que le transfert de charge suit une loi exponentielle (loi de Tafel), l'impédance mesurée est donc :

$$Z_{Rtc}(\omega) = R_{tc} \text{ avec,} \qquad (19)$$

R_{tc} =RT/ nF.1/I_0 quand le système est à l'équilibre, ou dans un cadre plus général.

$$\frac{1}{R_{tc}} = \frac{n^2F^2A}{RT}\left[-\alpha k_f \overline{c_{ox}} \exp\left(\frac{-\alpha nFV}{RT}\right) - (1-\alpha)k_b \overline{c_{red}} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nFV}{RT}\right)\right] \qquad (20)$$

Dans les équations précédentes, R représente la constante molaire des gaz, T la température, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, F la constante de Faraday, I_0 le courant d'échange à l'équilibre, α le coefficient de transfert, k_f et k_b les constantes de réaction, A l'aire de la surface sur laquelle se produisent les réactions, $\overline{c_{ox}}$ et $\overline{c_{red}}$ les concentrations a l'état stationnaire des espèces oxydées et réduites et V = (E − E^0), E étant le potentiel auquel est effectuée la mesure d'impédance et E^0 le potentiel standard du système étudie.

Si la cinétique est contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion, il faut prendre en compte le courant lie au phénomène de relaxation des éléments actifs dans la couche de diffusion en fonction de la fréquence de perturbation en plus du courant faradique. L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg. Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir plusieurs expressions différentes. Par exemple, si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, l'impédance de Warburg prend la forme suivante [23] :

$$z_w(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \qquad (21)$$

$$\text{Avec} \qquad \sigma = \frac{RT}{n^2F^2A\sqrt{2}}\left[\frac{1}{C_{red}\sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{C_{ox}\sqrt{D_{ox}}}\right]$$

Ici, C_{red} et C_{ox} sont les concentrations en solution des espèces appartenant au couple redox et D_{red} et D_{ox} sont leurs coefficients de diffusion respectifs. La couche de diffusion peut aussi avoir une épaisseur finie. Ceci se produit quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst. L'impédance de Warburg est alors donnée par l'équation suivante [23] :

$$z_w(\omega) = R_d \frac{\tanh\left(\sqrt{j\omega\frac{\delta_n^2}{D}}\right)}{\sqrt{j\omega\frac{\delta_n^2}{D}}} \qquad (22)$$

Dans cette équation, R_d est une résistance de diffusion, et δ_n l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst. D'un point de vue pratique, l'épaisseur de cette couche de diffusion peut être contrôlée en ajustant la vitesse de rotation d'une électrode tournante.

Quand $\omega \rightarrow 0$, l'impédance prend alors une valeur particulière appelée résistance de polarisation ou Rp. Ce paramètre peut aussi être obtenu à partir de la courbe courant-tension I = f(E) du système. En effet, le calcul de la pente dE/dI autour de potentiel de corrosion E_0 donne Rp. Quand la résistance de polarisation est obtenue, le diagramme d'impédance est complet en basse fréquence [23].

II.6.4.3.3 **Représentation graphique.**

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $Zr(\omega)$ en abscisse et $-Z\,j(\omega)$ en ordonnée (contrairement aux conventions utilisées en électrotechnique). Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance |Z| (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage ϕ sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique.

Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires ; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats hauts fréquence alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlante pour identifier certains phénomènes caractéristiques. Pour illustrer ce qui a été présenté ci-dessus, des diagrammes d'impédance électrochimique sont donnés sur la Figure II.14. Dans le plan complexe de Nyquist et sur la Figure II.15 selon la représentation de Bode.

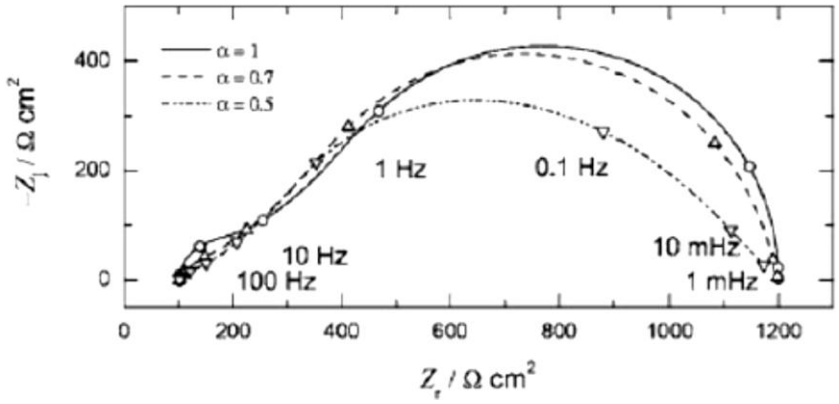


Figure II.14 :Representation du diagrammes d'impedance dans le plan complexe de Nyquist[19.23]

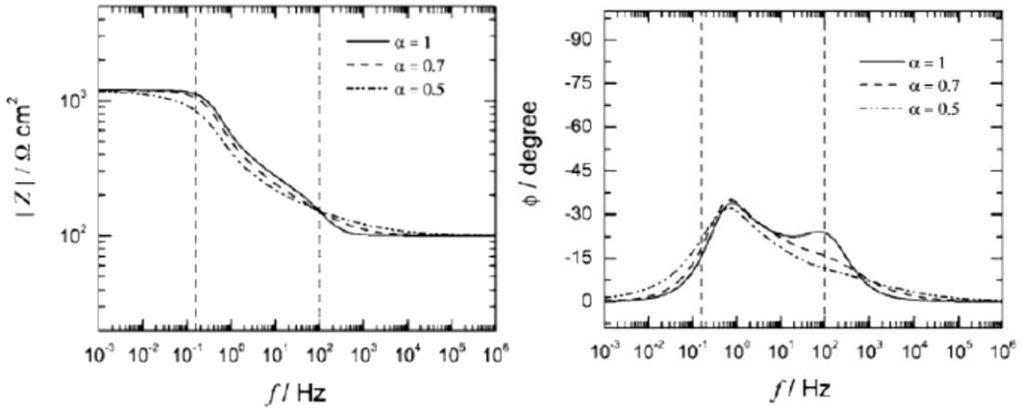


Figure II.15 :tracés des diagrammes d'impedance selon la représentation debode [19.23].

II.6.4.3.4 **Interprétations et modélisations des diagrammes**

L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode. Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps

des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent.

La partie suivante détaille les différents profils des diagrammes dans le plan de Nyquist qui peuvent être observés en corrosion, et, lorsque les processus opérant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent, qui permet de modéliser le diagramme, est proposé.

II.6.4.3.5 **Interprétation des diagrammes de Nyquist**

II.6.4.3.5.1 Transfert de charge

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique I_F et le courant de charge de la double couche I_c peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant I traversant le système, soit :

$$I = I_F + I_c \qquad (23)$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (figure II.16) [23].

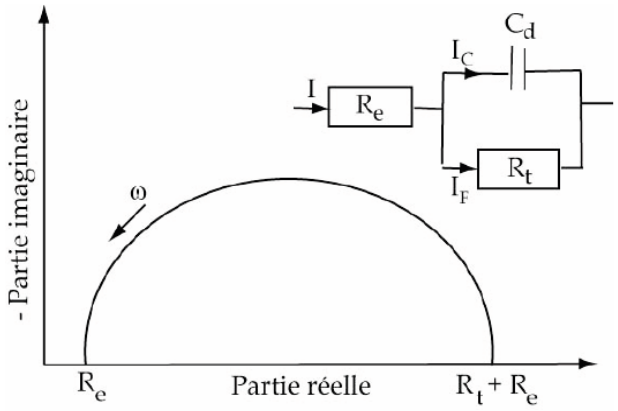


Figure II. 16 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [23].

La résistance Re du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence

tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte.

Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée Cd). La résistance de transfert de charges Rt est, quant à elle, traversée par le courant faradique. En absence de toute autre réaction que le transfert électronique, Rt est identifiée à la résistance de transfert de charge.

II.6.4.3.5.2 Hétérogénéités de surface

Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans la plan de Nyquist est aplati (figure II.17) . La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE), qui est représentée par la valeur n.

Si n = 0, la CPE représente une résistance,

n = -1, le comportement est celle d'une inductance

n = 1, le comportement est celle d'une capacité

n = 0,5, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [19.23].

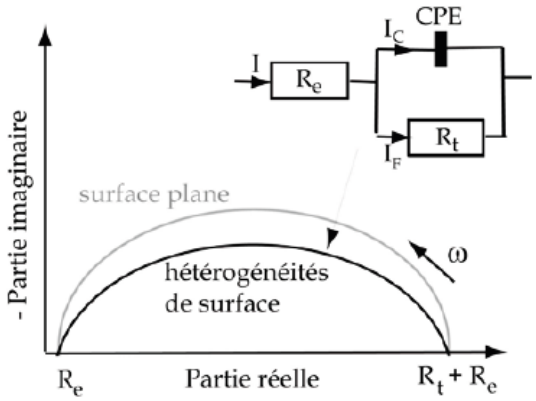


Figure II. 17 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent [19.23].

II.6.4.3.5.3 Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représenté par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (figure II.18). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple).

Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche, C_d) en parallèle avec l'impédance de diffusion, W, montée en série avec la résistance de transfert de charge, R_t.

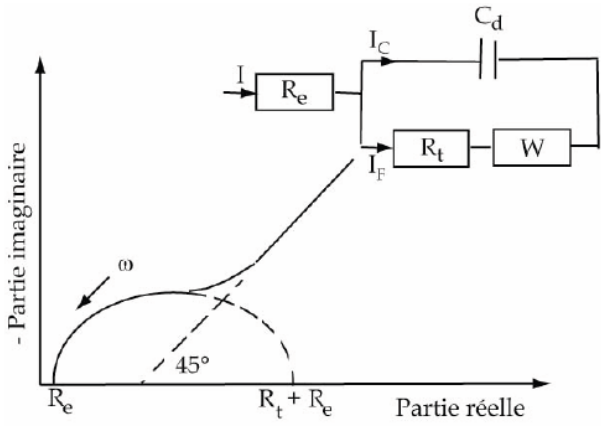


Figure II. 18 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent [19.23].

II.6.4.3.5.4 Electrode poreuse

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist présente une droite de diffusion en hautes fréquences, qui forme un angle de 22,5° avec l'axe des abscisses (figure II.19) [19.23].

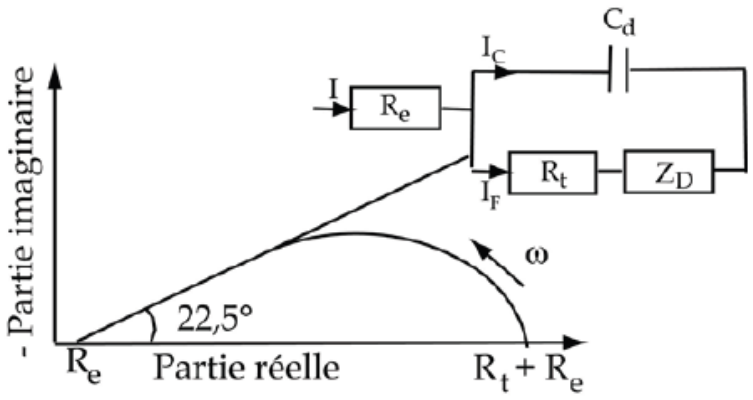


Figure II. 19 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.

L'impédance de Warburg, W, est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée Z_D. Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche. L'allure du diagramme d'impédance peut également donner des informations sur la géométrie des pores de la couche [19.23]. Cependant, la modélisation de la géométrie des pores est complexe.

II.6.4.3.5.5 Etape d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (figure II.20). Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles [19.23].

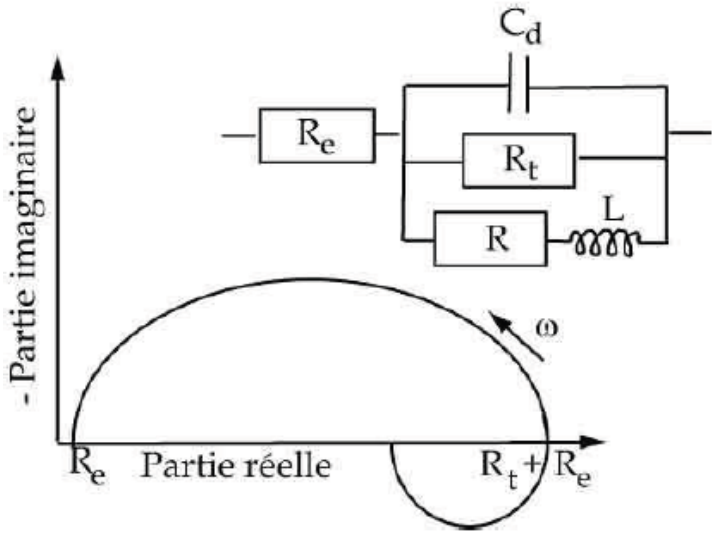


Figure II.20 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent [23].

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion [19.23].

RESULTATS ET DISCUSSION

III .1 Le matériau sujet de l'étude :

L'acier a été élaboré dans un four électrique. L'addition des éléments d'alliages, tels que le vanadium et le niobium (V<1.5%, Nb < 0.14%), a été effectuée dans un creuset de capacité jusqu'à 3,5 Kg. de métal liquide. Les éléments sont ajoutés sous forme de ferroalliages (Ferro-vanadium, Ferro-niobium). Après le mélange, le métal est coulé directement dans un moule en sable préalablement préparé. Le procédé de moulage utilisé, procédé au silicate de soude, est le même que celui utilisé pour la coulée de la pièce. Après l'analyse spectrale, les échantillons ont subi les différentes opérations d'usinage et de tronçonnage. Ces opérations étant nécessaires pour la réalisation des éprouvettes destinées aux essais mécaniques, métallographiques et électrochimiques. Les échantillons de l'acier, inox 309 avec addition (modifié), ont subi les mêmes traitements thermiques appliqués à l'acier de base.

III .2 CARAC'TERISATION METALLURGIQUE

Tableau : III .1 : Composition chimique de l'acier 309 avec et sans addition

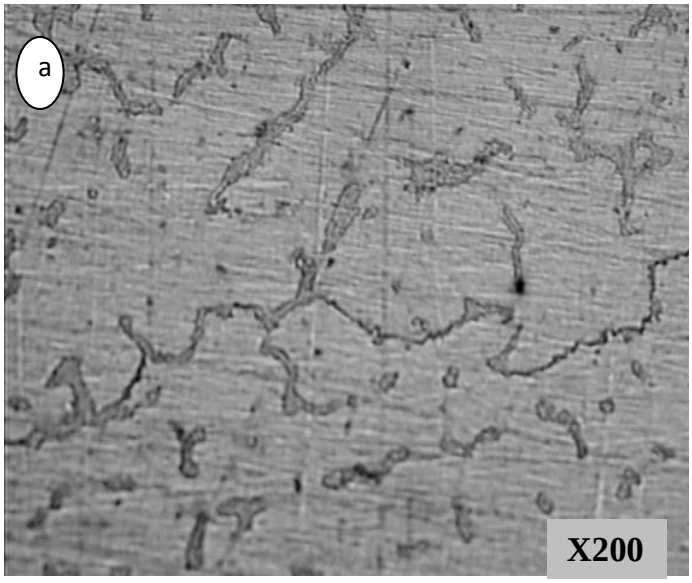
	Composition chimique											
Eléments	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Mo	Ni	Cu	V	Nb
Acier de base %	0,60	1,73	1,3	0,042	0,013	0,19	23,94	0,11	12,34	0,16	0.074	/////
Acier modifié.%	0,60	1,73	1,3	0,042	0,013	0,19	23,94	0,11	12.34	0,16	1,20	0.11

III .3 CARACTERISATION STRUCTURALE

L'étude au microscope optique permet d'étudier la microstructure du matériau. Pour cela un polissage Jusqu'à l'aspect miroir est nécessaire. En premier les échantillons subissent un polissage mécanique sur papiers abrasifs de granulométrie décroissante (jusqu'à 1200).Puis un polissage de finition sur disque rotatif recouvert d'un papier feutre en présence d'alumine ou de pâte diamantée, juste après les échantillons sont rincés à l'eau distillée puis séchés sous jet d'air chaud.

Afin de révéler la microstructure, le polissage mécanique est suivi d'une attaque chimique par le réactive de Catella solution pendant 10 secondes.

La microstructure de l'acier inoxydable 309 avec et sans addition à l'état brut, hypertrempe et à l'état revenu après trempe sont illustrée par les figures III,(1a1b, 2a2b, 3a3b).



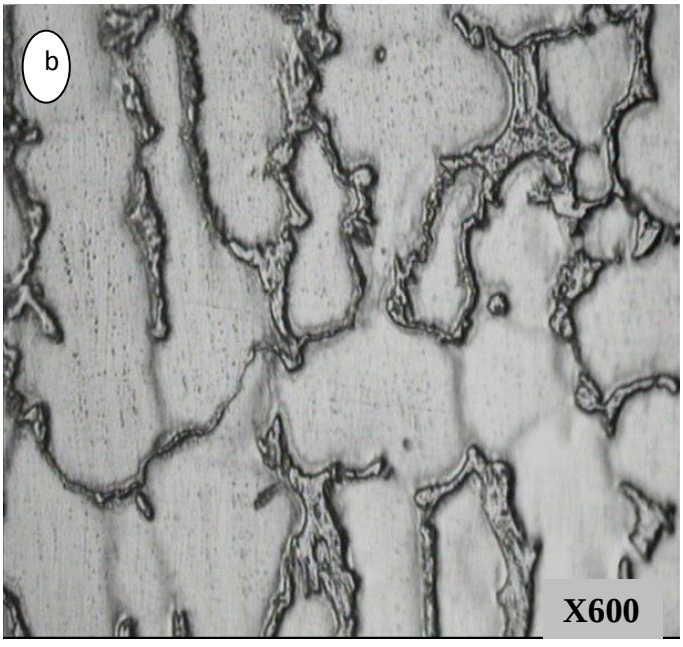


Figure III 1 a : micrographie de l'Acier inoxydable AISI 309 sans addition brut.

a) Attaque par le révélateur Catella

b) Attaque par l'acide Oxalique

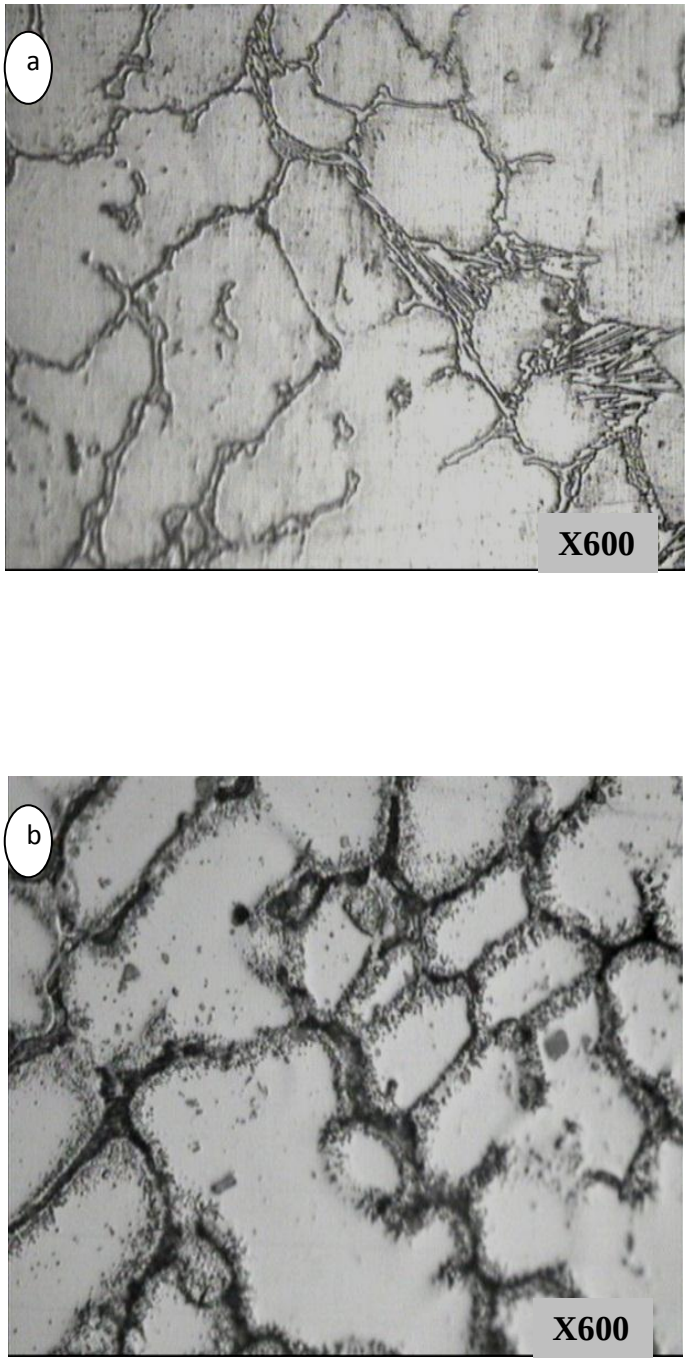
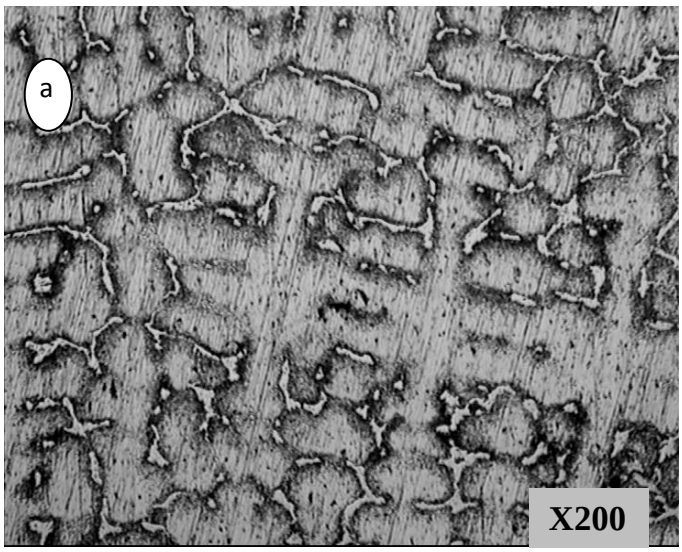


Figure III 1 b : micrographie de l'Acier inoxydable AISI 309 avec addition brut

a) Attaque par le révélateur Catella
b) Attaque par l'acide Oxalique Acier



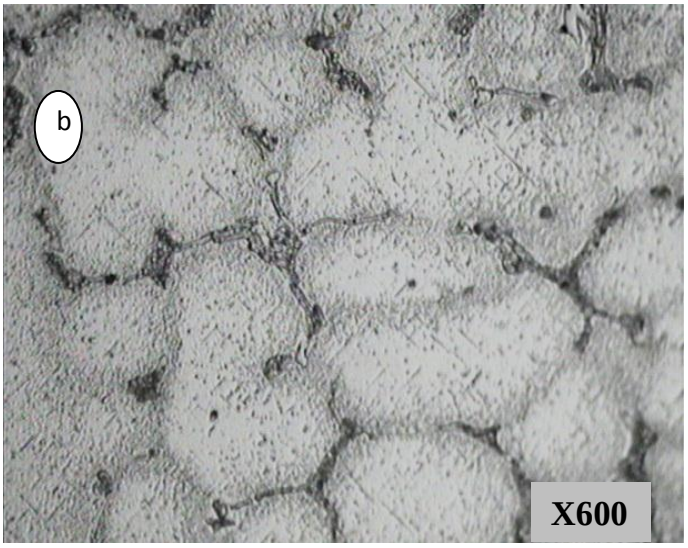
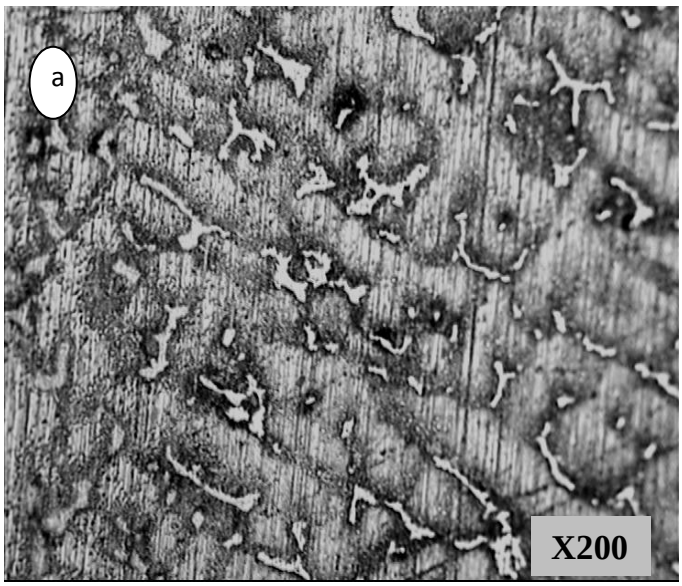


Figure III.2a : micrographie de l'Acier inoxydable AISI 309 sans addition hypertrempe.

a) Attaque par le révélateur Catella
b) Attaque par l'acide Oxalique Acier



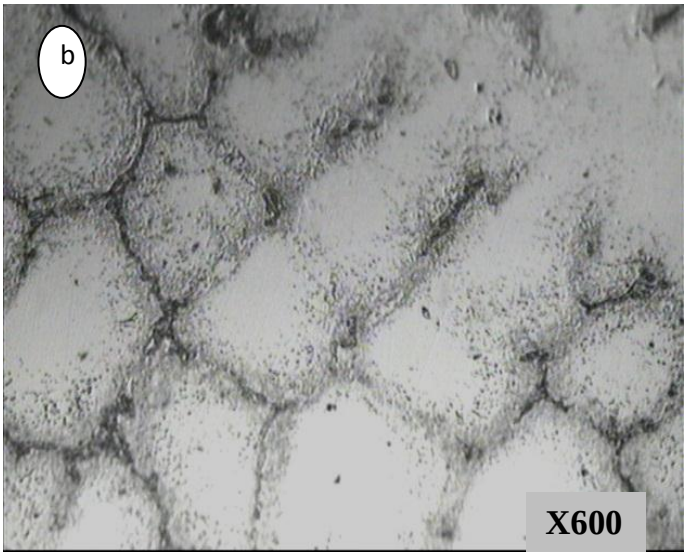
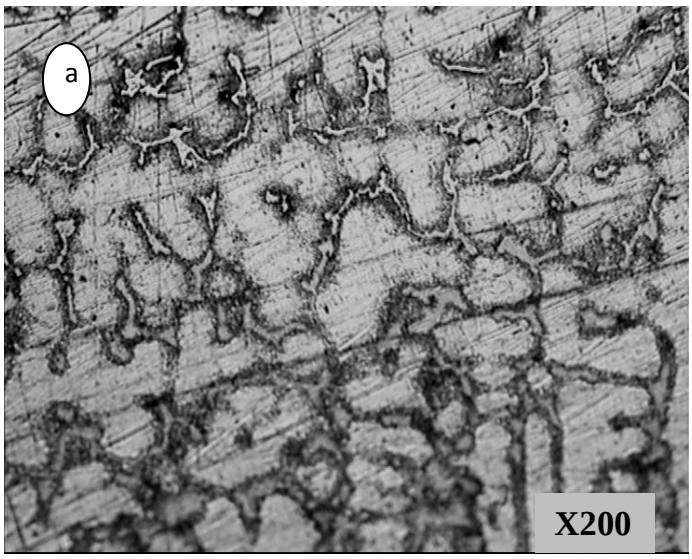


Figure III 2b :
Micrographie de l'Acier inoxydable AISI 309 avec addition de V, Nb hypertrempe.

a) Attaque par le révélateur Catella
b) Attaque par l'acide Oxalique Acier



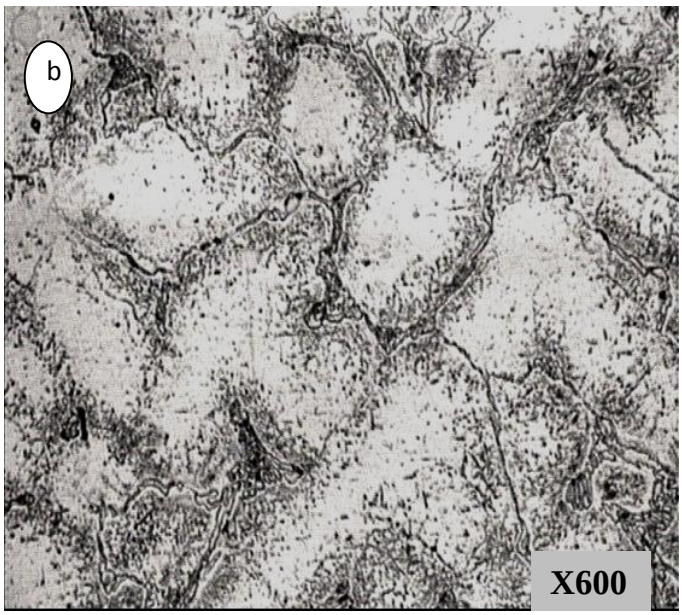
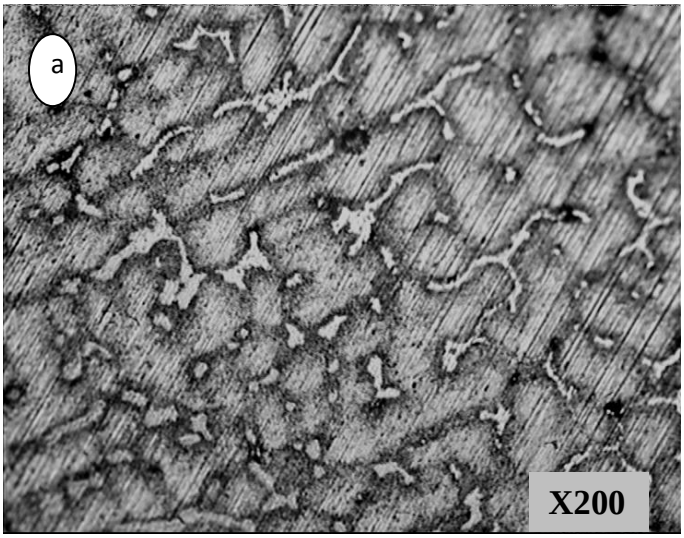


Figure III3a:Micrographie de l'Acier inoxydable AISI 309 sans addition à l'état revenu.

a) Attaque par le révélateur Catella
b) Attaque par l'acide Oxalique Acier



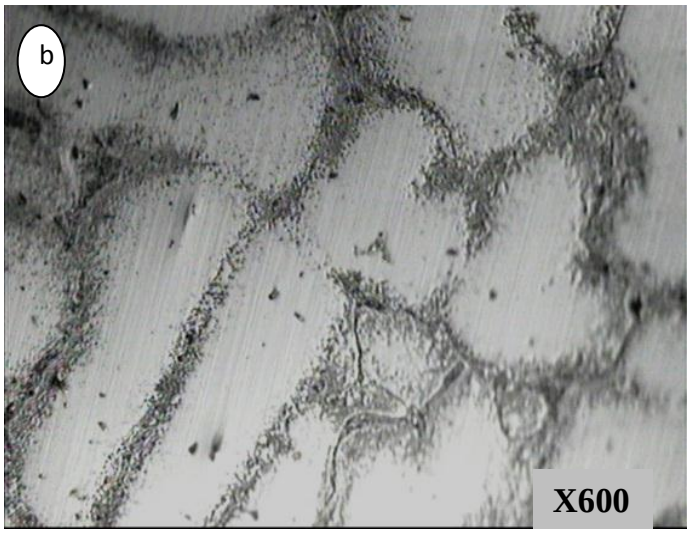


Figure III 3 b :

Micrographie de l'Acier inoxydable AISI 309 avec addition de V, Nb à l'état revenu.

a) Attaque par le révélateur Catella
b) Attaque par l'acide Oxalique Acier.

- La détermination d'équivalents ($E_{q\ Cr}$, $E_{q\ Ni}$) en fonction des différents éléments d'alliage permis d'évaluer le pouvoir alphagène ou gammagène de l'échantillon. le tableau **III .2** regroupe les résultats obtenus.

Tableau : III .2. Valeur calculer des équivalents ($E_{q\ Cr}$, $E_{q\ Ni}$)

Equivalents	$E_{q\ Cr}$	$E_{q\ Ni}$
Acier brut	26,645	30,99
Acier modifie	27,195	30,99

Ces équivalents permettent de déterminer à la température ambiante la structure d'un acier inoxydable à l'aide du diagramme de Sehaeffler. D'après les résultats la structure du matériau est de type austénitique.

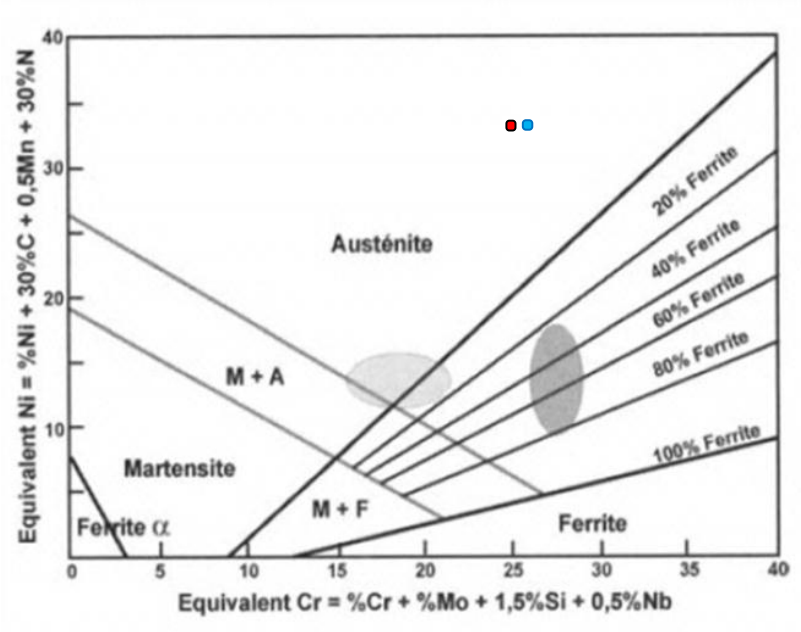


Figure III 4 : diagramme Sehaeffler [1]. Les points ● , ● représentent les régions des aciers inox 309 avec et sans addition respectivement

III .4 CARACTERISATION MECANIQUE

L'élément d'alliage Nb est ajouté aux aciers inoxydables austénitiques pour augmenter leurs propriétés mécaniques à températures élevées. La présence de Nb augmente la force de preuve d'aciers inoxydable austénitique même à températures élevées [6].

Un des avantages principaux de l'addition de Nb: est d'éviter la sensibilisation un processus par lequel les carbures de chrome forment aux joints de grain avec l'épuisement adjacent du chrome. Ce qui se produit à la température du 550-800°C comme pendant la soudure [22].

Le vanadium élément stabilisant de la ferrite on adition mène à la formation de la ferrite. L'amélioration des propriétés mécaniques est atteinte quand la quantité de V est dans la gamme de 0. 5% -1.0% (en masse). La conservation du contenu de V au-dessus de 1% (en masse), mène à la détérioration de propriétés mécanique. C'est dû à la formation d'une quantité considérable de ferrite [24].

III .4.1 - Etude de la dureté HV du matériau

La dureté des échantillons est mesuré à l'aide d'un microduremétre Vickers du type Zwick, relié à un microscope métallographique et un ordinateur, nous permet de mesurer la valeur moyenne des deux diagonales en µm et nous donne la valeur correspondante de la dureté HV.

Les résultats son regrouper dans le tableau III .3.

Tableau : III .3: Microdureté de la matrice Charge: 200g

Etat	Brut	Hypertrempe	Revenu
Acier brut	217,33±3,84	242,66±4,70	217,00±1,52
Acier modifie	242,33±1,45	265,00±2,08	252,66±1,76

L'Histogrammes (Figure.4) représentant la variation de la dureté HV des échantillons en fonction du traitement thermique.

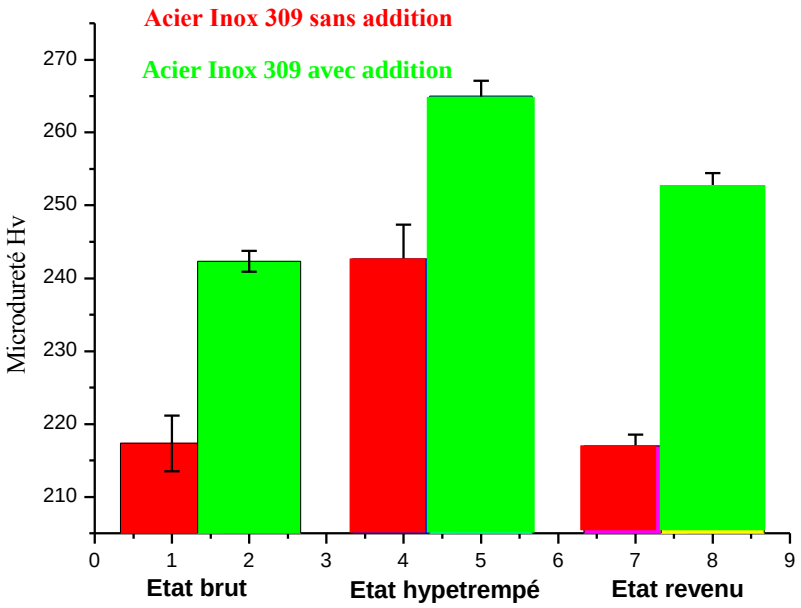


Figure III.5: Histogrammes comparatifs illustrant l'influence de l'addition de vanadium et de niobium sur la microdureté de l'acier inoxe de type 390 avant et après traitements thermiques
.1. État brut - 2. État hypertrempe - 3. État revenue

III .4.2 DISCUSSION

III .4.2.1 Etat brut avec et sans adition

Les structures correspondantes aux deux aciers à savoir l'acier brut et l'acier modifie par addition de V et de Nb sont illustrées sur les figures (1 a et 1 b)

Ces micrographies révèlent une structure typique de coulée ou structure dendritique.

Acier sans addition (acier de base)

On constate que la structure de l'acier de base à l'état brut est composée de trois constituants principaux que nous l'identifions comme suit :

- une matrice constituée de gros grains austénitiques. La dureté moyenne de cette matrice est égale à Hv = 217,33±3,84

- un agrégat formé d'austénite γ et de carbures qui est défini comme eutectique carburigène. L'attaque par l'acide Catella met bien en évidence la forme de cet eutectique qui

entoure les joints de grains austénitiques et qui prend un volume important dans la structure.

- un réseau inter-dendritique continu de carbures de chrome.

Acier avec addition (acier brut modifié)

Dans les structures de l'acier modifié, on observe que l'addition de vanadium et de niobium affine l'austénite de cette structure et augmente sa dureté jusqu'à Hv=242,33±1,45

L'attaque par le réactif de Catella montre la présence, de l'eutectique carburigène qui est réparti autour des joints de grains austénitiques et qui prend un volume moins important que celui de l'acier de base.

- du réseau inter-dendritique de carbures de chrome.

Evolution des propriétés mécaniques à l'état brut après addition des éléments

D'après l'histogramme comparatif des propriétés mécaniques, on peut conclure que

- la dureté de l'acier modifié est plus importante que celles de l'acier de base ; cette augmentation est due à la précipitation des carbures très durs de vanadium et de niobium. [24], ce renforcement découlant de raffinement du grain est généralement régie par la relation conventionnelle de hall–Petch :

$$\sigma\, y(\varepsilon)=\sigma_0(\varepsilon) + k(\varepsilon)\, \sqrt{d}$$

où σ y est l'élasticité, σ_0 est le stress de friction de treillis, k est une quantité qui caractérise le transfert de glissades à travers le grain limites, d est la taille moyenne des grains. [1]

III .4.2 .2 Etat hypertrempe

Les structures correspondantes aux deux aciers : l'acier de base et l'acier modifié à l'état hypertrempé sont illustrées par les Fig. (2.a ,2.b).

La structure dans les deux aciers est à caractère austénitique. L'attaque par le réactif de Catella des deux aciers montre la présence de l'eutectique carburigène qui présente une forme complètement différente à celle de l'état brut de coulée.

Le maintien à 1100°C dans le domaine γ suppose

- en premier lieu la mise en solution de carbures secondaires $Cr_{23}C_6$ dans l'austénite, ce qui augmente la dureté de ce dernier par rapport à l'état brut

- et en dernier lieu la coalescence de l'eutectique carburigène.

La dureté de l'eutectique carburigène, dans les deux aciers à l'état hypertrempé, augmente par rapport à leur état brut (l'acier de base, Hv = 242,66±4,70, l'acier modifié,

Hv = 265,00±2,08).

Le volume de l'eutectique carburigène dans l'acier modifié est moins important que celui dans l'acier de base.

L'attaque par le réactif Catella des deux aciers Fig. (2.a ,2.b).montre la présence de réseaux interdendritiques de carbures primaires de chrome non dissous au cours du traitement de mise en solution.

Evolution des propriétés mécaniques après traitement d'hypertrempe

On peut conclure que dans l'ensemble, pour les deux aciers, on note une augmentation sensible de la dureté. Cette augmentation est due à la mise en solution des carbures secondaires $Cr_{23}C_6$dans l'austénite. La dureté des deux aciers augmente dans l'intervalle suivant

- pour l'acier de base : 242,66±4,70

- pour l'acier modifié : 265,00±2,08

Selon l'histogramme comparatif, on conclut que l'acier modifié est plus dur que l'acier de base.

III .4.2.3 Etat Revenue

Dans le but d'étudier l'évolution de la structure et les propriétés mécaniques de l'acier inox 309, avec et sans addition, les échantillons de ces deux aciers ont subi un traitement de revenu à 700° .Les structures correspondantes aux deux aciers suite au traitement, sont illustrées par les figures (3a et 3b).La structure dans les deux aciers est à caractère austénitique. La dureté moyenne de l'austénite dans l'acier sans addition est égale à :

Hv = 217,00±1,52, dans l'acier avec addition elle est égale à Hv = 252,66±1,76Les micrographies révèlent l'eutectique carburigène et un réseau de carbures primaires et secondaires.

L'attaque par le réactif de Catella met en évidence la forme de l'eutectique carburigène qui commence à coalescer au cours de ce traitement et qui forme une chaîne continue autour des grains austénitiques, son volume dans l'acier de base est plus important que celui de l'acier

modifié. La dureté moyenne de cet eutectique, dans l'acier de base, est égale à Hv = 219 elle est égale à Hv = 242 pour l'acier modifié. Ce résultat concorde avec les conclusions de A, S, HAMDY et S.M.Abasi

Abdel Salam Hamdy à montre que l'addition de niobium au acier inoxydable austénitique se fait dans le but d'augmente leurs propriétés mécanique [6] en revanche S.M.Abasi a noté que l'ajout de vanadium qui est un stabilisateur de ferrite et au même temps en présence du nickel Ni forme certaine nano-précipitation durant le traitement de vieillissement qui peut augmenter le strength des inox , améliore les propriétés mécanique lorsque la quantité de V additionner est dans le range de 0,5 – 1,0 % en masse ,dépassé ce range les propriété mécaniques de l'alliage serons détériorer due à la formation de la ferrite [24].

III .5. Analyse par diffraction des rayons X :

Les diffractogramme obtenus sur l'acier inoxydable 309 avec et sans addition à l'état brut, hypertrempe et revenu sont illustrée par les figures (III.6 III.7 III.8 III.9 III.10 III.11) Les spectres ont été analysés moyennant le logiciel Maud basé sur la méthode de Rietveld les fractions volumique des phases obtenues sont répertoriés dans des tableaux.

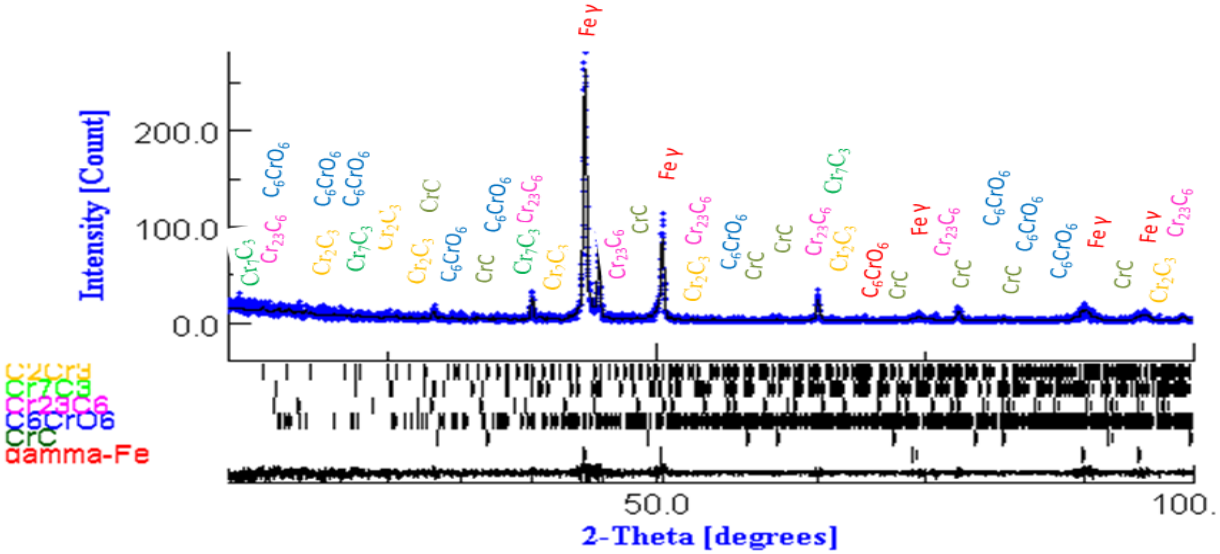


Figure III.6: Diagramme DRX sur l'acier Inox 309 sans addition à l'état brut

Tableau III.4: fraction volumique des phases obtenues par diffraction de l'acier Inox 309 sans addition à l'état brut.

Types de phases	Fe γ	CrC	Cr_3C_2	Cr_7C_3	C_6CrO_6	$Cr_{23}C_6$	NbC	VC	Cr_2VC	V_4C_3
%	23.4	10.84	19.48	20.26	5.54	20.37	-	-	-	-

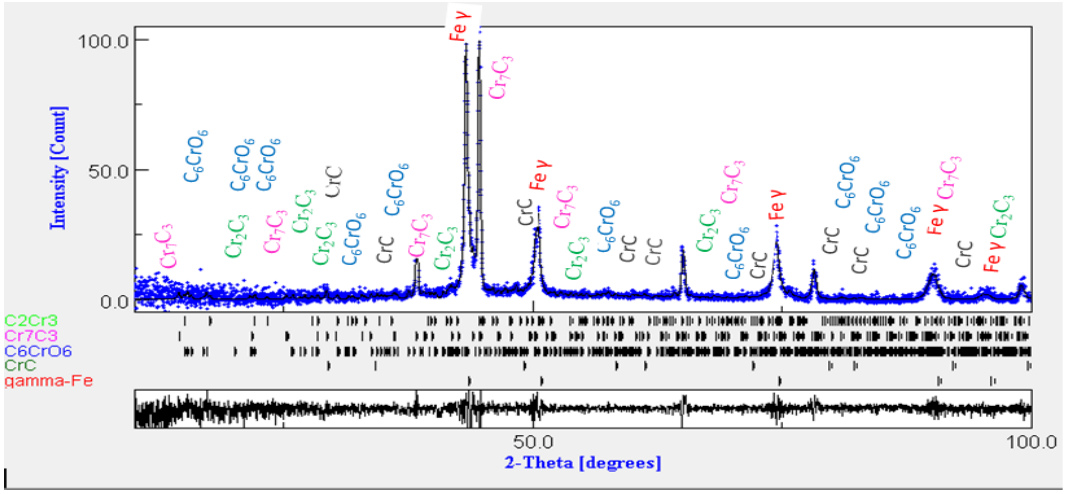


Figure III.7: Diagramme DRX sur l'acier Inox 309 sans addition à l'état hypertrempé.

Tableau III.5: fraction volumique des phases obtenues par diffraction de l'acier Inox 309 sans addition à l'état hypertrempé.

Types de phases	Fe γ	CrC	Cr_3C_2	Cr_7C_3	C_6CrO_6	$Cr_{23}C_6$	NbC	VC	Cr_2VC	V_4C_3
%	29.38	13.53	24.68	25.40	-	7.00	-	-	-	-

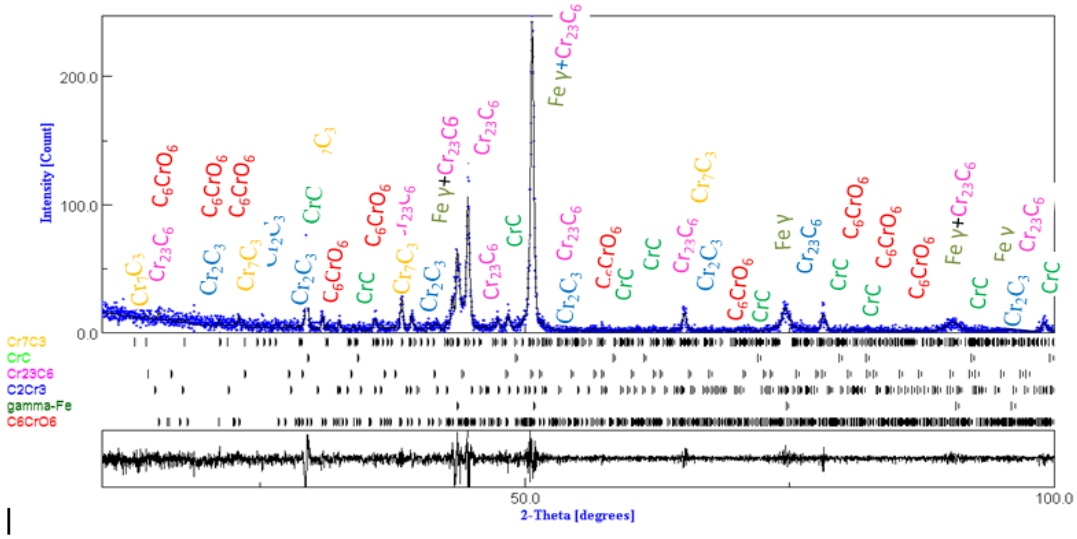


Figure III.8: Diagramme DRX sur l'acier Inox 309 sans addition à l'état revenu

Tableau III.6: fraction volumique des phases obtenues par diffraction de l'acier Inox 309 sans addition à l'état revenu.

Types de phases	Fe γ	CrC	Cr3C2	Cr7C3	C6CrO6	Cr23C6	NbC	VC	Cr2VC	V4C3
%	33.98	10.46	18.35	14.88	2.65	19.66	-	-	-	-

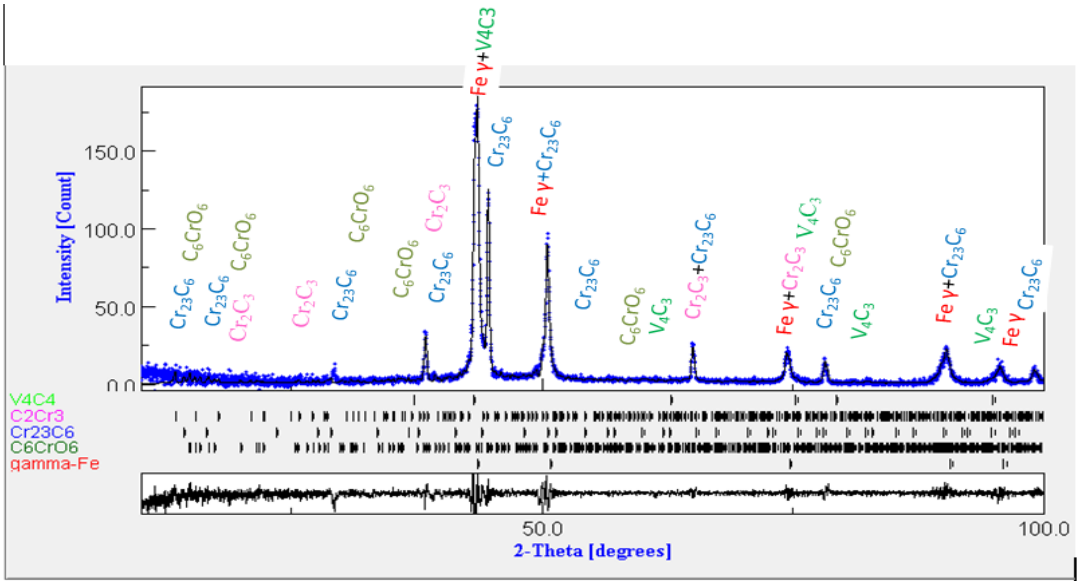


Figure III.9: Diagramme DRX sur l'acier Inox 309 avec addition à l'état brut

Tableau III.7: fraction volumique des phases obtenues par diffraction de l'acier Inox 309 avec addition à l'état brut.

Type de phases	Fe γ	CrC	Cr_3C_2	Cr_7C_3	C_6CrO_6	$Cr_{23}C_6$	NbC	VC	Cr_2VC	V_4C_3	Cr_2Nb
%	70.46	3.0E-6	1.61E-7	4.1E-6	7.25	3.99	-	8.09	-	19.21	2.15

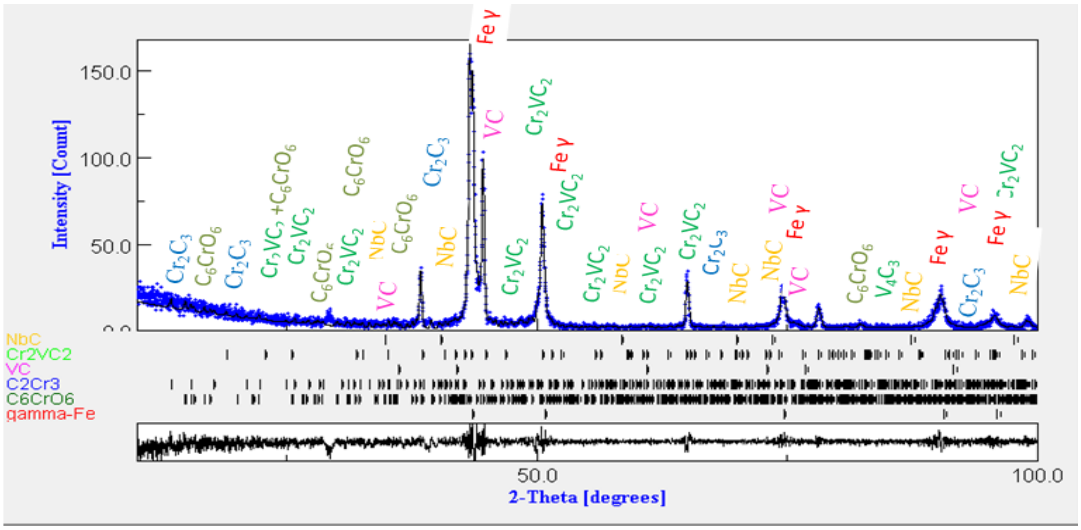


Figure III.10: Diagramme DRX sur l'acier Inox 309 avec addition à l'état hypertrempe

Tableau III.8: fraction volumique des phases obtenues par diffraction de l'acier Inox 309 avec addition à l'état hypertrempe.

Type de phases	Fe γ	CrC	Cr3C2	Cr7C3	C6CrO6	Cr23C6	NbC	VC	Cr2VC	V4C3	Cr2Nb
%	64.55	3.9E-8	4.70E-5	2.0E-6	0.0033	1.12E-8	3.50	27.73	4.20	11.49	1.75

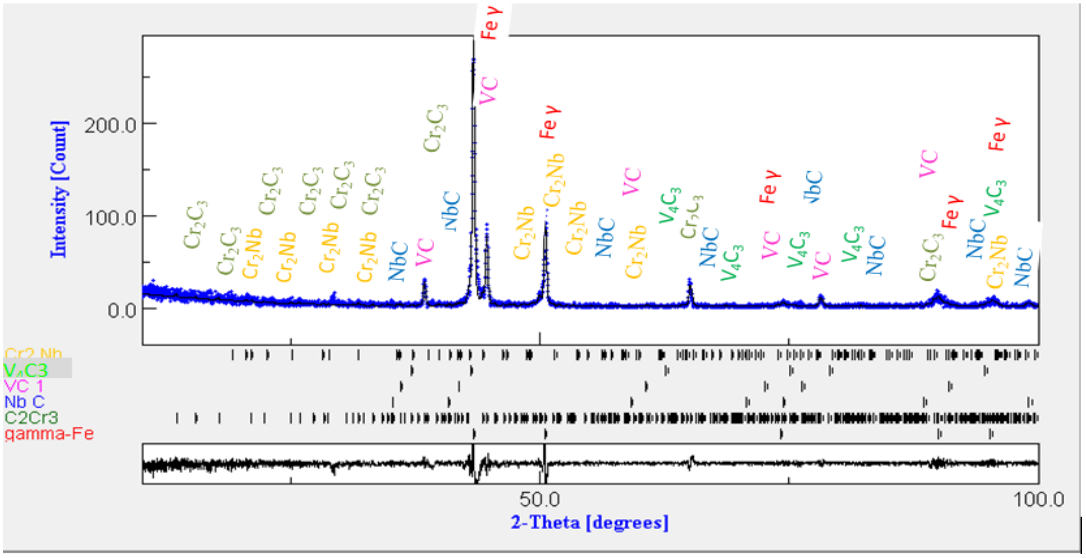


Figure III.11: Diagramme DRX sur l'acier Inox 309 avec addition à l'état revenu

Tableau III.9: fraction volumique des phases obtenues par diffraction de l'acier Inox 309 avec addition à l'état revenu.

Phases	Fe γ	CrC	Cr_3C_2	Cr_7C_3	$C_6Cr\ O_6$	$Cr_{23}C_6$	NbC	VC	Cr_2VC	V_4C_3	Cr_2Nb
%	44.17	-	7.21E-5	-	-	-	21.39	7.49		14.09	1.98

III .5.1 : Discutions des résultats de la DRX

L'analyse des diffractogramme obtenus sur les deux acier à l'états brut (Figure III.6, III.9) nous a permis de mettre en évidence les principales phases dans la structure de chaque acier et les spécificités de chaque composition .Ainsi, On constate que pour les deux aciers à l'état brut de coulée, possèdent les phases qui peuvent être divisées trois groupes

- la solution solide à base de fer (l'austénite Feγ),
- carbures résultant de l'interaction : élément carburigène - carbone,
- oxycarbures résultant de l'interaction : chrome - carbone - oxygène.

Pour l'acier de base, les phases prédominantes sont le Feγ, CrC, Cr_2C, Cr_3C_2, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$,

CrC_2O_4, CrC_6O_6. Cependant les phases prédominantes dans l'acier avec addition, sont : Feγ, Cr_2C, Cr_3C_2, CrC_20_4, CrC_6O_6, de plus on note l'apparition des pics caractéristiques des carbures de vanadium et de niobium (VC, V_4C_3, NbC) avec une réduction en nombre et en

intensité des pics du $Cr_{23}C_6$ et l'absence des pics en CrC et Cr_7C_3.

Les résultats de la diffraction des rayons X, effectués sur les échantillons à l'état hypertrempé, donnent les diffractogrammes représentés par les Figure III.7, III.10. Ces derniers confirment les constatations métallographiques et mettent en évidence

- la présence de l'austénite (Feγ), de carbures (CrC, Cr_2C, Cr_3C_2, Cr_7C_3) et d'un oxycarbure (CrC_2O_4) pour l'acier de base,
- pour l'acier modifié la présence de l'austénite (Feγ), des carbures (Cr_2C, Cr_3C_2, NbC, VC, V_4C_3) et des oxycarbures (CrC_2O_4, CrC_6O_6).

On observe l'absence de $Cr_{23}C_6$ dans les deux aciers qui est dissous dans l'austénite au cours du traitement de la mise en solution.

Analyse par diffraction des rayons X donnent les diffractogrammes représentés par les Figure III.9, III.11. Ces derniers mettent en évidence

- pour l'acier de base la présence de Feγ, de carbures CrC, Cr_2C, Cr_3C_2, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, et d'oxycarbures CrC_6O_6, CrC_2O_4.
- pour l'acier modifié la présence de Feγ, de carbures Cr_2C, Cr_3C_2, $Cr_{23}C_6$, NbC, VC, V_4C_3 et d'oxycarbure CrC_2O_4.

On note la diminution de l'intensité et le nombre de pics de $Cr_{23}C_6$ dans l'acier modifié, par contre dans l'acier de base, on note l'apparition de pics à forte intensité de $Cr_{23}C_6$.

III .4.2.4 CONCLUSION SUR L'ETUDE STRUCTURALE ET MECANIQUE

Dans cette partie, on a effectué une étude des propriétés métallographiques et mécaniques de l'acier inoxydable type 309 avant et après traitement thermique ; en second lieu, nous avons présenté l'acier inoxydable type 309 avec addition de vanadium et de niobium (% V = 1,2 - % Nb = 0,11) et on a réalisé des essais pour déterminer les propriétés métallographiques et mécaniques de cet acier.

En dernier lieu, on a interprété les résultats obtenus basés sur l'étude comparative entre l'acier de base et l'acier avec addition de Niobium et Vanadium.

Nous retenons surtout les résultats suivants

- le revenu du matériau (700°C) provoque la précipitation intensive des carbures de chrome ($Cr_{23}C_6$),

- L'addition de Vanadium et de Niobium provoque dans l'acier austénitique ce qui suit :

- l'affinement de la structure,
- l'empêchement de la précipitation des carbures de chrome (CrC et Cr_7C_3) et la diminution de l'intensité de précipitation du carbure secondaire $Cr_{23}C_6$.
- la diminution du volume et de la coalescence de l'eutectique carburigène
- l'amélioration des propriétés mécaniques telles que la dureté avant et après traitement d'hypertrempe,

Ainsi, on constate que la température de revenu (700°C) provoque la fragilisation de l'acier inoxydable type 309 par la précipitation intergranulaire de carbure de chrome $Cr_{23}C_6$. cette précipitation massive de carbure de chrome, provoque éventuellement, l'appauvrissement en chrome de certaines zones de l'acier et de ce fait les fragilise [4]

Dans le but de mettre en évidence cette affirmation, nous avons réalisé une étude des propriétés de corrosion de cet acier. L'essai adéquat qui renseigne sur l'influence du vanadium et du niobium sur l'intensité de la précipitation intergranulaire des carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ est la résistance à la corrosion dans un milieu marin (NaCl) et un autre acide (HCl), attaquant directement les joints de grains.

III .6 ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION DES MATERIAUX

L'électrode en acier inoxydable 309 a une section circulaire de 1.77 cm^2, et une épaisseur de 1 cm. L'alliage nous a été délivré sous forme de pièces de grandes dimensions, que nous avons usinées pour ramener le diamètre à 1.5 cm. Pour minimiser les risques de corrosion caverneuse, les échantillons sont d'abord vernis sur les faces non utiles, avant d'être enrobés dans une résine. Le polissage de finition est effectué avec du papier abrasif SiC (de classe 180 à 1200). La surface de travail est dégraissée à l'acétone, lavée, puis rincée à l'eau distillée. Un fil de cuivre avec un diamètre de 1.5 mm est soudé sur la face opposée à la surface de travail pour permettre le raccordement électrique. L'ensemble est incorporé dans une résine époxy, laissant libre que la surface de travail.

Les essais ont été effectués dans des conditions d'aération sans agitation. La solution chlorurée à 3.2% est préparée à partir de réactif de qualité chimique pure.

Le comportement de l'acier vis à vis de la corrosion a été étudié en traçant la courbe de polarisation potentiocinétique et cyclique, à une vitesse de balayage de 60 mV/min.

En milieu chloruré, dans des conditions de polarisation anodique supérieures à des valeurs de potentiel de rupture, les aciers inoxydables sont susceptibles à la corrosion par piqûres. Cependant, il existe un domaine de potentiel connu sous le nom de domaine de passivité parfaite où les piqûres préalablement formées se repassivent. La courbe obtenue lors du balayage retour effectué lorsque le courant anodique atteint une valeur de 150 $\mu A/cm^2$, rencontre la courbe allée sur le palier de passivité.

Les deux valeurs de potentiels caractéristiques sont respectivement le potentiel de rupture ou de piqûration, (E_R) et le potentiel de protection (E_{prot}).

La connaissance de ces deux potentiels permet de prédire le comportement du métal sous différentes conditions de polarisation. Nous pouvons alors définir trois domaines de comportement :

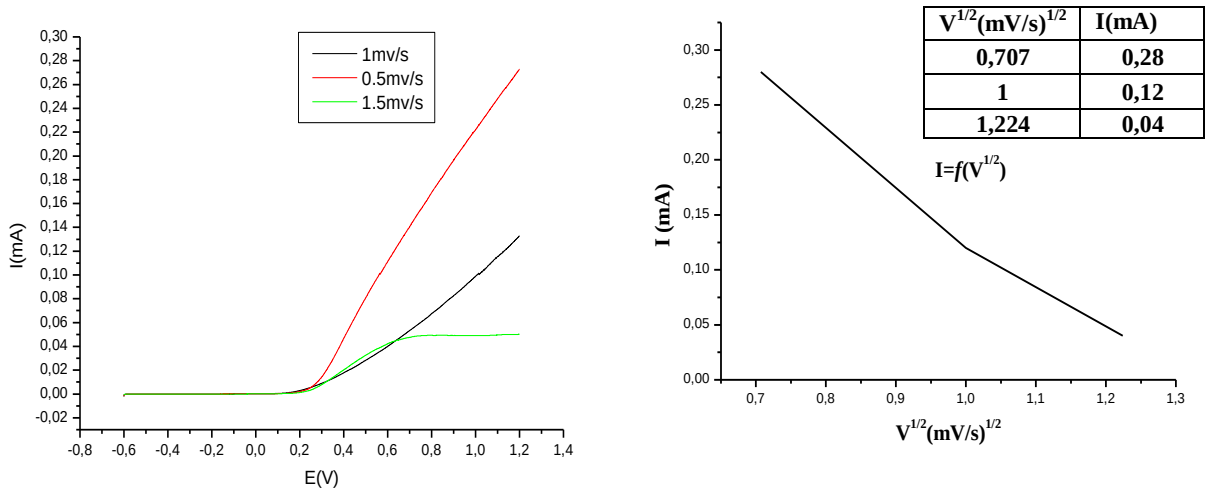
- Domaine I: couvre l'intervalle de potentiel $E_{corrosion}$ - $E_{protection}$, est un domaine de passivité parfaite. Dans ce domaine, on n'assiste pas à un phénomène de piqûration, et les piqûres préalablement formées se repassivent.
- Domaine II : couvre l'intervalle E_{prot}- E_{piq}, est un domaine de passivité imparfaite. Dans ce domaine, on n'observe pas la formation de nouvelles piqûres mais les piqûres préalablement formées continuent à se développer.
- Domaine III : Débute à partir d'une polarisation à des valeurs supérieures au potentiel de rupture est un domaine d'initiation et de propagation des piqûres.

L'envergure de l'hystérésis obtenue lors du balayage aller-retour caractérise la susceptibilité du matériau aux phénomènes de corrosion caverneuse. D'un autre côté, l'existence d'un domaine de passivité parfaite de large étendue permet d'envisager la possibilité de pouvoir repassivée des piqûres préalablement formées à des potentiels imposés supérieurs au potentiel de rupture.

La vitesse de balayage à une grande influence sur l'ensemble des processus électrochimiques (les réactions partielles anodique et cathodique) : une vitesse élevée, peut gêner la stabilisation des réactions (se produisant aux différents potentiels imposés), serait susceptible de masquer certains processus, donc la vitesse doit être limitée par la réaction partielle la plus lente.

Selon l'équation à l'aide de linéarité du tracé de la fonction I = f ($V^{1/2}$), cela permet de conclure que le processus électrochimique à l'interface électrode-électrolyte est contrôlée par la diffusion de l'espèce électroactive

Ainsi ,dans le but de voir l'influence de la vitesse de balayage sur l'allure des courbes de polarisation, des essais ont été réalisée à différentes vitesses telle que 0 .5 , 1 et 1.5 V/s ,l'allure de la courbe I=f($v^{1/2}$) nous a permis de déduire que le processus de corrosion dépend fortement du transport de matière. A cet effets, il a été jugé mieux de complété les aisés et à suit en mode stationnaire par d'autre en mode fréquentiel (SIE). Cette dernière offre la possibilité de séparer les densités de courant la figure III.11 montre les courbes de polarisations obtenues sur acier brut à trois vitesses de balayage.



$V^{1/2}$(mV/s)$^{1/2}$	I(mA)
0,707	0,28
1	0,12
1,224	0,04

Figure III.11: Diagramme DRX sur l'acier Inox 309 avec addition à l'état revenu

Notons qu'en corrosion, la plupart des réactions d'électrode implique le transfert d'au moins deux électrons. De telles réactions se déroule par étape, dont la plus lente, appelée étape limitante, détermine la vitesse globale de réaction [25].

En milieu faiblement acide, la dissolution du fer dépend du pH. Plusieurs théories tentent d'expliquer l'origine de ce phénomène. Les modèles les plus connus sont attribués à Bockris et à Heusler

Le mécanisme de Bockris stipule une dissolution en trois étapes, dont la deuxième est limitante :

Etape I : $Fe + OH^- \rightarrow FeOH_{ads} + 1e^-$

Etape II (limitante) : $FeOH_{ads} \rightarrow FeOH^+ + 1e^-$

Etape III : $FeOH^+ + H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O$

(I)+(II) +(III) $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

Le mécanisme de Heusler s'écrit :

Etape I : $Fe + OH^- \rightarrow FeOH_{ads} + 1e^-$

Etape II (limitante) : $Fe + OH^- + FeOH_{ads} \rightarrow FeOH^+ + FeOH_{ads} + 2e^-$

Etape III : $FeOH^+ + H^+ \rightarrow Fe^{+2} + H_2O$

(II) + (III) $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

Le deuxième mécanisme admet un transfert de deux électrons dans l'étape limitante (II), sur des sites catalytiques formés dans la première étape, les sites catalytiques correspondent à l'espèce $FeOH_{ads}$ physiquement, il s'agirait de position de demi-cristal, dont le nombre initiale dépend du potentiel de l'étape (I). Une telle position est régénérée lorsqu'un atome de fer la quitte sous forme d'ion hydraté $FeOH^+$. De ce fait, l'étape (II) n'affecte pas le nombre de sites catalytique. La concentration de ces derniers restes constants, la première étape ne contribue pas au courant en régime stationnaire. La troisième étape indique que les ions dissous $FeOH^+$ et Fe^+ sont en équilibre.

La participation de l'ion OH^- à la réaction de transfert de charge constitue une particularité commune aux deux mécanismes décrits. Il en résulte les produits intermédiaires $FeOH^+$ et $FeOH_{ads}$, ainsi qu'une dépendance de la vitesse de dissolution vis-à-vis du pH [25]

III .6.1 Comportement à la corrosion du matériau :

Parmi les nombreuses études sur la corrosion électrochimique des aciers inox dans la littérature, citons quelques résultats des travaux sur la corrosion des inox tels que 304L ,316L ,309L étudies dans différents milieux :

Aleksandra Kocijan ; [26] a montré que le potentiel de corrosion E_{corr} pour les alliages AISI 304L et AISI 316 L est respectivement -0.310 $V/_{ECS}$ et -0.309 $V/_{ECS}$ dans une solution tampon de borate, ainsi ses deux alliages présentent un comportement passif, le domaine de passivation est limité par le potentiel de rupture E_{rup} = 0.93V qui correspond à l'oxydation de l'eau et la transpassivité des espèces métalliques. De même l'ajout de NaCl ne semble pas influencer E_{corr} mais il diminue le domaine de de passivation en augmentant sa concentration.

Pour les alliages AISI 304 et AISI 316 **Pardo** et al [27] ont montré que les alliages par un potentiel E_{corr} de l'ordre -0,329$V/_{ECS}$ et -0,291$V/_{ECS}$ dans une solution H_2SO_4 (30% masse) à 25°C, en revanche ; dans une solution de borate tamponnée E_{corr} relative à l'acier inox de type 304L se situe aux alentours de -250 mv/ECS [49]. De même **Frantz Martin** : [28] a trouvé que pour l'acier 304L, E_{corr} = -0,250$V/_{ECS}$ en solution chlorurée à 9g/L et à un PH =7,56. D'un autre cote il semble que l'état de surface de l'électrode influence énormément la valeur de E_{corr} [L.Abosrra **et A.F.Ashour].**

III .6.1.2 Caractérisation électrochimique dans HCl à 0.1M

III .6.1 .2. 1. ACIER INOX 309 SANS ADDITION

Acier inox 309 sans addition à l'état brut.

Les figures III.13a et 13b**,** représentent les courbes de polarisation de notre échantillon tracée après 30 min d'immersion dans une solution HCL à 0.1 M. Elle nous a permis de déterminer le potentiel de corrosion E (I=0) et la détermination du courant de corrosion par l'exploration des droites de Tafel. Le tableau III 10 résume les valeurs obtenues à une vitesse de balayage de 1mV/s, et entre -600 mV - 1200 mV, le comportement électrochimique correspond à la passivité.

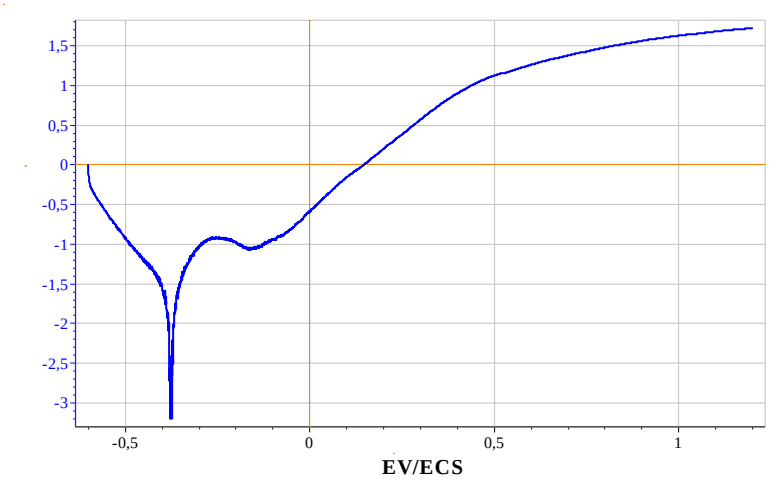


Figure III .13 a : courbe semi logarithmique de la polarisation potentiodynamique de l'acier 309 sans addition à l'état brut dans HCl à 0,1M

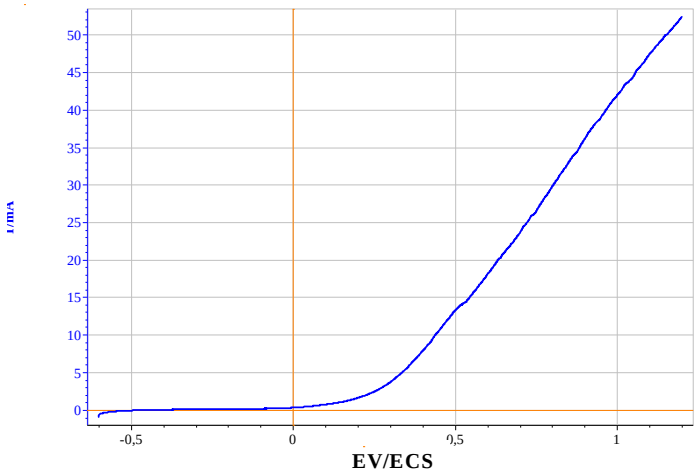


Figure III 13 b : courbe Potentiodynamique de l'acier 309 sans addition à l'état brut dans HCl à 0,1M

Tableau **III 10 :** paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation Potentiodynamique de l'acier 309 sans addition à l'état brut dans HCl à 0,1M

Paramètres					
E_{corr} (mV)	β_a (mV/déc)	β_c (mV/déc)	i_{corr} (µA/cm²)	R_p(Ohm)	V_{corr} (µm/an)
-376,212	51,4	52,7	9,931	777	129.607

Également par la méthode de la résistance de polarisation que Stern et Geary ont développée, nous avons déterminé les valeurs du courant de corrosion, par la relation suivante :

$$i_{corr} = \frac{1}{2,3R_P}\frac{\beta_a.\beta_c}{\beta_a+\beta_c}$$ (5) [chapitre II].

β_a et β_c sont les pentes des droites de TAFEL .La valeur de la résistance de polarisation, a été déterminé expérimentalement à partir de la pente de la courbe E=*f*(I) au voisinage du potentiel de corrosion sur une étendue de ± 20mV/ECS.sa valeur et de l'ordre. R_P=777 Ω.cm². (Figure III.13)

Ainsi la valeur de I_{corr} estimée à partir de l'équation ((5) [chapitre II]) et aux alentours qui nous permis de calculer le courant de corrosion à partir de la résistance de polarisation

$$i_{corr} = \frac{1}{2,3R_P}\frac{\beta_a.\beta_c}{\beta_a+\beta_c} = 14,561\ \mu A\ /cm^2$$

Sur la même courbe on constate que le domaine de passivation est caractérisé par un potentiel et un courant de l'ordre de - 0.376 V/ECS et 9,931µA respectivement, le dernier et suivi par une rupture commençant par un E_{rup} = -0.151 V/ECS et le courant de rupture qui vaut 0,086 µA subissent une transition d'activité - passivité avec un manque de région passive claire .le domaine de passivité est très petit 0.114 V et est suivi du domaine d'attaque.

Selon les travaux de: **L.Hamadou 2002[29]**, la densité de courant de passivation pour deux alliages inox A : (15.22 Cr-8.89 Ni) et B : (16.06 Cr-9.19 Ni) caractérisé par une teneur en carbone 0.083 , 0.052 est respectivement 1.28 mA/cm² et 0.66 mA/cm² dans une solution d'acide sulfurique à 1N par contre dans une solution d'acide chlorhydrique 1N ,les deux alliages se comportent de la même façon puisqu'ils subissent une transition d'activité - passivité avec un manque de région passive claire.

Les densités critiques de Passivation sont de l'ordre de 3.65 mA/cm² et les potentiels de piqûres sont de -132 mV/ECS et -115 mV/ECS pour les alliages A et B respectivement. Pour une solution HCl 0.1N il a constaté que les courbes de polarisation anodique montrent un comportement d'activité passivité. La région de passivité est très petite et est suivie du potentiel de piqûres à -96 mV/ECS et à -80 mV/ECS pour les alliages A et B respectivement.

D'après **Aleksandra Kocijan** [26] L'étendue de la gamme passive diminue avec l'addition de chlorures 0.05 M, 0.1 M et 0.25 M. Le domaine passif est limité par le potentiel de rupture (E_{rup}) est [(450 ,800), (350 ,500), (220, 280) mv/ECS] pour l'acier 304L et 316L respectivement, qui correspond à l'oxydation de l'eau et la transpassivité des espèces métalliques. Le potentiel de rupture pour les deux alliages dans la solution tampon borate était environ de 0,93V. En présence de chlorures les potentiels de rupture ont été déplacés vers des valeurs plus petites pour les deux alliages

Acier inox 309 sans addition à l'état hypertrempe

La figure III.14, représente la courbe de polarisation de l'acier inox type 309 échantillon hypertrempe , tracée dans les mêmes conditions de polarisation, le tableau III 5, résume les valeurs obtenues, le comportement électrochimique correspond à la passivité

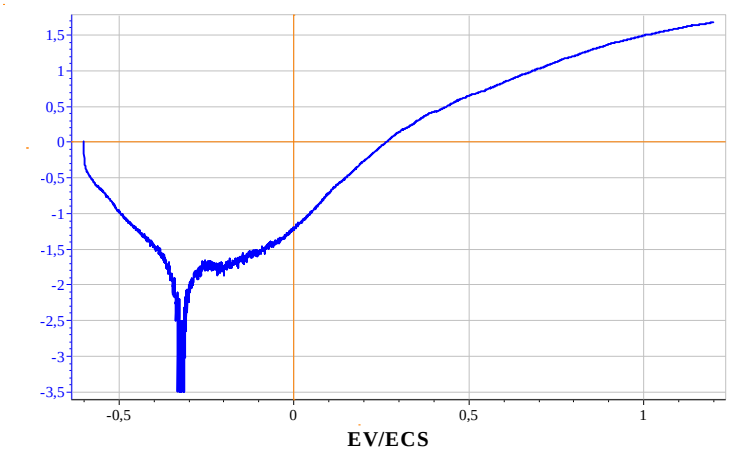


Figure III 14 a: courbe semi logarithmique de l'acier 309 sans addition a l'état hypertrempe dans HCl à 0,1M

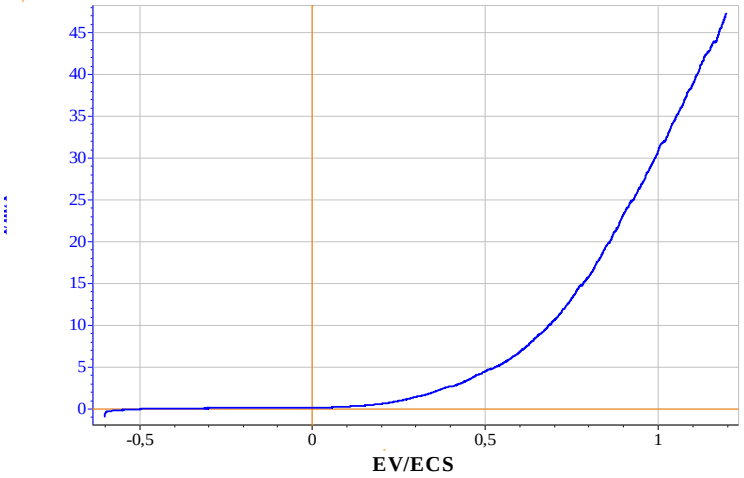


Figure III 14 b: courbe potentiodynamique de l'acier 309 sans addition a l'état hypertrempe dans HCl à 0,1M

Tableau **III 11 :** paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation Potentiodynamique de l'acier 309 sans addition à l'état hypertrempe dans HCl à 0,1M

Paramètres					
E_{corr} (mV)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	I_{corr} (µA/cm²)	R_p (Ohm)	V_{corr}(mm/an)
-319,852	54,9	51,3	3,152	2 531	51, 419 E-3

Comparativement avec l'échantillon brut nous remarquons un déplacement du potentiel de corrosion vers les potentiels plus nobles E_{corr} = -319,852 mV/ECS accompagné d'un courant plus faible.

La Valeur de la résistance de polarisation déterminée expérimentalement à partir de la pente de la courbe E=f (I) figure III 14 b, au voisinage du potentiel de corrosion sur une étendue de ± 25mv/ECS, R_P= 2. 531 KΩ cm².Ce qui nous a permis de calculer le courant de polarisation à partir de la relation de Stern, Icorr =4,519 68 µA

Le domaine de passivation s'étend sur 149 mV il est un peu plus large que celui de l'acier brut

Ce qui confirme aussi le rôle du traitement d'hypertrempe, alors le matériau traité aura une bonne résistance à la corrosion au détriment des caractéristiques mécaniques, donc il devient plus ductile, ce qui le rend plus fragile, pour cet effet il est recommandé un traitement dit de sensibilisation pour améliorer en plus ses caractéristiques mécaniques

Ainsi, l'anoblissement du potentiel de corrosion permet de suggérer que le traitement d'hypertrempe porte un caractère anodique préférentiel, qui s'accompagne par ailleurs d'un changement des mécanismes réactionnels de la réaction anodique qui se manifeste par des changements de la pente de la branche anodique.

Acier inox 309 sans addition à l'état revenu

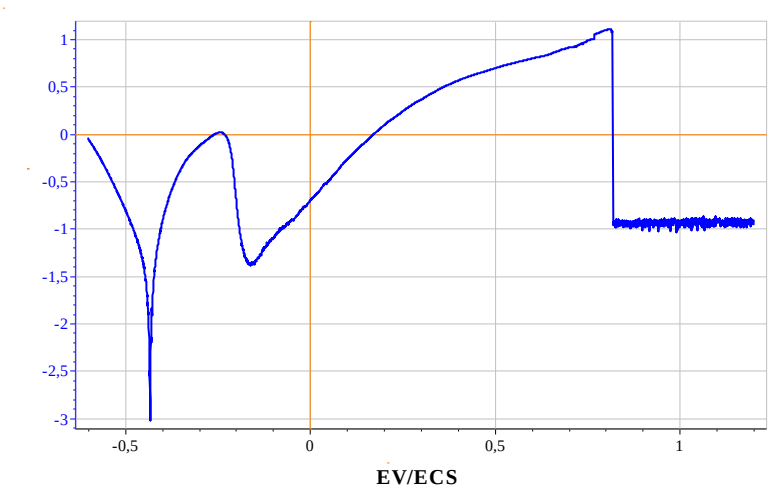


Figure III 15 a: courbe semi logarithmique de l'acier 309 sans addition a l'état revenu dans HCl à 0,1M

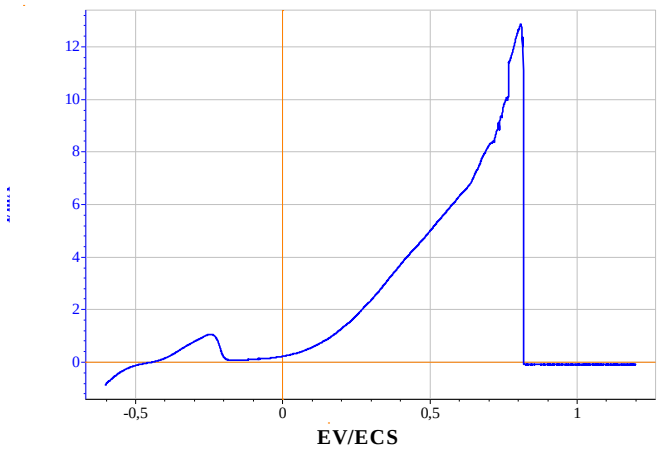


Figure III 15 b: courbe de polarisation potentiodynamique de l'acier 309 sans addition à l'état revenu dans HCl à 0,1M

Tableau **III .12 :** paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 309 sans addition à l'état revenu dans HCl à 0,1M.

Paramètres					
E_{corr} (mV)	β_a (mV)	β_c (mV)	I_{corr} (µA/cm²)	R_p(Ohm)	V_{corr}(mm/an)
-438,797	98,9	127,9	52,810	367	689. 208E-3

A l'état revenu la courbe de polarisation présente un comportement passif plus claire .

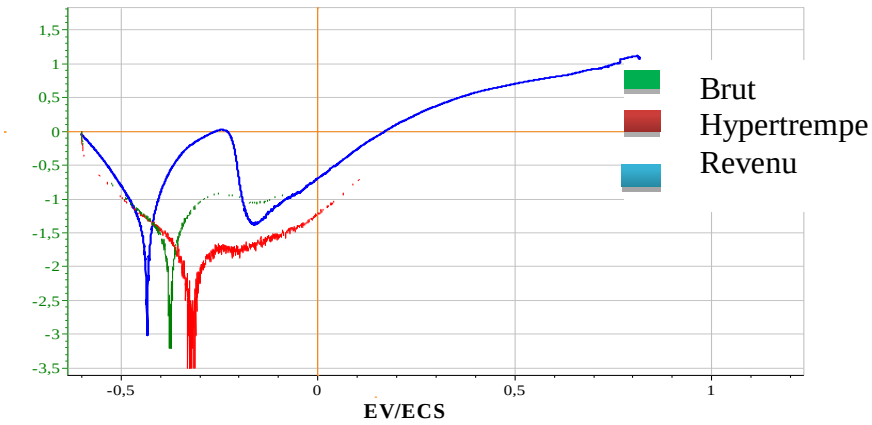


Figure III 16: courbe semi logarithmique de l'acier 309 sans addition à l'état brut, hypertrempe et revenu dans HCl à 0,1M

III .6.1.2 .1 2 Courbes de polarisation cyclique

Les essais électrochimiques indiquent le potentiel de piqûre lors d'une polarisation anodique. On impose le potentiel (essais potentiodynamique). La composition de l'électrolyte représente généralement le milieu auquel le métal sera exposé, mais on supprime l'oxydant, dont l'effet est remplacé par la polarisation anodique.

La figure **III.17** décrit la méthode la plus souvent utilisée, à savoir, la méthode potentiodynamique. Le courant anodique augmente fortement au potentiel de piqûre. Parfois, juste avant d'atteindre cette valeur, le courant fluctue, car des amorces de piqûre se forment, mais se désactivent à nouveau aussitôt. Le potentiel de piqûre équivaut donc au potentiel minimal permettant une croissance stable des piqûres. Généralement, il augmente avec la vitesse de balayage du potentiel. Pour obtenir une valeur représentative du métal, il faut donc réaliser l'essai avec une vitesse de balayage faible (courbes de polarisation pseudo-stationnaires).

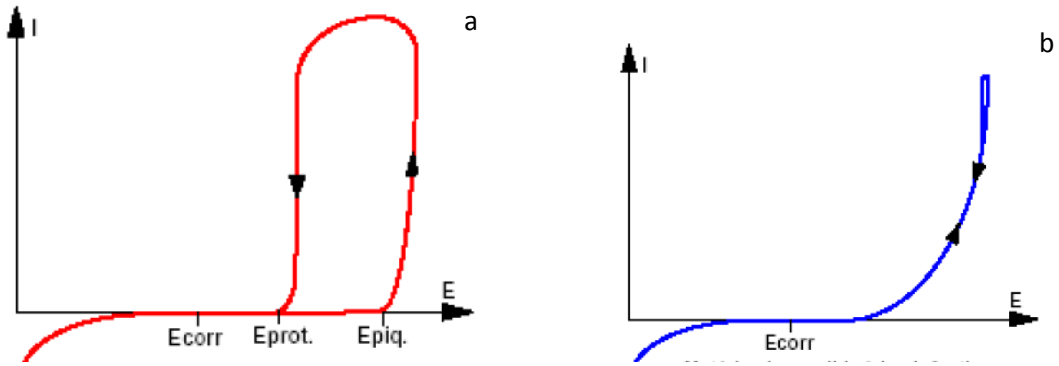


Figure III.17: Mesure du potentiel de piqûre par la méthode potentiodynamique

a) Matériau sensible à la corrosion.
b) Matériau insensible à la corrosion.

En inversant le sens du balayage, on observe souvent une hystérésis. Le potentiel de repassivation désigne la valeur du potentiel où le métal se désactive à nouveau. Il s'agit d'une grandeur qui dépend de nombreux paramètres expérimentaux. Son utilité pratique est donc discutable.

Facteurs influençant la valeur du potentiel de piqûre

La valeur du potentiel de piqûre ne correspond pas à un paramètre thermodynamique ou cinétique bien défini. Elle dépend aussi bien des processus d'amorçage que de la cinétique de croissance et de repassivation. En plus, les mesures du potentiel de piqûre sur des alliages industriels ne sont pas souvent très reproductibles, nécessitant une évaluation

statistique. On évalue alors la probabilité de piqûration qui correspond à un certain potentiel. Malgré ces restrictions, le potentiel de piqûre reste une grandeur utile en pratique qui permet de caractériser la résistance à la corrosion par piqûres d'un métal par des méthodes simples. Le potentiel de piqûre étant une propriété du système métal-environnement, il dépend de différents facteurs:

- la nature chimique et la microstructure du métal ;
- l'état de surface, notamment la présence d'inclusions;
- la composition chimique de l'électrolyte, notamment la concentration d'anions agressifs et non agressifs;
- la température;
- les conditions de convection.

Influence de la nature chimique du métal

Le tableau **III** .13 donne la valeur du potentiel de piqûre pour différents métaux et alliages, dans une solution de NaC1 à 0.1 M à 25°C. Les valeurs particulièrement élevées du titane et du tantale expliquent leur bonne résistance dans un milieu chloruré.

Le potentiel de piqûre des alliages dépend de leur composition. Celui des aciers inoxydables par exemple augmente avec leur teneur en chrome. Si celle-ci dépasse une certaine valeur, dépendant de l'environnement, il n'y a plus de piqûration, mais une attaque uniforme, résultant de la dissolution transpassive du chrome. [25]

Tableau : **III** .13 Potentiel de piqûre de différents métaux dans NaCl à 0.1 M. à 25 °C. [31.]

Métal	E (V)
Al	-0.4
Fe-12 Cr	0.2
Fel8Cr-8Ni	0.3
Ni	0.3
Fe-30Cr	0.6
Ti	≈10
Ta	≈25

La Polarisation cyclique c'est la technique qui mesure la tendance à la corrosion d'un spécimen dans un système de métal-solution donné. Elle consiste à appliquer un potentiel début de balayage à E_{corr} dans la direction anodique jusqu'à ce qu'une augmentation importante sur le courant se produit. La densité de courant maximale 15 mA/cm². Le potentiel final de l'analyse devrait être négatif à l'égard de E_{PRO} tel que déterminé par une analyse préliminaire. Le potentiel

où la boucle se termine sur l'analyse inverse est le potentiel de protection (ou repassivation) (E_{pro}). Si la boucle n'est pas fermée, E_{pro} peut être estimée en extrapolant l'analyse inverse à courant zéro. Le potentiel au cours duquel le courant augmente brusquement est défini comme le potentielle de piqûration (E_{piq}), ainsi illustré sur la figure (**III.17**.a). Si le potentiel de corrosion et le potentiel de protection sont les mêmes, il y aura une petit tendance à la piqûration. Si le potentiel de protection est plus positif (anodique) que le potentiel de corrosion, il n'y n'aura aucune tendance à la piqûration, figure (**III.17**.b).

Si le potentiel de protection est plus négatif que le potentiel de corrosion, la piqûration pourrait se produire. La taille de la boucle de corrosion est une indication approximative, de la tendance à la corrosion; plus la boucle est grande, plus le matériau a tendance à la piqûration [32.33]. La germination des piqûres, qui apparaissent généralement sur des défauts de structure (inclusions par exemple), a un caractère aléatoire qui peut être mis en évidence par la dispersion des valeurs de potentiel de piqûration. Ce pendant le phénomène de piqûre peut être provoqué aux potentiels très élevés (E_p et au-delà). La littérature suggère trois principaux mécanismes conduisant à la rupture de la passivité : le mécanisme de pénétration, le mécanisme de rupture de film, et le mécanisme d'adsorption. Le mécanisme de pénétration met en jeu le transfert d'anions à travers le film d'oxyde vers la surface métallique, où ils commencent une action spécifique. Le mécanisme de rupture de film, nécessite des fissures dans le film qui donnent un accès direct aux anions agressifs à la surface métallique non protégée. Le mécanisme d'adsorption commence par l'adsorption d'anions agressifs à la surface de l'oxyde, ce qui améliore le transfert de cations métalliques de l'oxyde vers l'électrolyte. Cet effet a pour conséquence de diminuer l'épaisseur de la couche passive avec possibilité, au final, d'enlever totalement la couche passive et de commencer une dissolution intense et localisée. Ces trois mécanismes, en fait ne sont pas à considérer séparément mais prédominent en fonction des conditions expérimentales [28].

Les courbes de polarisation cyclique I=*f*(E) figure (III. 18, III.19) montrent l'évolution du courant en fonction du potentiel imposé, l'hystérésis positive, ainsi la diminution du potentiel dans le sens inverse pour la même densité de courant indique le changement de l'état de surface du matériau, ainsi que le film passif n'est pas stable [25].

Les surfaces de l'hystérésis calculée à l'aide du logiciel EC-Lab , répertorié dans le tableau III 14 indique que la couche compacte formée sur les électrodes en acier inox 309 avec addition est plus signifiante et indique qu'il a une résistance à la corrosion meilleure par rapport à l'acier inox 309 sans addition , donc le film de sel dans les puits en acier alliés au vanadium se dissout plus lentement , on s'attend à ce que la dissolution plus lente contribue à la résistance à la corrosion par piqûres des aciers alliés au vanadium [26]

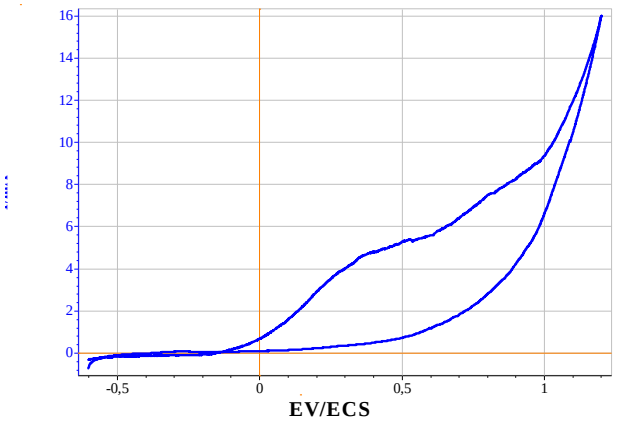


Figure III.18 : courbes de polarisation cyclique de l'acier inox 309 avec addition a l'état hypertrempe dans HCl à 0.1M.

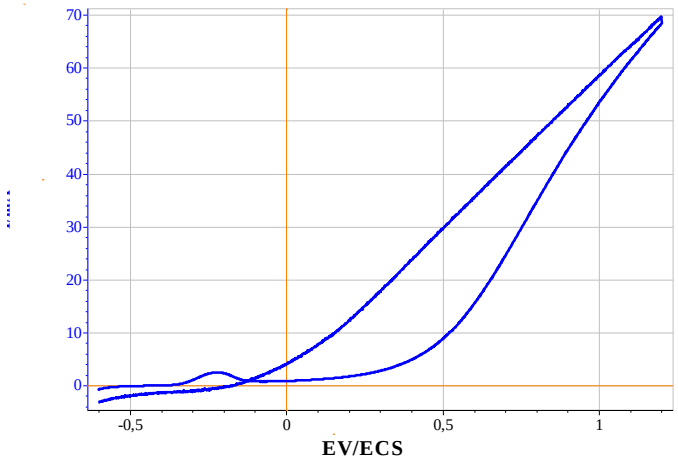


Figure III.19 : courbes de polarisation cyclique de l'acier inox 309 avec addition à l'état revenu dans HCl à 0.1M.

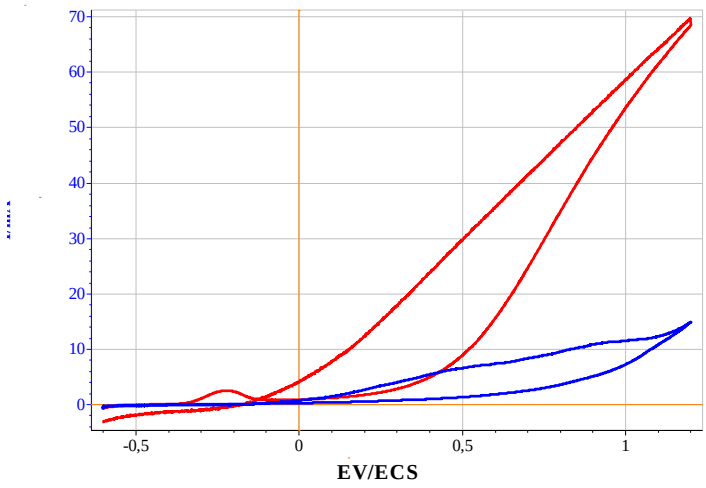


Figure III.20: superposition des courbes de polarisation cyclique de l'acier inox 309 avec addition à l'état Hypertrempe et revenu dans HCl à 0.1M.

Tableau : **III 14 :** paramètres électrochimiques calculés à partir des courbes de polarisation cyclique de l'acier inox 309 avec addition aux états hypertrempe et revenu

AISI 309 avec addition	Q(mA.V)	I_{corr}(µA/cm²)	C	E_{corr}(mV/ECS)	E_{pot}(mV/ECS)	E_{piq}(mV/ECS)
Etat hypertrempe	12.931	5.811	2225.24	-385.52	-110	780
Etat revenu	71.606	9.930	7211.08	-423.79	-110	420

III .6.1.2.1.3 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

La caractérisation électrochimique du comportement vis-à-vis de la corrosion d'un métal plongé dans un électrolyte s'appuie sur la détermination expérimentale de la fonction reliant l'intensité ou la densité du courant qui traverse l'interface (matériau / milieu), à la différence de potentiel correspondant à cette interface.

Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte, une répartition de charges se crée à l'interface matériau / milieu en raison de la dissolution d'atomes métalliques. Le transfert de charges qui existe alors entre le métal et l'électrolyte résulte, le plus souvent, d'une succession de phénomènes liés ou indépendants. On peut ainsi citer comme exemples :

- le transport des espèces réactives par migration ou diffusion dans l'électrolyte,
- l'adsorption de ces espèces réactives sur le métal,
- les réactions électrochimiques interfaciales,
- l'éventualité de réactions chimiques secondaires.

Ces différents phénomènes sont difficiles à différencier par des techniques d'analyse électrochimique stationnaires classiques, techniques dans lesquelles le temps n'est pas un paramètre du signal d'excitation. En effet, de telles méthodes ne fournissent qu'un résultat global. Par conséquent, ces méthodes stationnaires qui permettent d'étudier les processus les plus simples, ne sont pas forcément les mieux adaptées à l'étude d'un système (métal / solution) complexe. Il devient alors préférable d'utiliser des méthodes non stationnaires.

Parmi ces méthodes, la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) .Il devient alors possible de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface (métal / solution), ainsi que celle de l'électrolyte compris dans l'espace

inter-électrodes. Cette méthode consiste à superposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence. Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires qui ont, de manière générale, des cinétiques différentes. Par conséquent, la SIE permet de déterminer dans un premier temps la chute ohmique (due à la résistance d'électrolyte) et puis d'accéder à une mesure de vitesse de corrosion que cette chute ohmique soit ou non compensée. [34]**.**

Afin d'étudier Le comportement à la corrosion de l'acier inox 309 avec et sans addition les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées dans la gamme de fréquence entre 10^5 Hz et 10^{-3} Hz, l'amplitude du signal sinusoïdal de tension imposée était 10 mV. Un montage à trois électrodes décrit auparavant a été utilisé en se servant de l'analyseur de réponse en fréquence (voltamaster4).

L'interprétation des diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode. Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent [20].

Les courbes simulées suivent essentiellement les données expérimentales. Les valeurs des paramètres physiques de modélisation tels que la résistance de la solution (R_s), la résistance de transfert de charge (R_t), capacité totale (Q) de l'élément de phase constante (CPE) et (α) le coefficient d'aplatissement , ont été calculés en simulant les données expérimentales avec le logiciel Zview ou EC-Lab. Les résultats seront répertoriés dans des tableaux.

Acier inox 309 sans addition à l'état brut

Le diagramme d'impédance électrochimique obtenu en représentation de Nyquist sur l'acier AISI 309 brut est représenté sur la **Figure III.22**, Il est compose d'un demi boucle capacitif à HF lié à la double couche électrique caractériser par une résistance de charge et une capacité de l'ordre de 59 µF.

Aux B F le diagramme et compose d'une droit dont la pente est de l'ordre de 0,5 ce qui nous permis de déduire l'existence d'une diffusion ceci est en accord avec les résultats des essais déjà réalisée en technique stationnaire.

Cette constante de temps est le reflet de la combinaison de deux processus : le transfert de charge et l'effet de film associé à la couche d'oxyde [20]

Un circuit équivalent (Figure III.21) a été utilisé pour modéliser l'interface électrode /électrolyte. Les courbes simulées suivent essentiellement les données expérimentales. Les valeurs de la résistance de la solution (*R*s), la résistance de transfert de charge (Rt), la capacité totale (*Q*) de l'élément de phase constante (CPE) et *α*, ont été calculés en simulant les données expérimentales avec le logiciel Zview. Les résultats sont répertoriés dans le tableau III.15

Par conséquent, les valeurs de R_t dépendent fortement des caractéristiques du film passif et indiquent la résistance à la corrosion des matériaux [35]

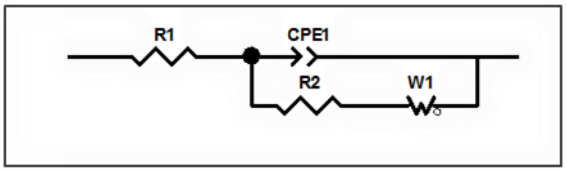


Figure III 21 : circuit équivalent modélisé de l'interface électrode /électrolyte

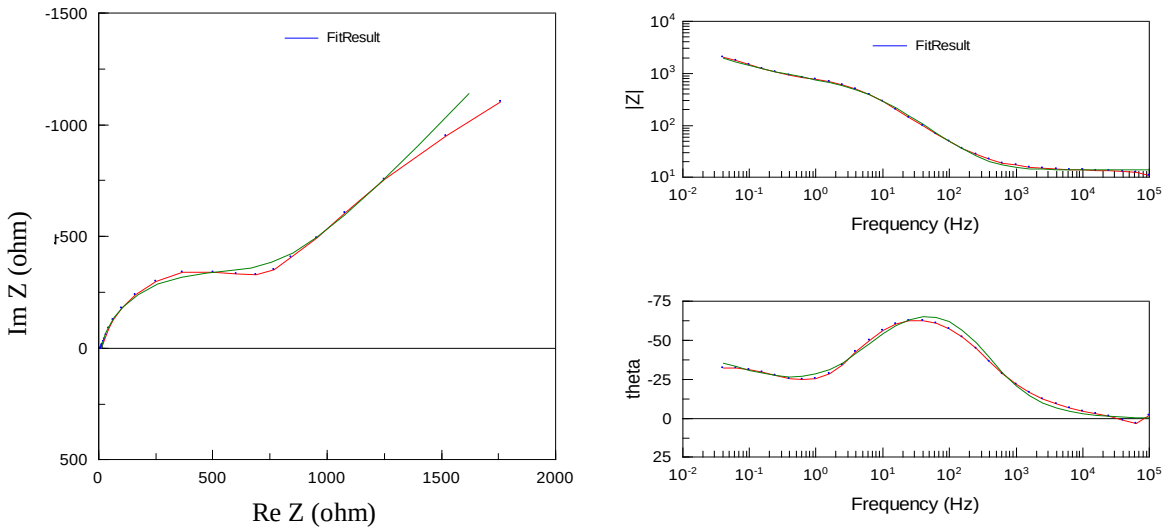


Figure III 22 : diagramme d'impédance électrochimique de l'acier AISI 309 brut avec ajustement en représentation de Nyquist (a) et en représentation de Bode (b) et (C)

Tableau III 15 : résultats de raffinement du spectre d'impédance de la corrosion de l'acier inox 309 à l'état brut dans HCl à 0.1M.

Paramètres				
R_s (Ω.c²)	*Q* (F cm-²)	R_t(Ω.cm²)	α	w
13.81	58.994E-6	354.8	0.91595	1017

Acier inox 309 sans addition à l'état hypertrempe

A l'état hypertrempe le diagramme figure III.23 est composé de deux constante du temps dont les valeurs sont regroupe dans le tableau III 16**.**

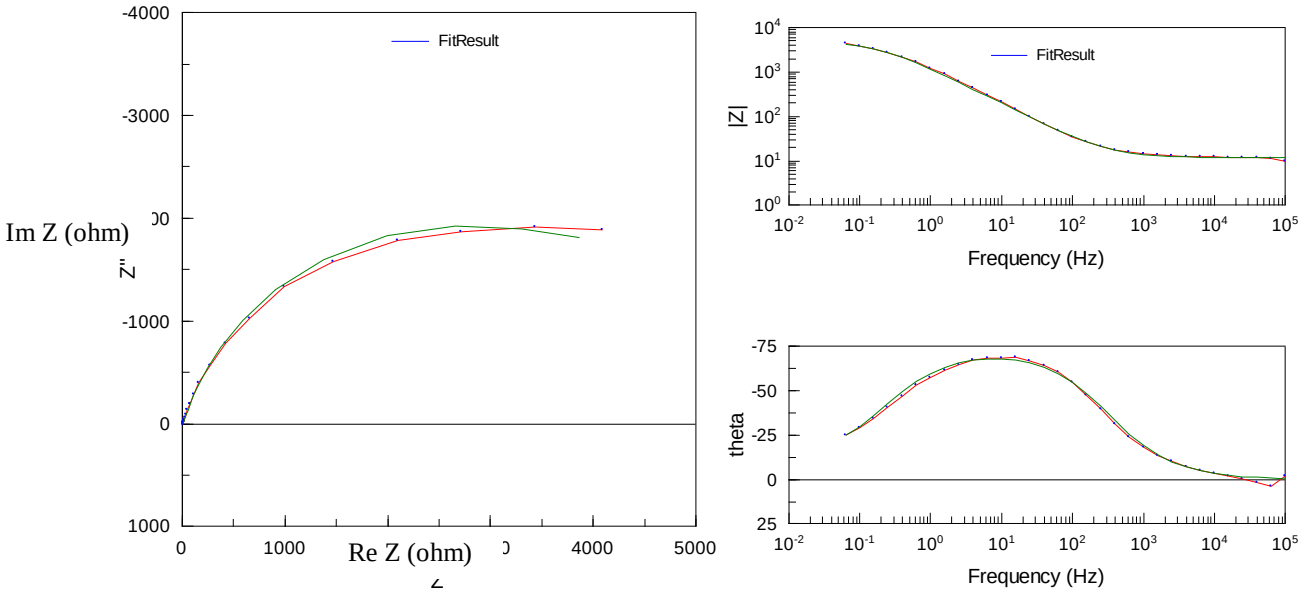


Figure III.23 : diagramme d'impédance électrochimique de l'acier AISI 309 **sans** addition à l'état hypertrempe avec ajustement en représentation de Nyquist (a) et en représentation de Bode (b) et (C)

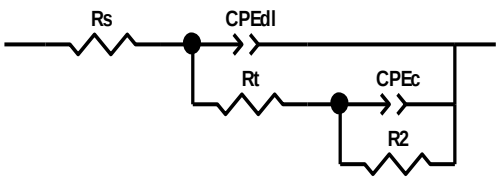


Figure III24 : circuit équivalent modélisé de l'interface électrode /électrolyte

Tableau III 16 : résultats de raffinement du spectre d'impédance de la corrosion de l'acier inox 309 a l'état hypertrempe dans HCl à 0.1M.

paramètres						
$R_s(\Omega)$	**CPE_{dl} (µF)**	**α_1**	**$R_t(K\Omega)$**	**CPE_c (µF)**	**α_2**	**$R_2(K\Omega)$**
11,68	**198,56**	**0,7775**	**3,628**	**0,7194**	**0,0188**	**2,307**

Acier inox 309 sans addition à l'état revenu

A l'état revenu nous constatons l'apparition de trois constantes du temps et l'interface devient de plus en plus résistif le tableau III 17 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques correspondantes.

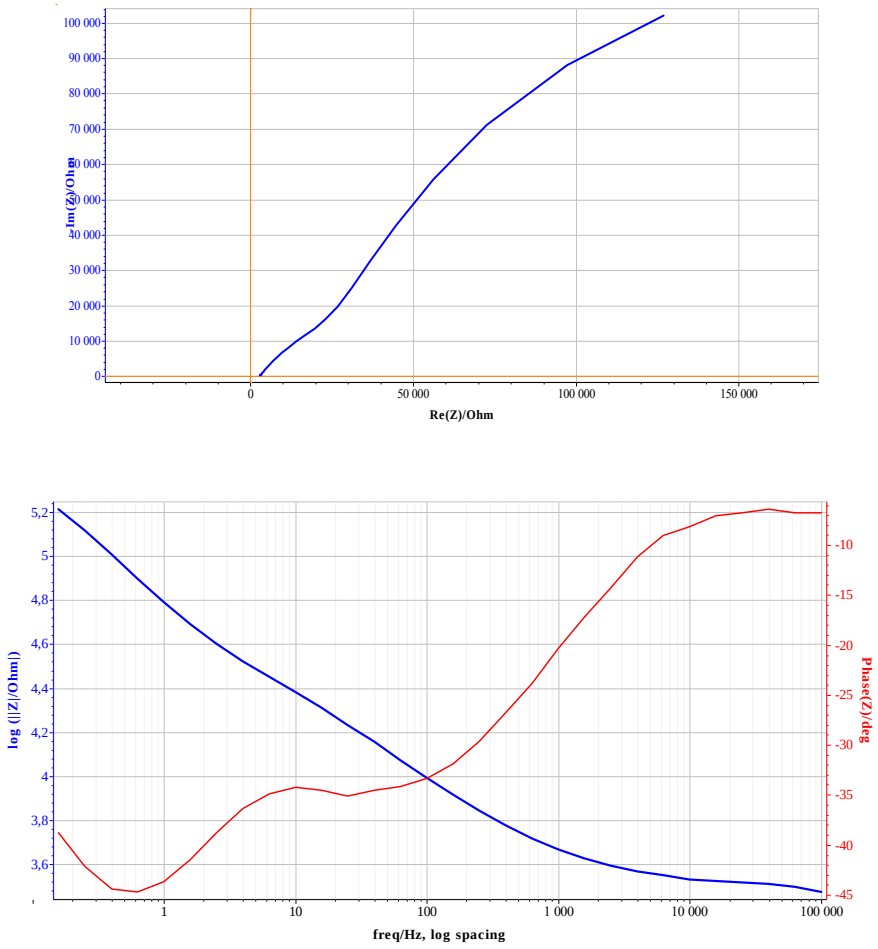


Figure III 25 : Diagramme d'impédance électrochimique de l'acier AISI 309 sans addition à l'état revenu en représentation de Nyquist (a) et en représentation de Bode (b)

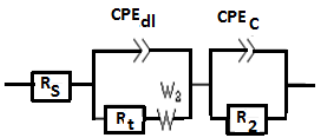


Figure III.26 : circuit équivalent modélisé de l'interface électrode /électrolyte

Tableau III 17 : résultats de raffinement du spectre d'impédance de la corrosion de l'acier inox 309 à l'état revenu dans HCl à 0.1M.

paramètres							
R_s(KΩ)	CPE_{dl}(µF)	α_1	R_t (KΩ)	W_2(KΩ)	CPE_c(µF)	α_3	R_3 (KΩ)
3 ,028	4,659	0,855	201,2	44,800	2,912	0,585	30 ,158

III .6.1 2. 2. ACIER INOX 309 AVEC ADDITION

Acier inox 309 avec addition à l'état brut :

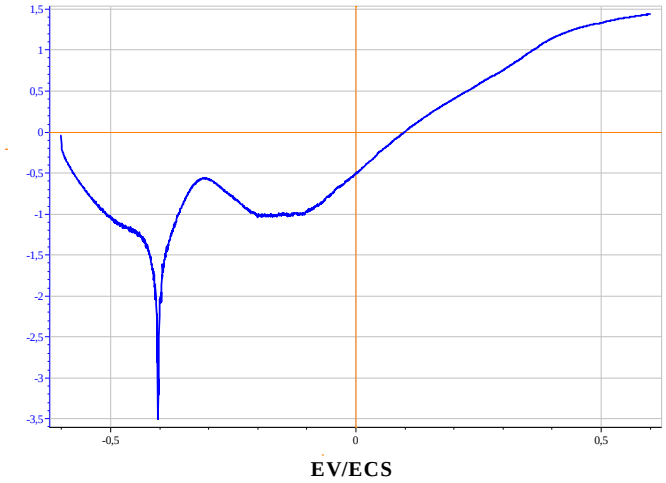


Figure III.27 a: courbe semi logarithmique de la polarisation de l'acier AISI 309 avec addition à l'état brut dans HCl à 0,1M

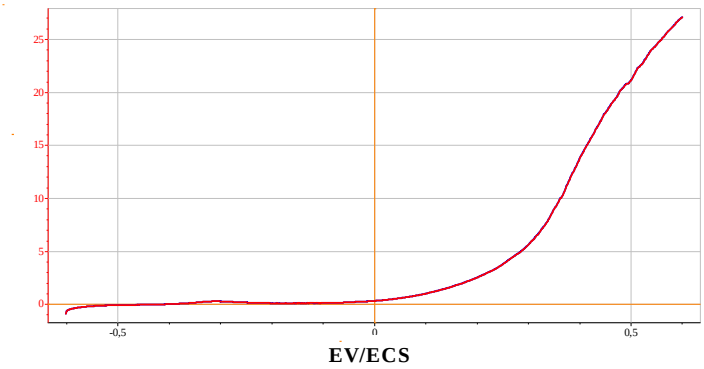


Figure III 27 b : courbe de polarisation de l'acier 309 avec addition à l'état brut dans HCl à 0,1M.

Tableau **III 18 :** paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 309 avec addition à l'état brut dans HCl à 0,1M

paramètres					
E_{corr} (mV/ECS)	β_a (mV/déc.)	β_c (mV/déc.)	i_{corr} (µA/cm²)	Rp(Ω)	V_{corr} (µm/an)
-403,321	48,1	63,3	11,232	514	156, 127

Différemment à l'acier inox AISI 309 sans addition, l'acier inox AISI 309 avec addition présente dans la solution de HCl à 0.1M un domaine de passivation plus

clair est plus large .Les résultats répertoriés dans le tableau III 18, informent sur l'amélioration du comportement vis-à-vis de la corrosion suite à l'addition d'éléments d'alliage Nb et V. [24]

Acier inox 309 avec addition à l'état hypertrempe

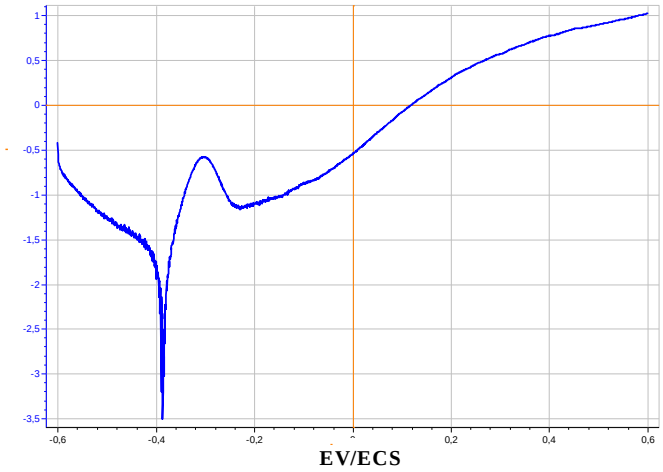


Figure .III.28 a : courbe semi logarithmique de la polarisation de l'acier AISI 309 avec addition à l'état hypertrempe dans HCl à 0,1M

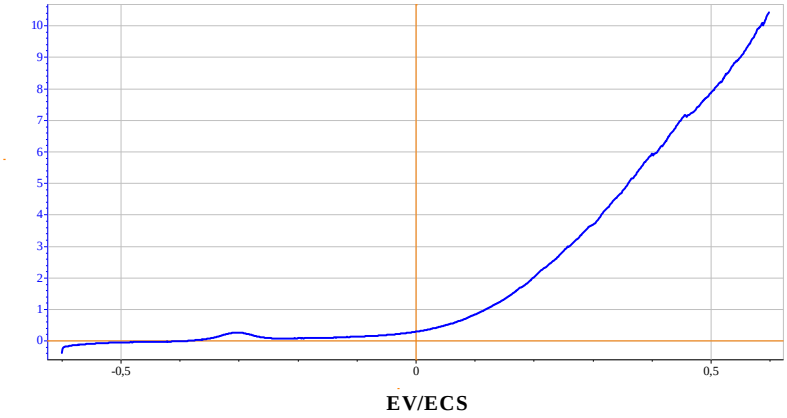


Figure III.28 b:courbe de polarisation de l'acier AISI 309 avec addition à l'état hypertrempe dans HCl à 0,1M.

Tableau : **III 19:** paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 309 avec addition à l'état hypertrempe dans HCl à 0,1M

paramètres					
E_{corr} (mV/ECS)	β_c (mV/déc.)	β_a (mV/déc.)	i_{corr} (µA/cm²)	R_p(Ω)	V_{corr} (µm/an)
-385,058	38,6	26,9	5,811	825	105, 006

A l'état hypertrempe l'acier est totalement recristallisé, Le traitement d'hypertrempe provoque la diminution du volume des zones anodiques (zones appauvries en chrome) par la mise en solution de carbures secondaires de

chrome ($Cr_{23}C_6$), Correspond à des Zones préférentielles à la dissolution, ce qui augmente la résistance à la corrosion de l'acier inox avec addition, et c'est ce que nous tirons des valeurs expérimentales enregistrées dans le tableau III 19.

Acier inox 309 avec à l'état revenu :

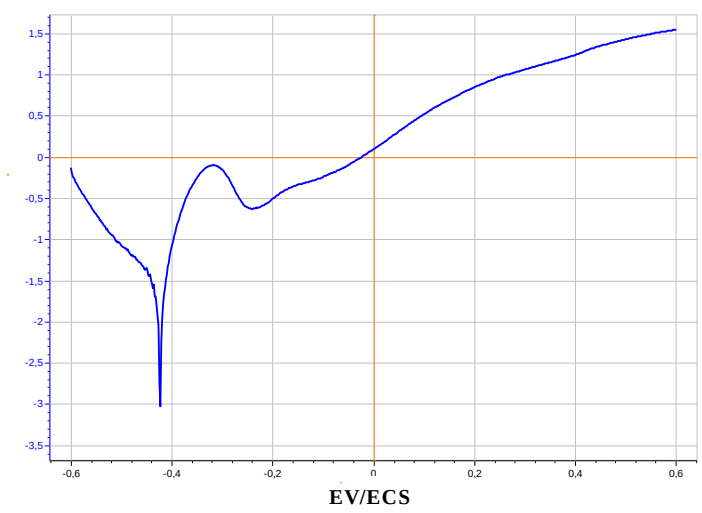


Figure. III.29 a : courbe semi logarithmique de la polarisation de l'acier 309 avec addition à l'état revenu dans HCl à 0,1M

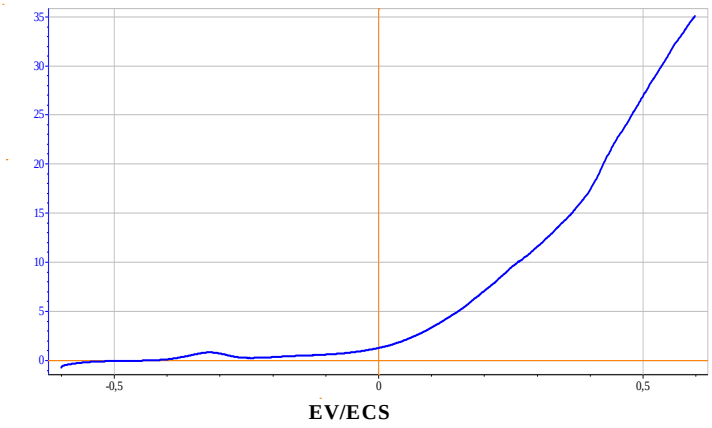


Figure III.29 b: courbe de la polarisation de l'acier AISI 309 avec addition à l'état revenu dans HCl à 0,1M.

Tableau. **III 20 :** paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 309 avec addition à l'état revenu dans HCl à 0,1M

Paramètres					
E_{corr} (mV/ECS)	B_a (mV)	B_c (mV)	i_{corr} (µA/cm²)	R_p(Ω)	V_{corr} (µm/an)
-422,940	22,4	36,8	9,930	418	235, 625

le traitement de revenu provoque, dans les aciers contenant des éléments d'alliage carburigène [12] la précipitation complète du carbone sous forme de carbures spéciaux ,comme Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, Mo_2C, V_4C_3... qui forme des Zones préférentielle à la dissolution, ce qui diminué la résistance à la corrosion ,par contre la présence du carbure de niobium et de vanadium , préserve le chrome et l'empêche de réagir avec le carbone ,ce qui concorde avec la résistance à la corrosion élevée de l'acier inox 309 avec addition ,à celle de l'acier inox 309 sans addition , et c'est ce que nous tirons des résultats répertoriés dans le tableau III 13

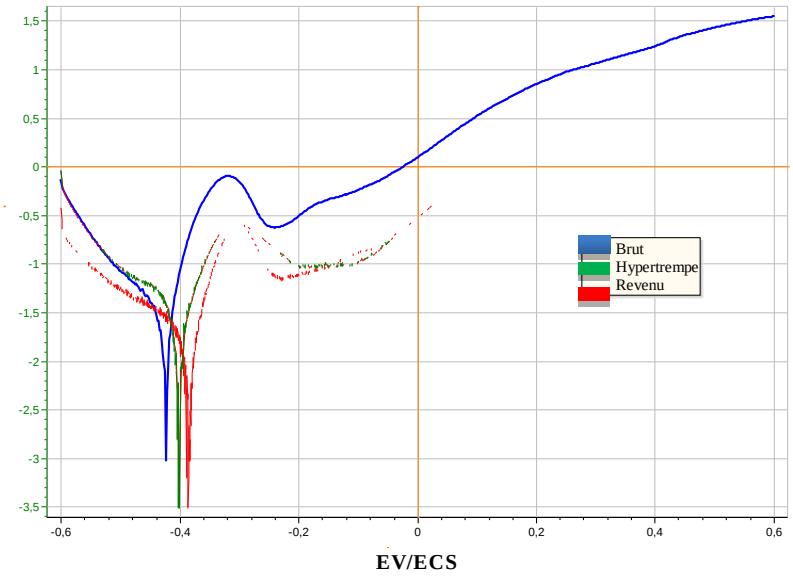


Figure.III.30:courbe semi logarithmique de polarisation de l'acier 309 avec addition à l'état brut hypertrempe et revenu dans HCl à 0,1M

III .6.1 2. 3 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

La figure III 31 montre les diagrammes d'impédance obtenus en représentation de Nyquist pour l'acier inox de type 309 avec addition à après 30 min d'immersion dans HCl à 0.1M aux différents états de traitements thermiques à savoir « état brut, hypertrempe, revenu ». Les diagrammes d'impédance sont de formes identiques est ils sont composés d'une boucle capacitive aux hautes fréquences et une boucle inductive aux basses fréquences.

La variation du rayon de la boucle capacitive avec l'état de traitement est liée au processus de passivation de l'acier inox 309dans une solution aérée.

La boucle inductive aux basses fréquences peut représenter le commencement de la période d'incubation pour la corrosion par piqûres [35].

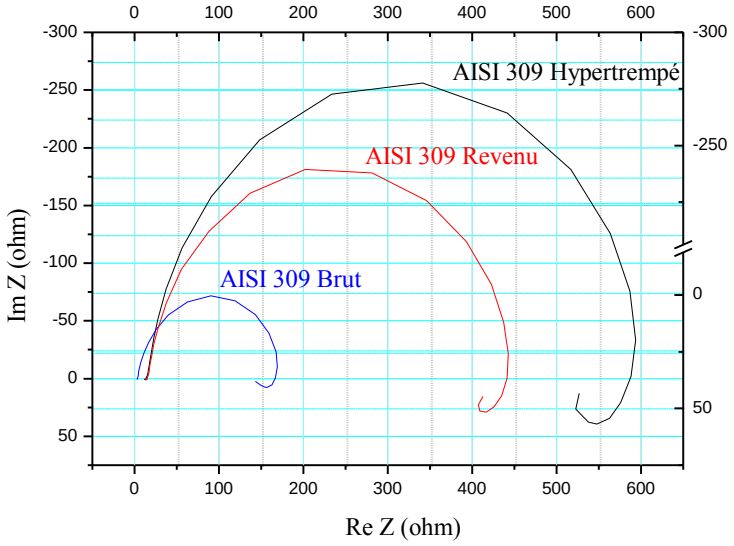


Figure III.31 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist pour l'acier inox de type AISI 309 avec addition à l'état brut, hypertrempe et revenu dans une solution HCl à 0.1M

Les résultats d'impédance en représentation de Bode permettent de confirmer l'existence de deux constantes de temps correspondant à l'apparition des deux boucles mentionnées précédemment. Le comportement d'impédance peut être représenté par un circuit équivalent Figure III .39 où R_s est la résistance de la solution, R_F et C_{dL} sont la résistance et la capacité concernant le film passif et R_L et L sont la résistance et l'inductance à l'égard du processus de corrosion par piqûres. Le Tableau III 21

regroupe les résultats obtenus de l'ajustement des spectres d'impédance de corrosion de l'AISI 309 avec addition dans une solution HCl à 0,1 M

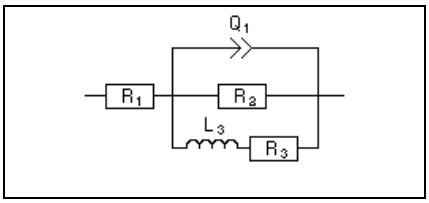


Figure III 32 : circuit équivalent modélisant le comportement de l'interface

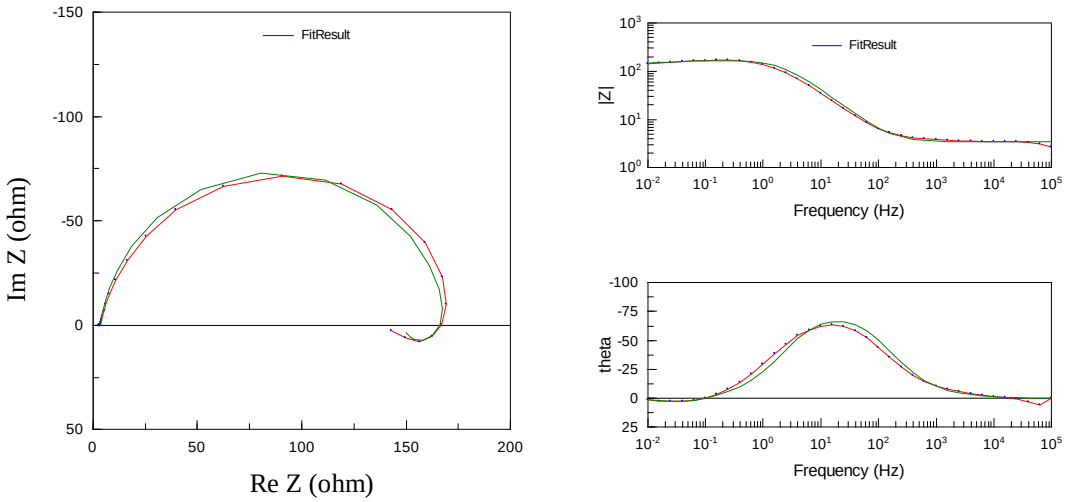


Figure III33 : Diagramme d'impédance électrochimique obtenu de l'acier AISI 309 avec addition à l'état brut avec ajustement en représentation de Nyquist (a) et en représentation de Bode (b) et (C)

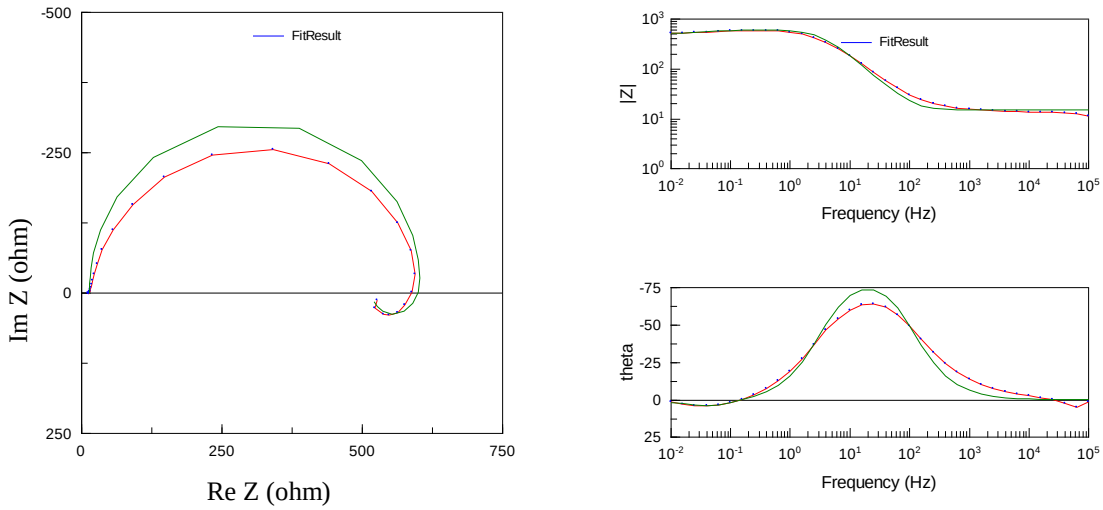


Figure III34 : Diagramme d'impédance électrochimique obtenu de l'acier AISI 309 avec addition à l'état hypertrempe avec ajustement en représentation de Nyquist (a) et en représentation de Bode (b) et (C)

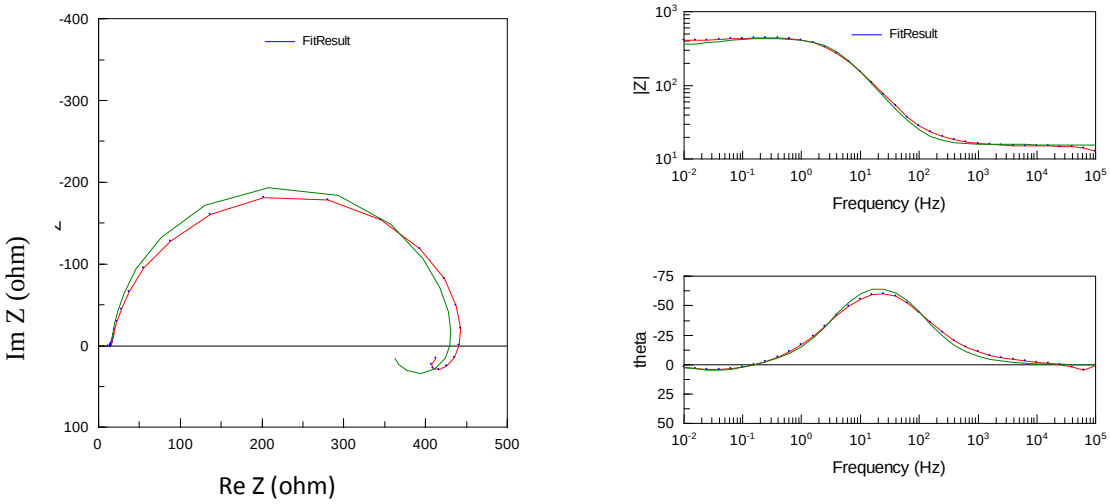


Figure III35 : Diagramme d'impédance électrochimique obtenu de l'acier AISI 309 avec addition à l'état revenu avec ajustement en représentation de Nyquist (a) et en représentation de Bode (b) et (C)

Tableau : III 21: Résultats de l'ajustement des spectres d'impédance de la corrosion de l'AISI 309 avec addition dans une solution HCl à 0,1 M

AISI 309 avec addition	$R_e(\Omega)$	$C_{dL}(\mu F)$	α	$R_t(\Omega)$	$R_L(\Omega)$	L(H)
Etat brut	3.424	530	0.912	167.9	1100	4079
Etat hypertrempe	15.06	78.819	1	589.8	3411	12936
Etat revenu	15.76	122.39	0.95	420 .5	1854	8081

III .6.1 2. 4 Caractérisation électrochimique dans NaCl à 3,2%

Courbe potentiodynamique obtenue dans NaCl à 3,2%

Pour le tracé de la courbe potentiodynamique de l'acier AISI 309 ,le matériau a été polarisée dans une solution NaCl 3.2%.Le balayage a été effectué à une vitesse de 60 mV/min entre -600 et +1200 mV par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé (ECS) après 30 min l'immersion, temps de la formation et la stabilisation de la double couche [36].

Acier inox 309 sans addition à l'état Brut :

L'examen de la courbe de polarisation I=f(E), figure III 36 a, III 36b montre l'évolution du courant en fonction du potentiel de l'acier inox 309. En absence d'agitation, le domaine de passivation de l'acier inox 309 sans addition s'étend sur 350 mV ; le domaine transpassif atteint environ 200 mV, le potentiel de corrosion, le courant de corrosion ainsi que la résistance de polarisation de l'acier inox 309 sans addition sont répertoriés dans le tableau III 22.

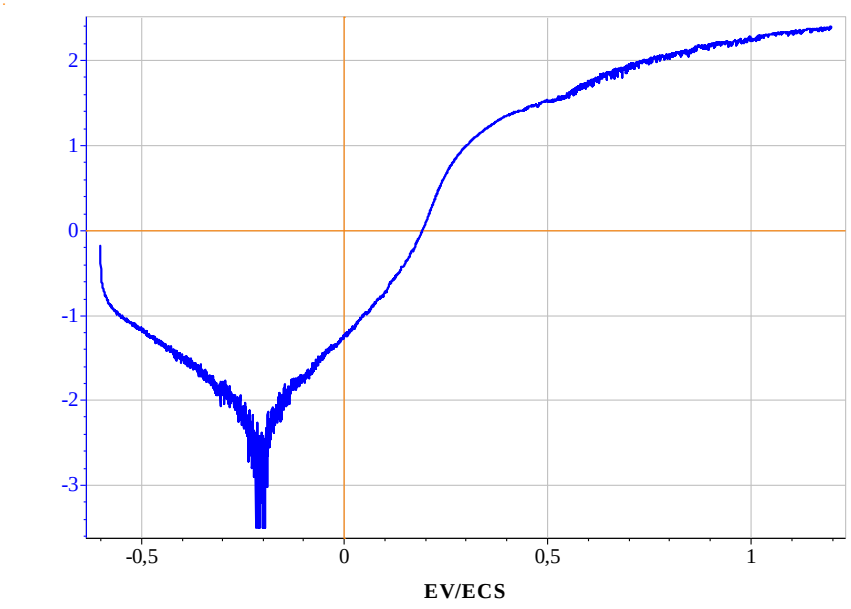


Figure III 36 a : courbe potentiodynamique de l'acier 309 sans addition a l'état brut dans une solution NaCl à 3,2%.

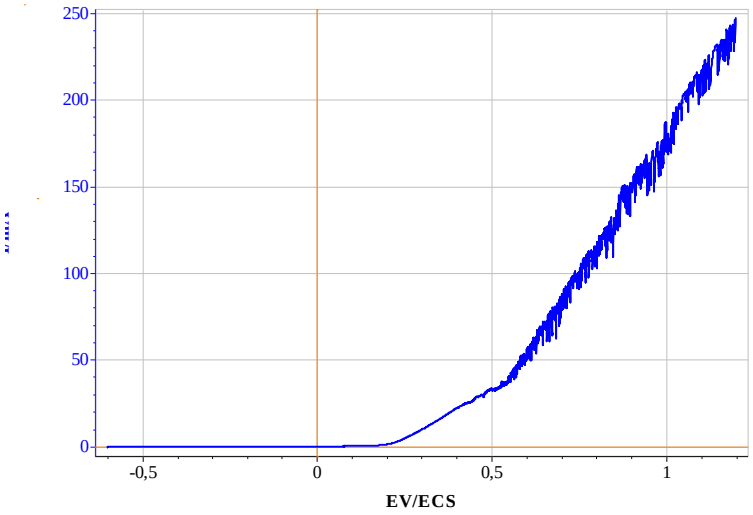


Figure III 36 b : courbe potentiodynamique de l'acier 309 sans addition à l'état brut dans NaCl à 3,2%.

Tableau III 22 paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation Potentiodynamique de l'acier 309 sans addition à l'état brut dans NaCl à 3,2%

E_{corr} *(mV)*	β_a (mV)	β_c (mV)	I_{corr}(µA/cm²)	R_p(Ohm)	V_{corr}(mm/an)
-208,123	205, 1	252, 0	5,628	5 415	0,073 449 4

L'ajustement de la courbe linière de polarisation potentiodynamique, au voisinage de E_{corr} à ± 20mV en utilisant le logiciel EC-LAB, donne la résistance de polarisation calculée selon la méthode que STERN a développé. Ainsi la valeur du courant de corrosion, il a été démontré qu'au voisinage du potentiel de Corrosion, le courant de corrosion est donné par la relation suivante : $i_{corr} = \frac{1}{2{,}3R_P} \frac{\beta_a.\beta_c}{\beta_a+\beta_c}$

β_a et β_c sont les pentes des droites de TAFEL .La valeur de la résistance de polarisation, a été déterminée expérimentalement à partir de la pente de la courbes E=*f*(I) au voisinage du potentiel de corrosion sur un étendue de ± 20mv/ECS R_P= 5 415 Ohm. Cm². Ce qui nous a permis de calculer le courant de polarisation à partir de la relation de Stern I_{corr} =9,078 93 µA

Acier inox 309sans addition à l'état hypertrempe :

Les figures III 37 a et III 37 b ,montrent l'évolution du courant en fonction du potentiel de l'acier inox 309 sans addition à l'état hypertrempe ,les résultats tirés de

cette courbe mettent en évidence l'amélioration du comportement du matériau vis-à-vis de la corrosion ce qui confirme le rôle du traitement thermique en fait le traitement d'hypertrempe met en solution ,les carbures secondaires de chrome ($Cr_{23}C_6$), et provoque la diminution du volume des zones anodiques (zones appauvries en chrome), Zones préférentielles à la dissolution, ce qui augmente la résistance à la corrosion . Ce qui est conclu à partir des résultats regroupés dans le tableau III.23

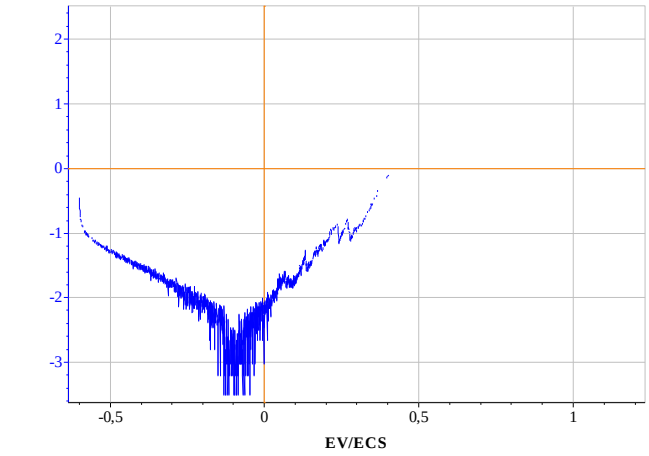


Figure III37 a: courbe de Taffel de l'acier 309 sans addition à l'état hypertrempe dans NaCl à 3,2%.

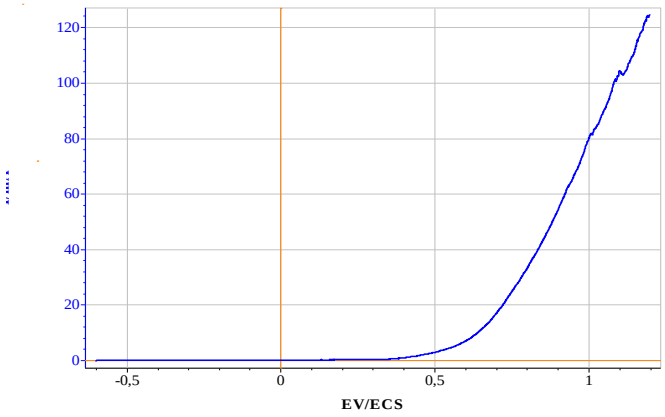


Figure III 37 b: courbe potentiodynamique de l'acier 309 sans addition à l'état hypertrempe dans NaCl à 3,2%.

Tableau III23 : paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation Potentiodynamique de l'acier 309 sans addition à l'état hypertrempe dans NaCl à 3,2%

paramètres					
E_{corr} (mV)	β_a (mV/déc.)	β_c (mV/déc.)	I_{corr} (µA/cm²)	R_p(Ohm)	V_{corr}(mm/an)
-82,760	134, 6	188, 2	1,627	6 552	0,029400 2

Acier inox 309 sans addition à l'état revenu :

Les figures III 38 a, III 38 b**,** montrent l'évolution du courant en fonction du potentiel de l'acier inox 309 sans addition à l'état revenu, la régression des courbes suivant la méthode de Tafel, donne les valeurs de E_{corr} et i_{corr} répertoriées dans le tableau III 24 . L'allure de la courbe montre le changement de l'état de surface du matériau ce qui a été tiré du changement des pentes de la branche anodique de la courbe.

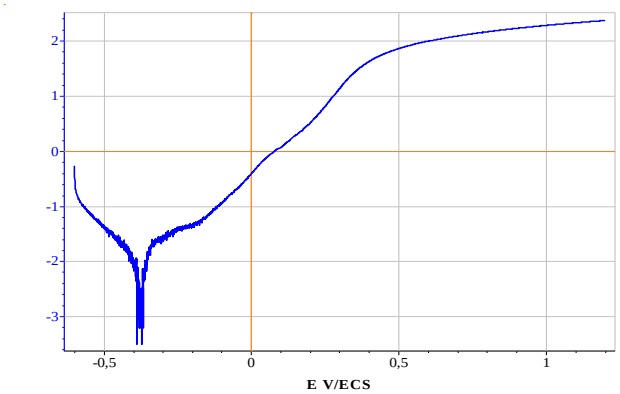


Figure III 38 a: courbe de Taffel de l'acier 309 sans addition à l'état revenu dans NaCl à 3,2%.

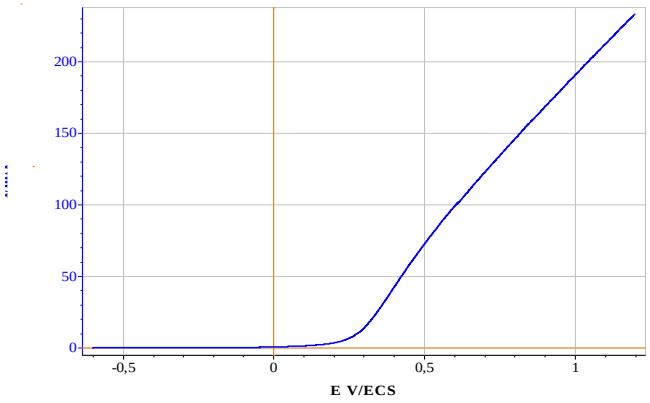


Figure III38 b: courbe potentiodynamique de l'acier 309 sans addition à l'état revenu dans NaCl à 3,2%.

Tableau III 24 paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation Potentiodynamique de l'acier 309 sans addition à l'état revenu dans NaCl à3,2%

paramètres					
E_{corr} (mV)	β_a (mV/déc.)	β_c (mV/déc.)	I_{corr} (µA/cm²)	R_p(Ohm)	V_{corr}(µm/an)
-377,932	77,0	98,2	5,275	2 317	88, 511 8

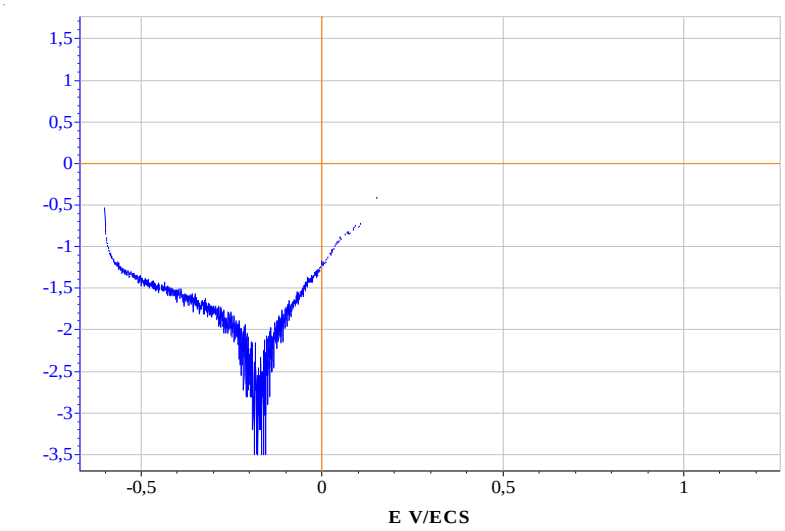


Figure III 39 a: courbe de Taffel de l'acier 309 avec addition à l'état brut dans NaCl à 3,2%.

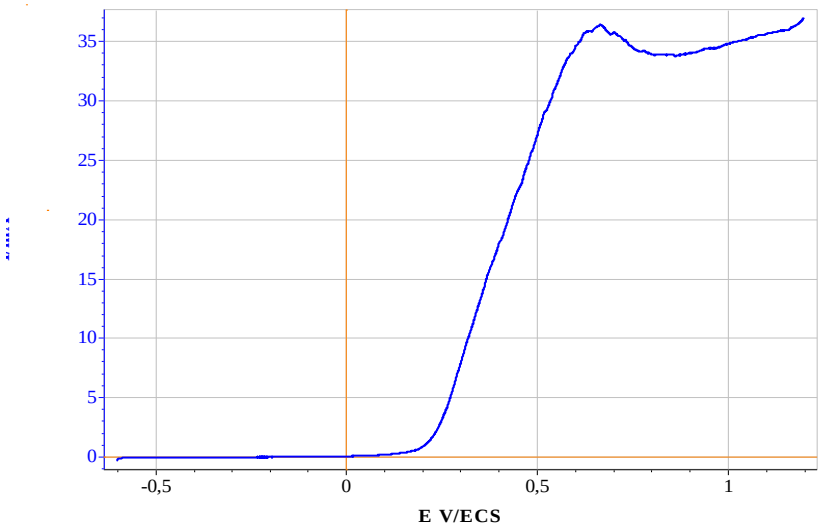


Figure III 39b: courbe potentiodynamique de l'acier 309 avec addition à l'état brut dans NaCl à 3,2%.

Tableau III 25 : paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation Potentiodynamique de l'acier 309 avec addition à l'état brut dans NaCl à 3,2%

paramètres					
E_{corr} (mV)	β_a (mV/déc.)	β_c (mV/déc.)	I_{corr} (µA/cm²)	R_p(Ohm)	V_{corr}(µm/an)
-180,084	126,3	130,7	3,066	7 031	42, 618

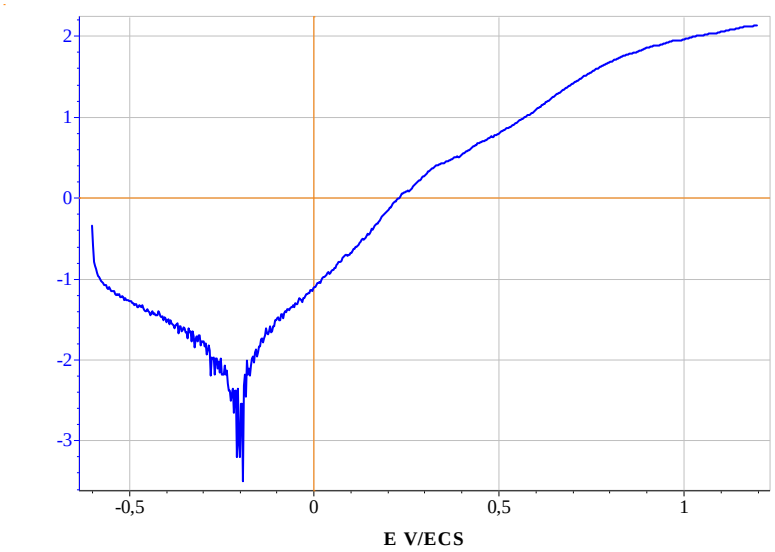


Figure **III40 a**: courbe de Taffel de l'acier 309 avec addition à l'état hypertrempe dans NaCl à 3,2%.

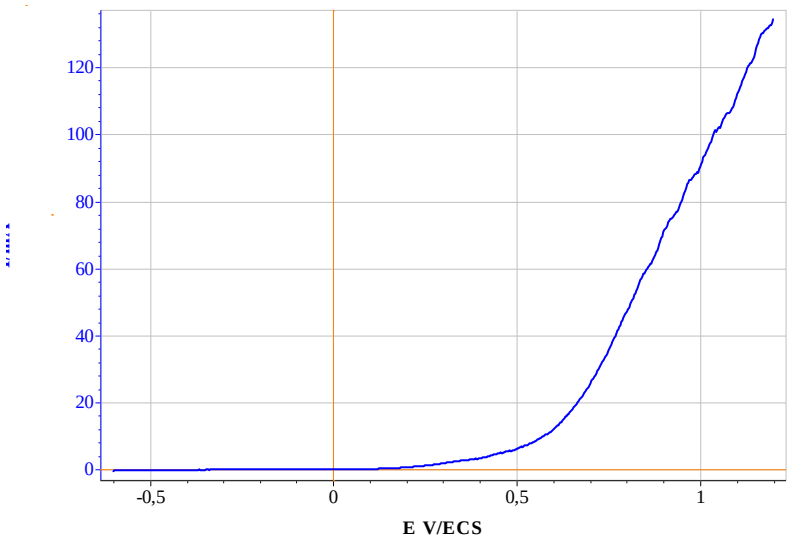


Figure **III40 b**: courbe potentiodynamique de l'acier 309 avec addition à l'état hypertrempe dans NaCl à 3,2%.

Tableau III 26 paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation Potentiodynamique de l'acier 309 avec addition à l'état hypertrempe dans NaCl à 3,2%

paramètres					
E_{corr} (mV)	β_a (mV/déc)	β_c (mV/déc)	I_{corr} (µA/cm²)	R_p(Ohm)	V_{corr}(µm/an)
-207,147	**187,5**	**321,9**	**7,732**	**4 608**	**139, 719**

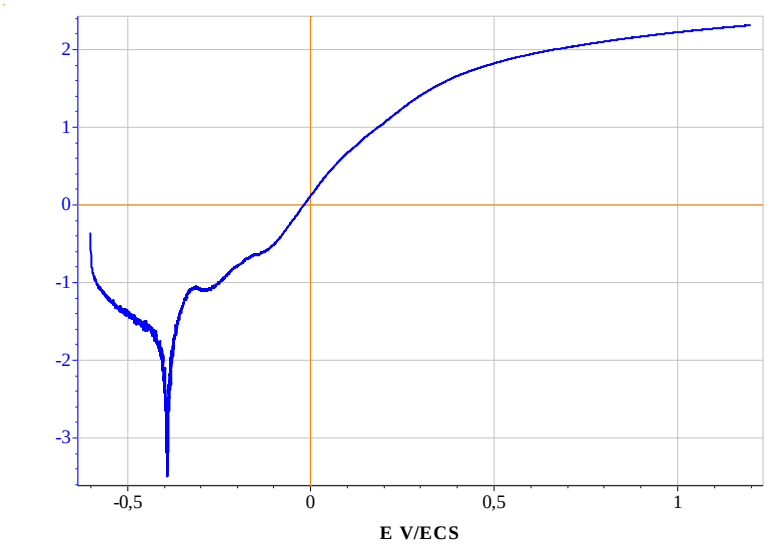


Figure **III 41a**: courbe de Taffel de l'acier 309 avec addition à l'état revenu dans NaCl à 3,2%.

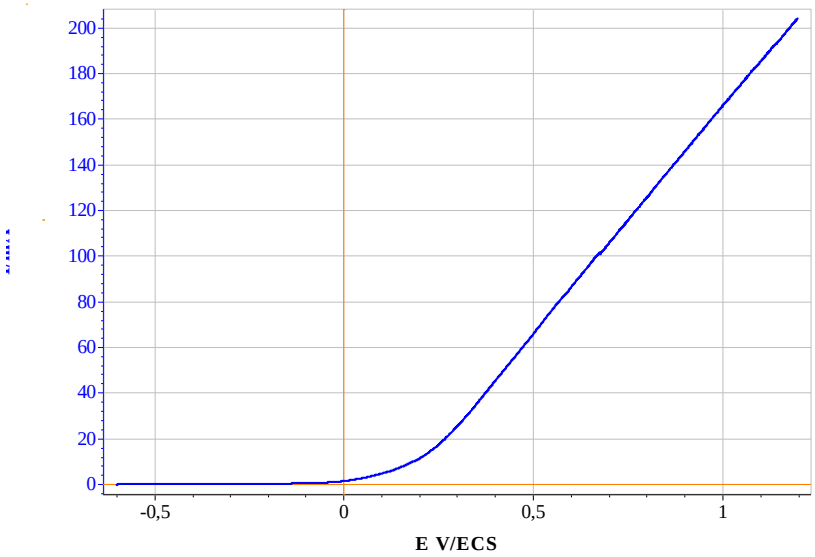


Figure **III41 b**: courbe potentiodynamique de l'acier 309 avec addition à l'état revenu dans NaCl à 3,2%.

Tableau III 27 : paramètres électrochimiques calculés à partir de la courbe de polarisation Potentiodynamique de l'acier 309 avec addition à l'état revenu dans NaCl à 3,2%

paramètres					
E_{corr} (mV)	β_a (mV/déc)	β_c (mV/déc)	I_{corr} (µA/cm²)	R_p(Ohm)	V_{corr}(µm/an)
-387,602	50, 2	108, 3	8,687	1 258	206,13

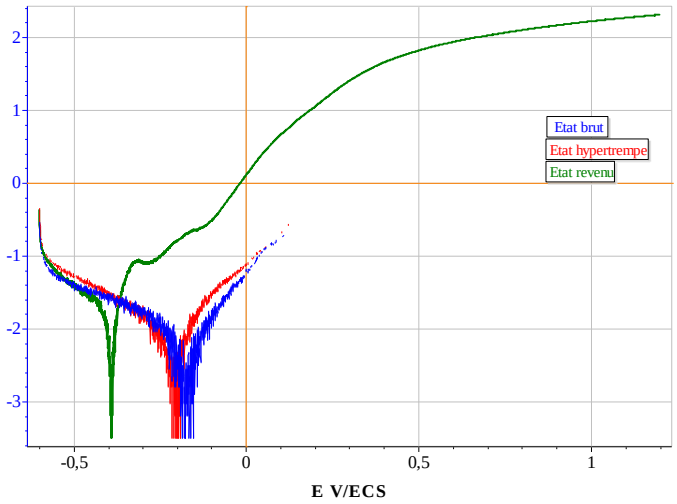


Figure **III42**: courbe de Taffel de l'acier 309 avec addition aux états brut, hypertrempe et revenu dans NaCl à 3,2%.

Tableau28 : paramètres électrochimiques de l'acier inox 309 avec et sans addition tirés des courbe de polarisation potentiodynamique dans les milieux HCl 0.1 M et NaCl 3.2%

Milieu		HCl 0.1M				NaCl 3.2%			
Paramètres		E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA)	Rp (Ω)	V_{corr} (µm/ans)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA)	R_p (Ω)	V_{corr} (µm/ans)
Matériau	Etat								
AISI 309 sans addition	**Brut**	-376,212	9,931	777	129,607	-208,123	5,628	5415	73,440
	Hypertrempe	-319,852	3,152	2531	51,419	-82,760	1,627	6552	29,400
	Revenu	-438,797	52,810	367	689,208	-377,932	5,275	2317	88,500
AISI 309 avec addition	**Brut**	-403,321	11,232	514	156,127	-180,084	3,066	7031	42,617
	Hypertrempe	-385,058	5,811	825	105,006	-207,147	7,732	4608	139,759
	Revenu	-422,940	9,930	418	235,625	-387,600	8,680	1258	206,130

III .6.1 2. 5Courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 309 avec et sans addition dans NaCl à 3.2%

Acier inoxydable 309 sans addition

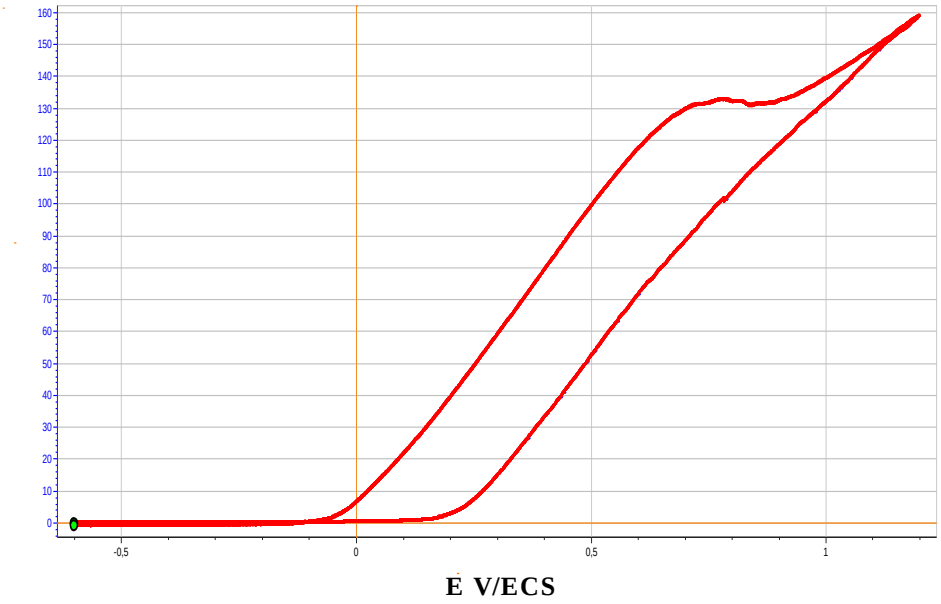


Figure III 43 : courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 309 sans addition à l'état brut dans NaCl à 3.2%

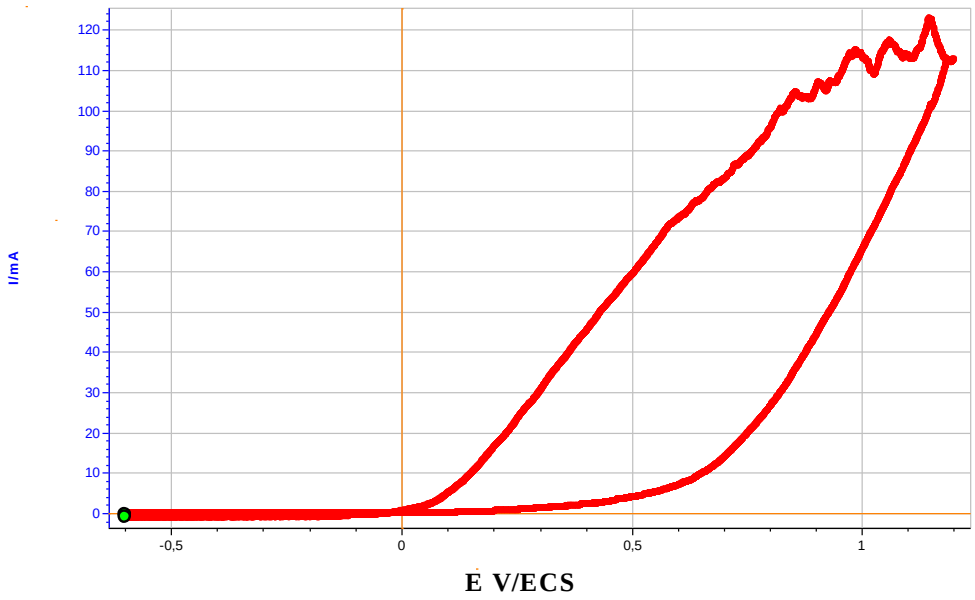


Figure III 44 : courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 309 sans addition à l'état hypertrempe dans NaCl à 3.2%.

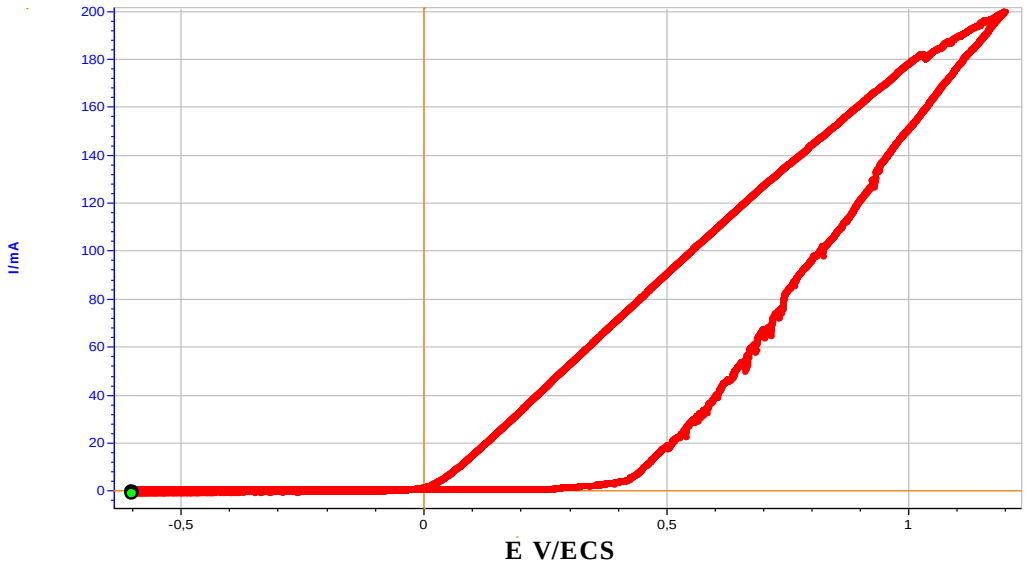


Figure III 45: courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 309 sans addition à l'état revenu dans NaCl à 3.2%

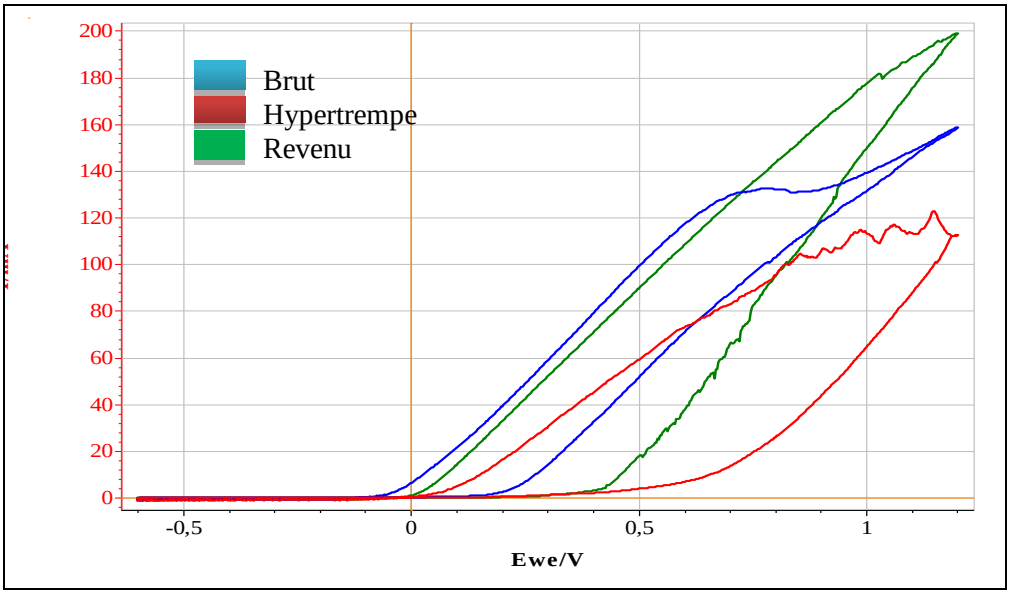


Figure III 46 : courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable309 sans addition à l'état brut, hypertrempe et revenu dans NaCl à 3.2%

Acier inoxydable 309 avec addition

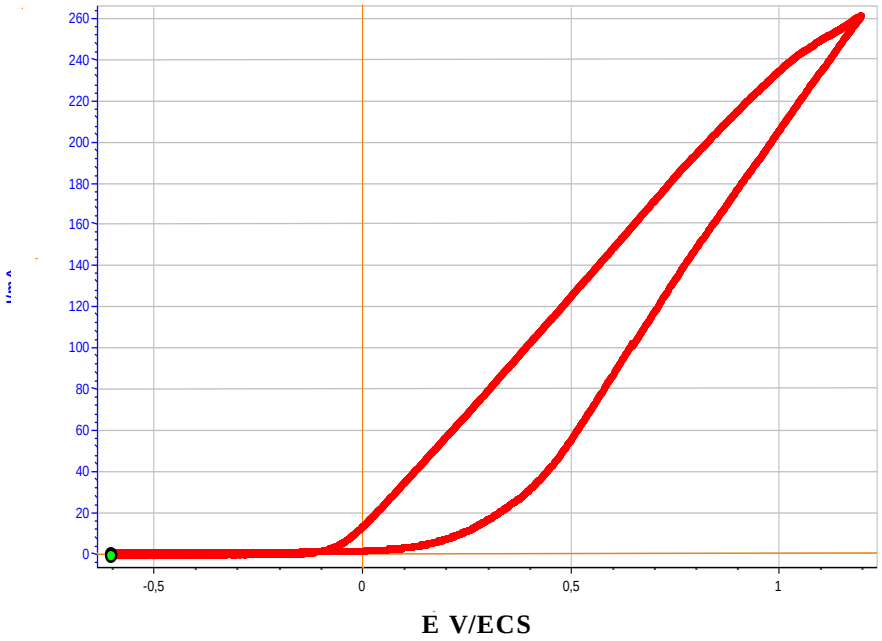


Figure III 47 : courbe de polarisation cyclique d'acier inoxydable309 avec addition l'état brut dans NaCl à 3,2%.

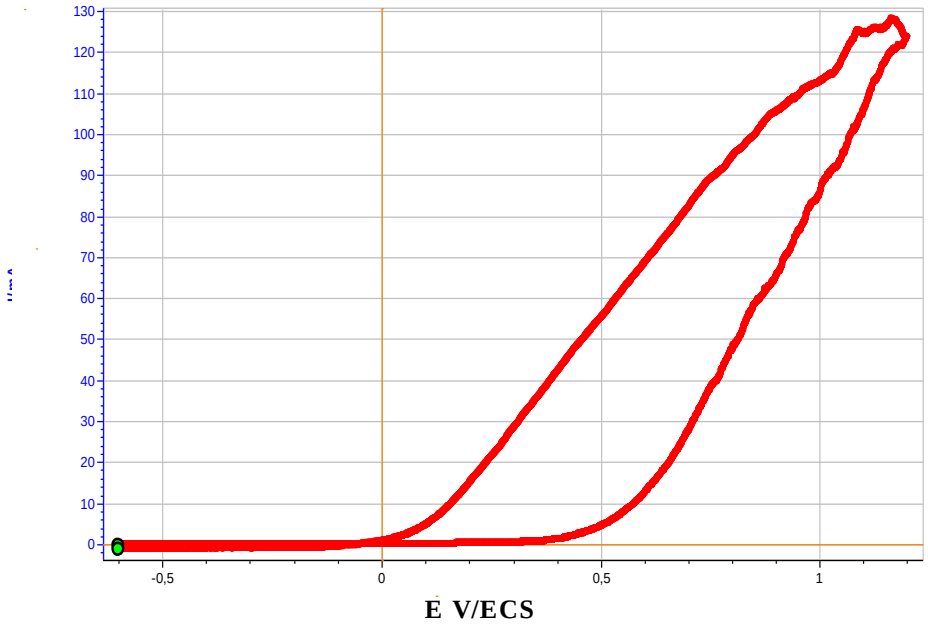


Figure III 48: courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 309 avec addition à l'état hypertrempe dans NaCl à 3.2%

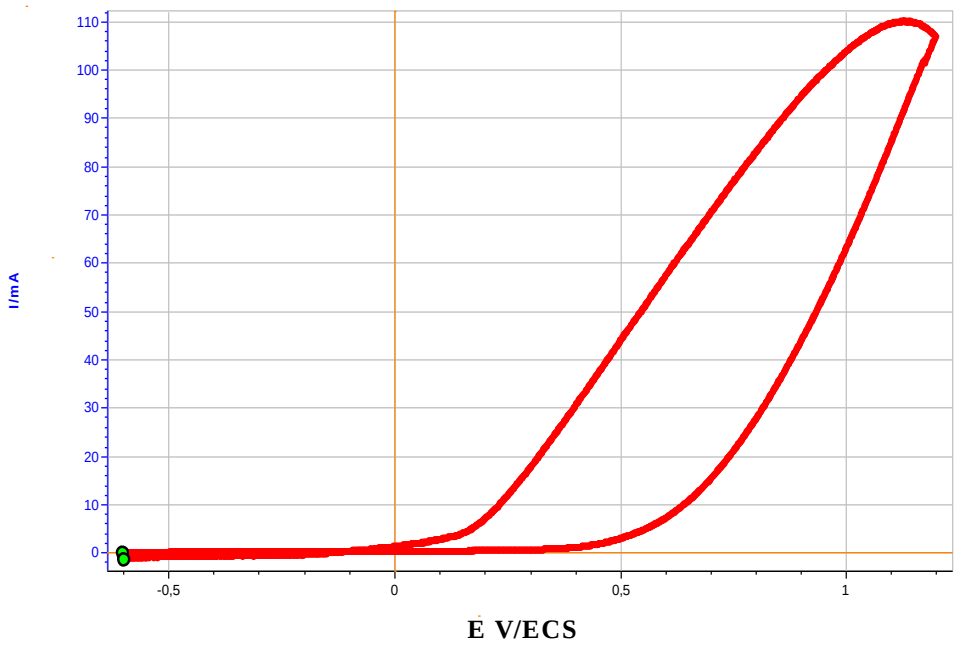


Figure III49: courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable309 avec addition à l'état revenu dans NaCl à 3.2%

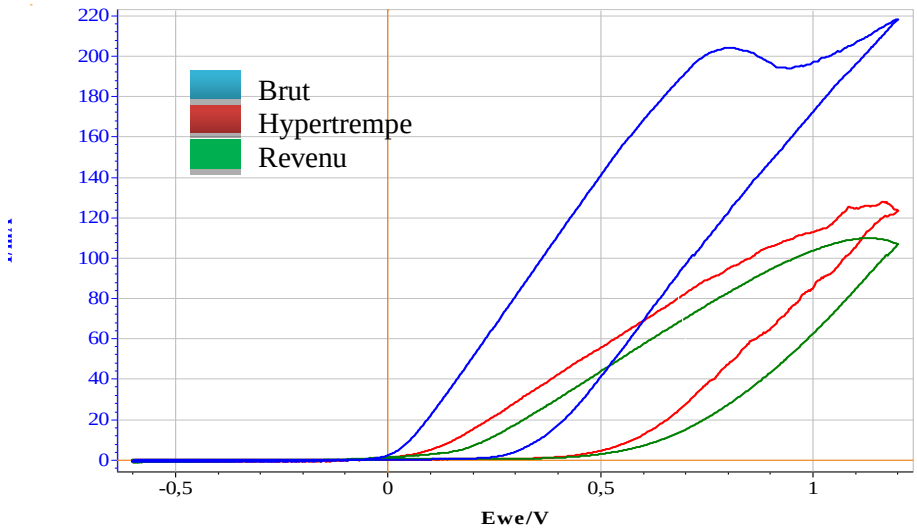


Figure III 50 : courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable309 avec addition à l'état brut, hypertrempe et revenu dans NaCl à 3.2%

Tableau 29 : paramètres électrochimiques de l'acier inox 309 avec et sans addition tirés des courbes de polarisation cyclique dans NaCl à 3.2%

AISI 309	Q(mA.V)	I_{corr} (µA)	C	E_{corr}(mv)	E_{pro}(mv)	E_{piq}(mv)
Sans addition Brut	201,143	5 ,628	35739,69	-208,123	-100	200
Sans addition HT	109,634	1,627	67508,62	-82,760	-20	600
Sans addition Re	201,741	5,275	38244,74	-377,932	-50	400
Avec addition Brut	292,852	**10,626**	**27559,94**	**-401,773**	**-100**	**200**
Avec addition HT	120,222	**3,439**	**34959,87**	**-202,119**	**-20**	**600**
Avec addition Re	96,189	**6,923**	**13894,10**	**-340,675**	**-50**	**400**

L'addition du V et de Nb n'a aucune influence sur la branche cathodique (figure **III42)**

Le déplacement du potentiel vers des valeurs plus cathodique ce qui a entrainé une accélération du processus anodique cependant, le palier de passivation de l'acier avec addition est plus claire , plus étendue et caractérisé par des E_{rep} plus éloigné ceci nous laisse croire que l'addition de V - est malgré les densités de courant de corrosion élevée - apporte un effet bénéfique et positif sur le comportement des échantillons vis à vis de la corrosion ; cette explication est en accord avec le comportement mécanique ,de plus les traitements n'ont pas d'influence sur la branche cathodique pour l'acier B . Ce pendant l'hypertrempe fait inhiber le processus anodique par rapport à l'acier brut et ce lui qui a subi un traitement de revenu cependant en matière de palier de passivation qui est une caractéristique très importante pour les aciers inoxydable le meilleur et celui du revenu ceci a été confirmé par les tracer des courbe de polarisation cyclique figure III 50

En effet la courbe relative à l'acier brut est caractérisée par une large hystérésis et un pic liée à la réduction des oxydes de chrome a un potentiel de l'ordre (0,8V/ECS) ceci n'a pas été observé sur les échantillons qui ont subi un traitement d'hypertrempe et un traitement de revenu

Ceci coïncide parfaitement avec les résultats mécaniques.

CONCLUSIONS GENERALES

Au terme de cette étude, nous pouvons résumer l'essentiel des résultats comme suit :

- la température de travail du matériaux en acier inoxydable de type 309 provoque une précipitation intensive des carbures de chrome ($Cr_{23}C_6$), ce qui engendre sa fragilisation intergranulaire .Cependant, l'addition de vanadium et de niobium affine la structure de l'acier 309 , augmente la dureté de la matrice austénitique et diminue le volume de l'eutectique carburigène.
- Les résultats de l'étude des propriétés mécaniques (microdureté) de l'aciers avec et sans addition montre que l'addition de vanadium et de niobium, améliore les propriétés mécaniques de acier en question, avant et après traitement thermique. Cette même étude nous a montré aussi que l'acier avec addition (modifié) présente, après traitement en simulant les conditions de travail de la pièce, de bonnes propriétés mécaniques que l'acier brut.

Dans l'acier modifié, l'addition de vanadium et de niobium diminue l'intensité de la précipitation intergranulaire des carbures de chrome par la formation de carbures plus stables de vanadium et de niobium. La diminution du volume des zones anodiques (zones appauvries en chrome) conduit à une diminution de la vitesse et du courant de corrosion.

L'étude électrochimique du comportement de l'acier , dans deux milieux agressifs tel que le HCl 0,1 M et NaCl 3,2% , montre que l'acier s'attaquant directement et préférentiellement au joints de grains austénitiques. Ainsi ,nous avons montre que le courant et la vitesse de corrosion de l'acier de base dans les deux milieux sont plus importants que ceux de l'acier modifié avant et après différents traitements thermiques.

Le traitement d'hypertrempe provoque la diminution du volume des zones anodiques (zones appauvries en chrome) par la mise en solution de carbures secondaires de chrome ($Cr_{23}C_6$), ce qui augmente la résistance à la corrosion des deux aciers, surtout l'acier modifié.

De plus La substitution d'une partie du chrome par le niobium et le vanadium semble permettre l'augmenter de la résistance à la corrosion intergranulaire de l'acier inox 309.

Ainsi sur cette base on peut conclure que les fissures qui apparaissent sur l'acier non

seulement causées par les contraintes que subissent ces derniers (T : 700°C et effort mécanique , broyage), mais aussi a l'amorçage de ces fissures qui sont dus essentiellement à un appauvrissement local intergranulaire en chrome.

De ce fait, il est recommandé d'additionner une certaine quantité de vanadium et de niobium et éventuellement de titane afin de préserver le chrome et de l'empêcher de réagir avec le carbone. En plus pour une meilleure amélioration des propriétés mécaniques des pièces fabriquer a partir de l’acier 309 , il est recommandé ainsi de lui faire subir un traitement d'hypertrempe à 1100°C.

ANNEX

Effets des éléments d'alliage dans les aciers :

Cellule grisée signifie élément gammagène, sinon alphagène. SS signifie solution solide. Renforcement Induit : TS-très significatif; S- significatif; M=moyen ; f= faible; tf= très faible; L= limité (faible solubilité)

Élément	SS	Divers
Cu	**L**	Réduit la cinétique de corrosion de L'austénite en milieu non-oxydant Solubilité très faible à basse température Forme des précipités de cuivre ; durcissement structural
Mn	**f**	Un des additifs les moins chers et les plus efficaces pour le durcissement Abaisse la température Al de transformation périlitique facilitant un traitement en phase austénitique à plus basse température. turc Bien que Mn soit gammagène. il a un rôle légèrement sigmagènes Forme des carbures dont Nn3C miscible avec F3C Forme du sulfure de manganèse Retarde et ralentir la transformation périlitique
N	**TS**	Diminue fortement la température ttc comme le carbone Forme des nitrures CN particulier CrN et Cr2N Forme des carbonitrures très réfractaire et trés durs Augmente la résistance à la Piquration
Ni	**f**	Abaisse la température d'austénitisation Augmente la résistance à la corrosion en milieu sulfurique Forme avec le molybdène. le 1itane et 1'aluminium des précipités Ni3X durcissant pour des teneurs au-delà de 17 % (acier maraging) Amélioré la trempabilité en retardant et ralentissant la transformation périlitique Abaisse la température de transition de la rupture ductile/ fragile. Graphitisant
Co	**tf**	Participe à des carbures mixtes et à des phases intermétalliques. Retarde la restauration
Al	**L**	Augmenté la résistance à la corrosion haute température (teneurs > 2%) Solubilité très limitée même à haute température Précipitation de AlN aux joints de grains Forme des composes. intermétalliques Augmente la résistance à la corrosion à chaud et à l'oxydation Graphitisant
Cr	**f**	Augmente la résistance à la corrosion à haute température / Elève La température de liquidus Forme de, carbure, nitrures dans M7C3,M23C6 cependant l'affinité pour le carbone est moins grande que celle de Mo, Ts. Nb. Ta. Zr, V/ Forme des composés intermétalliques, dont la redoutée phase σ Démixtion α/α'en phase solide fragilisante Améliore la trempabilité
Mo	**TS**	Amélioré la résistance â la Corrosion Forme des carburés dont Mo2C. Mo3Fc3C, Fc2MoC3 Forme des composés intermétalliques et stabilise la phase σ Très efficace pour améliorer la trempabilité même à faible teneur Génère un durcissement secondaire au revenu
P	**TS**	Solubilité très limitée, ce qui limite l'effet durcissant dans les aciers à fort carbone, ségrége et forme dés: eutectiques: qui abaissent le point de fusion d'où risque de brulure lors des traitements thermiques Dans les aciers à bas. carbone ségrége aux joints de grains et les fragilise

Effets des éléments d'alliage dans les aciers :

Cellule grisée signifie élément gammagène, sinon alphagène. SS signifie solution solide. Renforcement induit : n= très significatif; S= significatif; M= moyen ; f= faible; tf= très faible; L= limité (faible solubilité).

Elément	SS	Divers
S	**L**	Solubilité très limitée marne à haute température, ségrége et forme des eutectiques qui abaissent le point de fusion sauf avec le manganèse Améliore l'usinabilité Détériore la résistance à la corrasion
Sa **Sb et As**		Ségrégation intergranulaire qui induit trac fragilité au revenu Fragilisent les soudures
B	**L**	Effet marqué de durcissement à très faibles teneurs (0.001-0.003 pds %) Inhibe la précipitation de ferrite aux joints de grains Améliore fortement la trempabilité Retarde la restauration
Si	**S**	A faible teneur (0,2-0,35%) presque toujours présent dans les aciers ; Les effets sont alors considérés comme insignifiants/ Augmente la résistance à la corrosion à haute température Forme des composée intermétalliques et stabilise la phase σ/ Diminue la ductilité Détériore la soudabilité/ Améliore la trempabilité/ Empêche la formation de carbures bainitiques Graphitisant
V	**M**	Forme dès carbures et carbonitrures type MC dont la solubilité est faible. Forme des composés intermétalliques dont la redoutée phase σLa température d'austénitisation doit être plus élevée à cause de la présence de carbures secondaires Améliora la trempabilité et génère un durcissement secondaire Renforce la ferrite par précipitation à basse température
W	**TS**	Forme des carbures dont W_3Fe_3C, WC Forme des composés intermétalliques et stabilise ta phase a Améliore la trempabilité Allonge le délai avant restauration Généré un durcissement secondaire
Ti **Nb** **Ta** **Zr**	**L**	Forment des carbures et carbonitrures type MC dont la solubilité est très faible Neutralisent une partie du carbone ou de l'azote à haute température pour donner des aciers à taux d'interstitiels très bas (aciers inoxydables plus résistants à la corrosion localisée dits stabilisés) Les carbures affinent le grain de solidification mais peuvent être fragilisants La température d'austénitisation doit étés plus élevée en présence de carbures Diminuent fortement k taux de carbone de l'austénite donc élèvent MS Génèrent un durcissement secondaire par revenu de la martensite Allongent k délai avant restauration Renforcent la ferrite par précipitation interphase à basse température
Y **Ge** **La**	**L**	Améliorent la résistance à la corrosion à haute température notamment en conditions cycliques (effet bénéfique sur l'adhérence des couches d'oxydes) Modifient la fongibilité (améliorent à faible teneur, dégradent à forte teneur) Forment des oxydes durcissants (renforcement par Y_2O_3) en métallurgie des poudres)

1. K.H. Lo et al. / Recent developments in stainless steels ./ Materials Science and Engineering R 65 (2009) 39–104
2. Pierre-Jean CUNAT /Les Techniques de l'Ingénieur /Aciers inoxydables Critères de choix et structure M 4 540
3. Madeleine Durand-Charre. La microstructure des Aciers et des Fontes Genèse et interprétation. edition S.I.R.P.E., Paris 2003.p 263
4. P. Lacombe .B.barroux .G,Beranger . Les aciers Inoxydables les edition de physique,(1990), Page 263
5. K. Varga et al./Surface properties of austenitic stainless steels in acid solutions./Elecfrochimica Acta, Vol. 42, No. 1, pp. 25-35, 1997
6. A.S. Hamdy et al. / The corrosion behavior of niobium bearing cold deformed austenitic stainless steels in 3.5% NaCl solution /Materials Letters 61 (2007) 2827–2832
7. Hervé SASSOULAS /Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques M 1 155
8. SASSOULAS Hervé/ Technique de l'ingénieur .traitement thermique des aciers inoxydables, guide de choix. MI160.
9. Dieter Landolt. /Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux. / Presses Polytechniques et Universitaires ROMANDES.
10. A. G. Tyurin / Protection of Metals, Vol. 39, No. 5, 2003, pp. 435–442. Translated from Zashchita Metallov. Vol. 39, No. 5, 2003, pp. 484–491. Original Russian
11. Guy MURRY / Techniques de l'Ingénieur .Traitements thermiques dans la masse des aciers. Partie 1.M 1126.
12. MAHMOUDI Sana / etude comparative entre deux métaux passifs en milieu neutre, alcalin et acide: un acier inoxydable 304l et un alliage de titane ti6al4v. / Memoir de magister. /université mentouri - constantine. mars / 2008
13. N. Bilardouh. /Precipitation de la phase sigma et des carbures $M_{23}C_6$ dans les alliages Fe-Cr-Ni ./Thèse de doctor d'état ./Université ANNABA 2005
14. L.L. Shreir, C.Chem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion Volume I Metal /Environment Reactions, PLANTA TREE, (1:7-1:8)1993.
15. F. Dabosi G. Beranger, B. Baroux/ Corrosion Localisée , Les Editions de Physique 1994
16. M. Froment /Sur le mécanisme de la corrosion intergranulaire des matériaux métalliques. , groupe de recherche n°4 du c.n.r.s. université pierre-et-marie-curie 4.

17. Dieter Landolt /Corrosion and surface chemistry of metals /chapter 7 localized corrosion phenomena, first edition, EPFL Press .2007.
18. G. Béranger et J. C. Charbonnier/. Les aciers Inoxydables les edition de physique/ chapitre 11 PAGE 414
19. Eliezer Gileadi /Electrode Kinetics for Chemists Chemical Engineers and Materials Scientists. January 1993
20. Johanna Muller/. Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate. Thèse de doctorat .Université Paris Est – Créteil .avril 2010
21. Luis Lartundo-Rojas/. Influence de l'adsorption de protéine (bsa) sur le comportement électrochimique et la composition de surface d'un alliage Fe-1 7Cr en solution aqueuse. These de doctorat. Universite Pierre et Marie Curie (Paris vi).juillet 2007
22. R. Oltra et M. Keddam. Les Acier Inoxydables
23. JEAN-BAPTISTE JORCIN /.spectroscopie d'impédance électrochimique locale. /Thèse de doctorat / .Institut national Polytechnique de Toulouse .2007
24. S.M.Abasi et al. Improuvement of Mechanical Properties of Cr-Ni-Mo-Cu-Ti Stainless Steel With Addition of Vanadium. Journal of Iron and SteelResearch, international .2007, 14(6) ; 74-78.
25. . Dieter Landolt. /Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux. / Presses Polytechniques et Universitaires ROMANDES.
26. A. Kocijan et al. / The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride./Corrosion Science 53 (2011) 776–783
27. A. Pardo et al. /Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels with Cu and Sn additions. /Corrosion Science 49 (2007) 510–525
28. Frantz MARTIN. / Étude in situ par microscopie à force atomique de la corrosion localisée d'un acier inoxydable 304L. /Thèse Doctorat .Université Paris VI. / décembre 2005
29. L.Hamadou et al ./Laboratoire des materiaux,electrochimie et corrosion .Universite MOULOUD MAMERI,Tizi Ouzou ALGERIE
30. T. Zhang, C.L. Zeng / Corrosion protection of 1Cr18Ni9Ti stainless steel in HCl aqueous solution/ Electrochimica Acta 50 (2005) 4721–4727
31. A.F. Padilha et al. / Microstructures and mechanical properties of Fe–15% Cr–15% Ni austenitic stainless steels containing different levels of niobium additions submitted to

various processing stages / Journal of Materials Processing Technology 170 (2005) 89–96 .

32. F. Mansfeld, Corrosion, 32, 143 (1976).
33. R. L. Leroy, Corrosion, 29, 272 (1973).)
34. Thierry Monsempes. Recherche d'une méthode de mesure de la vitesse instantanée de corrosion .Thèse de Doctorat. INSA De Lyon .2000.
35. W. Ye et al. /Effect of Nanocrystaliszation on the corrosion behavior of 309 stainless steel . / Electrochimica Acta 51 (2006) 4426–4432.
36. Y. Hamlaoui et al. / Corrosion monitoring of galvanised coatings through electrochemical impedance spectroscopy / Corrosion Science 50 (2008) 1558–1566