

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOUKHTAR- ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingéniorat

Année : 2019

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

THESE

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences

**EFFETS DES ELEMENTS (VANADIUM ET NIOBIUM) SUR LA STRUCTURE ET
LE COMPORTEMENT A LA CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE
AUSTENITIQUE DE TYPE AISI309**

Option

Métallurgie

Par

Amel GHARBI

DIRECTEUR DE THESE : Pr. Abdelaziz HIMOUR

Université Badji Mokhtar - Annaba

Co-DIRECTEUR DE THESE : Pr. Sihem ABDERRAHMANE

Université Badji Mokhtar - Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :

Moussa ZAHZOUH

Professeur

Université Badji Mokhtar - Annaba

EXAMINATEURS :

Ahmed BELBAH

MCA

Université 8 Mai 1945 - Guelma

Mohamed BOUOUDINA

Professeur

Université de Bahreïn

M. Cherif. BENOUDIA

MCA

ENSMM - Annaba

Résumé

Les aciers inoxydables austénitiques sont utilisés dans des environnements agressifs couvrant de larges domaines tels que le secteur alimentaire, chimique et nucléaire. Par ailleurs, ils doivent présenter des propriétés d'emploi adéquates et une durée de vie optimale. Ainsi, plusieurs méthodes sont employées afin d'améliorer ces propriétés à savoir l'addition des éléments chimiques, le traitement thermique et le traitement de surface. Cette étude porte sur l'influence de l'addition du vanadium et du niobium sur la variation de la microstructure, l'évolution des propriétés mécaniques et le comportement électrochimique d'un acier inoxydable austénitique de type AISI309. Un traitement de mise en solution a été appliqué sur l'acier inoxydable de base et l'acier inoxydable allié au vanadium et au niobium à une température de 1100°C pendant trois heures suivi d'un refroidissement rapide à l'eau. Ce traitement a été suivi d'un revenu à différentes températures suivi d'un refroidissement à l'air. La caractérisation microstructurale a été effectuée par microscopie optique, MEB, EDS, DRX, DSC. Afin, d'évaluer la résistance à l'usure des matériaux étudiés, une caractérisation mécanique des échantillons étudiés a été réalisée au moyen des mesures de dureté et des essais d'usure par frottement. De plus, pour examiner le comportement à la corrosion, des tests potentiodynamiques et des mesures d'impédances électrochimiques (EIS) ont été réalisés dans deux milieux HCl et H₂SO₄. L'inhibition à la corrosion de l'acier inoxydable austénitique de type AISI309 avec et sans ajout de vanadium et de niobium par 2,2'-Bipyridyl dans H₂SO₄ a été étudiée en utilisant la polarisation potentiodynamique (Tafel), la polarisation linéaire (LRP) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). D'après les résultats expérimentaux il a été constaté la présence d'une précipitation des carbures de niobium et de vanadium de type MC (VaC, NbC) au détriment d'une précipitation intergranulaire de carbures riches en chrome, ainsi qu'une amélioration des propriétés mécaniques tels que la résistance à l'usure et la dureté suite à l'ajout des éléments d'alliage (vanadium et du niobium) avec et sans traitements thermiques. Par conséquent, l'addition du vanadium et du niobium a contribué à l'amélioration du comportement à la corrosion dans les milieux envisagés ainsi que l'efficacité inhibitrice de l'acier étudié en présence d'inhibiteur (2,2'-Bipyridyl).

Mots-clés : AISI309, Cr₂₃C₆, vanadium, niobium, 2, 2'-bipyridyle, corrosion, microstructure, propriétés mécaniques, comportement électrochimique, dureté, usure par frottement.

Abstract

Austenitic stainless steels are used in aggressive environments covering large areas such as the alimentary, chemical and nuclear sectors. Furthermore, they must have adequate use properties and an optimum life. Thus, several methods are used to improve these properties namely the chemical elements addition, heat treatment and surface treatment. This work aims at studying the influence of vanadium and niobium addition on the microstructure variation, the evolution of mechanical properties and the electrochemical behavior of austenitic stainless steel of AISI309 type. A solution setting treatment was applied to the base stainless steel and the vanadium and niobium-alloyed stainless steel at a temperature of 1100 ° C for three hours followed by rapid cooling with water. This treatment was followed by tempering at different temperatures with cooling in the air. Microstructural characterization was performed by light microscopy, SEM, EDS, DRX, and DSC. In order to evaluate the wear resistance of studied materials, a mechanical characterization of studied samples was carried out by means of hardness measurements and friction wear tests. In addition, to examine the corrosion behavior, potentiodynamic tests and electrochemical impedance (EIS) measurements were performed in two different solutions HCl and H₂SO₄. The inhibition at corrosion of austenitic stainless steel type AISI309 with and without addition of vanadium and niobium by 2, 2'-Bipyridyl, in H₂SO₄ solution was studied using the potentiodynamic polarization (Tafel), linear polarization (LRP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). According to the experimental results it was observed, the presence of a precipitation of niobium and vanadium carbides MC (VaC, NbC) type at expense of an intergranular precipitation of chromium-rich carbides as well as an improvement of mechanical properties such as, wear resistance and hardness following the addition of alloying elements (vanadium and niobium) with and without heat treatments. Consequently, the addition of vanadium and niobium contributed to improving the corrosion behavior in envisaged environments and the inhibitory efficiency of steel studied in inhibitor presence of (2, 2'-bipyridyl).

Keywords: AISI309, Cr23C6, Vanadium, Niobium, 2, 2'-Bipyridyl, corrosion, microstructure, mechanical properties, electrochemical behavior, hardness, friction wear.

ملخص

يتم استخدام الفولاذ الأوستنيتي المقاوم للصدأ في البيئات التي تغطي مجالات واسعة مثل القطاعات الغذائية والكيميائية والنووية. بالإضافة إلى ذلك، يجب أن يكون لديهم خصائص الاستخدام المناسبة ومدة حياة أمثل. وبالتالي، يتم استخدام عدة طرق لتحسين هذه الخصائص وهي إضافة العناصر الكيميائية، المعالجة الحرارية والمعالجة السطحية. تبحث هذه الدراسة تأثير إضافة الفاناديوم والنيوبيوم على تغير البنية، تطور الخواص الميكانيكية والسلوك الكهروكيميائي للفولاذ الأوستنيتي المقاوم للصدأ من نوع AISI309. تم تطبيق المعالجة على الفولاذ المقاوم للصدأ الأساسي والفولاذ المقاوم للصدأ مخلوط مع الفاناديوم والنيوبيوم عند درجة حرارة 1100 درجة مئوية لمدة ثلاث ساعات يليه التبريد السريع بالماء. أعقب هذه العملية معالجة حرارية أخرى في درجات حرارة مختلفة متبوعة بالتبريد في الهواء. الدراسة البنيوية المجهرية تمت بواسطة المجهر الضوئي، MEB، EDS، DRX و DSC. من أجل تقييم مقاومة التآكل للمواد المدروسة، تمت عملية الدراسة الميكانيكية للعينات بواسطة قياسات الصلابة واختبارات تآكل الاحتكاك. بالإضافة إلى ذلك، لفحص سلوك التآكل الألكتروكيميائي، تم إجراء اختبارات كهروكيميائية ثابتة و مترددة في الوسطين HCl و H₂SO₄.

تمت داسة مشبطات التآكل الألكتروكيميائي للفولاذ الأوستنيتي المقاوم للصدأ من نوع AISI309 مع وبدون إضافة الفاناديوم والنيوبيوم بواسطة 2,2 bipyridyl في H₂SO₄ باستخدام اختبارات كهروكيميائية ثابتة ومترددة. أشارت النتائج التجريبية تكون كريد النيوبيوم و كريد الفاناديوم من نوع (Mc) على حساب الكريد المتشعب بالكروم، فضلا عن تحسن الخصائص الميكانيكية المتمثلة في مقاومة التآكل الألكتروكيميائي والصلابة وهذا بعد إضافة الفاناديوم والنيوبيوم. ساهمت إضافة الفاناديوم والنيوبيوم في تحسين التآكل في الوسائط الحمضية المختاره وتحسن الكفاءة المثبته للفولاذ المدروس في وجود المثبط 2,2bipyridyl

الكلمات المفتاحية: Cr₂₃C₆، الفاناديوم، النيوبيوم 2'-2 bipyridyl، التآكل، المجهرية، الخواص الميكانيكية، السلوك الكهروكيميائي، الصلابة.

Remerciements

Je remercie tout d'abord DIEU qui m'a donné la volonté et beaucoup de patience pour arriver à terme de ce travail.

Cette thèse est le fruit de travail effectué au sein du Laboratoire d'ingénierie de surface (L.I.S) et l'Unité de recherche appliquée en sidérurgie et métallurgie du Centre de Recherche en Technologies Industrielles CRTI, dirigés respectivement par le professeurs N. Beliardouh et le directeur T. Chouchane.

Je voudrais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude à mon Directeur de thèse, Pr HIMOUR Abdelaziz Professeur au département de Métallurgie à l'Université UBMA qui m'a fait confiance sur ce travail et cela s'est clairement manifesté par l'autonomie qui m'a été accordée. Il a contribué de manière conséquente à mon évolution professionnelle pendant ces années de thèse. Ce cadre de travail a nourri ma productivité ainsi que ma créativité. Je tenais vivement à reconnaître vos précieux conseils et recommandations qui ont largement conduit à ce succès dont je vous ai largement redevable.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à mon Co-encadreur, le professeur ABDERRAHMANE Sihem, Professeur au département de Chimie, pour ses conseils judicieux qui furent très constructive, son aide précieuse et ses discussions enrichissantes. Je la remercie sincèrement d'avoir trouvé toujours le temps nécessaire pour faire avancer ce travail.

Je voudrais remercier tout particulièrement Pr Moussa. ZAHZOUH de l'Université UBMA à qui j'adresse ma profonde reconnaissance, de m'avoir fait l'honneur d'examiner et de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également Mr. Ahmed BELBAH de l'Université 8 mai 45 Guelma pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude et qui m'a fait honneur de participer à mon jury de thèse.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers Mr. Mohamed BOUOUDINA de l'Université de Bahreïn d'avoir accepté d'être l'un des examinateurs de cette thèse et d'assister à ma soutenance.

J'exprime également ma reconnaissance à Mr. M. Cherif. BENOUDIA de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines et Métallurgie d'Annaba, pour avoir accepté d'examiner mon travail de recherche et de faire partie de mon jury de thèse.

J'adresse en particulièrement ma profonde gratitude au Dr. Khedidja BOUHAMLIA pour sa collaboration, ses conseils et sa précieuse amitié. Je retiens de nombreux moments agréables durant notre collaboration

Je remercie les personnes qui m'ont aidé pour la réalisation des différentes investigations : Oualid Ghelloudj, C.E. Ramoul, A.Oulabbas, S. Achouri, M. Bourbia, S. Meddah, S. Bouaicha, K. Abderrahim et K. Djemili au niveau de l'Unité de Recherche Appliquée en Sidérurgie et Métallurgie URASM-CRTI-Annaba.

Enfin, j'adresse l'expression de ma profonde reconnaissance et ma gratitude à tous les professeurs, instituteurs et chercheurs, qui d'une certaine façon ont contribué à cette réussite.

Je dédie ce modeste travail

A ma mère et mon père à qui je souhaite une longue vie

A mes frères et mes sœurs

*Aux enfants de mes frères Siwar, Mouad, Hajer, Abderrahmane,
Mohamed*

A Cher défunt Mohamed BOULEKSIBAT

*A mes copines Mebarka, Samra, Ghada, Leila, Saida, Dalila,
Feirouz, Fahima, Ouahiba, Hbibba, Hanene, Monia, Sihem*

Et à tous ceux que j'aime et que je n'ai pas nommée.

Amel GHARBI

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract	ii
ملخص.....	iii
Remerciements.....	iv
Dédicaces	vi
Table des matières.....	vii
Liste des figures	x
Liste des tableaux.....	xiii
Nomenclature	xiv
Introduction.....	1
Chapitre 1. Étude bibliographique.....	4
1.1 Les aciers inoxydables	5
1.1.1 Généralités	5
1.1.2 Diagrammes d'équilibre.....	5
1.1.2.1 Système Fe-Cr.....	5
1.1.2.2 Système Fe-Ni.....	7
1.1.2.3 Système Fe-Cr-C.....	7
1.1.3 Classification des aciers inoxydables.....	8
1.1.3.1 Les aciers inoxydables martensitiques.....	8
1.1.3.2 Les aciers inoxydables ferritiques.....	10
1.1.3.3 Les aciers inoxydables austénitiques	11
1.1.3.4 Les aciers inoxydables austéno-ferritiques	13
1.2 Les aciers inoxydables austénitiques	14
1.2.1 Généralités	14
1.2.1.1 Système Fe-Cr-Ni	15
1.2.1.2 La série AISI300.....	16
1.2.2 Structure des aciers inoxydables austénitiques	18
1.2.2.1 Influence des éléments d'alliages	18
1.2.2.2 Traitements thermiques des aciers inoxydables austénitiques.....	25
1.2.2.3 Précipitation dans les aciers inoxydables austénitiques.....	26
1.2.3 Corrosion des aciers inoxydables austénitiques.....	33
1.2.3.1 Corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques	34

1.2.3.2 Comportement à la corrosion des aciers inoxydables austénitiques dans les milieux acides	35
1.2.3.3 Inhibition à la corrosion des aciers inoxydables austénitiques	36
Chapitre 2. Matériaux et techniques expérimentales	38
2.1 Matériaux	39
2.2 Traitements thermiques	39
2.3 Caractérisation microstructurale	40
2.3.1 Métallographie en microscopie optique	40
2.3.2 Métallographie en microscopie électronique à balayage	41
2.3.3 Diffraction des rayons X	42
2.3.3.1 Méthode de Rietveld	42
2.3.4 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	42
2.4 Caractérisation mécanique	43
2.4.1 Dureté Rockwell	43
2.4.2 Essai d'usure par frottement	44
2.5 Caractérisation électrochimique	46
2.5.1 En absence d'inhibiteur	46
2.5.2 En présence d'inhibiteur	47
Chapitre 3. Résultats et discussion	48
3.1 Influence de l'addition du vanadium et du niobium sur la structure de l'acier inoxydable austénitique AISI309	49
3.1.1 Etat brut	49
3.1.1.1 Examen microstructural	49
3.1.1.2 Analyse par diffraction des rayons X	55
3.1.2 État hypertrempe	57
3.1.2.1 Examen microstructural	57
3.1.2.2 Diffraction des rayons X des aciers A et B à l'état hypertrempe	61
3.1.3 Etat Revenu	63
3.1.3.1 Examen microstructural	63
3.1.3.2 Analyse par diffraction des rayons X	76
3.1.3.3 Analyse thermique par DSC	80
3.2 Influence de l'addition de vanadium et de niobium sur les propriétés mécaniques de l'acier AISI309	81
3.2.1 Évolution de la dureté	81
3.2.2 Usure par frottement	82
3.3. Influence de l'addition du vanadium et du niobium sur le comportement à la corrosion de l'acier AISI309	85

3.3.1 Dans un milieu acide HCl à 0,1M.....	85
3.3.1.1 Etat hypertrempe	85
3.3.1.1 État revenu	88
3.3.2 Dans un milieu acide H ₂ SO ₄ à 0,5M.....	91
3.3.2.1 Etat hypertrempe.....	91
3.3.2.2 Etat revenu	94
3.3.3 Comportement électrochimique des deux aciers A et B en présence d'inhibiteur	97
3.3.3.1 Les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique	97
3.3.3.2 Polarisation potentiodynamique (Tafel)	102
3.3.3.3 Isothermes d'adsorption	104
Conclusion et perspectives.....	108
Bibliographies	112
Annexes.....	i
Annexe 1. Résultats de l'analyse EDS	ii
Annexe 2. Publication	vi

Liste des figures

Figure 1.1 : Diagramme d'équilibre binaire Fe-Cr [7]	6
Figure 1.2 : Diagramme d'équilibre des alliages binaires Fe-Ni [8]	7
Figure 1.3 : Projection sur le plan température / teneur en chrome des coupes du diagramme Fe-Cr-C pour des teneurs croissantes en chrome [9].....	8
Figure 1.4 : Microstructure de l'acier martensitique [14].....	10
Figure 1.5 : Microstructure de l'acier ferritique [14].....	11
Figure 1.6 : Microstructure de l'acier austénitique [14]	12
Figure 1.7 : Microstructure de l'acier austéno-ferritique [21]	13
Figure 1.8 : Section isotherme du diagramme Fe-Cr-Ni à 750°C [24]	15
Figure 1.9 : Diagramme de Schaeffer des aciers inoxydables à l'état brut de soudage [7]	19
Figure 1.10 : Coupe du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni pour des teneurs croissantes en nickel [7]	21
Figure 1.11 : Structure cristallographique de NbC [38]	24
Figure 1.12 : Structure cristallographique de type NaCl des carbures de vanadium et des carbures de niobium (MC) [46].....	27
Figure 1.13 : Maille élémentaire du Cr ₂₃ C ₆ [47].....	29
Figure 1.14 : Diagramme de précipitation de M ₂₃ C ₆ dans un acier inoxydable austénitique [33].....	30
Figure 1.15 : Précipités de carbures M ₂₃ C ₆ aux joints de grains austénitiques [26]	30
Figure 1.16: Précipités de carbures M ₂₃ C ₆ . a) sur un joint de macle incohérent, b) sur un joint de macle cohérent [26]	31
Figure 1.17 : Formes particulières des précipités M ₂₃ C ₆ . a) sous forme de lame mince, b) sous forme de lanières [48].....	32
Figure 1.18 : Appauvrissement en chrome des joints de grains dû à la précipitation de carbures de chrome M ₂₃ C ₆ [7]	34
Figure 1.19 : Photographie d'une coupe transversale mettant en évidence l'attaque intergranulaire d'un acier austénitique [7]	35
Figure 2.1 : Cycle de traitements des aciers A et B	40
Figure 2.2 : Microscope optique Nikon ECLIPSE LV 100ND	41
Figure 2.3 : Microscope électronique à balayage Zeiss EVO MA25 - EDS	41
Figure 2.4 : Calorimétrie différentielle à balayage SDT Q600.....	43
Figure 2.5 : Duromètre Zwick/Roell ZH10	44
Figure 2.6 : Tribomètre bille-disque	45
Figure 2.7 : Machine de corrosion Gamry interface 1000 Potentiostat/Galvanosta	46
Figure 2.8 : Structure chimique du 2, 2'-Bipyridyl	47
Figure 3.1: Microstructures de l'acier A à l'état brut à différents grossissements	50
Figure 3.2 : Microstructures de l'acier B à l'état brut à différents grossissements.....	50
Figure 3.3 : Micrographies MEB de l'acier A à l'état brut à différents grossissements.....	51
Figure 3.4 : Micrographies MEB de l'acier B à l'état brut à différents grossissements	52

Figure 3.5 : Spectres EDS de l'acier A à l'état brut.....	53
Figure 3.6 : Spectres EDS de l'acier B à l'état brut.....	54
Figure 3.7 : Particules MC (NbC) identifiée dans l'acier B	55
Figure 3.8 : Diffractogramme de l'acier A à l'état brut	56
Figure 3.9 : Diffractogramme de l'acier B à l'état brut	56
Figure 3.10 : Microstructures de l'acier A à l'état hypertrempe à différents grossissements.....	58
Figure 3.11 : Microstructures de l'acier B à l'état hypertrempe à différents grossissements.....	58
Figure 3.12 : Microstructures MEB de l'acier A à l'état hypertrempe à différents grossissements	59
Figure 3.13 : Microstructures MEB de l'acier B à l'état hypertrempe à différents grossissements	59
Figure 3.14 : Analyse par EDS de l'acier A à l'état hypertrempe	60
Figure 3.15 : Analyse par EDS de l'acier B à l'état hypertrempe	61
Figure 3.16 : Diffractogramme de l'acier A à l'état hypertrempe	62
Figure 3.17 : Diffractogramme de l'acier B à l'état hypertrempe	62
Figure 3.18 : Micrographies optiques de l'acier A après traitement de revenu à différentes températures	66
Figure 3.19 : Micrographies optiques de l'acier B après traitement de revenu à différentes températures	67
Figure 3.20 : Microstructures MEB de l'acier A après traitement de revenu à différentes températures	71
Figure 3.21 : Microstructures MEB de l'acier B après traitement de revenu à différentes températures	72
Figure 3.22 : Effet de la température de revenu sur la répartition des éléments dans la matrice et dans les précipités de l'acier A	74
Figure 3.23 : Effet de la température de revenu sur la répartition des éléments dans la matrice et dans les précipités de l'acier B.....	75
Figure 3.24 : Particules MC (NbC) identifiée dans l'acier B après revenu à 800°C	75
Figure 3.25 : Diffractogrammes X de l'acier A après revenu à différentes températures	77
Figure 3.26 : Diffractogrammes X de l'acier B après revenu à différentes températures	78
Figure 3.27 : Effet de la température de revenu sur la fraction volumique des phases dans l'acier A ..	79
Figure 3.28 : Effet de la température de revenu sur la fraction volumique des phases dans l'acier B ..	80
Figure 3.29 : Thermogrammes de DSC des deux aciers A et B	81
Figure 3.30 : Histogrammes comparatifs illustrant l'influence de l'addition du vanadium et du niobium sur la dureté de l'acier AISI309	82
Figure 3.31 : Evolution du coefficient de frottement des deux aciers A et B avant et après traitements thermiques :.....	83
Figure 3.32 : Histogrammes comparatifs illustrant l'influence de l'addition de vanadium et de niobium sur le coefficient de l'acier AISI309	84
Figure 3.33 : Courbes de polarisation potentiodynamique des aciers A et B dans HCl à 0,1 M à la température ambiante	85

Figure 3.34 : Spectres de Nyquist des aciers A et B dans HCl à 0,1 M à la température ambiante	87
Figure 3.35 : Diagrammes de Bode correspondant aux aciers A et B dans HCl à 0,1 M à la température ambiante	87
Figure 3.36 : Le circuit électrique équivalent utilisé pour l'analyse des impédances correspondantes aux aciers A et B dans HCl à 0,1 M à la température ambiante.....	88
Figure 3.37 : Courbes de polarisation (Tafel) de l'acier A après traitement de revenu à différentes températures dans HCl à 0,1M.....	89
Figure 3.38 : Courbes de polarisation (Tafel) de l'acier B après traitement de revenu à différentes températures dans HCl à 0,1M.....	90
Figure 3.39 : Courbes de polarisation potentiodynamique des aciers A et B	92
Figure 3.40 : Spectres de Nyquist des aciers A et B dans H ₂ SO ₄ à 0,5 M à la température ambiante...	93
Figure 3.41 : Diagrammes de Bode correspondant aux aciers A et B dans H ₂ SO ₄ à 0,5 M à la température ambiante	93
Figure 3.42 : Circuits électrique équivalent utilisé pour l'analyse des impédances correspondantes aux aciers A et B dans H ₂ SO ₄ à 0,5 M à la température ambiante Références	94
Figure 3.43 : Courbes de polarisation (Tafel) de l'acier A après traitement de revenu à différentes températures dans H ₂ SO ₄ à 0,5 M.	95
Figure 3.44: Courbes de polarisation (Tafel) de l'acier B après traitement de revenu à différentes températures dans H ₂ SO ₄ à 0,5 M.....	96
Figure 3.45 : Diagrammes d'impédance de l'acier A dans 0.5M H ₂ SO ₄ à différentes concentrations de 2,2'-Bipyridyl en représentation de Nyquist et de Bode en fonction de l'angle de phase et du module.....	98
Figure 3.46 : Diagrammes d'impédance de l'acier B dans 0,5M H ₂ SO ₄ à différentes concentrations de 2,2'-Bipyridyl en représentation de Nyquist et de Bode en fonction de l'angle de phase et du module.....	99
Figure 3.47 : Modèles de circuits électriques équivalents utilisés pour l'analyse des impédances	100
Figure 3.48 : Courbes de polarisation (Tafel) de l'acier A dans 0.5M H ₂ SO ₄ contenant différentes concentrations de 2,2'-Bipyridyl	102
Figure 3.49 : Courbes de polarisation (Tafel) de l'acier B dans 0.5M H ₂ SO ₄ contenant différentes concentrations de 2,2'-Bipyridyl	102
Figure 3.50 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier A dans 0,5M H ₂ SO ₄ à différentes concentrations de 2,2'-Bipyridyl.....	106
Figure 3.51 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier B dans 0,5M H ₂ SO ₄ à différentes concentrations de 2,2'-Bipyridyl.....	106

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Composition des séries AISI300 (% en poids) [26].....	17
Tableau 1.2 : Composition chimique de l'acier inoxydable austénitique 25-12 [27]	17
Tableau 1.3 : Paramètres cristallins optimisés, l'énergie de cohésion calculée et l'enthalpie de formation des carbures MC (M = Va, Nb) [46].	27
Tableau 1.4 : Constante A et enthalpie H des produits de solubilité des carbures VaC et NbC dans l'austénite [45].....	28
Tableau 1.5 : Quelques propriétés générales des VaC et NbC [45].....	28
Tableau 2.1 : Composition chimique de l'acier A et de l'acier B (% poids)	39
Tableau 3.1 : Fraction volumique des phases des aciers A et B à l'état brut.....	57
Tableau 3.2 : Fraction volumique des phases obtenues par diffraction des aciers A et B à l'état hypertrempe.....	63
Tableau 3.3 : Paramètres électrochimiques des aciers A et B dans HCl à 0,1 M à température ambiante	86
Tableau 3.4 : Paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance des aciers A et B dans HCl à 0,1 M à la température ambiante.....	88
Tableau 3.5 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A après traitement de revenu à différentes températures dans HCl à 0,1M.	89
Tableau 3.6 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier B après traitement de revenu à différentes températures dans HCl à 0,1M.	90
Tableau 3.7 : Paramètres électrochimiques pour acier A et acier B	92
Tableau 3.8 : Paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance des aciers A et B dans H ₂ SO ₄ à 0,5 M à la température ambiante.....	94
Tableau 3.9 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A après traitement de revenu à différentes températures dans H ₂ SO ₄ à 0,5M.	95
Tableau 3.10 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier B après traitement de revenu à différentes températures dans H ₂ SO ₄ à 0,5M	97
Tableau 3.11 : Paramètres d'impédance électrochimique pour l'acier A dans 0,5 M H ₂ SO ₄ sans et avec l'addition de diverses concentrations de 2, 2'-bipyridyle et efficacité d'inhibition correspondante	101
Tableau 3.12 : Paramètres d'impédance électrochimique pour l'acier B dans 0,5 M H ₂ SO ₄ sans et avec l'addition de diverses concentrations de 2, 2'-bipyridyle et efficacité d'inhibition correspondante	101
Tableau 3.13 : Paramètres électrochimiques de l'acier A à différentes concentrations de 2, 2'-bipyridyle dans 0.5M H ₂ SO ₄ et les inhibiteurs d'efficacité.....	104
Tableau 3.14 : Paramètres électrochimiques de l'acier B à différentes concentrations de 2, 2'-bipyridyle dans 0.5M H ₂ SO ₄ et les inhibiteurs d'efficacité.....	104

Nomenclature

Symbole	Désignation
Ni_{eq}	Nickel équivalent
Cr_{eq}	Chrome équivalent
d_{hkl}	Distance entre deux plans réticulaires (hkl) adjacents
θ	Angle d'incidence du faisceau avec le plan (hkl)
λ	Longueur d'onde du rayonnement X
n	Ordre de la réflexion
μ	Coefficient de frottement
F	Force de frottement
N	Force normale
E_{corr}	Au potentiel de corrosion
i_{corr}	Densité de courant de corrosion
β_c	Pente cathodique de Tafel
β_a	Pente anodique de Tafel
R_p	Résistance de polarisation
R_{ct}	Résistance de transfert de charge
R_s	Résistance de solution
CPE	Élément à phase constante
C_{dl}	Capacité de la double couche
Q	Constante de CPE
ω	Fréquence angulaire
j^2	Nombre imaginaire
IZI	Module
χ^2	Coefficient d'adéquation
R_L	Résistance inductive
L	Inductance
$d_{E_{corr}}$	Déplacement du potentiel de corrosion
$E \%$	Efficacité inhibitrice
$i_{corr(inh)}$	Densité du courant de corrosion sans inhibiteur
$Org_{(sol)}$	Molécules organiques dissoutes en solution
$H_2O_{(sol)}$	Molécules d'eau en solution
$Org_{(ads)}$	Molécules organiques adsorbées à la surface métallique
$H_2O_{(ads)}$	Molécules d'eau adsorbées à la surface métallique
θ	Taux de recouvrement
C_{inhi}	Concentration d'inhibiteur
$E_I \%$	Efficacité inhibitrice calculée en fonction des densités de courant de corrosion
K_{ads}	Constante d'équilibre d'adsorption

ΔG^0_{ads}	Energie libre standard d'adsorption
R	Constante des gaz parfaits
T	Température absolue

Introduction

Introduction

Les aciers inoxydables austénitiques sont les matériaux métalliques les plus utilisés en raison de leur coût, leur facilité de fabrication et leur bonne résistance à la corrosion. Ils représentent plus de 70% de la production mondiale d'aciers inoxydables. Ils sont sollicités par divers domaines suites aux propriétés qui leurs permettent de résister à des environnements sévères. Les aciers inoxydables austénitiques sont largement utilisés dans l'industrie alimentaire et des boissons, dans l'industrie chimique, dans l'industrie nucléaire, dans le secteur des transports et même, plus récemment, dans des utilisations structurelles. En raison de leur structure cristalline CFC, ces aciers sont considérés comme des matériaux plus ductiles, ils sont caractérisés par une faible dureté, une faible résistance à l'usure et une excellente résistance à la corrosion. Cependant, lorsque les conditions sont plus sévères, ces aciers deviennent sensibles à la corrosion localisée comme la corrosion intergranulaire, la corrosion sous tension et la corrosion par piqûres. Le phénomène de sensibilisation est un problème communément rencontré lors de l'exploitation de ce type d'aciers inoxydables. Ces aciers, lorsqu'ils sont maintenus à une température comprise entre 823 et 1023K, ils deviennent le siège d'une précipitation de carbures riches en chrome localisés le long des joints de grains accompagné d'un appauvrissement simultané en chrome dans le voisinage de ces carbures. La sensibilisation entraîne des changements microstructuraux dans les aciers inoxydables austénitiques affectant sa résistance à la corrosion et ses propriétés mécaniques surtout le comportement tribologique. Ce phénomène ne peut être empêché parfaitement que par des techniques conventionnelles telles que la réduction de la teneur en carbone, l'ajout des éléments stabilisants, traitements thermiques,.... etc.

L'addition des éléments stabilisants aux aciers inoxydables austénitiques produit plusieurs effets bénéfiques tels que la protection contre la corrosion intergranulaire et le durcissement par précipitation. Les carbures de type MC ($M = \text{Ti, Zr, Va, Nb, Ta}$) sont très stables et sont toujours présents dans les aciers inoxydables austénitiques stabilisés. L'ajout des éléments qui forment des carbures MC, appelés éléments stabilisants, connus pour leur fort pouvoir carburigène, empêche la formation du carbure $M_{23}C_6$ ($M = \text{Cr, Fe, Mo}$) qui est associée à des conséquences indésirables, notamment la susceptibilité à la corrosion.

L'élément d'alliage niobium est ajouté dans les aciers inoxydables austénitiques pour améliorer les propriétés mécaniques à hautes températures à travers la fine précipitation intragranulaire des carbures NbC. Cependant, la stabilité de ces particules fines détermine la résistance à haute température à long terme de ces aciers stabilisés. La présence de Nb augmente la limite d'élasticité des aciers inoxydables austénitiques, même à des températures élevées. La résistance à la corrosion localisée des aciers inoxydables austénitiques dans le milieu NaCl augmente avec l'augmentation du pourcentage de niobium. L'ajout de 0.5% - 1.0% (pourcentage en masse) de vanadium augmente la dureté et la résistance à froid de 80%, sans aucun effet sur la ductilité.

Le niobium et le vanadium, étaient le centre de plusieurs investigations. Ces éléments jouent un rôle important dans les aciers inoxydables austénitiques en termes d'amélioration des propriétés mécaniques et en particulier les propriétés tribologiques. L'addition du vanadium et du niobium, dans un acier inoxydable austénitique est appelée double stabilisation ; elle présente les avantages suivants : haute résistance à la température élevée et une meilleure résistance à la corrosion aqueuse.

L'objectif de ce travail consiste à étudier l'influence de l'addition du vanadium et du niobium sur la structure, les propriétés mécaniques et le comportement à la corrosion de l'acier AISI309 dans différents milieux acides.

Ce manuscrit est structuré en trois parties essentielles. La première partie est consacrée à l'analyse bibliographique sur les aciers inoxydables et les aciers inoxydables austénitiques. Une deuxième partie est consacrée aux différentes techniques de caractérisation utilisées pour la mise en évidence de l'effet de l'addition des éléments d'alliage sur le comportement de l'acier AISI309 avant et après différents traitement thermique. Une troisième partie met en relief les différents résultats et interprétations obtenus à l'issue de ce travail. Ce travail est achevé par une conclusion générale qui synthétise ce travail de recherche.

Chapitre 1

Étude bibliographique

1.1 Les aciers inoxydables

1.1.1 Généralités

Les aciers inoxydables sont définis comme des alliages à base de fer contenant au moins 10,5% de chrome. La formation d'un film mince protecteur d'oxyde de chrome sur la surface de cet alliage confère à cet acier une bonne résistance à la corrosion et empêche une oxydation plus rapide [1] [2]. Cependant, parmi les aciers, les nuances d'acier inoxydable sont les plus diverses et les plus complexes en termes de composition, de microstructure et de propriétés mécaniques, pour cette raison, les aciers inoxydables sont utilisés dans de nombreux domaines tels que : l'industrie pétrolière, station de traitement des eaux, l'agroalimentaire, chimie, transport, médecine, chirurgie et même dans la construction d'ouvrage d'art.

Les éléments d'alliages sont ajoutés dans ces aciers à fin d'améliorer les propriétés de ces aciers ; Les différentes nuances d'acier inoxydable ont des compositions différentes. Par conséquent, la connaissance de l'effet des éléments d'alliage sur la structure et les propriétés est essentielle. Le nickel augmente la ductilité, le molybdène stabilise le film passif dans les milieux riches en chlorure ce qui améliore la résistance à la corrosion par piqûres dans les environnements d'eau salée, le titane stabilise l'acier inox à des températures autre que l'ambiante, le vanadium et le niobium sont ajoutés pour améliorer la résistance à chaud [3] [4].

1.1.2 Diagrammes d'équilibre

1.1.2.1 Système Fe-Cr

Le fer pur à la température ambiante présente une structure cubique centrée (ferritique), quand il est chauffé au-dessus de 910°C, il subit une transformation en une structure cubique à faces centrées (austénitique). Lors d'un chauffage ultérieur à 1400°C, il subit une transformation vers la structure ferritique, la phase ferritique à basse température est appelée ferrite alpha (α) tandis que la phase ferritique à haute température est appelée ferrite (δ).

L'addition de chrome dans l'alliage augmente la température de transformation de la ferrite (α) en austénite (γ) tout en abaissant encore la température de transformation de l'austénite (γ) en ferrite (δ).

Le chrome est un élément alphasène, sa solubilité dans le fer à des températures élevées est complète et la solidification de tous les alliages Fe-Cr se solidifie en mode ferritique, le

diagramme d'équilibre (Figure 1.1) présente à faible teneur en chrome et dans un domaine de température de 912-1394°C une boucle d'austénite, cette boucle sépare le diagramme en 3 zones principales :

- ✓ $0 < Cr < 11\%$, l'alliage subit une transformation réversible $\alpha \leftrightarrow \gamma$ au chauffage et l'inverse au refroidissement
- ✓ $Cr > 12,7\%$, la structure reste ferritique entre la température ambiante et celle du solidus
- ✓ $11 < Cr < 12,7\%$, l'existence de deux phases α et γ en équilibre [5] [6].

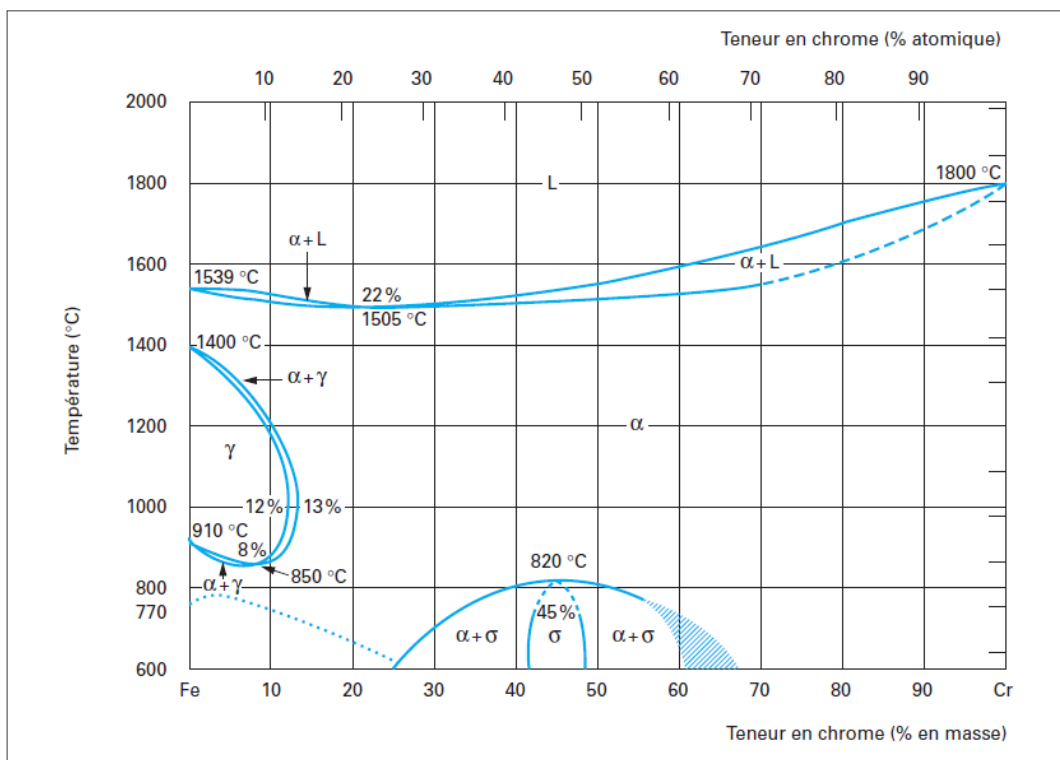


Figure 1.1 : Diagramme d'équilibre binaire Fe-Cr [7]

Le diagramme ci-dessus montre aussi la présence d'une autre phase appelée σ , qui se forme en général dans les alliages ayant des teneurs en Cr supérieures à 20%. Cette phase σ , à structure quadratique complexe à 30 atomes par maille, peut cependant précipiter aux joints des grains ferritiques α en rendant fragile l'alliage dans le cas de fortes teneurs en chrome ou pour des traitements de revenu prolongés [7].

1.1.2.2 Système Fe-Ni

La Figure 1.2 présente le diagramme d'équilibre Fe-Ni, Contrairement au chrome, le nickel est un élément gammagène, sa présence dans l'acier favorise la formation de la structure austénitique. En fonction de la teneur en nickel on peut distinguer trois structures :

- ✓ Ni > 17%, l'acier se solidifie en mode austénitique ;
- ✓ Ni < 5%, la structure est ferritique ;
- ✓ 5 < Ni < 17%, la structure est biphasée, composée d'austénite et de ferrite [8].

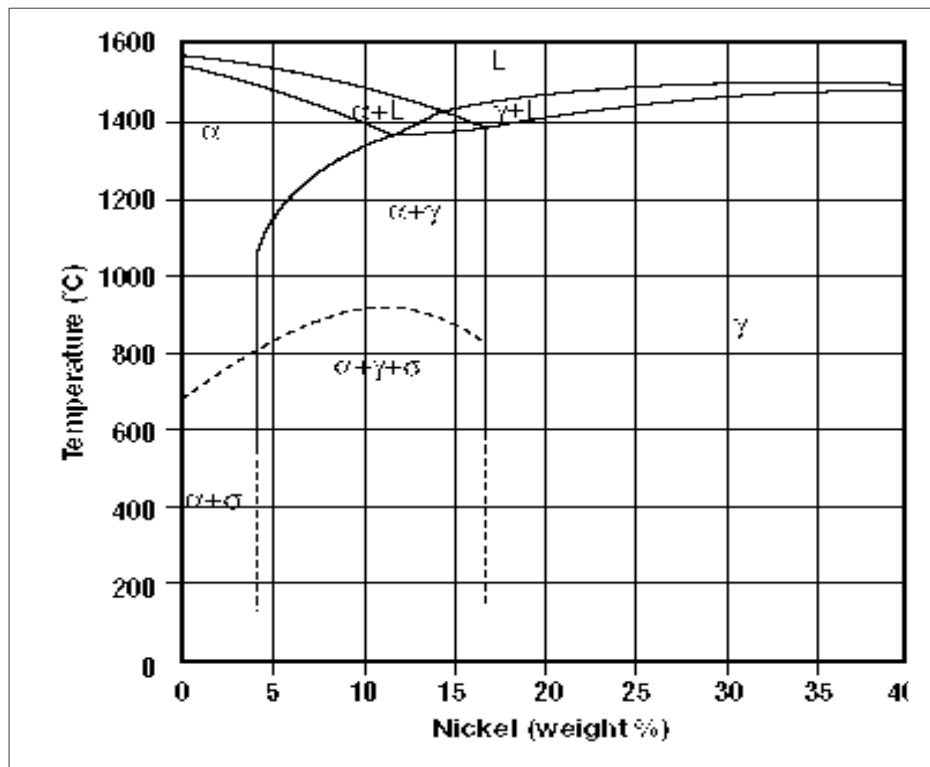


Figure 1.2 : Diagramme d'équilibre des alliages binaires Fe-Ni [8]

1.1.2.3 Système Fe-Cr-C

L'addition de carbone élargit la boucle de la phase γ dans le diagramme Fe-Cr, de sorte que ces aciers seront austénitiques à des températures élevées.

La (Figure 1.3) représente une projection sur le plan température/teneur en chrome, des coupes du diagramme Fe-Cr-C pour des teneurs croissantes en carbone illustre l'influence gammagène du carbone. Puisque le domaine γ ne disparaît que pour des teneurs croissantes en

chrome lorsque la teneur en carbone augmente; pour 0% C, la structure est ferritique à toute température pour une teneur en chrome au moins égale à 13% , pour 0,25% C il faut que la teneur en chrome soit au moins de 24% pour obtenir le même résultat [9].

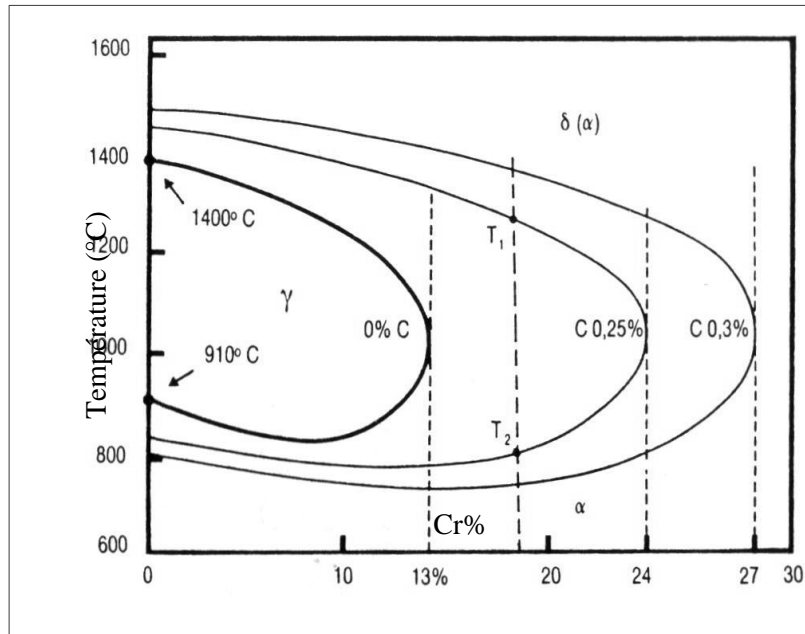


Figure 1.3 : Projection sur le plan température / teneur en chrome des coupes du diagramme Fe-Cr-C pour des teneurs croissantes en chrome [9]

1.1.3 Classification des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont classés selon leurs structures cristallographiques en quatre familles [10] :

- ✓ Les aciers martensitiques
- ✓ Les aciers ferritiques
- ✓ Les aciers austénitiques
- ✓ Les aciers austéno-ferritiques

1.1.3.1 Les aciers inoxydables martensitiques

Les aciers inoxydables martensitiques (Figure 1.4) sont basés sur le système ternaire Fe-Cr-C. Ils subissent une transformation allotropique et forment de la martensite à partir de l'austénite dans la plupart des traitements thermiques. Ce traitement thermique consiste en une

trempe dont la température située entre 980 et 1100°C dépend de la teneur en C avec un refroidissement à l'huile ou à l'air et en un revenu final au-dessus de 600°C.

Ces aciers comprennent de 11,5% à 18% de chrome et des teneurs en carbone pouvant aller jusqu'à 1,2%. D'autres éléments tels que le titane et l'aluminium sont ajoutés aux aciers inoxydables martensitiques à faible teneur en carbone pour favoriser la précipitation des intermétalliques tels que NiTi et NiAl lors de la trempe, le molybdène et le tungstène sont nécessaires pour le durcissement de ces aciers par les carbures MoC et WC.

Les aciers inoxydables martensitiques sont magnétiques et sont généralement utilisés dans des applications où la dureté et/ou la résistance à l'usure est nécessaire. Ces aciers sont principalement utilisés pour la fabrication des couteaux et d'instruments chirurgicaux [11].

Il existe essentiellement trois types d'aciers inoxydables martensitiques :

- ✓ Le premier type comprend ceux qui contiennent du carbone et qui sont durcis par la précipitation du carbure de fer lorsqu'ils sont trempés à basse température ou par la précipitation du carbure d'alliage lors du revenu à des températures plus élevées (durcissement secondaire).
- ✓ Le deuxième type est celui des aciers qui contiennent de faibles quantités de carbone mais qui sont durcis par la précipitation de particules de cuivre ou d'intermétalliques lors de la trempe.
- ✓ Le troisième type est celui qui est durci par la précipitation des carbures d'alliage et des intermétalliques.

Les trois types ont en commun une teneur élevée en chrome et des combinaisons d'alliages permettant une austénitisation à une température élevée et des températures de début et de fin de martensite qui permettent d'atteindre la température d'austénitisation pour obtenir une structure presque entièrement martensitique avec de petites quantités d'austénite retenue [12].

Les propriétés mécaniques des aciers inoxydables martensitiques sont fortement influencées par les traitements thermiques. Le traitement de durcissement augmente la limite d'élasticité de ces aciers de 275MPa à l'état recuit à 1900 MPa, la dureté augmente de 150HB à 600HB à l'état complètement durci [10].

Les aciers inoxydables martensitiques sont utilisés pour la fabrication des tuyautages à vapeur, les hydro turbines de grandes dimensions, les canalisations d'eau, les canalisations et les vannes pour l'affinage du pétrole. Les aciers martensitiques à haute teneur en chrome et en carbone sont utilisés pour la fabrication des instruments chirurgicaux et des engrenages [13].

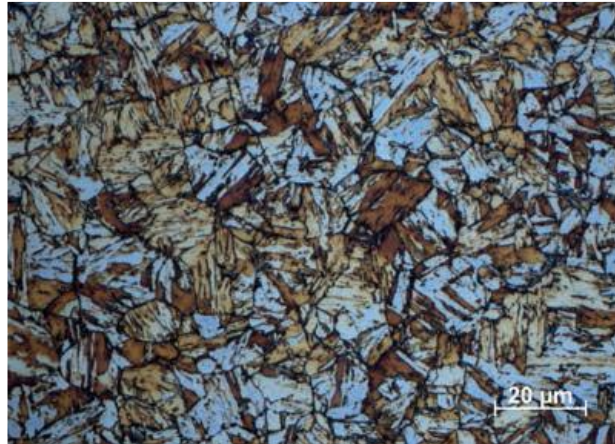


Figure 1.4 : Microstructure de l'acier martensitique [14]

1.1.3.2 Les aciers inoxydables ferritiques

Les aciers inoxydables ferritiques (Figure 1.5) ont une structure cubique à face centrée, ils contiennent 10,5 à 30% de Cr, jusqu'à 0,20% de C, plusieurs nuances d'aciers inoxydables ferritiques contiennent également d'autres éléments en teneurs faibles tels que le molybdène pour une meilleure résistance à la corrosion par piqûres, le titane et le niobium pour une meilleure résistance à la corrosion intergranulaire. Ils sont ferritiques à toutes les températures, c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas de transformations de phases lors de traitements thermiques [1] [15].

A travers le temps, les aciers inoxydables ferritiques sont évolués en trois générations par rapport à leurs gammes de compositions générales :

- ✓ Les alliages ferritiques de première génération (types 430, 422 et 446), contiennent des teneurs moyennes en chrome avec des teneurs en carbone relativement élevées. Ces aciers ne sont pas ferritiques à 100% parce qu'ils forment un peu d'austénite dans leurs structures pendant la solidification et le refroidissement ou lorsqu'ils sont chauffés à une température élevée. L'austénite formée à haute température se transforme en martensite au cours du refroidissement.

- ✓ Les alliages ferritiques de deuxième génération (types 405 et 409) ont été développés pour minimiser la formation de la martensite dans la structure ferritique. Ils ont des teneurs faibles en chrome et en carbone, ils contiennent souvent des éléments alphas et en même temps carburigènes (Nb ou Ti) qui lient le carbone et l'azote, favorisant ainsi la stabilité de la ferrite.
- ✓ Les aciers inoxydables ferritiques de troisième génération (types 444) ont des teneurs élevées en chrome, de faibles teneurs en carbone et azote et de faibles taux d'impuretés. Ces aciers sont souvent développés pour des applications spécifiques. La stabilisation de ces alliages par des éléments carburigènes réduit leur susceptibilité à la fissuration intergranulaire après le soudage, améliore la ténacité et réduit la susceptibilité à la corrosion par piqûres dans les environnements de chlorure et à la corrosion sous contrainte. A l'état recuit, les aciers inoxydables ferritiques faiblement alliés ont des propriétés mécaniques similaires aux aciers inoxydables austénitiques faiblement alliés, comme le type 304. La limite d'élasticité typique est comprise entre 205 et 345 MPa.

Ces aciers présentent une bonne résistance à la corrosion par piqûres et à la corrosion sous contrainte [10].

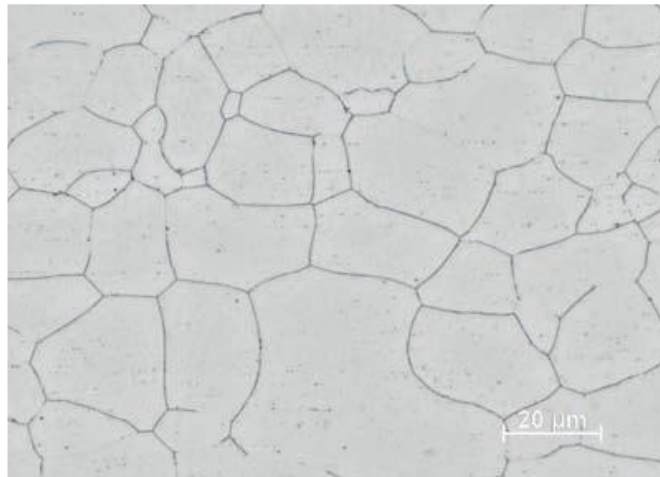


Figure 1.5 : Microstructure de l'acier ferritique [14]

1.1.3.3 Les aciers inoxydables austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques contiennent de 16 à 25% Cr en plus d'additions suffisantes de Ni, Mn ou N en teneurs suffisantes pour qu'ils restent à l'état austénitique. Les

aciers inoxydables austénitiques présentent également une résistance supérieure au fluage par rapport aux nuances ferritiques, ils sont caractérisés aussi par une bonne résistance à la corrosion, une bonne ténacité et une très bonne soudabilité.

Ils sont utilisés dans presque tous les types d'applications et d'industries tels que : les systèmes de tuyauterie, les échangeurs de chaleur, les circuits de refroidissements, les réservoirs et les cuves de traitement pour les industries alimentaires, chimiques, pharmaceutiques et autres industries de transformation. Leur microstructure à phase unique (Figure 1.6) leur confère une soudabilité facile et une basse limite élastique. Les aciers austénitiques sont souvent utilisés dans des applications nécessitant des matériaux non magnétiques car ce sont les seuls aciers non magnétiques. Les inconvénients de ces aciers sont leur coût élevé et leur sensibilité à la rupture par corrosion sous contrainte

Les aciers inoxydables austénitiques peuvent être classés en trois groupes basés sur la composition d'alliage :

- Alliage à faible teneur en carbone, ces aciers présentent une bonne résistance à la corrosion intergranulaire ;
- Les aciers austénitiques fortement alliés tels que les aciers à haut carbone (AISI304H) et les aciers stabilisés (AISI 321, 347 et 316Ti) ou les aciers alliés à l'azote (AISI304LN et 316LN), ces aciers sont utilisés à des températures élevées ;
- Les aciers fortement alliés à haute résistance thermique, tels que 353MA, sont utilisés dans les environnements agressifs à haute température (supérieurs à 750 °C) [16].

Nous examinerons plus en détail cette famille d'acier au sous [chapitre 1.2](#)

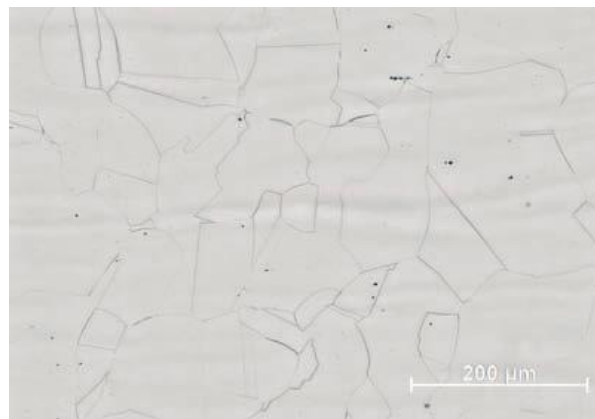


Figure 1.6 : Microstructure de l'acier austénitique [14]

1.1.3.4 Les aciers inoxydables austéno-ferritiques

Les aciers inoxydables duplex (par exemple grade S31803) sont constitués de chrome (18-26%) de nickel (4-7%), de molybdène (0-4%), de cuivre et de fer.

En dehors des aciers purement ferritiques ou des aciers purement austénitiques, le traitement thermique des aciers austéno-ferritiques a pour but non seulement de mettre en solution les précipitations mais aussi d'établir la répartition des quantités de phases structurales (Figure 1.7) [17] [18].

Les teneurs en éléments alphagènes et gammagènes sont choisies de telle sorte que la proportion de ferrite et d'austénite obtenue après traitement thermiques à haute température, de 950 à 1120°C, suivant les nuances soit de l'ordre de 50% [9].

La limite conventionnelle d'élasticité et la résistance à la traction des aciers austéno-ferritiques, est plus élevée que celle des aciers ferritiques ou austénitiques, elle est comprise entre 550 et 690 MPA [10]. L'avantage effectif de résistance par rapport aux aciers ferritiques et austénitiques se maintient aux hautes températures [19]. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques sont utilisés pour la fabrication des tuyauteries de pétrole et du gaz, des valves et des pompes travaillant dans les milieux agressifs tels que les acides sulfuriques et phosphoriques. Les aciers duplex présentent une bonne résistance à la corrosion sous contrainte ou par piqûres par rapport à celle des aciers inoxydables austénitiques.

Comme les aciers inoxydables duplex forment un certain nombre de précipités fragilisant à des températures relativement basses, ils ne sont pas recommandés pour les applications de service dépassant environ 280°C [20].



Figure 1.7 : Microstructure de l'acier austéno-ferritique [21]

1.2 Les aciers inoxydables austénitiques

1.2.1 Généralités

Les nuances austénitiques représentent 70 à 80% de la production totale des aciers inoxydables. Ils sont employés dans de nombreux domaines, y compris les industries alimentaires et pharmaceutiques, les appareils électroménagers, les transports, l'ingénierie énergétique, les applications architecturales décoratives, les centrales nucléaires, et les équipements hospitaliers. Leurs principaux avantages sont leur facilité de formage et de soudure, leur résistance mécanique et leur ténacité, et bien sûr, leur résistance à la corrosion. Certaines qualités fortement alliées sont utilisées pour le service à très haute température [au-dessus de 1000 ° C (1830 °F)] pour des applications telles que les installations de traitements thermiques. En plus des teneurs en chrome supérieures, ces alliages contiennent normalement des teneurs plus élevées en silicium (et parfois d'aluminium) et en carbone, pour maintenir respectivement la résistance à l'oxydation et / ou à la carburation et la résistance. Ces aciers ont deux caractéristiques métallurgiques principales : ils contiennent suffisamment de chrome pour leur conférer un caractère inoxydable et suffisamment d'éléments gammagènes pour leur attribuer leur structure cubique à faces centrées [20] [21] [22].

Les aciers inoxydables austénitiques contiennent 16 à 28% en poids de chrome et une quantité suffisante d'éléments de stabilisation d'austénite comme le nickel, le manganèse et le carbone pour avoir une microstructure austénitique à la température ambiante. Le nickel est l'élément de substitution de base utilisé pour stabiliser l'austénite, de sorte que les aciers inoxydables austénitiques sont généralement considérés comme alliage Fe-Cr-Ni ternaire.

En outre, les aciers inoxydables austénitiques dus à la structure CFC sont dans de nombreux cas plus appropriés pour être utilisés à des températures élevées (notamment supérieures à 550 °C) car ils ne perdent pas leur résistance aussi rapidement que les autres structures à base de fer [23].

Les aciers inoxydables austénitiques de base présentent une faible résistance à la traction (inférieure à 300MPa). Cette résistance peut être améliorée par divers mécanismes de durcissement soit en solution solide par des éléments interstitiels, en particulier l'azote ou bien par l'affinement des grains [20].

1.2.1.1 Système Fe-Cr-Ni

La structure à haute température de l'alliage ternaire Fe-Cr-Ni dépend essentiellement de la proportion relative du chrome, élément alphasène, qui rétrécit le domaine γ et stabilise la ferrite δ ou α selon la température et le pourcentage du nickel (élément gammagène). L'influence des teneurs en chrome et en nickel sur la constitution à haute température des aciers austénitiques peut être mise en évidence à partir des sections isothermes du diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni.

L'addition de nickel au système Fe-Cr élargit également la boucle γ et rend l'austénite une phase stable à température ambiante. Ce système ternaire est la base pour les aciers inoxydables austénitiques et duplex [13].

La (Figure 1.8) montre une section isotherme du diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni à 750°C. Les positions des deux nuances austénitiques connues, 18Cr-12Ni et 20Cr-25Ni sont identifiées dans le diagramme. Souvent, des éléments d'insertion (C, N) ou de substitution (Mo, Mn, Nb et Va) sont additionnés pour obtenir les propriétés exigées. Ils peuvent être classifiés comme des éléments stabilisants de la ferrite ou de l'austénite [23].

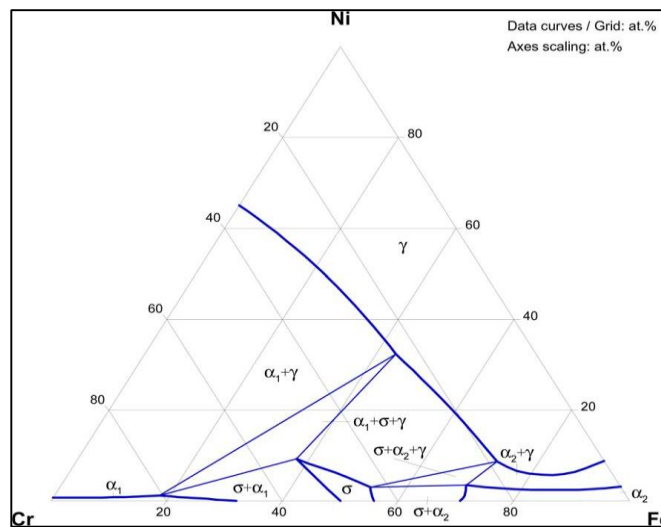


Figure 1.8 : Section isotherme du diagramme Fe-Cr-Ni à 750°C [24]

Une variété de nuances d'acier inoxydable a été développées au cours des années. Chaque nuance a une composition chimique différente et des avantages distincts, puisque la structure des aciers inoxydables à la température ambiante a une influence sur les propriétés. La base des différents aciers inoxydables est le système Fe-Cr. Les principaux types de structure sont

austénitiques, ferritiques, martensitiques, et austéno-ferritiques. Chaque structure contient différentes nuances d'aciers inoxydables. L'institut américain du fer et de l'acier (AISI) a désigné différentes nuances d'aciers inoxydables par des nombres à trois chiffres. Certains aciers austénitiques couramment utilisés sont identifiés comme les types 201, 301, 304, 309, 310, 316. Environ 200 grades sont disponibles. L'acier inoxydable austénitique contient typiquement de 12 à 25% en poids de Cr, de 8 à 25% de Ni et de 0 à 6% de molybdène. Les aciers inoxydables austénitiques largement utilisés sont des nuances AISI 304 et 304L et sont suivis par AISI 316 / 316L. Ensemble, ces nuances représentent plus de 80% du tonnage total des aciers inoxydables [25].

1.2.1.2 La série AISI300

Les compositions des aciers inoxydables austénitiques couvrent une large gamme. Les deux principaux éléments d'alliage sont du chrome et du nickel, de sorte que les aciers sont souvent désignés par leur teneur en Cr et Ni [26]. Parmi les aciers inoxydables austénitiques ; les alliages de la série 300 sont les plus anciens et les plus couramment utilisés. La plupart de ces alliages sont basés sur le système 18Cr-8Ni, avec d'autres éléments d'alliages ou des modifications pour fournir des propriétés améliorées. Le type 304 est la base de cette série d'alliage, il représente la catégorie austénitique la plus couramment choisie. Le type 316 contient 2% de Mo afin d'améliorer la résistance à la corrosion par piqûres. Les nuances stabilisées, 321 et 347, contiennent de petites quantités de Ti et de Nb, respectivement, pour se combiner avec le carbone et réduire la tendance à la corrosion intergranulaire due à la précipitation au carbure de Cr. Les nuances L à faible teneur en carbone (304L, 316L) ont été largement utilisées parce qu'elles présentent une bonne résistance à l'attaque intergranulaire et à la fissuration par corrosion sous contrainte [13].

Les principales compositions des aciers inoxydables austénitiques de série AISI300 sont indiquées dans le [Tableau 1.1](#).

Tableau 1.1 : Composition des séries AISI300 (% en poids) [26]

AISI (Etats-Unis)	Composition chimique (% en poids)									
	C max.	Si max.	Mn max.	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	Al	Va
301	0.15	1.00	2.00	16-18	6-8					
302	0.15	1.00	2.00	17-19	8-10					
304	0.08	1.00	2.00	18-20	8-12					
310	0.25	1.50	2.00	24-26	19-22					
316	0.08	1.00	2.00	16-18	10-14	2.0-3.0				
321	0.08	1.00	2.00	17-19	9-12		5x%C min.			
347	0.08	1.00	2.00	17-19	9-13			10x%C min.		

a. 1.2.1.2.1 Acier inoxydable de type 25-12 (AISI309)

Cet acier fait l'objet de notre étude, il s'agit d'acier austénitique 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 et parfois composée d'austénite et une faible proportion de ferrite. Les aciers inoxydables de ce type ont une bonne résistance à l'oxydation jusqu'à 1100°C et à des atmosphères légèrement sulfureuses. Ils ne sont pas utilisables entre 600 et 900°C à cause de la précipitation de la phase sigma qui les rend fragiles [27].

b. Composition Chimique

La composition chimique de l'acier 25-12 est donnée par le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Composition chimique de l'acier inoxydable austénitique 25-12 [27]

Normes	Désignation	Composition Chimique (% poids)								
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
JIS	SCH13	0.2-0.5	≤ 2	≤2.0	≤0.04	≤0.04	11.14	24-28	≤0.5	
ASTM	HH	0.2-0.5	≤ 2	≤2.0	≤0.04	≤0.04	11.14	24-28		
ASTM	Type I	0.2-0.45	≤1.75	≤2.5	≤0.05	≤0.05	23-28			≤0.5
ASTM	Type II	0.2-0.45	≤1.75	≤2.5	≤0.05	≤0.05	23-28			≤0.5

1.2.2 Structure des aciers inoxydables austénitiques

1.2.2.1 Influence des éléments d'alliages

Les aciers inoxydables austénitiques avec un système de base Fe-Cr-Ni sont fréquemment utilisés pour des applications à haute température. Les différents éléments d'alliages ont des effets spécifiques sur les propriétés de l'acier inoxydable, ils déterminent les propriétés qualitatives de ces aciers [14]. Le nickel est ajouté pour stabiliser l'austénite, ce qui augmente fortement la résistance générale aux environnements corrosifs. Une teneur élevée en chrome confère à l'acier inoxydable une excellente résistance à la corrosion. Puisque le chrome est un élément alphagène, il favorise la formation de la ferrite donc il devrait être équilibré par d'autres éléments stabilisateurs d'austénite pour qu'une structure austénitique soit stable. Les éléments alphagènes sont le chrome, le molybdène, le silicium, le vanadium et le niobium, tandis que les éléments gammagènes sont le nickel, le manganèse, le carbone et l'azote [18].

L'un des moyens les plus pratiqués pour représenter l'effet de divers éléments sur la structure de base des aciers inoxydables chrome-nickel est le diagramme de Schaeffler (Figure 1.9). Ce dernier montre les régions d'existence des trois phases : l'austénite, la ferrite et la martensite à température ambiante pour les alliages fer-chrome-nickel [28].

Le nickel et le chrome équivalents sont calculés en fonction des différentes concentrations des éléments stabilisants l'austénite ou la ferrite [29].

$$Ni_{eq} = [Ni] + [Co] + 0.5[Mn] + 30[C] + 0.3[Cu] + 25[N](wt\%) \quad (1.1)$$

$$Cr_{eq} = [Cr] + 2.0[Si] + 1.5[Mo] + 5.5[Al] + 1.75[Nb] + 1.5[Ti] + 0.75[W](wt\%) \quad (1.2)$$

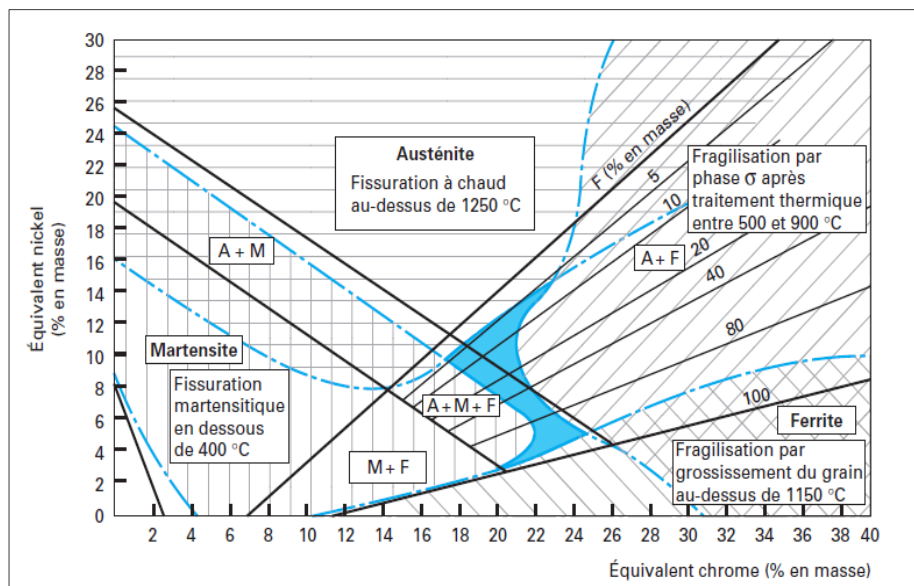


Figure 1.9 : Diagramme de Schaeffer des aciers inoxydables à l'état brut de soudage [7]

L'augmentation de la teneur en chrome équivalent permet de faire apparaître une proportion de ferrite plus importante. Pour restaurer la structure austénitique, il suffit d'augmenter la teneur en nickel équivalent.

a. Chrome

Le chrome est l'élément d'alliage le plus important dans les aciers inoxydables. C'est un élément alphagène ; il étend le domaine ferritique (α ou δ), et diminue ou supprime le domaine austénitique γ de telle sorte qu'au-delà de 13% dans l'alliage, sa structure reste ferritique de la température ambiante à la fusion.

Le chrome est ajouté principalement pour donner une protection contre la corrosion à l'acier inoxydable. La résistance à la corrosion augmente avec l'augmentation de la teneur en chrome. Il est particulièrement efficace dans les environnements oxydants tels que l'acide nitrique. Avec l'addition de chrome, un oxyde de stœchiométrie $(Fe, Cr)_2O_3$ se forme sur la surface de l'acier. La présence de chrome augmente la stabilité de l'oxyde car il a une affinité beaucoup plus élevée pour l'oxygène que le fer. Cependant la présence de chrome plus que la teneur en chrome

La limite supérieure pratique de l'addition de chrome est d'environ 30%, au-dessus de cette limite la tendance à la formation de phases intermétalliques au cours de maintien en température devient un problème entraînant la détérioration des propriétés mécaniques de l'acier [30] [31].

b. Carbone

Le carbone à un double rôle dans les aciers inoxydables :

- Comme élément gammagène il favorise la structure austénitique ;
- Le carbone soluble en grande proportion dans la phase austénitique à haute température peut précipiter de la solution solide austénitique sursaturée au cours d'un traitement de revenu effectué à une température inférieure à la courbe limite de solubilité du carbone. Pour un acier 18-10 à 0,10%C, cette température de l'ordre de 1150°C pour solubiliser tout le carbone avant refroidissement rapide à la température ambiante, sans apparition de transformation martensitique. Le carbone précipité sous forme de carbure contenant 90% de chrome en poids, la formation de carbures provoque un appauvrissement de la solution solide en contact direct notamment aux joints de grains. Il en résulte donc une zone anodique par rapport au centre des cristaux d'austénite. Cette hétérogénéité est d'autant plus marquée avec un revenu dans un intervalle de température de 600 à 900 °C que les phénomènes de diffusion sont trop longs pour provoquer la réhomogénéisation des cristaux d'austénite après précipitation du carbure [32].

c. Nickel

La raison principale de l'addition de nickel aux aciers inoxydables austénitiques est la formation d'une microstructure austénitique. La teneur de nickel varie de zéro dans les aciers inoxydables ferritiques faiblement alliés jusqu'à 20% dans les aciers super-austénitiques. En ajoutant suffisamment de nickel, l'intervalle de la phase austénitique peut être considérablement étendu de sorte que l'austénite soit stable jusqu'à la température ambiante. La coupe du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni (Figure 1.10) montre que la boucle γ se déplace vers les teneurs élevées en nickel. Cependant, l'effet gammagène du nickel est beaucoup plus faible que celui du carbone. Par convention, un coefficient 1 est affecté à l'effet gammagène du nickel, et 30 à celui du carbone [33].

Le nickel ne forme pas les carbures et ne favorise généralement pas la formation de composés intermétalliques, mais sa présence dans l'alliage peut influencer la cinétique de la précipitation [14] [34].

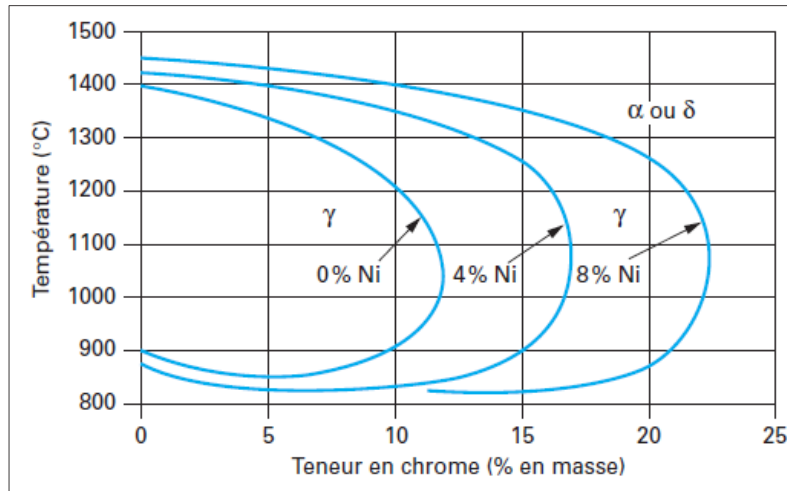


Figure 1.10 : Coupe du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni pour des teneurs croissantes en nickel [7]

Le nickel augmente la dureté, la ductilité, la soudabilité et la résistance à la corrosion en général et de l'acier inoxydable, en particulier celle par piqûres. Une forte teneur en nickel dans la matrice peut rendre le coefficient de dilatation thermique de l'alliage proche de celui de la couche d'oxyde, ce qui réduit le risque de la rupture de l'oxyde, donnant une augmentation de la résistance à la corrosion à haute température [23].

d. Cuivre

Le cuivre favorise la structure austénitique et augmente la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable dans certains acides. Le cuivre permet de former des précipités à l'échelle nano. Ce qui permet d'améliorer la résistance au fluage à des températures élevées après vieillissement. Certains résultats montrent que les précipités riches en cuivre se forment indépendamment des autres phases [35].

e. Silicium

Le silicium est un élément alphagène, il améliore la résistance à l'oxydation de l'acier inoxydable en formant une sous-couche dense d'oxyde de silicium sur la surface. La plupart des aciers inoxydables austénitiques limitent la teneur de silicium à 0,75%. Si le silicium devient trop élevé, il favorisera la formation de la ferrite et, pendant le travail à froid, il provoque la transformation en martensite. Compte tenu de son rôle sigmagène (risques de fragilisation), son ajout doit être, cependant, limité à des teneurs comprises entre 1 et 2.5% [36].

f. Manganèse

Le manganèse est considéré comme un élément gammagène, son teneur dans les aciers inoxydables est comprise entre 1,5 et 1,75%. Le manganèse participe à la stabilité des aciers inoxydables par trois choses :

- Il favorise la formation d'austénite
- Se combine avec le soufre pour former des sulfures de manganèse
- Augmente la solubilité de l'azote.
- Améliore la ductilité à chaud

Le seul aspect négatif du manganèse est sa tendance à former des inclusions dans l'acier, en particulier en présence de soufre. Pour cette raison, certaines applications de semi-conducteurs limitent le manganèse à 0,5% maximum ou dans certains cas à 0,05% maximum. Dans certains nuances d'aciers inoxydables le manganèse remplace le nickel à fin d'améliorer la résistance à la corrosion intergranulaire et la corrosion sous contrainte [14].

g. Aluminium

L'aluminium est un élément alphasène ; il n'a aucune tendance à former des carbures, mais améliore la résistance à la corrosion. Dans les aciers à durcissement par précipitation, l'aluminium est utilisé pour former des composés intermétalliques qui augmentent la résistance mécanique au cours du vieillissement [31].

h. Phosphore

Le phosphore augmente la sensibilité à la fragilité au revenu, une teneur élevée peut entraîner une augmentation de la limite d'élasticité dans les aciers austénitiques Fe-Cr-Ni [37]

i. Soufre

Afin d'augmenter l'usinabilité des aciers inoxydables, le soufre est ajouté à des teneurs de l'ordre de 0,2%, mais à ce niveau, le soufre réduit légèrement la résistance à la corrosion, la ductilité, la soudabilité et la formabilité. Des niveaux plus faibles de soufre peuvent être ajoutés pour diminuer le durcissement au cours de travail dans ces aciers. Pour améliorer la formabilité. Une teneur légèrement plus élevée en soufre améliore également la soudabilité de l'acier [14].

j. Molybdène

Le molybdène augmente significativement la résistance à la corrosion uniforme et localisée. Il augmente quelque la résistance mécanique et favorise fortement une microstructure ferritique. Cependant, le molybdène augmente également le risque de formation de phases secondaires dans les aciers ferritiques, duplex et austénitiques. Dans les aciers martensitiques, il augmentera la dureté à des températures de trempe plus élevées en raison de son effet sur la précipitation du carbure [1] [14].

k. Niobium

Le niobium possède une forte affinité chimique au carbone ce qui conduit à des effets très importants suite à la précipitation des carbures à haute température. Généralement, ces petits précipités se forment aux niveaux de joints de grains ce qui provoque l'affinement de la microstructure donc une augmentation de la résistance.

L'ajout de niobium dans l'acier a trois effets principaux :

- L'affinement de la structure par l'inhibition au grossissement des grains austénitiques au cours de réchauffage ;
- Durcissement par précipitation des carbures durs et stables de type MC (Figure 1.11) ce qui améliore les propriétés mécaniques ;
- il retarde usuellement la transformation γ/α lorsqu'il est présent en solution.

Le niobium est un élément fortement alphagène, utilisé surtout dans les aciers austénitiques pour améliorer la résistance à la corrosion intergranulaire, mais il améliore également les propriétés mécaniques à haute température [38].

Angelo Fernando Pdilha et *al.* [39] a étudié l'influence de l'addition de niobium à différentes concentrations (0, 0.4, 0.89, 1.74, 1.88) sur la structure et les propriétés mécaniques de l'acier inoxydable austénitique (Fe-15%Cr-15%Ni), l'addition de niobium élargit l'intervalle de solidification ce qui provoque la précipitation de la phase laves $(\text{Fe, Ni, Cr})_2\text{Nb}$ et améliore les propriétés mécaniques tels que la dureté, la résistance à la rupture et la résistance élastique.

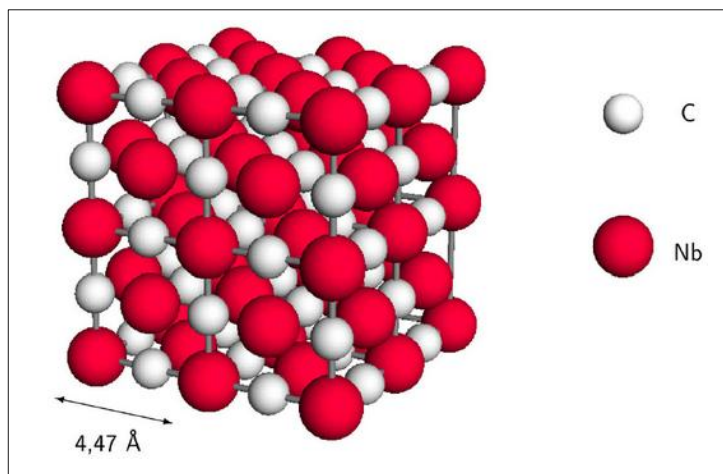


Figure 1.11 : Structure cristallographique de NbC [38]

1. Vanadium

Le vanadium parmi les éléments qui présentent une grande affinité chimique au carbone de tel sort que le carbure de vanadium VaC se forme même pour une teneur faible en vanadium de l'ordre de 0,1% [40].

Le vanadium est utilisé comme un formateur de précipité dans les alliages résistants au fluage, généralement à faible teneur en carbone contenant de l'azote et présentant une résistance élevée à la corrosion intergranulaire. Le vanadium forme des nitrures tels que VaN et $CrVaN$, qui ont été considérés comme des précipités efficaces et stables. Comme le molybdène, le vanadium forme un oxyde à faible point de fusion, Va_2O_5 (690 °C). Pour éviter la formation de cet oxyde dans les alliages contenant du vanadium, dans la plupart des cas, la teneur en vanadium doit être inférieure à 0,5%.

Le vanadium forme des carbures et des nitrures à des températures plus basses, favorise la formation de la ferrite dans la microstructure et augmente la ténacité. Il augmente la dureté des aciers austénitiques en raison de son effet sur le type de carbure présent. Il augmente également la résistance au revenu [41].

Abbasi *et al.* [42] a étudié l'influence de l'addition de vanadium à différentes concentrations (0, 0.5, 1, 2, 3) sur les propriétés mécaniques de l'acier inoxydable Cr-Ni-Mo-Cu-Ti, les résultats montrent que l'addition de vanadium à une teneur inférieure ou égale à 1% améliore les propriétés mécaniques tels que la dureté et la résistance à la rupture, au-delà de cette concentration les

propriétés diminuent à cause du caractère alphasène de vanadium qui favorise la formation de la ferrite.

BumPark et al. [43] a étudié l'influence de vanadium à 3% sur la résistance au fluage de l'acier inoxydable austénitique stabilisé au niobium $18Cr9Ni3CuNbN$, à $700^{\circ}C$ le niobium se précipite sous forme MX et le vanadium favorise la précipitation de la phase Z riche en vanadium, cette dernière augmente la résistance au fluage de l'acier.

1.2.2.2 Traitements thermiques des aciers inoxydables austénitiques

a. Traitement de mise en solution

Le traitement de mise en solution est le traitement thermique le plus fréquemment recommandé pour les aciers inoxydables austénitiques avant leur mise en service. L'objectif principal de ce traitement, comme son nom l'indique, est de dissoudre les phases précipitées lors du traitement thermomécanique du matériau, notamment les carbures riches en chrome de type $M_{23}C_6$, où $M = Cr, Fe, Mo$. Comme la précipitation du carbure $M_{23}C_6$ se produit dans la plage de température de 450 à $900^{\circ}C$, dans ce cas la limite inférieure de température pour le traitement de mise en solution doit être supérieure à $900^{\circ}C$. Au-delà de cette température, les carbures commencent à se dissoudre ; ce phénomène nécessite un temps de maintien élevé pour assurer une dissolution complète des carbures.

La croissance des grains limite la température maximale de recuit de mise en solution. En particulier, la croissance anormale des grains, également connue sous le nom de recristallisation secondaire, doit être évitée. Pour les aciers inoxydables plus classiques, tels que AISI201, 202, 301, 302, 303, 304, 304L, 305 et 308 les températures de traitement sont d'environ 1010 à $1120^{\circ}C$. Pour les aciers contenant plus de carbone tels que les AISI 309 et 310 ou les aciers contenant du molybdène tels que AISI 316, 316L, 317 et 317L, la température minimale doit être augmentée à $1040^{\circ}C$ alors que le maximum doit être maintenu à $1120^{\circ}C$. Dans le cas des aciers stabilisés, plus susceptibles à la recristallisation secondaire, le cas de l'acier AISI32 stabilisé au titane, la plage de température de recuit de mise en solution doit être entre 955 et $1065^{\circ}C$, et elle est entre 980 et $1065^{\circ}C$ pour les aciers AISI 347 et 348 stabilisés au niobium. En revanche, la vitesse de refroidissement influe sur la mise en solution des précipités. Dans le cas des aciers de type AISI309 et 310 contenant une teneur maximale en carbone et susceptibles de provoquer une précipitation du carbure, le refroidissement par eau est obligatoire. Comparés aux cas des types

stabilisés AISI321, 347 et 348, le refroidissement par air est suffisant pour éviter la sensibilisation [7]

b. Recuit de stabilisation

Le recuit de stabilisation est utilisé pour les aciers inoxydables austénitiques stabilisés afin d'assurer une résistance maximale à la corrosion intergranulaire. Après le traitement de mise en solution, une partie du carbone demeure liée sous forme de phases primaires, telles que les carbures (MC), carbonitrides $M(C, N)$, nitrides (MN) ou carbosulfures ($M_4C_2S_2$), où $M=Ti, Nb$ ou Va . L'autre partie du carbone reste dans la solution solide et peut précipiter sous forme de carbures secondaires MC ou $M_{23}C_6$ à des températures inférieures, car la solubilité du carbone dans l'austénite au-dessous de $900^\circ C$ est très faible. La température de début de précipitation des carbures MC est thermodynamiquement plus stable par rapport à la température de précipitation des carbures riches en Cr du type $M_{23}C_6$. Par conséquent, le maintien de l'acier, après recuit de mise en solution, à des températures allant de 845 à $955^\circ C$ jusqu'à 5 heures, favorise la précipitation de MC au détriment de $M_{23}C_6$ [7].

1.2.2.3 Précipitation dans les aciers inoxydables austénitiques

La précipitation est le facteur qui influence le plus les propriétés mécaniques des matériaux à haute température. La formation, le grossissement et la dissolution des précipités doivent être contrôlés pour obtenir de bonnes propriétés de fluage. Des recherches approfondies sont toujours en cours pour un meilleur contrôle du processus de précipitation afin d'obtenir des performances plus fiables des alliages pendant les longues périodes de service. Le processus de précipitation dans l'acier inoxydable austénitique, similaire aux autres systèmes d'alliage, est basé sur la diminution de la limite de solubilité des éléments d'alliage dans l'austénite au cours du refroidissement. Pour cette raison, les aciers inoxydables austénitiques sont généralement soumis, avant leur mise en service, à un traitement de mise en solution effectué entre 1050 et $1150^\circ C$, ayant pour but la dissolution des carbures précipités ainsi que la plupart des autres phases intermétalliques. Lorsque l'alliage est vieilli en service, les éléments sursaturés diffusent et réagissent pour former des précipités. Le type, la morphologie, la taille, la distribution et la stabilité des précipités sont des facteurs qui influent sur la structure et le comportement au fluage de l'alliage [44].

1.2.2.3.1 Précipitation des carbures de type MC

L'addition des éléments stabilisants tels que (Ti, Nb, Va, Zr...etc.) ralentie la précipitation et la coalescence des carbures $M_{23}C_6$ riches en chrome et accroît ainsi la résistance à la corrosion intergranulaire. L'appauvrissement en carbone de l'austénite a lieu par formation sélective des carbures MC (TiC, NbC, VaC...). Ces derniers cristallisent avec une structure CFC de type NaCl (Figure 1.12) [45].

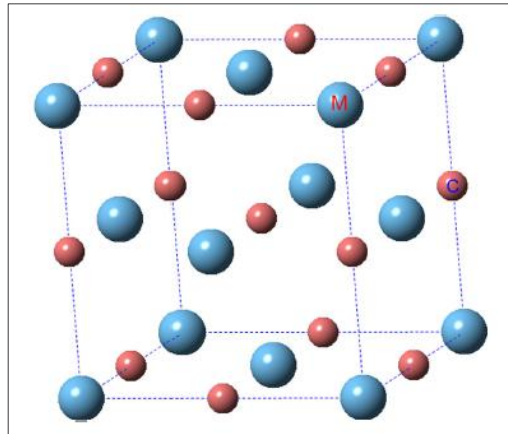


Figure 1.12 : Structure cristallographique de type NaCl des carbures de vanadium et des carbures de niobium (MC) [46]

Les paramètres cristallins, l'énergie de cohésion calculée et l'enthalpie de formation des MC (M = Va, Nb) sont présentés dans le Tableau 1.3.

Tableau 1.3 : Paramètres cristallins optimisés, l'énergie de cohésion calculée et l'enthalpie de formation des carbures MC (M = Va, Nb) [46].

carbures	Paramètre de maille(Å) a=b=c	L'énergie de cohésion	L'enthalpie de formation (kJ/mol)
VaC	4.16	-8.1	-116.6
NbC	4.48	-9.5	-140.9

Les carbures MC précipitent de façon intergranulaire. Cependant une précipitation intergranulaire a lieu dans certaines conditions, notamment quand les températures d'austénitisation sont élevées, par exemple les zones soudées [37]. La solubilité de MC dans les aciers austénitiques est donnée par la relation :

$$\text{Log}[M][C] = A - H/T \quad (1.3)$$

Où [M] est le pourcentage en poids d'élément stabilisant en solution solide ;

[C] est le pourcentage en poids du carbone en solution solide ;

Le produit [M][X] est souvent désigné comme produit de solubilité

A, H, T sont respectivement une constante, l'enthalpie de la solution, et la température.

Le **Tableau 1.4** donne quelques valeurs pour les coefficients A et H dans le cas de l'équilibre de VaC et de NbC dans l'austénite. Ces expressions sont déterminées à partir de données expérimentales ou de calculs thermodynamiques [45].

Tableau 1.4 : Constante A et enthalpie H des produits de solubilité des carbures VaC et NbC dans l'austénite [45].

	Domaine de validité	A	H
VaC	800-1100°C	3.71	5309
		4.44	6700
NbC	900-1200°C	3.36	7167
		3.66	7261

Les carbures métalliques sont des composés qui présentent des propriétés physiques remarquables : sur le plan thermodynamique (point de fusion élevé), et mécaniques (grande dureté et résistance à chaud). Le **Tableau 1.5** présente les valeurs de quelques-unes de ces propriétés.

Tableau 1.5 : Quelques propriétés générales des VaC et NbC [45].

Composés	Microdureté (MPa)	Module de Young (MPa)	Température de fusion (°C)
NbC	24000	510000	3600
VaC	29000	430000	2648

1.2.2.3.2 Précipitation des carbures de type M_6C

Ce carbure a un réseau de type CFC, l'espace groupe de M_6C est Fd3m, ce qui est différent du groupe d'espace Fm3m de $M_{23}C_6$. Ce carbure est fréquemment présent dans les aciers inoxydables austénitiques à base de Mo. Contrairement au $M_{23}C_6$ qui a une solubilité nulle pour l'azote, le carbure M_6C peut contenir de l'azote. Comme l'apparition de M_6C est facilitée par Mo et N, sa présence est donc très probable dans les aciers inoxydables super-austénitiques qui

contiennent typiquement des teneurs élevées de Mo et N. Le niobium surtout lorsqu'il est présent dans les aciers austénitiques à une teneur élevée, il empêche la formation de M_6C [26]

1.2.2.3.3 Précipitation du carbure de chrome $M_{23}C_6$

Le terme $M_{23}C_6$ est une notation générale de carbure de chrome $Cr_{23}C_6$ dans lequel d'autres éléments métalliques comme Fe, Mo, Va, W et Ni se substituent souvent au Cr. Ce carbure est le précipité principal dans de nombreux grades d'acier inoxydable austénitique. La précipitation est relativement rapide dans la plage de 600-900 ° C. Le carbure $Cr_{23}C_6$ contient environ 70 à 90% de chrome en poids. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées. La maille élémentaire contient 24 atomes de carbone et 92 atomes de chrome répartis sur quatre sites cristallographiques (Figure 1.13), son paramètre cristallin est de $10.68 \pm 0.1 \text{ \AA}$ soit le triple de l'austénite [26] [30] [47].

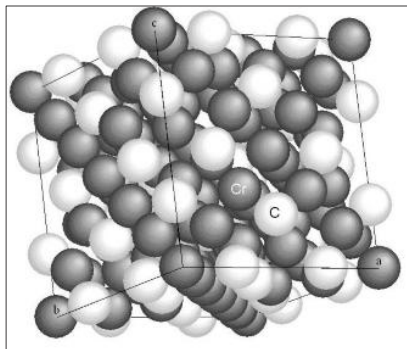


Figure 1.13 : Maille élémentaire du $Cr_{23}C_6$ [47]

La précipitation se fait préférentiellement sur les joints de grains et sur tous les défauts du réseau cristallin. La précipitation intra granulaire sur les dislocations est caractérisée par l'existence d'une orientation cristallographique entre la seconde phase et la solution solide mère.

$$(100)_\gamma \parallel (100)_{Cr_{23}C_6}$$

$$[100]_\gamma \parallel [100]_{Cr_{23}C_6}$$

La relation d'orientation entre les deux réseaux cristallins est du type «cube sur cube» [8].

a. 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 1.14) [26].

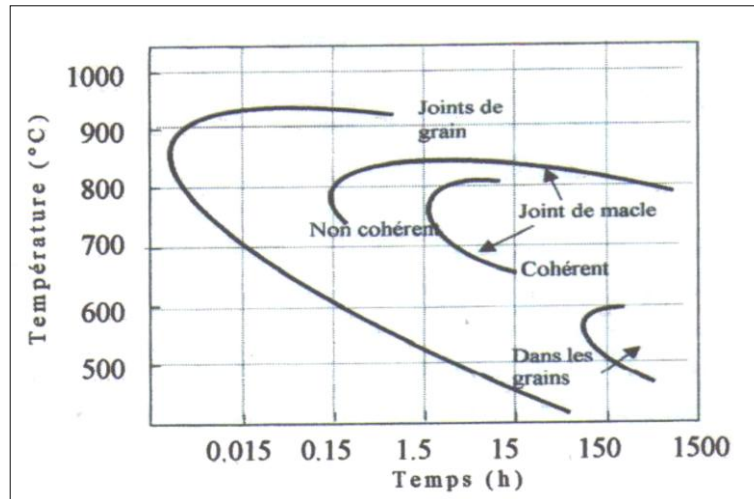


Figure 1.14 : Diagramme de précipitation de $M_{23}C_6$ dans un acier inoxydable austénitique [33]

a.1 Précipitation intergranulaire

La précipitation de $Cr_{23}C_6$ aux joints des grains (Figure 1.15) a été le centre de beaucoup d'investigations, motivées par son importance en termes de résistance à la corrosion.

Dans les joints de grains, les précipités sont toujours en relation d'orientation cube à cube avec l'un des deux grains, ou l'un des trois aux joints triples. La morphologie et la taille des particules peuvent varier considérablement d'un joint à l'autre dans un même échantillon [33].

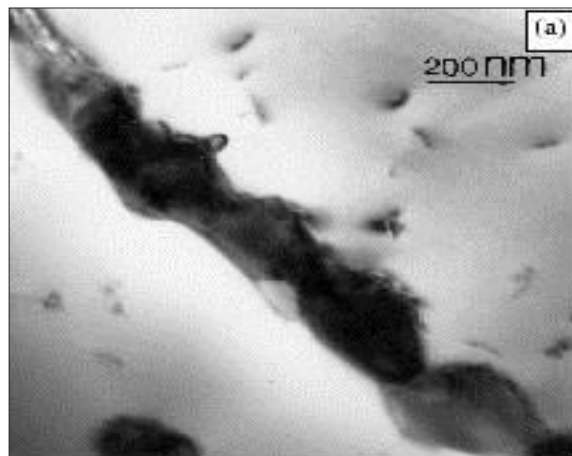


Figure 1.15 : Précipités de carbures $M_{23}C_6$ aux joints de grains austénitiques [26]

a.2 Précipitation sur les joints de macles incohérents et cohérents

Dans les joints de macles cohérents (Figure 1.16), les précipités prennent le plus souvent la forme de plaquettes triangulaires ou hexagonale très minces, limitées par des directions $\langle 110 \rangle$,

leur plan étant parallèle au plan (111) de l'austénite. Dans les joints de macles incohérents (Figure 1.16), les précipités ont la forme de lattes d'épaisseur faible 100-500Å, leur plan (111) étant parallèle au plan de l'austénite (111).

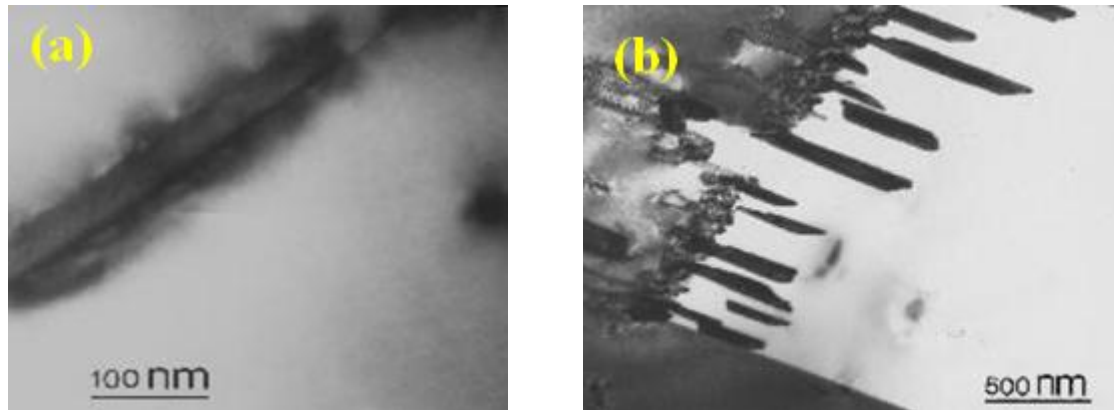


Figure 1.16: Précipités de carbures $M_{23}C_6$. a) sur un joint de macle incohérent, b) sur un joint de macle cohérent [26]

a.3 Précipitation intragranulaire

Plusieurs types de précipités de morphologie différente sont observés :

- des précipités répartis au hasard dans la matrice et qui en croissant prennent des formes parallélépipédiques plus ou moins allongées dans des directions $\langle 110 \rangle$ (Figure 1.17 a) les faces des précipités étant des plans (111).
- des précipités alignés et accolés coin contre coin dans les directions $\langle 110 \rangle$ de l'austénite (Figure 1.17a)
- dans certains cas, il se développe une forme particulière de précipités en lanières très allongées et minces (Figure 1.17b) [48].

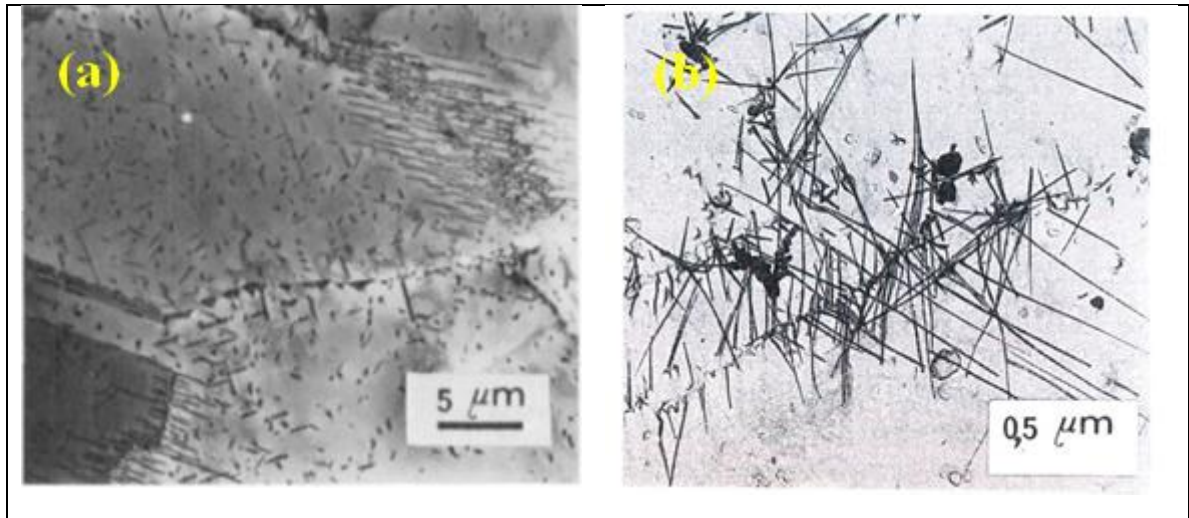


Figure 1.17 : Formes particulières des précipités $M_{23}C_6$. a) sous forme de lame mince, b) sous forme de lanières [48]

Les alliages métalliques contenant un élément de transition B tel que Fe, Ni, Mn, Co..., et un élément de transition A (Cr, Ti, Va...) peuvent former des phases intermétalliques dont la formule peut varier de B_4A à BA_4 .

1.2.2.3.4 Précipitation de la phase σ

La phase sigma a une structure tétragonale ($a = 0,88 \text{ nm}$ $c = 0,4544 \text{ nm}$) et sa température de précipitation se situe entre 600°C et 1000°C . La phase σ peut augmenter la dureté et diminuer la ténacité, ainsi que l'allongement des aciers. La relation d'orientation entre la phase sigma et l'austénite est la suivante :

$$(111)_\gamma \parallel (001)_\sigma$$

$$\langle 011 \rangle_\gamma \parallel \langle 041 \rangle_\sigma$$

Les éléments d'addition influent sur l'équilibre des phases et les conditions d'apparition de la phase sigma. Les éléments d'addition tels que le chrome, molybdène, tungstène, silicium, niobium..., favorisent la formation de la ferrite et donc accentuent la susceptibilité à la précipitation de la phase σ .

Les éléments en insertion dans l'austénite comme le carbone, l'azote et le bore tendent à former respectivement des carbures, nitrures et des borures, ces précipitations ont tendance à retarder, sinon freiner, la formation de la phase σ [26].

1.2.2.3.5 La phase Z

La phase Z précipite à une température comprise entre 700 et 1000° C dans les aciers austénitiques stabilisés au Nb et contenant une teneur élevée en azote. Elle a une composition $N_2Cr_2Nb_2$ à structure quadratique avec les paramètres $a = 3.037 \text{ \AA}$ et $c = 7.391 \text{ \AA}$. La phase Z précipite généralement sur les joints de grains très rapidement, mais également sur les joints de macles et dans la matrice [37].

1.2.2.3.6 Phase de laves

La phase de laves à une structure hexagonale avec les paramètres $a = 4.73 \text{ \AA}$ et $c = 7.72 \text{ \AA}$. La phase de laves formée dans les aciers Fe-Cr-Ni stabilisés au Ti et/ ou Nb, correspond à la formule Fe_2Nb ou Fe_2Ti . La phase de laves Fe_2Nb précipite après un maintien de plus de 1000 h à 800°C dans l'alliage 18Cr-10Ni à haute teneur en niobium. Elle précipite dans la matrice sous forme de particules [37].

1.2.2.3.7 Phase khi (χ)

La phase χ a une structure cubique centrée ($a = 0,88 \text{ nm}$). Les sites préférentiels de sa nucléation sont les joints de gains, les joints de macles incohérents et les dislocations intra granulaires. Fréquemment la phase χ apparaît lorsque le carbure $M_{23}C_6$ se redissout après un temps de sensibilisation assez long à température élevée [30].

1.2.3 Corrosion des aciers inoxydables austénitiques

Les processus de corrosion sont des réactions hétérogènes de nature chimique ou électrochimique, qui s'effectuent à la surface métal/ milieu ambiant.

La corrosion est donc un mode de destruction du métal progressant à partir de la surface. Les aciers inoxydables austénitiques qui ont la réputation de bien résister à la corrosion n'échappent cependant pas, sous certaines conditions, à cette dégradation.

1.2.3.1 Corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques

La corrosion intergranulaire correspond à une dissolution sélective des joints de grains qui se trouvent à la surface des matériaux mis en présence de milieux agressifs.

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 ou encore de phases intermétalliques comme la phase sigma [37].

La précipitation des carbures de chrome Cr_{23}C_6 se produit lors d'un maintien plus ou moins prolongé dans un domaine de température défini comprise entre 425 et 815°C. Ce domaine appelé domaine de sensibilisation.

La précipitation des carbures appauvrit en chrome les zones proches des joints de grains (Figure 1.18).

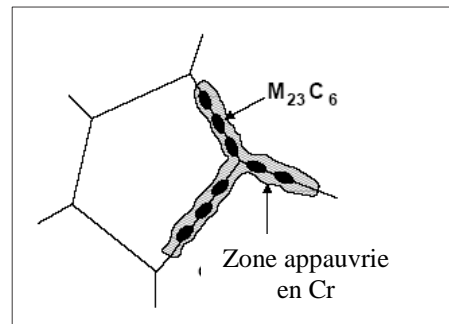


Figure 1.18 : Appauvrissement en chrome des joints de grains dû à la précipitation de carbures de chrome M_{23}C_6 [7]

Sous certaines conditions, les zones appauvries en chrome près des joints de grains deviennent actives où le courant de dissolution est élevé, alors que le cœur des grains reste passif. Il se forme ainsi une pile de corrosion. La zone appauvrie étant anodique par rapport au reste de la surface. Le petit rapport des surfaces anode/cathode conduit ainsi à une corrosion rapide des zones anodiques. Ce type d'attaque est appelé corrosion intergranulaire (Figure 1.19).

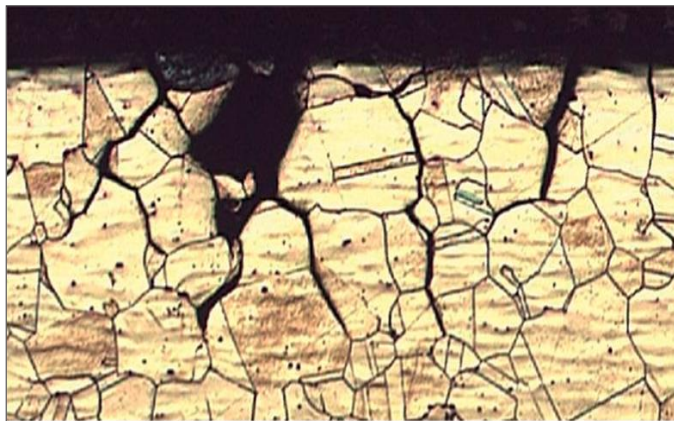


Figure 1.19 : Photographie d'une coupe transversale mettant en évidence l'attaque intergranulaire d'un acier austénitique [7]

1.2.3.2 Comportement à la corrosion des aciers inoxydables austénitiques dans les milieux acides

a. Acide sulfurique

Lorsque les aciers inoxydables sont exposés à des environnements de travail acides, l'agressivité dépend généralement du degré de concentration du milieu et de la température. De nombreux matériaux et alliages métalliques sont corrodés par l'acide sulfurique en raison de son pH bas. Dans la gamme moyenne de l'acide sulfurique concentré jusqu'à la plus forte concentration d'ions H^+ , entraînant une forte agressivité ($0,5\% H_2SO_4 \rightarrow pH \approx 2,1$; $5\% H_2SO_4 \rightarrow pH \approx 1,2$; $50\% H_2SO_4 \rightarrow pH \approx 0,3$). Selon la concentration et la température, l'acide sulfurique peut être un acide réducteur ou un acide oxydant. Les traces d'impuretés, par exemple l'oxygène atmosphérique, les sels de Fe^{3+} , le SO_3 ,...etc. peuvent complètement modifier le caractère de l'acide sulfurique, transformant une solution réductrice en oxydant [49].

Les aciers austénitiques Cr-Ni résistent à la corrosion en formant une couche passive à leur surface. Cette couche, sous des conditions oxydantes, en présence d'acide sulfurique peut se développer et donner lieu à la formation d'oxyde de fer et d'oxyde de chrome avec des sulfates incorporés, ce qui améliore la stabilité de ces aciers. En ce qui concerne l'effet de l'oxygène dans l'acide sulfurique, il est généralement connu que les aciers inoxydables austénitiques dans les solutions oxygénées d'acide sulfurique dilué, manifestent un comportement passif à la température ambiante. Cependant, il existe des cas où l'introduction d'une petite quantité d'oxygène dans l'acide désaéré augmentera le taux de corrosion dû à la nature oxydante de la

solution. Dans les aciers inoxydables austénitiques, l'augmentation de la teneur en chrome de l'alliage augmente la vitesse de corrosion dans l'acide sulfurique. En parallèle, l'augmentation de la teneur en nickel et en molybdène entraîne une augmentation majeure de la résistance à la corrosion dans l'acide sulfurique. L'addition du cuivre aux alliages austénitiques est également significative, elle améliore la résistance à la corrosion. C'est dans cette optique que dans l'industrie chimique, on utilise souvent des aciers inoxydables contenant du cuivre et des super alliages tels que les aciers AISI 904L (1,5% Cu), 20 Cb-3 (3,5% Cu), alliage 825 (2% Cu) et CN-7M (3,5% Cu) [49].

b. Acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique est l'un des acides minéraux les plus agressifs pour les aciers inoxydables. En général, la résistance à la corrosion dans ce type d'environnement augmente avec l'augmentation de la teneur en chrome, en molybdène et en azote. Cependant, les aciers inoxydables ne sont utilisés que dans les faibles concentrations d'acide chlorhydrique et aux basses températures. L'acide chlorhydrique est soluble dans l'eau à n'importe quelle concentration. Il se dissocie complètement en ions, ce qui constitue la base de la forte agressivité à l'égard des métaux et alliages, qui ont un potentiel standard négatif avec le dégagement d'hydrogène.

L'effet de la teneur en nickel sur la vitesse de corrosion des aciers inoxydables austénitiques dans une solution d'HCl à 15% à 339°K montre que la résistance à la corrosion de ces alliages diminue. La présence des ions chlorures provoque la corrosion par piqûre. Pour lutter contre ce type de corrosion, des inhibiteurs, par exemple le dibenzyl sulfoxyde, la phénylthiourée ou la quinoléine, sont utilisés. En règle générale, les inhibiteurs classiques du système Fe/HCl présentent une efficacité inhibitrice moyenne pour les aciers austénitiques Cr-Ni. L'addition de 1 à 3% molybdène améliore la résistance à la corrosion des aciers inoxydables dans l'HCl. Les aciers Cr-Ni-Mo de type AISI 316 et les aciers inoxydables 317 ne sont pas utilisés dans les milieux chlorurés. Les aciers Cr-Ni qui contiennent du molybdène et du cuivre sont aussi moins résistants dans l'HCl avec l'absence des substances oxydantes. Un ajout de 0,3% d'étain réduit l'attaque d'acide chlorhydrique à 2% sur l'acier 18Cr-20Ni-2Mo à 373°K [49].

1.2.3.3 Inhibition à la corrosion des aciers inoxydables austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques sont largement utilisés comme matériaux de construction dans les domaines : médicales, automobiles, alimentaires [50], centrales électriques

à vapeur [51], systèmes de tuyauterie, usines chimiques et équipements d'échangeur de chaleur [52]. Leur résistance à la corrosion est due à la formation d'un film passif d'oxyde de chrome sur la surface. Cependant, ces aciers sont sensibles à la corrosion dans certains milieux acides [2], parmi lesquels l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique qui sont largement utilisés pour le décapage, le nettoyage et le détartrage de processus industriels [53] [54].

L'utilisation d'inhibiteurs organiques constitue une méthode pratique, économique et efficace de protection des matériaux contre la corrosion [55]. Les composés organiques hétérocycliques sont considérés dans la littérature comme étant des inhibiteurs efficaces de corrosion de l'acier doux dans les milieux acides [56]. Généralement le mécanisme l'adsorption de ces composés se fait par l'intermédiaire des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène et le soufre [57] [58] et dépend des propriétés physico-chimiques de l'inhibiteur, de la composition chimique de l'électrolyte, de la nature du métal [59] [60].

Parmi les composés organiques hétérocycliques, La pyridine et ses dérivés sont des inhibiteurs efficaces contre la corrosion des aciers doux dans l'acide chlorhydrique [61] [62] [63] [64] [65] [66] [67] [68]. Par ailleurs, la pyridine joue un rôle très important dans l'activité biologique par sa présence dans les produits naturels et pharmaceutiques, ses dérivés possèdent généralement diverses propriétés pharmacologiques [61] [69]. Cependant, peu d'études ont été réalisées sur la pyridine et ses dérivés comme inhibiteurs de corrosion des aciers inoxydables dans H_2SO_4 . M.M. Hamza et *al.* [70] ont étudié l'effet d'inhibition du bromure d'hexadecyl pyridinium (HDPB) en tant que tensioactif cationique sur le comportement à la corrosion de certains aciers inoxydables austénitiques égyptiens SS 304L, SS 316H et SS 304H dans H_2SO_4 à 0,5 M. Les résultats indiquent que la HDPB est un bon inhibiteur pour les échantillons étudiés dans des solutions 0,5 M H_2SO_4 . En outre, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration d'inhibiteur alors qu'il diminue avec l'augmentation température.

A.Y. Obaid et *al.* [71] ont étudié l'effet d'inhibition des produits synthétisés à base de la pyridine tels que : 1,10-Bis (1-méthyl pyridinium-2-yl)-4,40-dipyridinium dichloride di-iodide (TPy) et 1,10-diméthyl-4,40-dipyridinium di-iodide (DPy) sur le comportement à la corrosion de l'acier inoxydable ferritique de type 430 dans une solution de H_2SO_4 à 0,5. Les résultats confirment l'action inhibitrice de ces inhibiteurs ainsi que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la concentration et de la température.

Chapitre 2

Matériaux et techniques expérimentales

2.1 Matériaux

Le matériau d'étude est un acier inoxydable austénitique de type AISI309 élaboré au niveau de la société de fonderie ALFET (Tiaret) dans un four électrique de capacité 6 tonnes. L'addition des éléments d'alliage, tels que le vanadium et le niobium ($Va \leq 1.5\%$, $Nb \leq 0.14\%$), a été effectuée dans un creuset de capacité 3.5Kg de métal liquide.

Les éléments sont ajoutés sous forme de ferroalliages (ferro-vanadium, ferro-niobium), ensuite le mélange est coulé directement dans un moule en sable préalablement préparé. Après l'analyse spectrale de la composition chimique, les échantillons ont subi différentes opérations d'usinage et de tronçonnage. Les compositions chimiques des deux aciers : acier sans addition (acier A) et acier avec addition (acier B) sont données dans le [Tableau 2.1](#).

Tableau 2.1 : Composition chimique de l'acier A et de l'acier B (% poids)

	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Cu	Va	Nb
Acier A	0.4	1.58	0.74	0.019	0.012	0.28	23.94	14.23	0.096	0.08	0.022
Acier B	0.4	1.54	0.79	0.018	0.010	0.22	23.99	14	0.10	1.2	0.14

2.2 Traitements thermiques

Dans le but d'étudier l'influence des traitements thermiques sur la structure, les propriétés mécaniques et le comportement à la corrosion des aciers A et B, nous avons choisi comme traitement thermique l'hypertrempe qui est recommandée pour les aciers inoxydables austénitiques, puis d'un revenu de 5 heures dans une gamme de température variant de 600°C à 900°C ([Tableau 2.1](#))

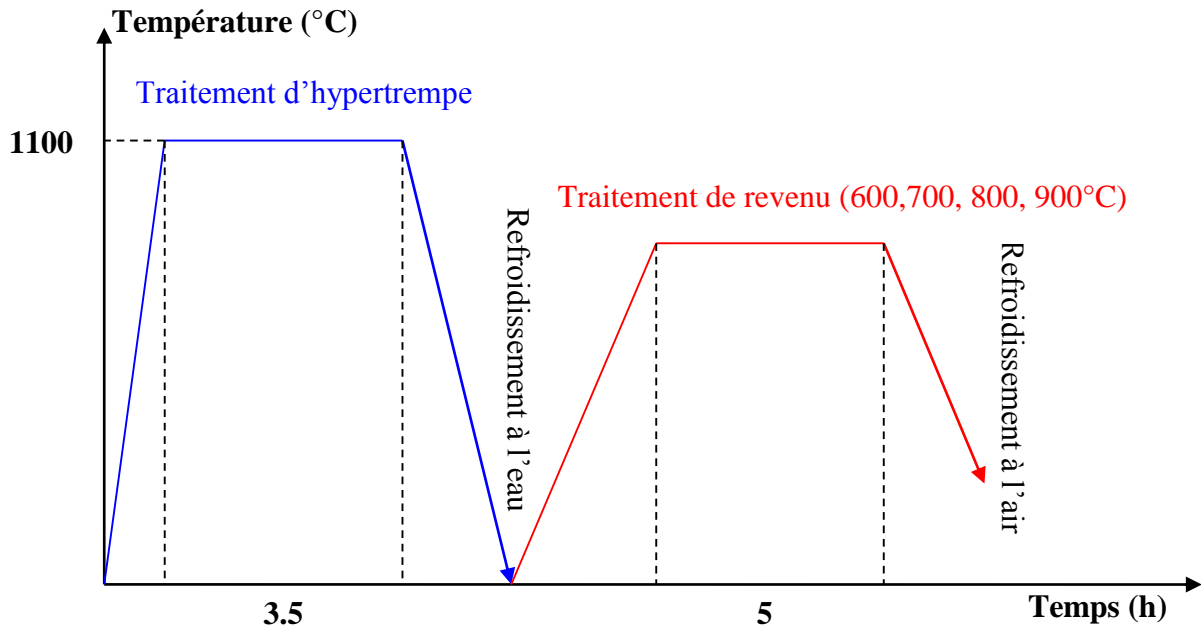


Figure 2.1 : Cycle de traitements des aciers A et B

Le choix des traitements thermiques a été basé sur plusieurs travaux de recherche. A.F. Padilha *et al.* [39] dans leur étude sur l'acier inoxydable austénitique Fe-15%Cr-15%Ni contenant plusieurs concentrations en niobium, en utilisant un traitement d'hypertrempe à 1200°C durant 5 heures et un traitement de revenu à 600, 700, et 800°C durant 3 heures. J. Kallqvist *et al.* [72] ont réalisé une étude sur le phénomène de précipitation dans un acier inoxydable austénitique stabilisé au niobium après un traitement de longue durée ($7 \cdot 10^4$ h) à 500, 600 et 700°C. MariánVach *et al.* [73] ont étudié l'évolution des phases secondaires dans trois aciers inoxydables austénitiques (18Cr-8Ni, 18Cr-10Ni, 21Cr-30Ni) après maintien de longue durée à 600, 650 et 800°C.

2.3 Caractérisation microstructurale

2.3.1 Métallographie en microscopie optique

Le but de cette méthode est de mettre en évidence les constituants structuraux de l'acier avant et après traitements thermiques. Avant observation, les échantillons ont subi un polissage mécanique aux papiers abrasifs de différentes granulométries : 320, 600, 800, 1200 et 2400, suivi d'un polissage à la pâte diamantée de 3μ , puis d'une attaque électrolytique par l'acide oxalique à 10%. Le microscope optique utilisé est de type Nikon ECLIPSE LV 100ND (Figure 2.2). Les micrographies ont été acquises numériquement à l'aide d'une caméra Nikon DS-Fi2.

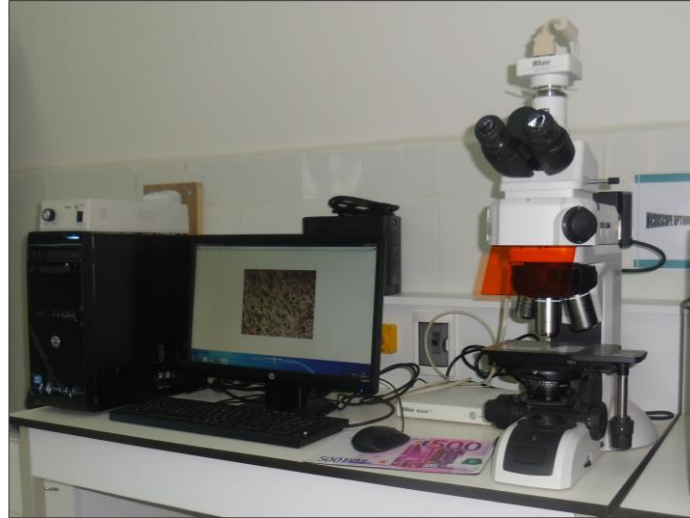


Figure 2.2 : Microscope optique Nikon ECLIPSE LV 100ND

2.3.2 Métallographie en microscopie électronique à balayage

Le but de cette méthode est d'obtenir des images à haut grossissement et une grande profondeur de champs avec une résolution nettement supérieure à celle obtenue par la microscopie optique. Le principe consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons à haute énergie, l'interaction, entre les électrons et les atomes de la matière, produit différents types de signaux captés par des détecteurs spécifiques [74]. Un microanalyseur à dispersion d'énergie (EDS) est couplé au MEB afin de donner une microanalyse quantitative des éléments d'alliage. Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé est de type Zeiss EVO MA25, couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) de type OXFORD X-Max^N (Figure 2.3).



Figure 2.3 : Microscope électronique à balayage Zeiss EVO MA25 - EDS

2.3.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée pour déterminer la structure cristallographique des phases et pour quantifier les précipités constitutifs des matériaux étudiés. Elle est basée sur la réflexion d'un faisceau incident de photons X par les plans réticulaires d'un échantillon. D'un point de vue géométrique, la diffraction d'un faisceau incident par un plan réticulaire hkl ne se produit que si la relation de *Bragg* est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Où

d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires (hkl) adjacents ;

θ : angle d'incidence du faisceau avec le plan (hkl) ;

λ : longueur d'onde du rayonnement X ;

n : ordre de la réflexion.

A chaque famille de plans (hkl) correspond un angle θ . L'échantillon est fixé sur un porte-échantillon qui est en rotation avec un angle θ vis-à-vis des RX incidents, un détecteur se déplace sur un cercle avec un angle 2θ autour de l'échantillon enregistrant le rayonnement diffracté. La raie K_α utilisée est celle du cuivre obtenu après passage à travers un monochromateur. Le diffractomètre utilisé est un Philips avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1.54\text{\AA}$), l'angle de diffraction varie entre 10° et 80° avec un pas de 0.02. L'affinement des spectres a été fait par la méthode de Rietveld, à l'aide du logiciel Maud [75].

2.3.3.1 Méthode de Rietveld

Cette méthode a été introduite par H.M. Rietveld initialement pour le dépouillement des diffractogrammes, obtenus par la diffraction des neutrons, puis adaptés à ceux des rayons X. Elle permet d'ajuster le profil global théorique à celui expérimental du diffractogramme en adaptant les paramètres microstructuraux du matériau étudié [76].

2.3.4 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC) est la technique d'analyse thermique la plus utilisée par rapport aux autres analyses thermiques. elle est utilisée pour mesurer les variations d'enthalpie dues aux modifications des propriétés physiques et chimiques d'un matériau en

fonction de la température ou du temps. Le système de DSC est constitué de deux cellules, une cellule de référence et une cellule de mesure contenant l'échantillon, les deux cellules se trouvent dans le four, chaque cellule contient un thermocouple relié à l'ordinateur. Au cours de chauffage l'ordinateur permet d'enregistrer la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

Dans le but d'étudier l'influence de l'addition du vanadium et du niobium sur La température de précipitation des carbures dans l'acier AISI309, nous avons utilisé la technique de calorimétrie différentielle à balayage. L'objectif de cette méthode consiste à déterminer la température et à mesurer le dégagement de chaleur lié à la précipitation des carbures [77]. Dans le cadre de notre étude, nous avons suivi le comportement au cours d'un seul cycle de chauffage de 25° à 1100°C en utilisant un colorimètre de type Thermal Analysis SDT Q600 de TA Instrument (Figure 2.4).



Figure 2.4 : Calorimétrie différentielle à balayage SDT Q600

2.4 Caractérisation mécanique

2.4.1 Dureté Rockwell

L'essai de dureté consiste à exercer une force par l'intermédiaire d'un pénétrateur en diamant sur la surface du matériau et à mesurer l'accroissement rémanent de la profondeur de pénétration [78]. Les essais de dureté ont été réalisés sous une charge de 150kg en utilisant une machine de type Zwick/Roell ZH10 (Figure 2.5).



Figure 2.5 : Duromètre Zwick/Roell ZH10

2.4.2 Essai d'usure par frottement

Le frottement est un processus d'usure spécial qui se produit au niveau de la zone de contact entre deux matériaux en charge et soumis à un mouvement relatif par vibration ou autre force. L'usure par frottement est affectée par l'amplitude de mouvement, la charge normale, les propriétés du matériau, l'humidité et la lubrification. Généralement l'amplitude de mouvement de glissement est souvent de l'ordre du micromètres au millimètres. Ce mouvement répétitif de faible amplitude provoque une grave usure mécanique localisée et un transfert de matière à la surface et cela influe sur la progression de l'usure [79].

Généralement, la grandeur de la force de frottement est décrite en termes d'un coefficient de frottement μ qui est le rapport de la force de frottement F à la force normale N appliquée sur le contact par l'équation (2.2) :

$$\mu = \frac{F}{N} \quad (2.2)$$

La résistance à l'usure par frottement des deux aciers A et B avant et après différents traitements thermiques a été étudié en utilisant un tribomètre bille-disque de type Tribometer 4.4U Marque CSM Instrument (Figure 2.6).

Les paramètres d'essai sont :

- Bille : 100Cr6
- Dimension : 6,00 [mm]
- Rayon : 4,00 [mm]
- Vitesse linéaire. : 10,05 [cm/s]
- Force normale : 5,00 [N]
- Température : 25,00 °C
- Atmosphère : air
- Humidité : 50,00 [%]

L'essai consiste à produire un déplacement relatif entre deux corps sous une charge contrôlée. L'échantillon en contact avec une bille montée sur un bras élastique subit un déplacement rotatif ou alternatif. La faible déflexion du bras permet de déterminer les forces tangentielles et donc le coefficient de frottement induit par ce déplacement.

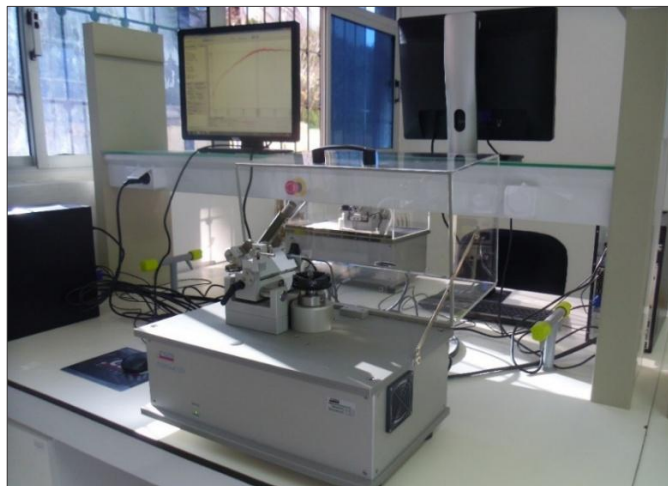


Figure 2.6 : Tribomètre bille-disque

2.5 Caractérisation électrochimique

2.5.1 En absence d'inhibiteur

Les mesures électrochimiques ont été menées en utilisant un potentiostat / galvanostat, de marque Gamry interface 1000 (Figure 2.7), associé à un logiciel Gamry Framework et doté d'une cellule électrochimique classique à trois électrodes : électrode au calomel saturée (SCE), contre-électrode en platine et une électrode de travail en acier inoxydable austénitique AISI309 sans et avec ajout de vanadium et niobium. Cette dernière est enrobée dans une résine époxy délimitant une surface de travail plane de 1cm^2 , polie successivement aux papiers abrasifs en carbures de silicium (SiC) à différentes granulométries : 600, 800, 1000 et 1200 puis à la pâte diamantée de 3μ . Après, elle est lavée à l'eau distillée, dégraissée à l'acétone, ensuite lavée de nouveau à l'eau distillée et enfin séchée sous un flux d'air sec.

Les mesures électrochimiques ont été faites après une heure d'immersion à 298K :

- a) Les courbes de polarisation (Tafel) sont tracées en balayant l'intervalle de potentiels (-600 à +970) mV/ ECS à une vitesse de 1mV/s ;
- b) La résistance de polarisation (R_p) a été mesurée à partir des courbes de polarisation obtenues à ± 10 mV par rapport au potentiel de corrosion ;
- c) Les mesures par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été effectuées dans la gamme de fréquences de 100 kHz à 10 mHz, avec une amplitude du signal de 10mV.

Les milieux utilisés sont H_2SO_4 à 0,5M et HCl à 0,1 M.



Figure 2.7 : Machine de corrosion Gamry interface 1000 Potentiostat/Galvanosta

2.5.2 En présence d'inhibiteur

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence des éléments vanadium et niobium sur l'inhibition à la corrosion de l'acier AISI309 par 2,2'-Bipyridyl dans H_2SO_4 à 0,5M ; le comportement à la corrosion a été suivi par la polarisation potentiodynamique (Tafel) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

L'inhibiteur expérimenté est le 2,2'-Bipyridyl, fourni par la compagnie Sigma-Aldrich et dont la structure chimique est présentée dans la (Figure 2.8.) Le milieu d'étude est une solution H_2SO_4 à 0,5 M sans et avec les concentrations 10^{-6} , 10^{-5} , et 10^{-4} M de 2,2'-Bipyridyl.

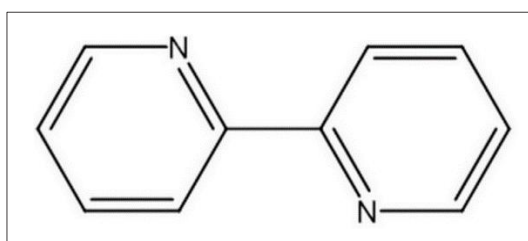


Figure 2.8 : Structure chimique du 2, 2'-Bipyridyl

Chapitre 3

Résultats et discussion

3.1 Influence de l'addition du vanadium et du niobium sur la structure de l'acier inoxydable austénitique AISI309

3.1.1 Etat brut

3.1.1.1 Examen microstructural

Les [Figure 3.1](#) et [Figure 3.2](#), illustrent les structures métallographiques optiques correspondantes aux deux aciers A et B. La micrographie de l'acier de base ([Figure 3.1](#)) révèle une structure typique de coulée ou structure dendritique. A l'état brut de coulée, l'acier de base manifeste une microstructure composée d'une matrice à gros grains austénitiques de morphologie dendritique. Un réseau continu relativement fin de carbures de chrome interconnecté par un agrégat d'austénite et de carbure occupe les espaces interdendritiques de la microstructure.

La présence de ces trois constituants structuraux a été citée par Bala et *al.* [80], d'après une étude sur un acier austénitique moulé contenant 19%Cr et 12%Ni. Ils ont montré, par ailleurs, que les grains d'austénite à morphologie dendritique croissent perpendiculairement aux parois du lingot. De ce fait, les phases qui se précipitent au cours du refroidissement prennent la même orientation ce qui forme le réseau continu de carbure.

Généralement, dans les aciers moulés, les carbures primaires qui précipitent sont des carbures complexes de type M_7C_3 et $M_{23}C_6$. Le symbole M dans la formule stœchiométrique des carbures correspond principalement aux atomes de chrome, mais également aux atomes de substitution tels que le fer, de molybdène, de manganèse, etc. Comparativement à la teneur en carbure $M_{23}C_6$, les aciers moulés manifestent une teneur en carbure de type M_7C_3 relativement élevée [81].

Les éléments fortement carburigènes, tels que le niobium et / ou le vanadium, sont généralement ajoutés à l'acier moulé pour former des carbures beaucoup plus stables que les carbures de chrome. Ils permettent la formation de carbures à haut point de fusion et obtenir ainsi une amélioration de nombreuses propriétés physiques et mécaniques. Ces carbures commencent à germer à haute température dans le bain liquide et constituent un centre de germination de l'austénite et ils apparaissent dans la matrice [82]. Dans la structure de l'acier B ([Figure 3.2](#)) à l'état brut, nous constatons que l'addition du vanadium et du niobium affine la structure de l'acier AISI309 et augmente par conséquent sa dureté HRB de 40 jusqu'à 76. Cet effet est dû à la présence des carbures de niobium et de vanadium dans la matrice. Leur présence confère à la

matrice une dureté meilleure. L'affinement des grains observé est dû à la présence des précipités durs à base des éléments ajoutés, jouant le rôle de centre de germination de l'austénite et bloquant la progression des joints de grains austénitiques lors de la solidification [83]. L'attaque par l'acide oxalique montre que le réseau de carbure est réparti autour des grains austénitiques et prend un volume moins important que celui de l'acier A.

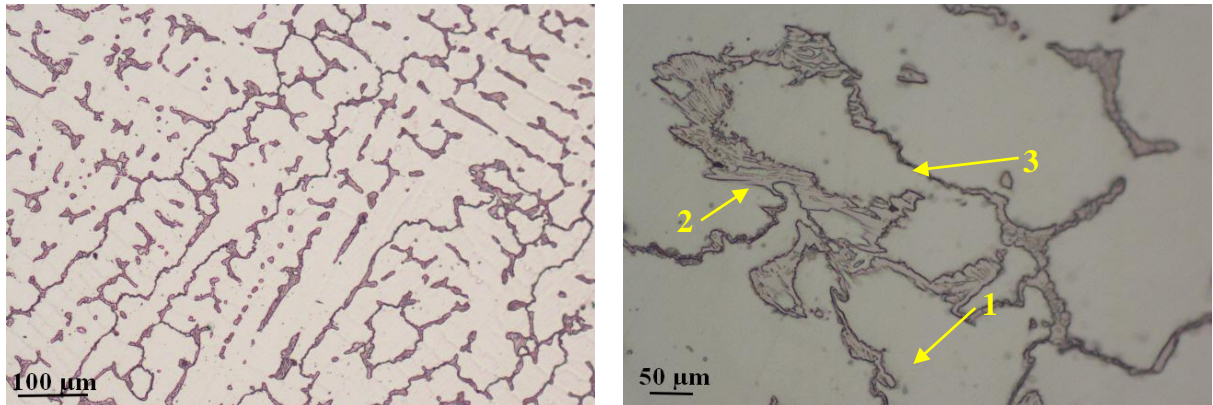


Figure 3.1: Microstructures de l'acier A à l'état brut à différents grossissements

1 - l'austénite γ , 2 - agrégat formé d'austénite γ et de carbures (eutectique), 3 - réseau continu de carbures de chrome

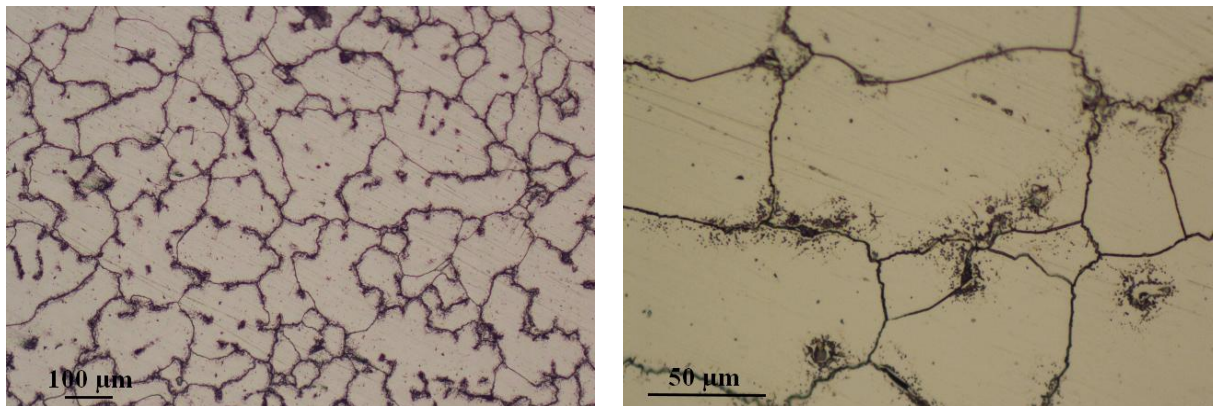


Figure 3.2 : Microstructures de l'acier B à l'état brut à différents grossissements

Les micrographies MEB prises sur les aciers A et B sont présentées sur les Figure 3.3 et Figure 3.4. La micrographie MEB de l'acier A présente, dans le voisinage des agrégats (γ +carbure) et du réseau continu de carbure, une précipitation accrue de carbures de morphologie hétérogène (lamellaire et globulaire) sur les joints de grains.

L'ajout de vanadium et de niobium (Va, Nb) influe de manière significative sur l'affinement des carbures en modifiant leur morphologie [84] [85]. La microstructure de l'acier B se caractérise par deux formes de précipités fins. Le premier précipité est localisé au niveau des joints de grains et se manifeste sous forme d'un réseau continu par contre le second précipité de forme globulaires apparait à l'intérieur des grains. Ce dernier est communément appelée précipitation intragranulaire issue des éléments d'alliage ajoutés influençant la taille des grains.

Généralement, la morphologie et la taille des carbures secondaires dépendent en premier lieu de la vitesse de refroidissement et de la teneur en carbone de l'alliage, elles ont une influence sur la structure et les propriétés de l'acier AISI309. Les fines particules globulaires sont plus souhaitées que les particules grossières [86].

Le vanadium favorise fortement la formation de carbures de type MC, même en faible quantités dans les aciers inoxydables austénitiques. Ces carbures à base de vanadium sont considérés comme étant de type MC. Le niobium, ayant comme le vanadium une forte affinité pour le carbone, contribue également à la formation de carbures MC [87].

L'ajout du niobium et du vanadium aux aciers moulés favorise la précipitation des carbures de type MC. Ce type de carbure se forme à haute température et contribue à l'affinement de la microstructure. L'ajout de niobium à l'acier moulé 25Cr-20Ni permet l'obtention d'une structure austénitique avec une distribution plus uniforme des précipités secondaires et un réseau eutectique discontinu [81]. La morphologie et la distribution des carbures secondaires dans la matrice est conditionnée par le rapport total (vanadium+ niobium)/carbone [81] [88]. Les micrographies MEB (Figure 3.3 et Figure 3.4) révèlent nettement la discontinuité de réseau de carbure.

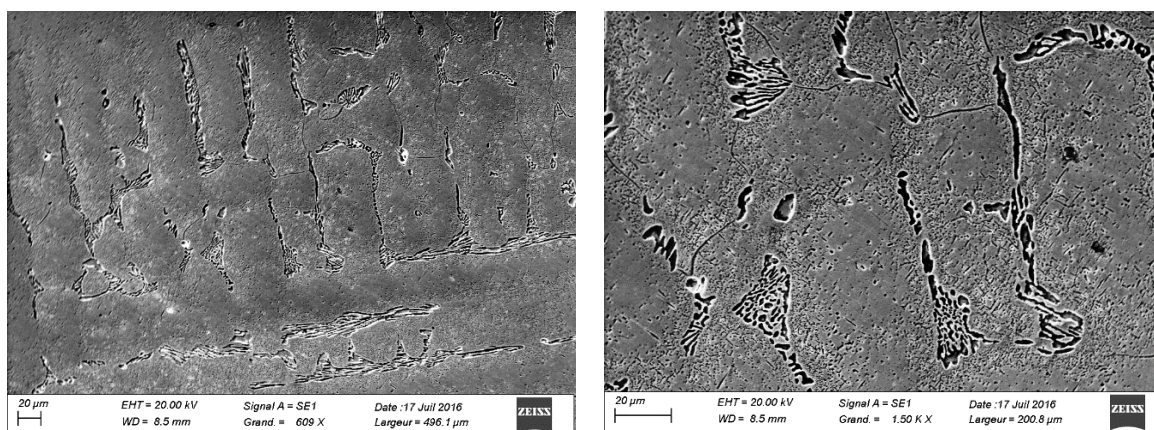


Figure 3.3 : Micrographies MEB de l'acier A à l'état brut à différents grossissements

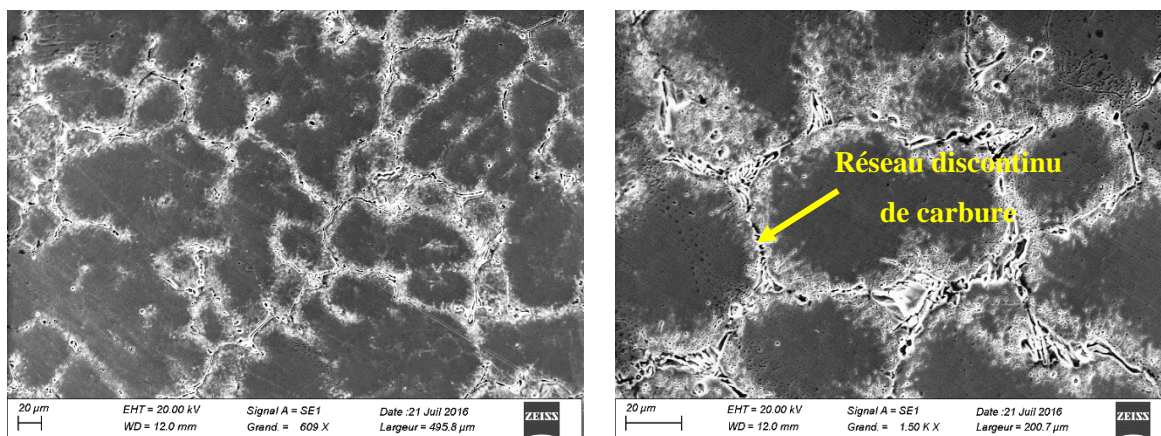


Figure 3.4 : Micrographies MEB de l'acier B à l'état brut à différents grossissements

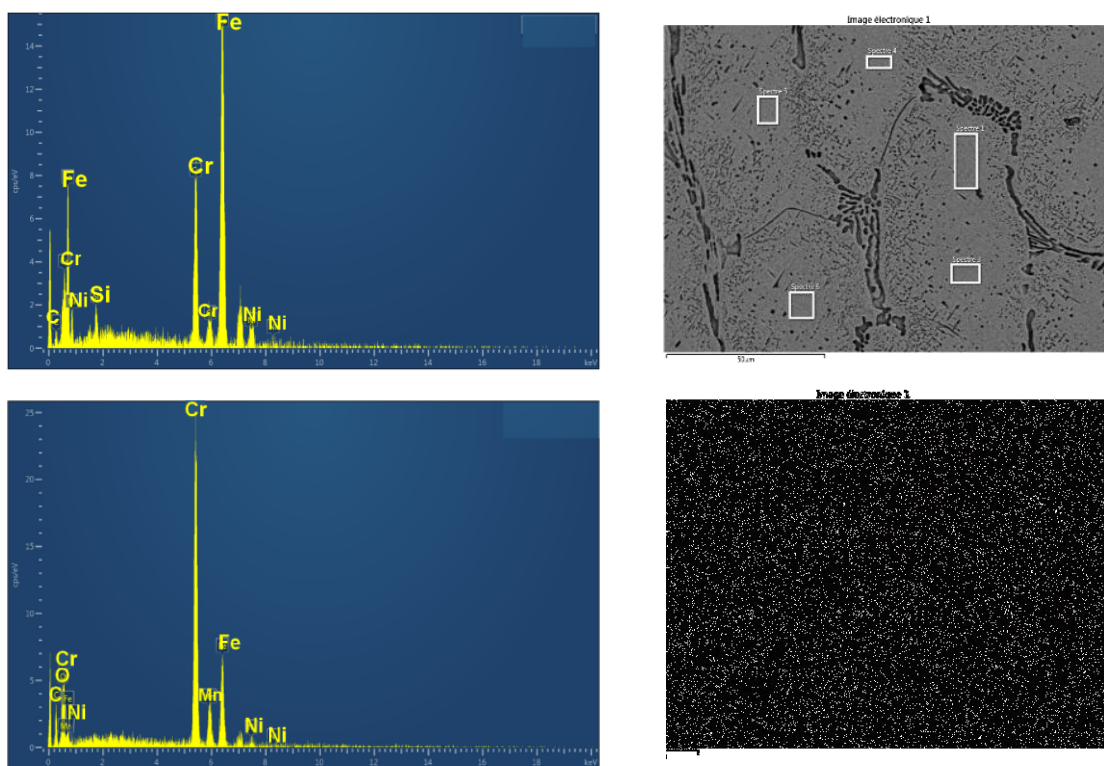
En vue de quantifier la proportion des éléments dans la matrice et dans les précipités des alliages étudiés, des analyses ponctuelles par EDS ont été réalisées. Malgré l'utilité des résultats donnés par cette technique, mais ils sont sujets à des incertitudes qui sont dues à d'éventuelles interférences entre le précipité analysé et la matrice dans le volume d'interaction. Cette technique d'analyse ne fournit, donc, pas d'informations suffisantes pour décider sur le type de phases existantes. De ce fait, d'autres techniques de caractérisations, entre autres la diffraction des rayons X, sont nécessaires pour une identification précise des constituant microstructuraux.

Afin de se situer par rapport aux résultats de la littérature, des plages bien définies (précipités et matrice) ont été analysées par EDS. La probabilité d'existence des phases a été jugée sur la base d'un rapprochement entre les résultats obtenus (composition chimique des phases) et ceux donnés par la littérature. Le fait de se baser sur un seul critère (similarité de composition chimique) pour opter sur la nature des phases rend cette technique insuffisante. Toutefois, il convient d'ajouter que cette méthode comporte toujours un certain degré d'incertitude puisque seule la similarité de composition est prise en compte. Les compositions chimiques sont données en pourcentage atomique de sorte que le rapport atomique des éléments présents puisse être facilement déduit pour l'estimation de la formule chimique possible.

Les résultats d'analyse EDS prises sur les différents précipités et plages de matrice des deux échantillons d'aciers A et B sont présentés sur les Figure 3.5 et Figure 3.6. Les spectres des aciers A et B révèlent la présence des éléments conventionnels composant l'acier inoxydable austénitique tels que le fer, le chrome, le nickel, le manganèse, le silicium et le carbone. En tant que précipité le plus courant dans les aciers inoxydables austénitiques, le carbure $M_{23}C_6$ devrait exister dans la microstructure des échantillons à l'état brut. L'examen des spectres obtenus montre

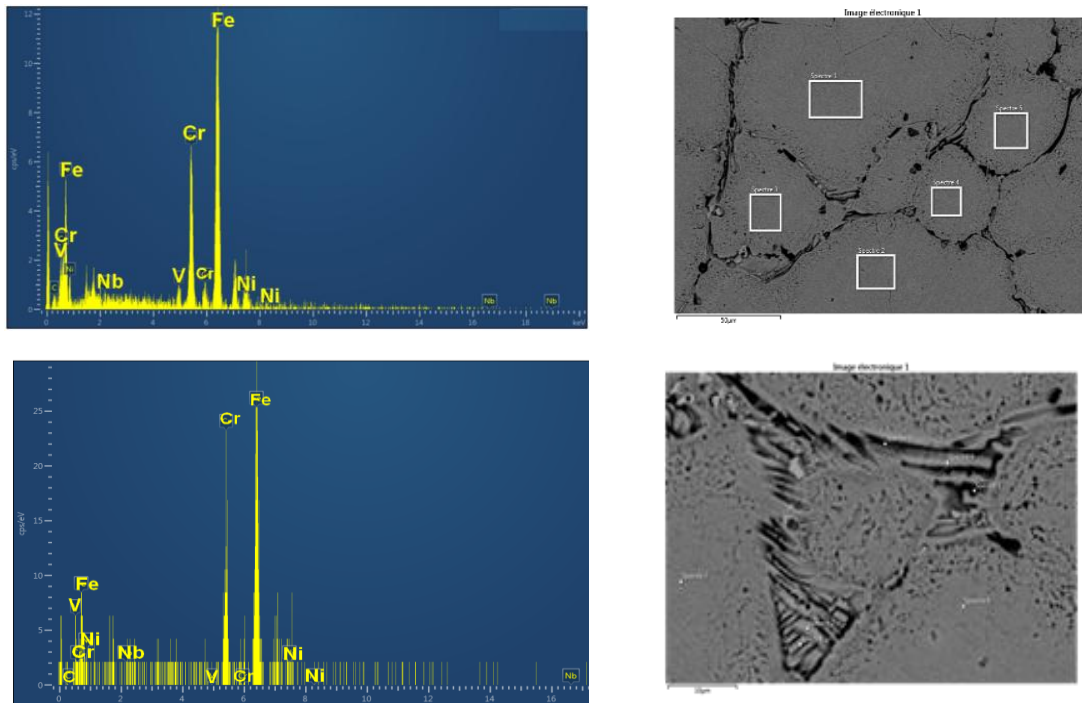
que les pics intenses sont respectivement le fer au niveau de la matrice et le chrome au niveau des précipités. Bien que la composition du carbure $M_{23}C_6$ ne soit pas exactement spécifiée dans la littérature, elle est composée de beaucoup de chrome, d'un peu plus de carbone et moins de fer [89]. Sa teneur en chrome est souvent signalée supérieure à 50% atomique et le pourcentage de carbone avoisine les 20% atomique [90].

Les résultats quantitatifs moyennes de l'analyse EDS des deux aciers A et B (Figure 3.5 et Figure 3.6) montrent la présence du chrome et du carbone à des proportions qui coïncident avec la composition de carbure $M_{23}C_6$. Nous notons aussi la présence des éléments ajoutés vanadium et niobium dans les deux spectres (matrice et précipité) de l'acier B, ce qui confirme la formation des précipités de type MC.



	<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>Ni</i>
Matrice	18,14	18,95	52,58	-	2,98	7,36
Précipité	19,54	53,57	22,91	2,05	-	2,57

Figure 3.5 : Spectres EDS de l'acier A à l'état brut



	<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Va</i>	<i>Nb</i>
Matrice	10,32	19,50	58,30	8,73	2,57	0,57
Précipité	13,31	51,52	22,56	4,38	3,25	1,93

Figure 3.6 : Spectres EDS de l'acier B à l'état brut

Les carbures MC dans les aciers stabilisés sont classés comme des carbures intra granulaires mais ils peuvent coexister, en faible proportion, au niveau des joints de grains avec les carbures secondaires $M_{23}C_6$.

Les carbures NbC se forment selon deux processus : on rencontre des carbures primaires sous forme de précipités grossiers qui sont issus de la solidification et logent entre les dendrites et des carbures qui sont issus du traitement thermique de mise en solution qui se manifestent sous forme de précipités fins répartie de manière homogène dans la matrice. Les précipités primaires de carbure de niobium se distinguent facilement des carbures secondaires par leur taille et leur morphologie [91]. Une analyse approfondie par MEB et EDS sur l'acier B a montré la présence des carbures NbC en couleur clair [39] (Figure 3.7) au niveau de joints de grains austénitiques dont la teneur en Nb est de 71,56%.

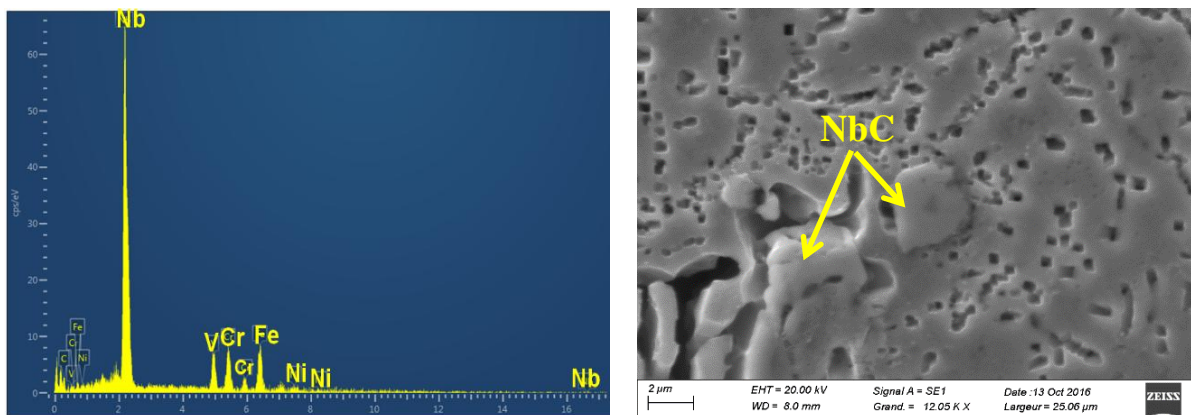


Figure 3.7 : Particules MC (NbC) identifiée dans l'acier B

3.1.1.2 Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes X des deux aciers à l'état brut sont présentés sur les [Figure 3.8](#) et [Figure 3.9](#). Une analyse quantitative moyennant le logiciel MAUD basé sur la méthode de Rietveld a été réalisée. Cette méthode nous a permis de définir la nature et la proportion des phases existantes. Les spectres X obtenus montrent la présence du fer gamma de maille cubique à face centrée, des carbures de type $M_{23}C_6$ et M_7C_3 et des oxydes de type Cr_2O_3 dans l'acier A. En plus des phases citées un carbure de type MC a été décelé dans l'acier B. La teneur en carbures de chrome de type M_7C_3 dans la structure d'acier moulé est élevée comparée à celle en carbure $M_{23}C_6$ [81]. Du point de vue proportion de phases, l'acier B présente une réduction du taux de carbures $M_{23}C_6$ et M_7C_3 et l'apparition de pics caractéristiques des carbures de vanadium et de niobium (V_4C_3 , NbC) ([Tableau 3.1](#)). Ce type de carbure a été rapporté dans plusieurs travaux : Angelo Fernaldo Pdiha et *al.* [39] ont montré que l'ajout de 2% de niobium dans un acier inoxydable austénitique Fe-15%Cr-15%Ni provoque la formation des carbures de niobium de type NbC. Aussi Ahmed Ismail Zaky Farahat et *al.* [92] ont trouvé que l'addition de niobium dans les plages variant entre 0.004 et 0.4% et le titane entre 0.007 et 1.1% améliore nettement les propriétés mécaniques suite à la précipitation des carbures NbC. Dans une étude visant la stabilisation d'un acier inoxydable austénitique de type AISI347, J. Kallqvist et *al.* [72] ont montré que l'ajout de 0.8% de niobium provoque la précipitation des carbures NbC sous forme de particules dispersés dans la matrice.

L'examen des résultats mentionnés sur le [Tableau 3.1](#) montre que l'ajout du niobium et du vanadium contribue à la diminution de la proportion des carbures de chrome primaires. Lors de

la solidification, les carbures de type MC sont les premiers qui cristallisent et qui consomment le carbone du bain liquide ce qui contribue à la diminution du taux de carbures de $M_{23}C_6$. Étant les premiers à se former, les carbures de type MC gênent la croissance des carbures primaires de type $M_{23}C_6$ ce qui provoque leur fragmentation et de ce fait à la diminution de leur diamètre moyen [93].

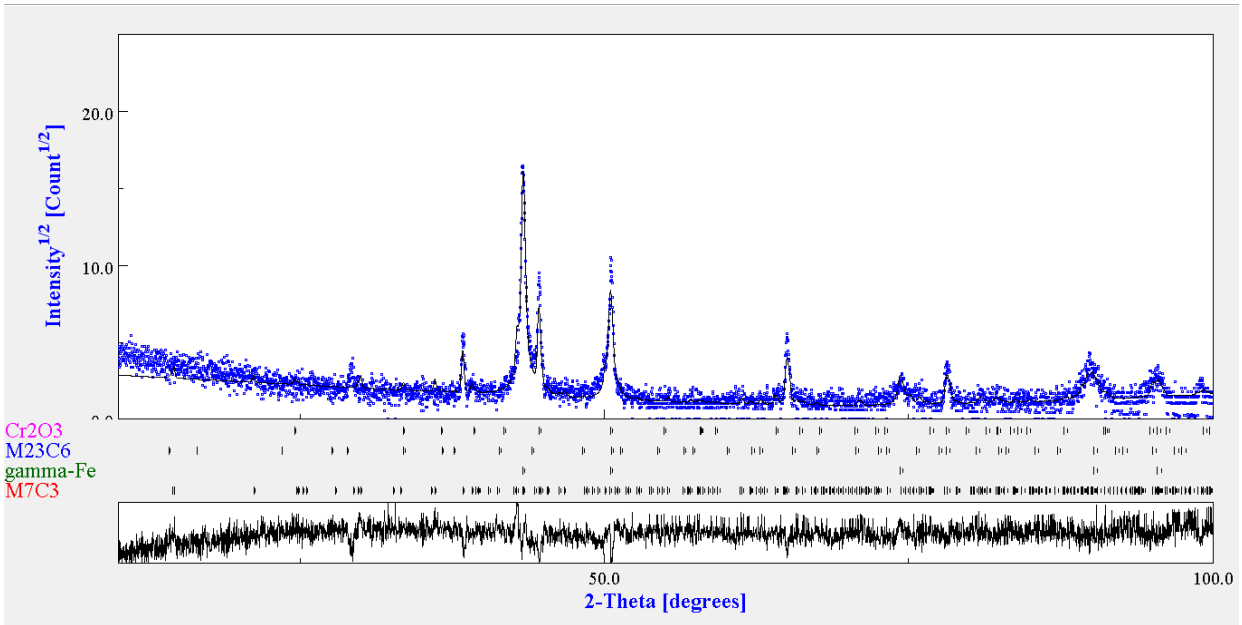


Figure 3.8 : Diffractogramme de l'acier A à l'état brut

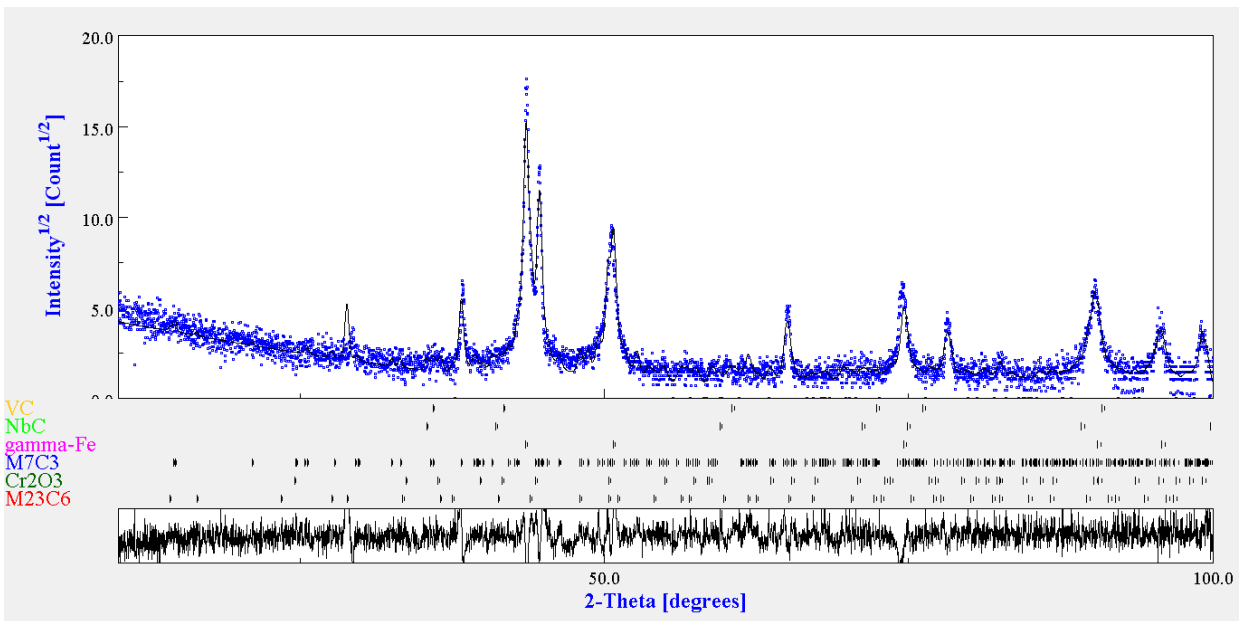


Figure 3.9 : Diffractogramme de l'acier B à l'état brut

Tableau 3.1 : Fraction volumique des phases des aciers A et B à l'état brut

(% poids)	Gamma-Fer	M ₂₃ C ₆	M ₇ C ₃	Cr ₂ O ₃	NbC	VaC
Acier A	83,79	6,04	10,03	0,14	-	-
Acier B	86,82	4,98	7,21	0,09	0,16	0,74

3.1.2 État hypertrempe

3.1.2.1 Examen microstructural

Généralement les pièces moulées en acier inoxydable austénitique sont utilisées à des températures élevées. Une dégradation métallurgique peut se produire après une exploitation de longue durée au-dessus de 800 ° C ayant comme conséquence une fragilisation du matériau. Cette fragilisation est associée à un changement de la nature des précipités dans les zones interdendritiques de la structure de coulée pendant le service prolongé. Cela se traduit généralement par une résistance élevée mais entraîne également une perte de ductilité à la température ambiante, ce qui peut entraîner un endommagement des pièces en cours de service.

La fragilisation des aciers inoxydables austénitiques pose généralement plus de problèmes entre les alliages moulés que les alliages corroyés, car dans les alliages moulés la teneur en carbone est généralement plus élevée et la ségrégation pendant la coulée entraîne la formation de constituants interdendritiques qui ne sont pas présents dans les alliages corroyés. Techniquement, il est possible de réduire la fragilisation grâce à un traitement thermique de mise en solution allant de 1149°C à 1232°C suivi d'un refroidissement rapide à l'eau. Ce traitement permet de dissoudre les phases fragilisantes et d'augmenter la ductilité du matériau [85] [88].

Les microstructures des aciers A et B à l'état hypertrempe sont représentées respectivement par les Figure 3.10 et Figure 3.11. Elles se caractérisent par une phase austénitique. Toutefois, le maintien à 1100°C dans le domaine γ permet une mise en solution partielle des carbures secondaires de de type M₂₃C₆ riches en chrome qui ont contribué à l'augmentation de la dureté de 40 à 85 HRB pour l'acier A et de 60 à 99 HRB pour l'acier B.

Les microstructures montrent l'effet du traitement de mise en solution sur la morphologie des précipités où une modification significative est mise en évidence. La microstructure de l'acier A, manifeste une réduction du réseau de carbure de chrome interdendritique avec une intensification des précipitations fines ressemblant à une pigmentation entre les dendrites.

Pour l'acier B, des carbures de dimension et de morphologie hétérogènes sont observés au niveau des joints de grains après le traitement de mise en solution.

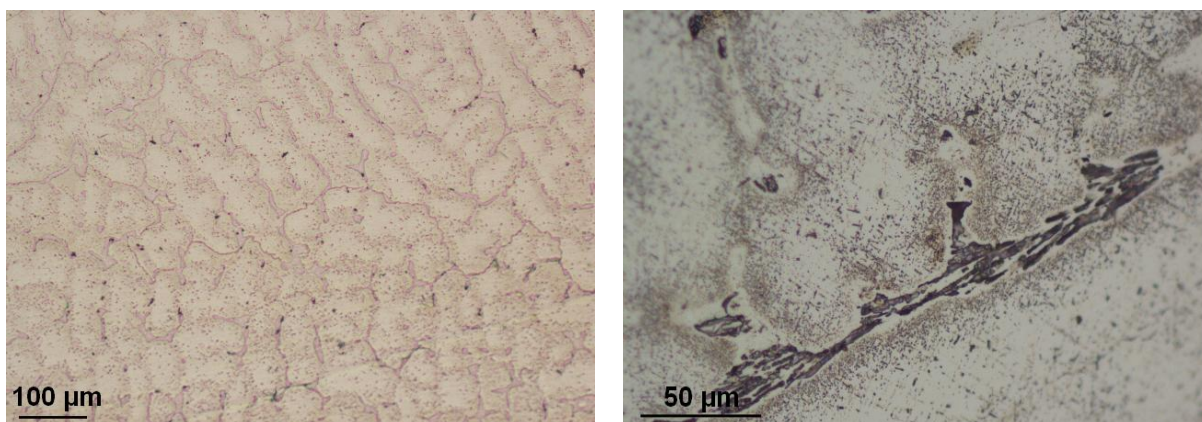


Figure 3.10 : Microstructures de l'acier A à l'état hypertrempe à différents grossissements

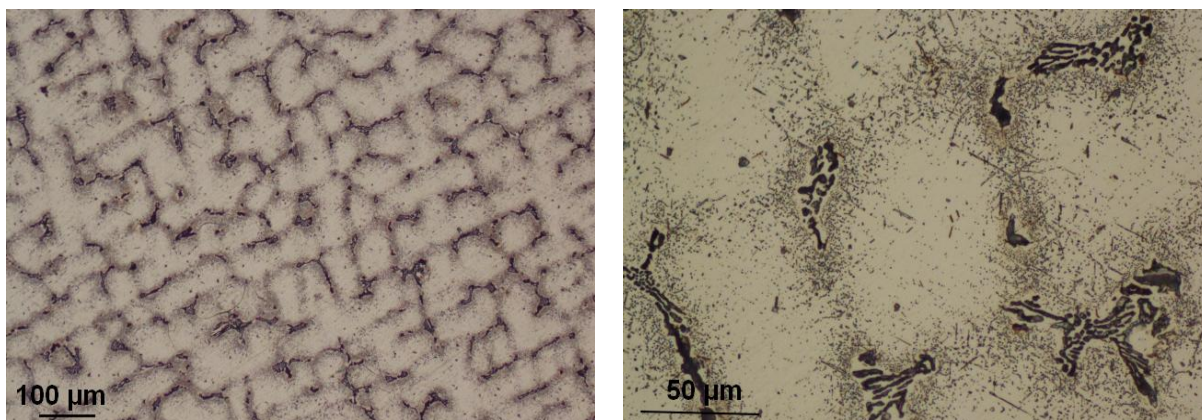


Figure 3.11 : Microstructures de l'acier B à l'état hypertrempe à différents grossissements

Les micrographies MEB des deux aciers A et B après le traitement d'hypertrempe sont présentées par les Figure 3.12 et Figure 3.13. Après le traitement de mise en solution, la précipitation des carbures dans les joints de grains d'austénite est devenue plus fine. Ces modifications peuvent être expliquées par une dissolution des phases intermétalliques et une dissolution partielle des carbures secondaires dans l'austénite [80].

L'examen des micrographies MEB obtenues sur les échantillons A et B après traitement de mise en solution montre que la microstructure de chacun des deux aciers est constituée d'une matrice austénitique avec la présence de carbures riches en chrome de type $M_{23}C_6$, de forme globulaire, dispersés au niveau des joints de grains. Ce résultat est en accord avec la littérature [94] où il a été cité que ce type de carbure est en grande partie observé au niveau des joints de

grains et en proportion faible dans des emplacements intragranulaire. Lors du traitement de mise en solution, la forme des carbures de chrome change à cause de la diffusion du carbone vers la matrice ; l'alliage B se caractérise par la présence des précipités sous forme globulaire, dont certains sont sous forme de bâtonnets.

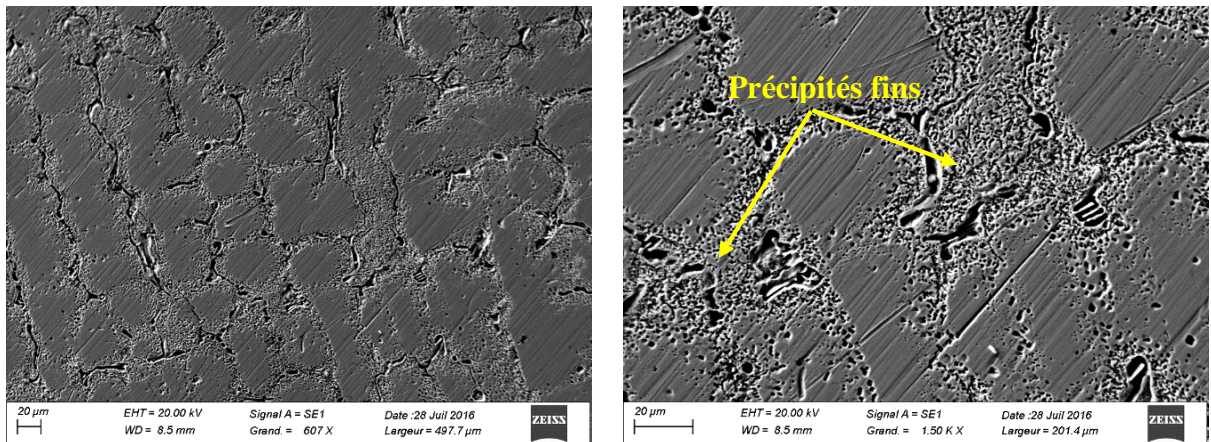


Figure 3.12 : Microstructures MEB de l'acier A à l'état hypertrempe à différents grossissements

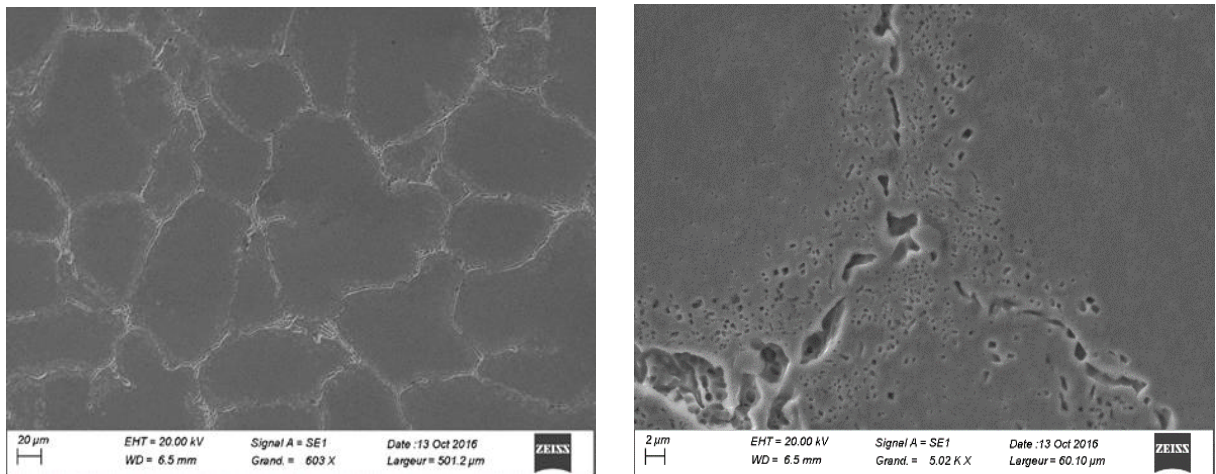
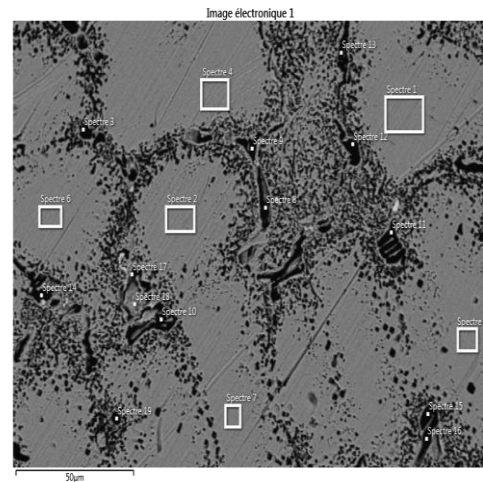
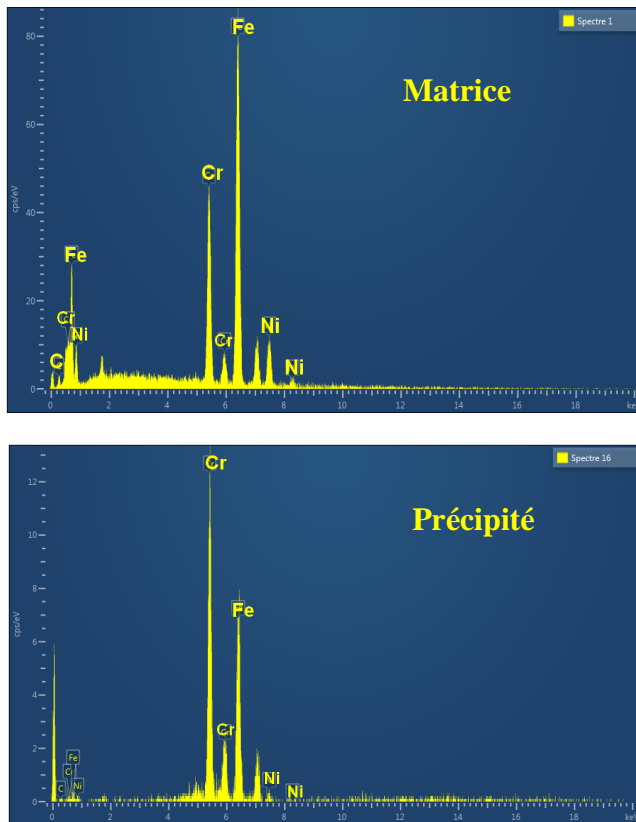


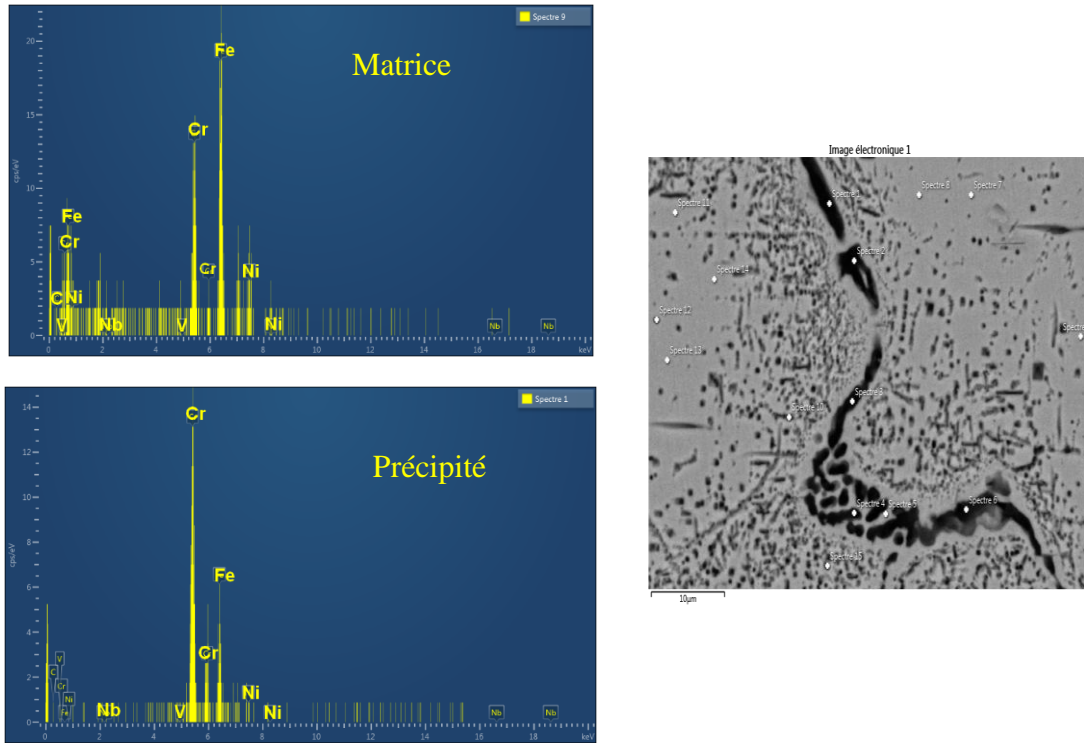
Figure 3.13 : Microstructures MEB de l'acier B à l'état hypertrempe à différents grossissements

La microanalyse des deux aciers (Figure 3.14 et Figure 3.15), obtenue par EDS, montre une diminution de la concentration des éléments carbone et chrome dans les carbures par rapport à l'état brut, par ailleurs, nous notons la présence du vanadium et du niobium dans la composition des précipités de l'acier B.



	<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>
<i>Matrice</i>	8,37	27,78	57,23	8,94
<i>Précipité</i>	3,88	48,42	45,09	2,62

Figure 3.14 : Analyse par EDS de l'acier A à l'état hypertrempe



	<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Va</i>	<i>Nb</i>
<i>Matrice</i>	6,51	20,95	66,99	8,45	0,17	0,87
<i>Précipité</i>	8,81	45,04	37,26	5,96	3,35	1,01

Figure 3.15 : Analyse par EDS de l'acier B à l'état hypertrempe

3.1.2.2 Diffraction des rayons X des aciers A et B à l'état hypertrempe

La diffraction des rayons X, effectuée sur les aciers A et B à l'état hypertrempe, donne respectivement les diffractogrammes des (Figure 3.16 et Figure 3.17). L'analyse quantitative par le logiciel Maud corrobore les observations métallographiques en mettant en évidence la présence :

- Dans l'acier A : l'austénite ($Fe\gamma$), des carbures (M_7C_3 , $M_{23}C_6$) et des oxydes (Cr_2O_3);
- Dans l'acier B, l'austénite ($Fe\gamma$), des carbures (M_7C_3 , $M_{23}C_6$, VaC , NbC) et des oxydes (Cr_2O_3).

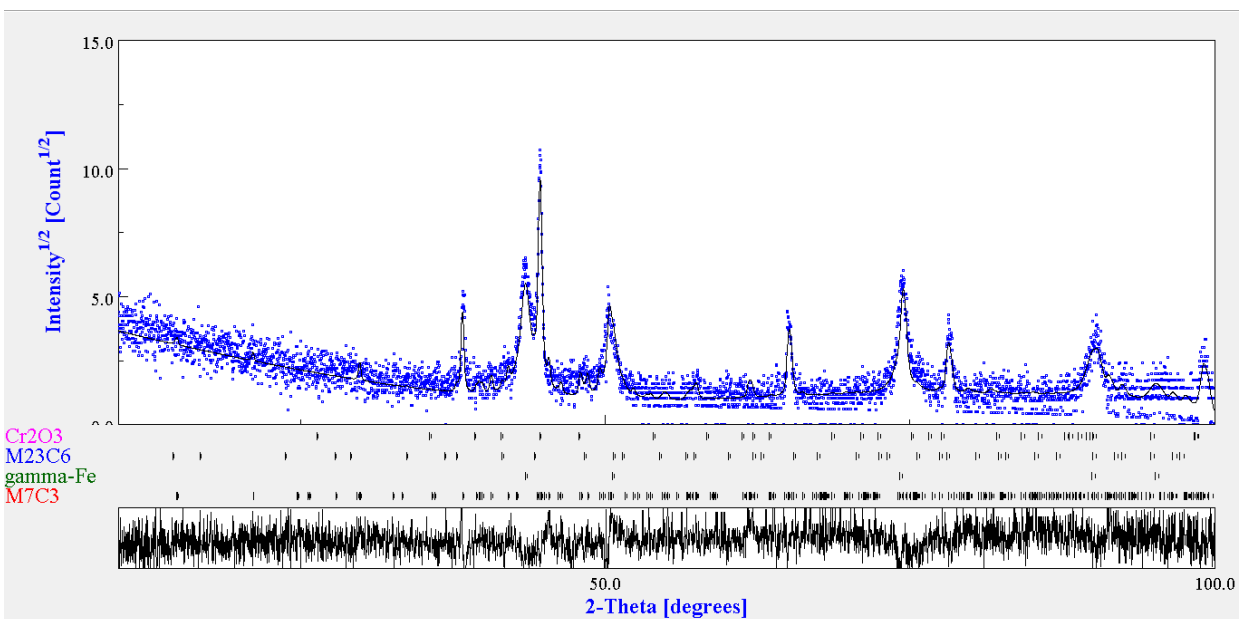


Figure 3.16 : Diffractogramme de l'acier A à l'état hypertrempe

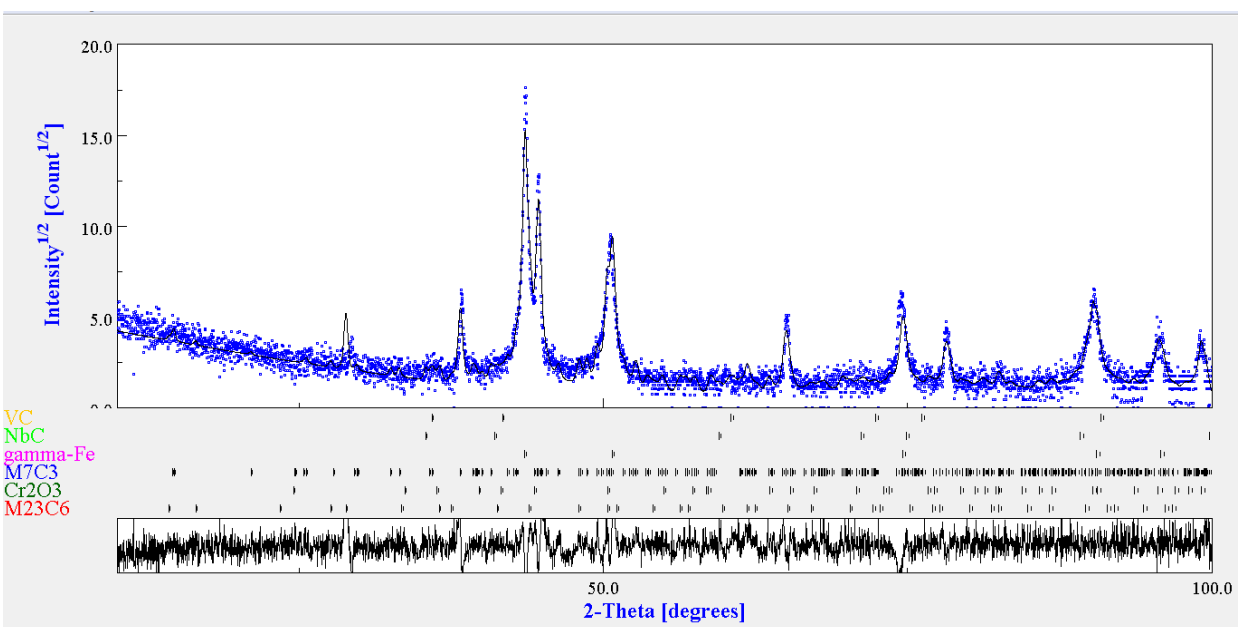


Figure 3.17 : Diffractogramme de l'acier B à l'état hypertrempe

Il a été prouvé que la redistribution par diffusion d'éléments d'alliage et leur transfert entre la matrice et les carbures, en raison de leur interaction mutuelle lors de traitements à haute température des aciers, entraînaient des modifications qualitatives et quantitatives des carbures [87]. D'après les concentrations des phases suscitées dans les aciers A et B (Tableau 3.2), nous constatons une diminution de la concentration des carbures secondaires $M_{23}C_6$ par rapport à l'état

brut ; cette diminution est due à une dissolution de ces derniers dans l'austénite au cours du traitement de mise en solution.

Tableau 3.2 : Fraction volumique des phases obtenues par diffraction des aciers A et B à l'état hypertrempe

	Gamma-Fer	Cr₂₃C₆	Cr₇C₃	Cr₂O₃	NbC	VaC
Acier A	86,22	4,05	9,57	0,08		
Acier B	87,97	3,6	7,01	0,1	0,12	1,2

3.1.3 Etat Revenu

3.1.3.1 Examen microstructural

a. Observation par microscopie optique

Les micrographies optiques prises sur les échantillons d'aciers A et B après traitement de revenu à différentes températures sont illustrées sur les [Figure 3.18](#) et [Figure 3.19](#). Les microstructures des deux aciers évoluent différemment dans l'intervalle des températures considérées : 600°, 700°, 800° et 900°C. L'augmentation de la température de traitement a agi sur la redistribution des précipités où une modification progressive est constatée sur la microstructure :

➤ *Revenu à 600°C :*

Après traitement de revenu à 600°C, nous remarquons que la structure des deux aciers A et B ([Figure 3.18](#) et [Figure 3.19](#)) devient le siège d'une fine précipitation se localisant au niveau des joints des grains. De plus, dans l'acier A, on note la présence de fines particules discontinues en forme de bâtonnets réparties aux joints des grains.

Des travaux de recherche ont identifié ces particules précipitées comme étant des carbures secondaires de type $M_{23}C_6$: Marian Vach et al. [73], sur un travail effectué sur deux aciers : 18Cr-8Ni et 18Cr-10Ni-0.56Nb, dans une plage de température variant entre 550°C et 900°C, moyennant un calcul thermodynamique par le logiciel ThermoCalc avec la base de données STEEL16F ont montré qu'en plus de l'austénite les phases en équilibre existant dans l'acier 18Cr-8Ni à 600°C sont des carbures de type $M_{23}C_6$ et la phase sigma alors que dans l'acier 18Cr-10Ni-0.56Nb elles sont des carbures de type $M_{23}C_6$ et MC [89]. Dans un autre contexte, faisant

apparaître l'effet du temps de maintien prolongé sur le type de précipitation dans l'acier inoxydable AISI316L(N), A.F. Padilha et al [39] ont constaté qu'après un maintien à 600°C pendant 10 ans trois phases ont été détectées à savoir le carbure $M_{23}C_6$, la phase σ et la phase de laves. À la suite de ce travail il a été déduit que la précipitation débute par une rapide formation de carbure de type $M_{23}C_6$ au niveau des joints de grains.

➤ **Revenu à 700°C :**

La variation de la température de revenu à 700°C a entraîné une augmentation de la précipitation des carbures au niveau des joints de grains des aciers A et B.

L'examen de la morphologie des précipitations secondaires ayant lieu sur l'acier A et l'acier B (Figure 3.18 et Figure 3.19) montre, suite au traitement de revenu appliqué, que les carbures en forme de bâtonnets observés dans l'acier A ont tendance à former un réseau continu. Par contre dans l'acier B, ces carbures en forme de bâtonnets ne sont qu'à leur début de précipitation. La précipitation des carbures de type $M_{23}C_6$ ne peut avoir lieu qu'en la présence d'un taux élevé en carbone et en chrome. L'augmentation de la température de revenu a intensifié la diffusion du carbone vers les joints des grains donnant la possibilité de formation des carbures de type $M_{23}C_6$.

Lors de la solidification de l'acier B, le vanadium et le niobium, connus pour leurs forts pouvoirs carburigènes, ont tendance à former leurs propres carbures à haute température avant la précipitation des carbures de type $M_{23}C_6$. La présence de ces éléments consomme une partie du carbone ce qui influe sur le taux du carbure formé soit au cours de la solidification ou au cours du traitement thermique ce qui justifie le faible taux de carbures observé sur l'acier B [89].

➤ **Revenu à 800°C :**

Les micrographies optiques des deux aciers A et B à après revenu à 800°C (Figure 3.18 et Figure 3.19) montrent une précipitation importante des carbures de type $M_{23}C_6$ à l'intérieur et à la périphérie des grains austénitiques. Il s'agit d'une précipitation intergranulaire et intragranulaire des carbures. Zhou et al. [88] ont montré suite à un traitement de revenu réalisé à 800°C que les précipités se localisent préférentiellement sur le long des joints de grains initiaux et se développent progressivement vers l'intérieur des grains. Avec l'augmentation de la température de revenu, la précipitation devient de plus en plus importante. Les contours des joints de grains γ apparaissent clairement délimités par ces précipitations. Les carbures, initialement

observés sur l'acier A en forme de bâtonnets demeurent du même type ($M_{23}C_6$) et se connectent entre eux en formant un réseau continu.

➤ **Revenu à 900°C**

Les micrographies optiques des aciers A et B après revenu à 900°C (Figure 3.18 et Figure 3.19) révèlent un réseau continu des carbures de chrome, ainsi, une précipitation très intense des carbures à l'intérieur des grains austénitiques. Une variation progressive et proportionnelle à la température de traitement est nettement mise en évidence sur les microstructures par l'abondance des précipitations. Comparativement aux traitements précédents, nous notons que la précipitation secondaire a tendance à s'intensifier de la périphérie vers le centre du grain avec l'augmentation de la température de revenu. En ce qui concerne l'acier B, nous remarquons que les précipitations secondaires ont tendances à être plus concentrées sur la périphérie et espacées à l'intérieure du grain.

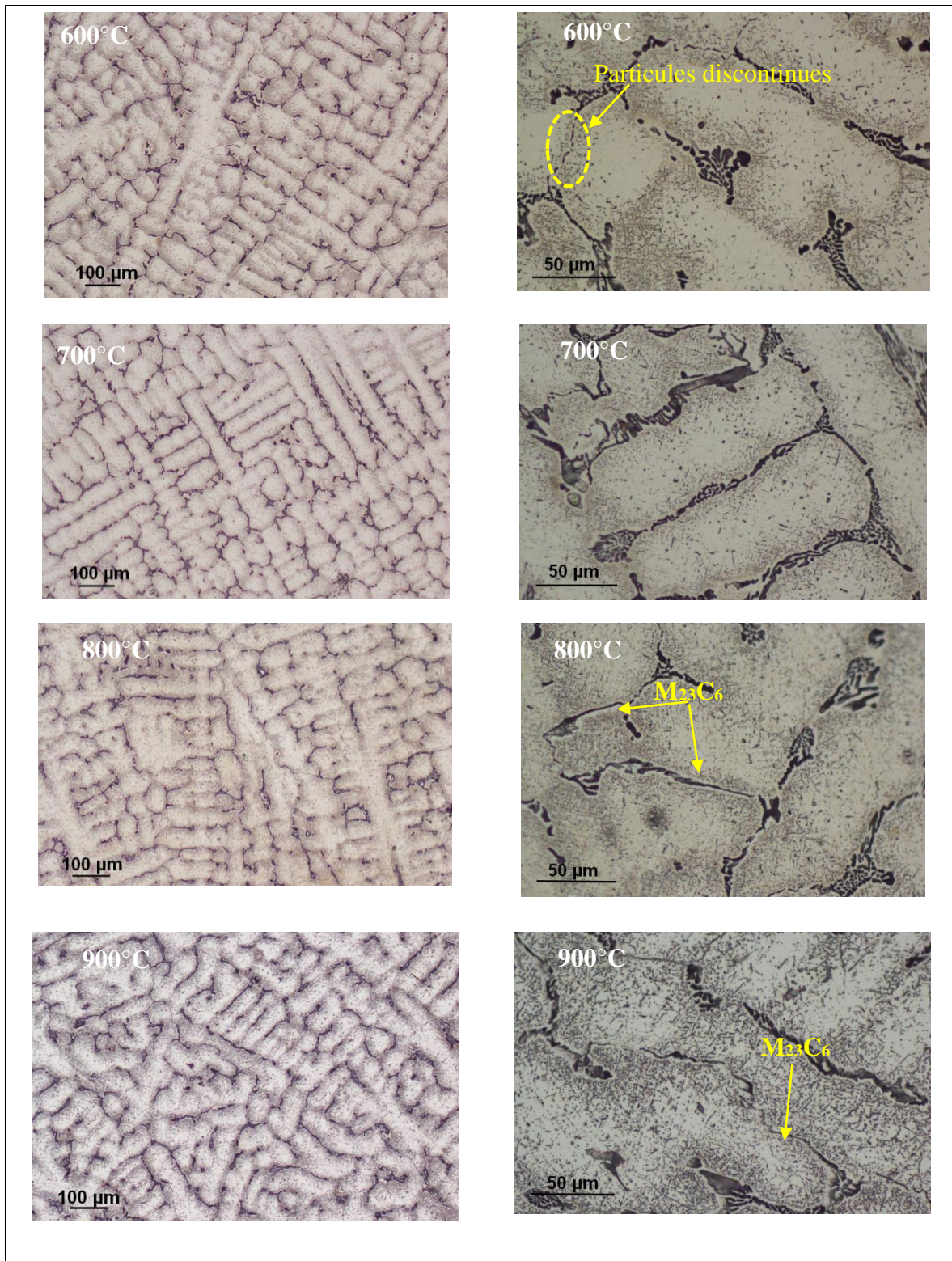


Figure 3.18 : Micrographies optiques de l'acier A après traitement de revenu à différentes températures

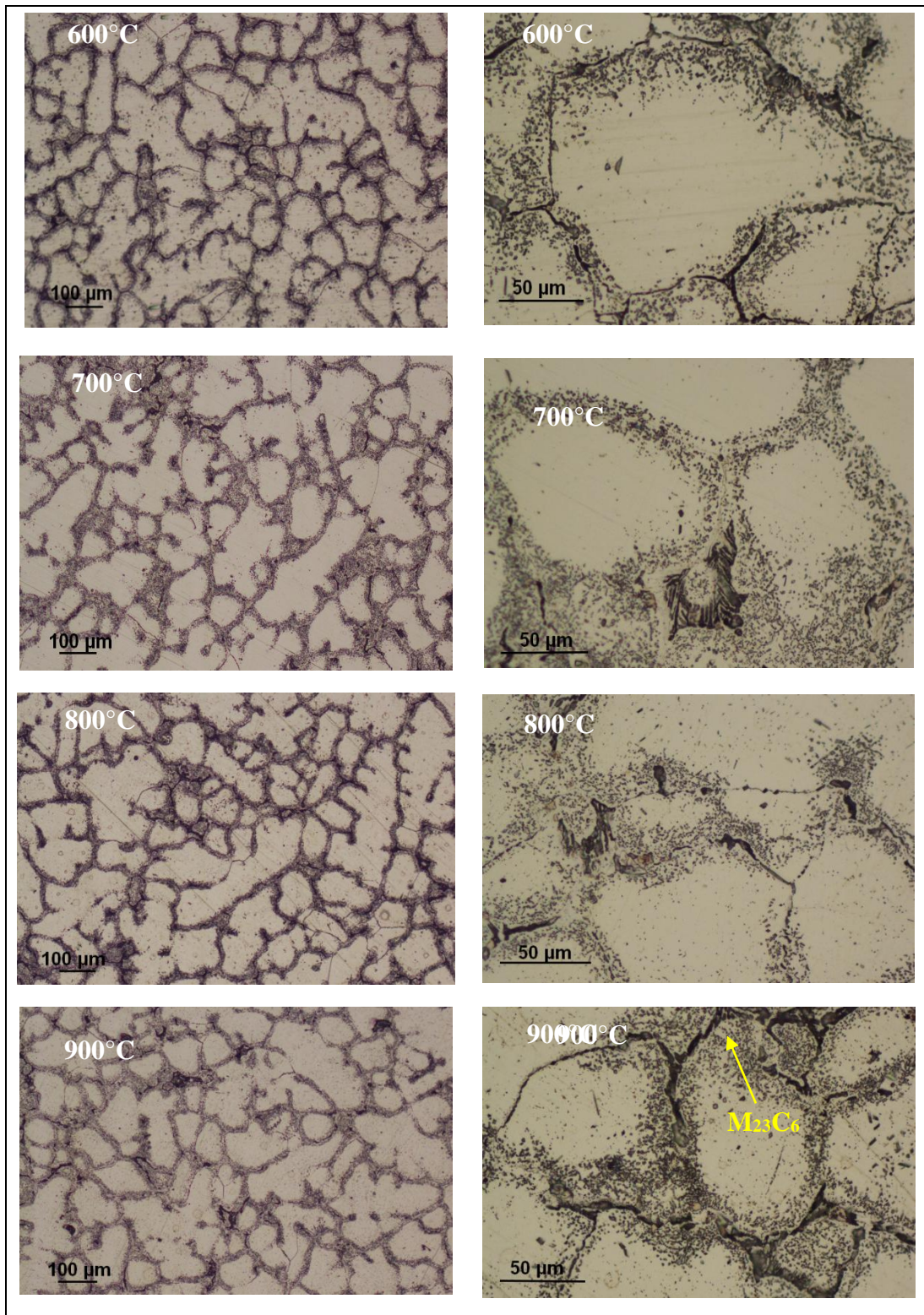


Figure 3.19 : Micrographies optiques de l'acier B après traitement de revenu à différentes températures

b. Observation par MEB

Le traitement de revenu modifie de manière significative la composition de phase et la morphologie des précipités. Les carbures de chrome secondaires du type $M_{23}C_6$ commencent à se précipiter au cours de ce traitement [95]. Le taux de carbure précipité est tributaire de la température de revenu, du temps de maintien et de la composition chimique de l'alliage (teneur en carbone et en chrome principalement). La formation du carbure $M_{23}C_6$ consomme du chrome et du carbone et provoque un appauvrissement de ces éléments dans la matrice [81].

La micrographie MEB nous a fourni plus de détails sur la morphologie et la composition des précipités issus du traitement de revenu appliqué aux aciers étudiés. L'évolution microstructurale des aciers A et B, enregistrée pour chaque température de traitement peut être décrite comme suit :

➤ Revenu à 600°C :

Les micrographies MEB obtenues sur les échantillons d'aciers A et B (Figure 3.20 et Figure 3.21) illustrent clairement la morphologie des précipités dans les deux aciers. Pour cette température de traitement, nous notons une précipitation de carbure qui débute au niveau des joints de grains. Des travaux de recherche similaires [85], ont reporté que la plupart des précipités sont réparties en deux types, les précipités primaires issus de la solidification de l'alliage et les précipités secondaires qui sont provoqués par le traitement thermique. Cette étude a montré que ces précipités secondaires de carbures de chrome se forment dans l'intervalle de températures variant entre 600°C et 900 ° C et ne sont pas stables aux températures élevées. Dans l'acier A, la structure de l'acier est composée d'une matrice austénitique, un agrégat (γ + carbure) et des précipités fins au niveau de joints de grains. La morphologie de ces précipités est en forme de bâtonnets mais certains se présentent sous forme globulaire.

D'après [96] le milieu de refroidissement semble être un paramètre important du traitement thermique initial qui conditionnerait la morphologie des carbures de type $M_{23}C_6$. Dans le cas d'un refroidissement sous air, les joints de grains contiennent des carbures $M_{23}C_6$ riches en Cr de morphologie lamellaire, alors qu'après une trempe à l'eau, ces carbures sont plutôt de forme globulaire.

Comme le traitement d'hypertrempe provoque la dissolution de réseau continu de carbure secondaire formé au cours de la solidification de l'alliage liquide, le traitement de revenu permet

à nouveau la formation de ce réseau de carbure. La formation de ce dernier passe par plusieurs étapes en fonction de la température et du temps de maintien. Comme notre étude est basée sur l'influence de la température sur la précipitation des différentes phases, nous constatons que la formation du réseau continu de carbure commence à 600°C par la formation des particules discontinues en forme de bâtonnets réparties aux joints des grains.

Les mêmes constatations pour l'acier B, une précipitation fine des carbures secondaires aux niveaux des joints de grains avec un taux plus ou moins faible par rapport à l'acier de base, la plus part des précipités se présente sous forme globulaire. Leur taille, très fine, rend difficile leur investigation.

➤ **Revenu à 700°C**

Les micrographies MEB obtenues sur les aciers A et B revenus à 700°C sont présentées sur les [Figure 3.20](#) et [Figure 3.21](#). Ces micrographies mettent clairement en évidence la morphologie et l'emplacement des précipités issus de ce traitement. Après le traitement de revenu à 700°C, la microstructure est fortement marquée la présence de précipités intergranulaires. D'après les travaux de [89], les carbures mis en évidence dans les aciers austénitiques à 700°C sont des carbures de type $M_{23}C_6$. Dans le présent travail, nous avons noté une différence dans la morphologie des carbures identifiés dans l'acier A et l'acier B. D'une manière générale, l'effet de la température de traitement est saisi par l'augmentation du nombre de précipités répartis au niveau des joints de grains.

Dans l'acier A, trois types de morphologies ont été détectées : des précipités fins polygonaux dispersés, en forte proportion, au niveau des zones interdendritiques, des précipités sous forme de bâtonnet et des précipités sous forme lamellaire, en faible proportion, situés dans les zones interdendritiques. L'observation de la microstructure de l'acier A, montre qu'une partie des carbures $M_{23}C_6$ intergranulaire, en forme de bâtonnet, a tendance à former un réseau continu lorsque la température de traitement augmente.

Dans l'acier B, nous constatons que les précipités secondaires sont localisés autour des joints de grains. Ils apparaissent en forme de bâtonnet et en forme de particules polygonaux espacées les unes des autres. Nous remarquons aussi la présence des carbures de niobium de type MC primaires en couleur claire au niveau des joints de grains.

➤ **Revenu à 800°C**

Les observations par microscopie électronique à balayage (Figure 3.20 et Figure 3.21) montrent la précipitation de particules, de morphologie variable, sur des sites différents. Tenant compte de leurs site de formation, ces précipités peuvent être répartis en deux catégories : les précipités sur les joints de grains et les précipités situés à l'intérieur des grains, d'où leurs appellations "précipités intergranulaires et précipités intragranulaires". Comme il est perceptible sur les micrographies, nous observons dans l'acier A la présence des précipités sous forme des particules polygonales ainsi que des précipités sous forme lamellaire.

Dans l'acier B, la précipitation ne se développe pas de la même manière que dans l'acier A, elle augmente avec la température de traitement mais avec un taux faible. Nous remarquons la présence des précipités sous forme des particules polygonales au niveau de joints de grains ainsi qu'en forme de bâtonnet.

La formation du carbure de type MC se déroule à des températures plus élevées que les carbures riches en chrome, $M_{23}C_6$ et M_7C_3 , donc ces carbures restent stables et ne sont pas affectés par la température de revenu utilisée [88]. La caractérisation par MEB met en évidence la présence des carbures de type MC au niveau des joints de grain.

➤ **Revenu à 900°C**

Dès 4 heures de traitement de revenu à 900°C (Figure 3.20 et Figure 3.21), la précipitation intragranulaire et intergranulaire des aciers est très intense en comparaison d'un traitement de même durée à 800°C. Dans l'acier A, au niveau intragranulaire, des carbures de type $M_{23}C_6$ sont présents sur tout le grain austénitique tout en étant concentrés à la périphérie. La morphologie de ces précipités est en grande partie polygonale avec une minorité en forme de bâtonnets. Cependant, une coalescence de ces carbures est plus marquée à proximité des joints de grains. Dans l'acier B, le phénomène de précipitation se déroule de la même manière qu'à 800°C, des précipités polygonaux fins sont plus remarqués à proximité des joints de grains.

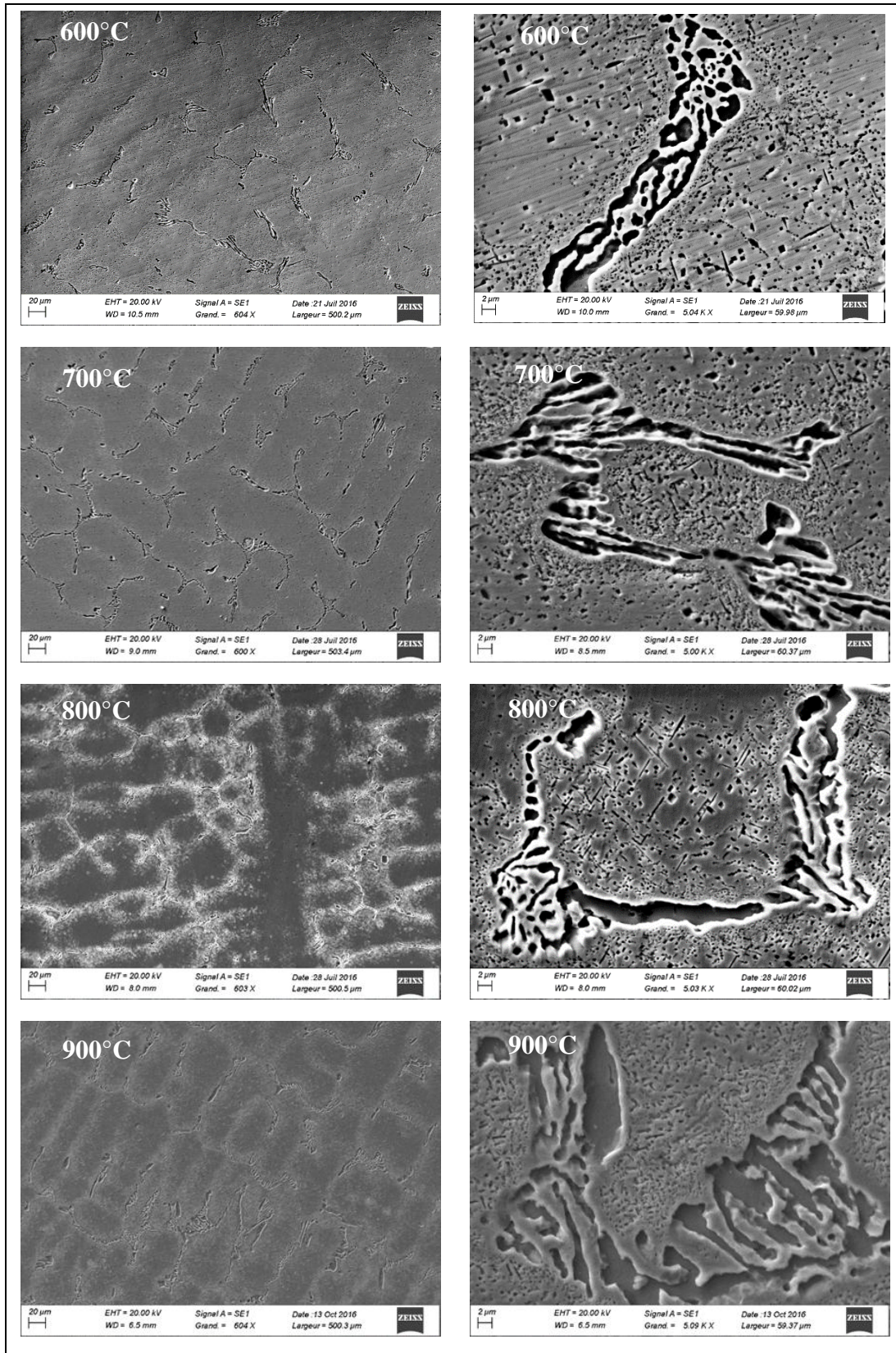


Figure 3.20 : Microstructures MEB de l'acier A après traitement de revenu à différentes températures

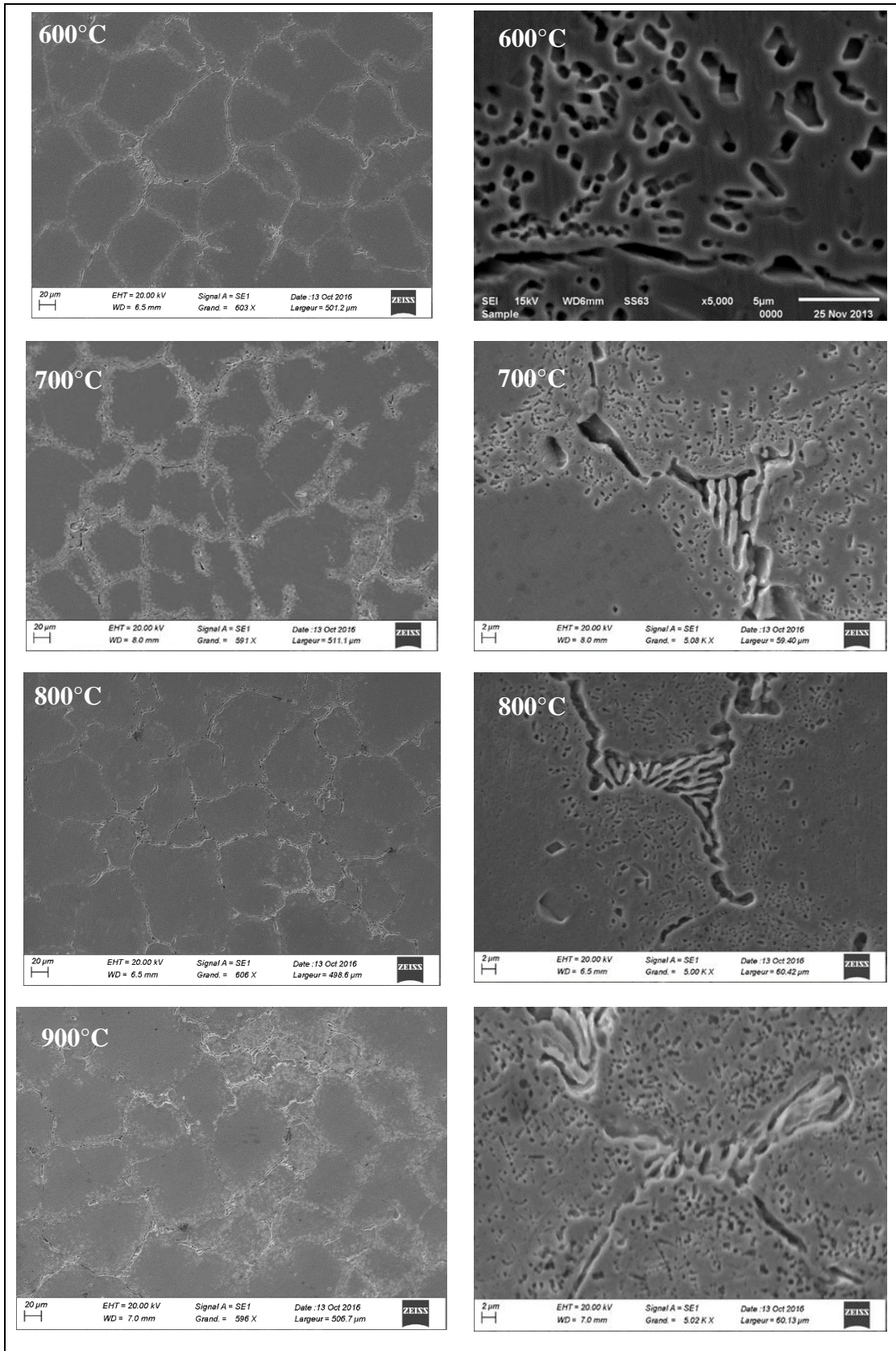


Figure 3.21 : Microstructures MEB de l'acier B après traitement de revenu à différentes températures

c. Analyse par EDS

Une caractérisation par EDS de la matrice et des différents types de précipités, observés sur les microstructures de l'acier A et l'acier B, pour les différentes températures de revenu appliquées, a été réalisée. Les résultats sont indiqués sur les [Figure 3.22](#) et [Figure 3.23](#) et [annexe 1](#). L'examen de ces résultats, nous permet de déduire l'effet de la variation de la température de traitement sur la proportion des éléments chimiques et leur répartition entre la matrice et les précipitations des aciers A et B. Les observations suivantes peuvent être déduites :

Matrice : Une diminution de la teneur en chrome et en carbone et en fer sont remarquées avec l'augmentation de la température de revenu. Cette diminution est la conséquence de la contribution de ces éléments dans la formation des précipités de type $M_{23}C_6$. Ces précipités, en fonction de la variation de la température de revenu et selon leur localisations sont des précipités intergranulaires et intragranulaires.

L'analyse montre aussi la présence de nickel dans la matrice. Des études antérieures [97] ont montré que la présence du nickel diminue la solubilité du chrome et du carbone dans la solution solide ce qui permet une précipitation fine dans la matrice. Les résultats d'analyses EDS obtenus ([Figure 3.22](#) et [Figure 3.23](#)) sont en concordance avec ce résultat où on remarque une diminution de la teneur en chrome et en carbone, dans la matrice, avec l'augmentation de la teneur en nickel. Cet effet peut être expliqué par la formation de précipités intragranulaire de type $M_{23}C_6$. Une proportion de fer entre dans la formation de ces carbures complexes $(Fe,Cr)_{23}C_6$ ce qui justifie aussi la diminution en fer donnée par l'analyse EDS dans la matrice.

Cette analyse a aussi mis en évidence la présence du vanadium et du niobium dans l'acier B qui varient respectivement dans les plages (0.83 -1.84)% et (0 - 0.35)%.

Précipités : L'analyse EDS réalisée sur les différents précipités observés sur la microstructure de l'acier A et de l'acier B montre la présence des éléments chrome, fer, nickel, carbone dans les précipités de l'acier A plus le niobium et vanadium dans les précipités de l'acier B. Le pourcentage de chrome dans ces précipités est supérieur à 50%. Sur la base de la littérature [98] affirmant que la teneur en chrome dans les précipités $M_{23}C_6$ dépasse 50%, les résultats obtenus par l'analyse EDS des précipités observés sur la microstructure des aciers A et B sont en la faveur de la présence de précipités de type $M_{23}C_6$.

Cette même analyse montre la présence du vanadium et du niobium dans la composition des précipités avec des teneurs variant respectivement dans les plages (2.96 - 4.73)% et (0.11 – 4.24)%. La structure de l'acier B se caractérise aussi par la formation des fines précipités primaires, dans le spectre de la [Figure 3.24](#) le niobium est le pic le plus intense. Ce carbure se forme aux niveaux de joints de grains, l'augmentation de l'énergie dans ces zones favorise la création des sites plus préférentiels pour la germination des précipités stables et donc un effet de durcissement plus important.

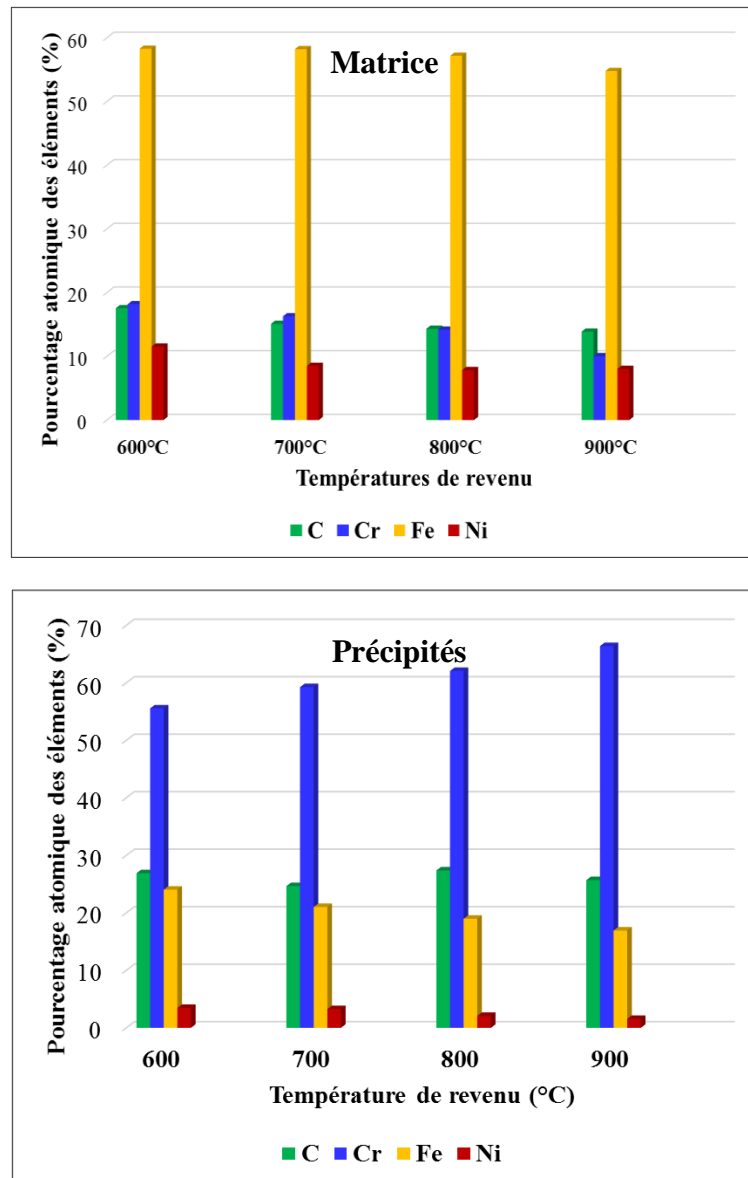


Figure 3.22 : Effet de la température de revenu sur la répartition des éléments dans la matrice et dans les précipités de l'acier A

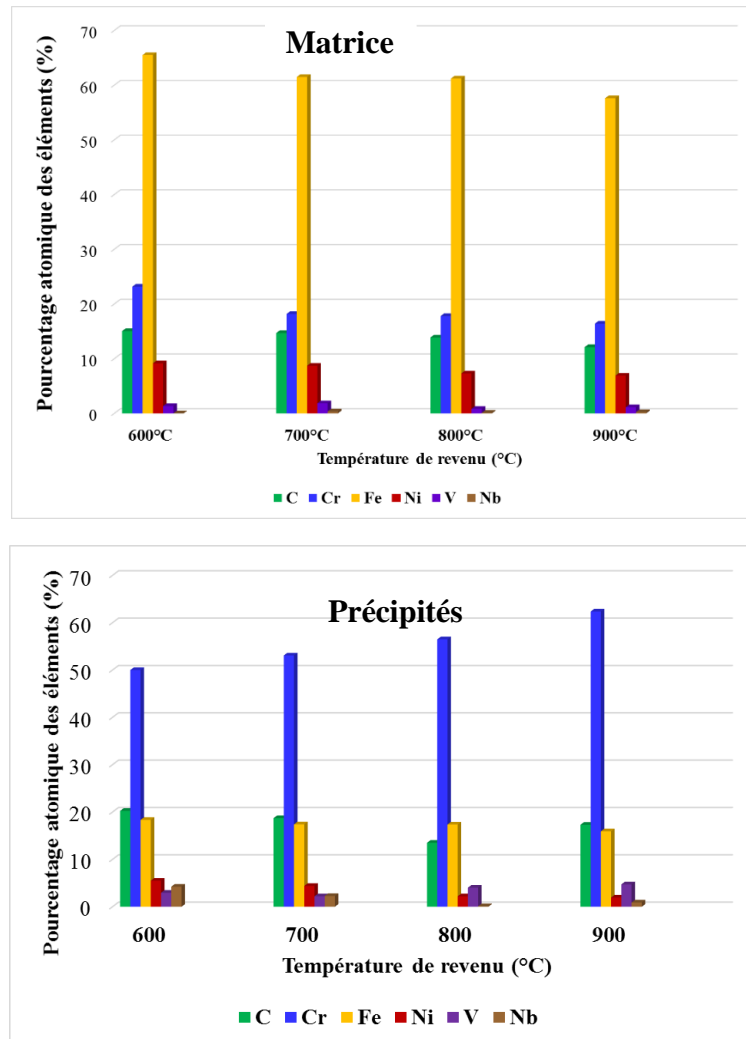


Figure 3.23 : Effet de la température de revenu sur la répartition des éléments dans la matrice et dans les précipités de l'acier B

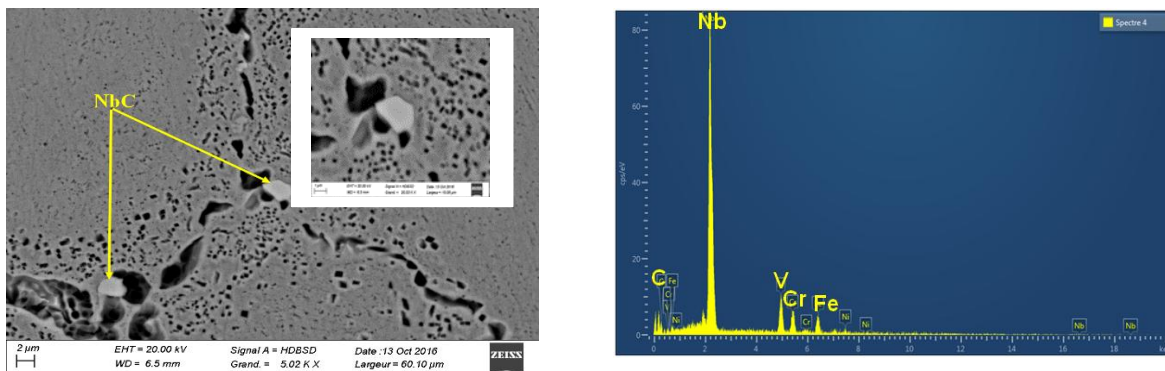
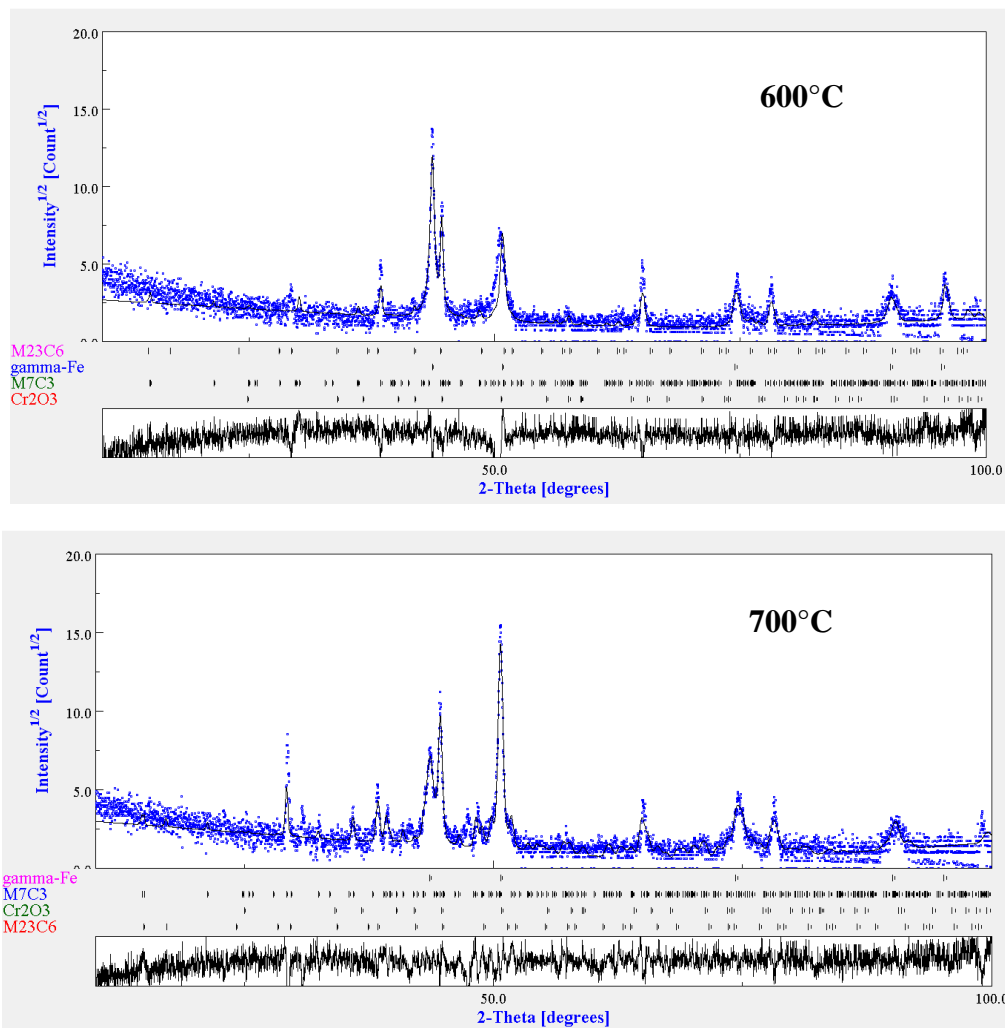


Figure 3.24 : Particules MC (NbC) identifiée dans l'acier B après revenu à 800°C

3.1.3.2 Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes X obtenus sur l'acier A et B pour les différentes températures de revenu sont présentés sur les [Figure 3.25](#) et [Figure 3.26](#). Le fit des diffractogrammes, moyennant le logiciel MAUD, basé sur la méthode de Rietveld montre la nature des phases microstructurales existantes pour chaque température de traitement de revenu appliquée. Ces diffractogrammes montrent l'effet de la variation de la température de revenu sur l'intensité des phases présentes. Cet effet est illustré par la diminution de l'intensité du pic du fer gamma en fonction de l'augmentation de la température de revenu. Cet effet est clairement mis en évidence à 800° et 900°C. Les diffractogrammes révèlent aussi la présence de carbures de vanadium (V₄C₃) et de niobium (NbC) dans l'acier B.



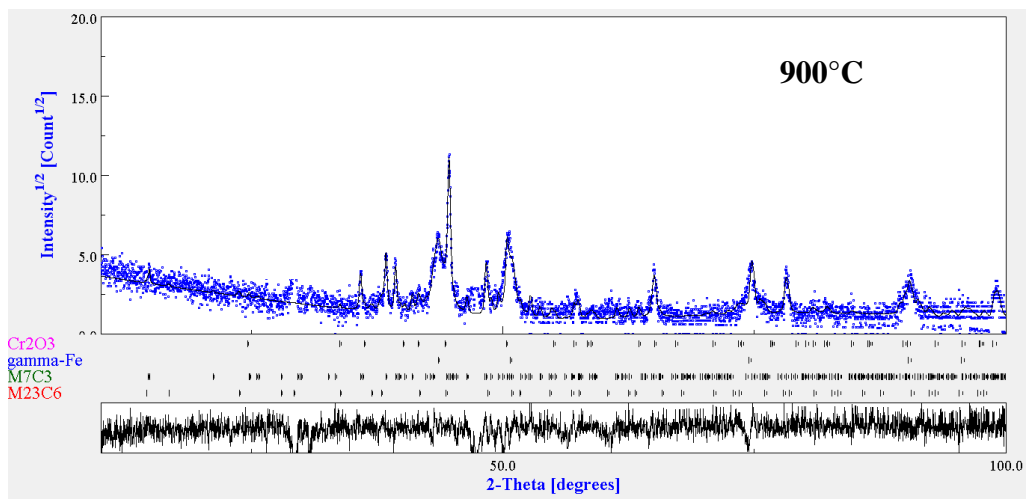
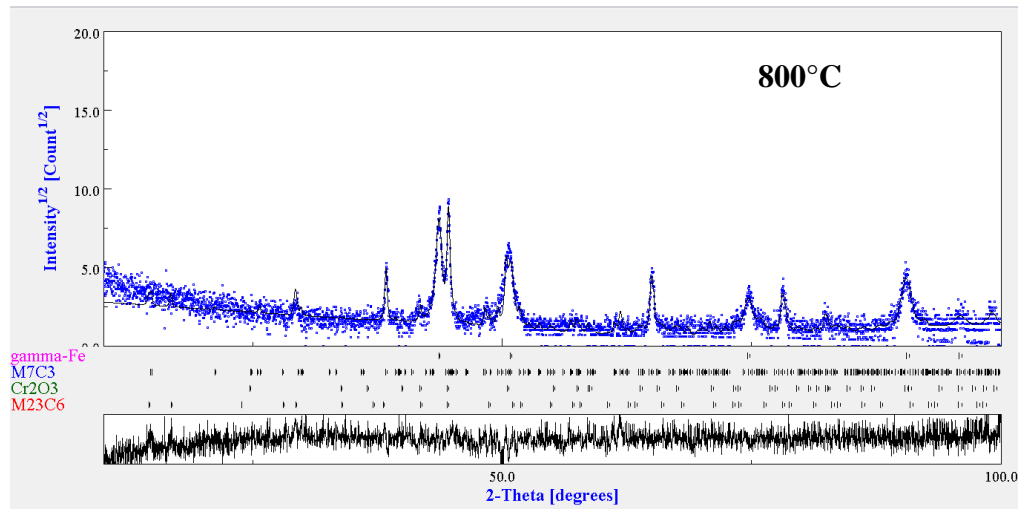
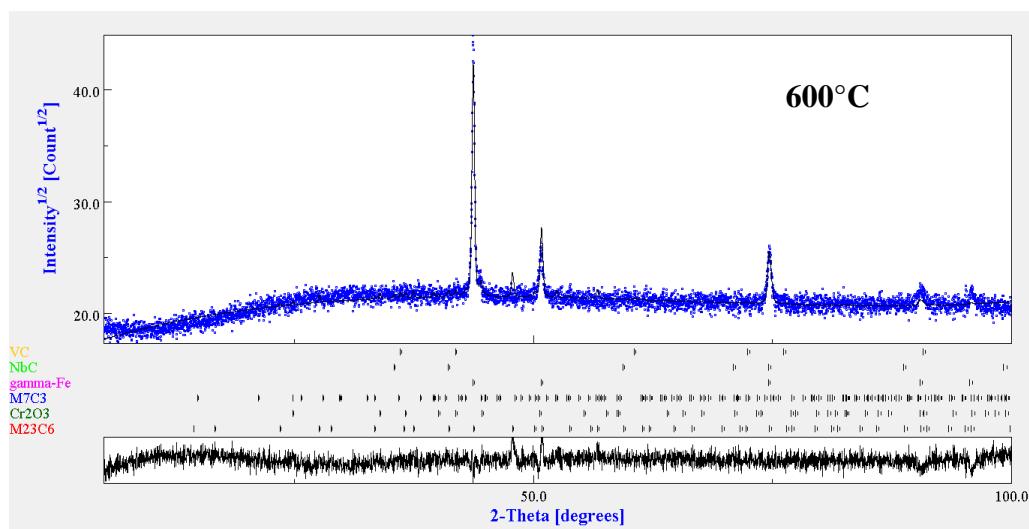


Figure 3.25 : Diffractogrammes X de l'acier A après revenu à différentes températures



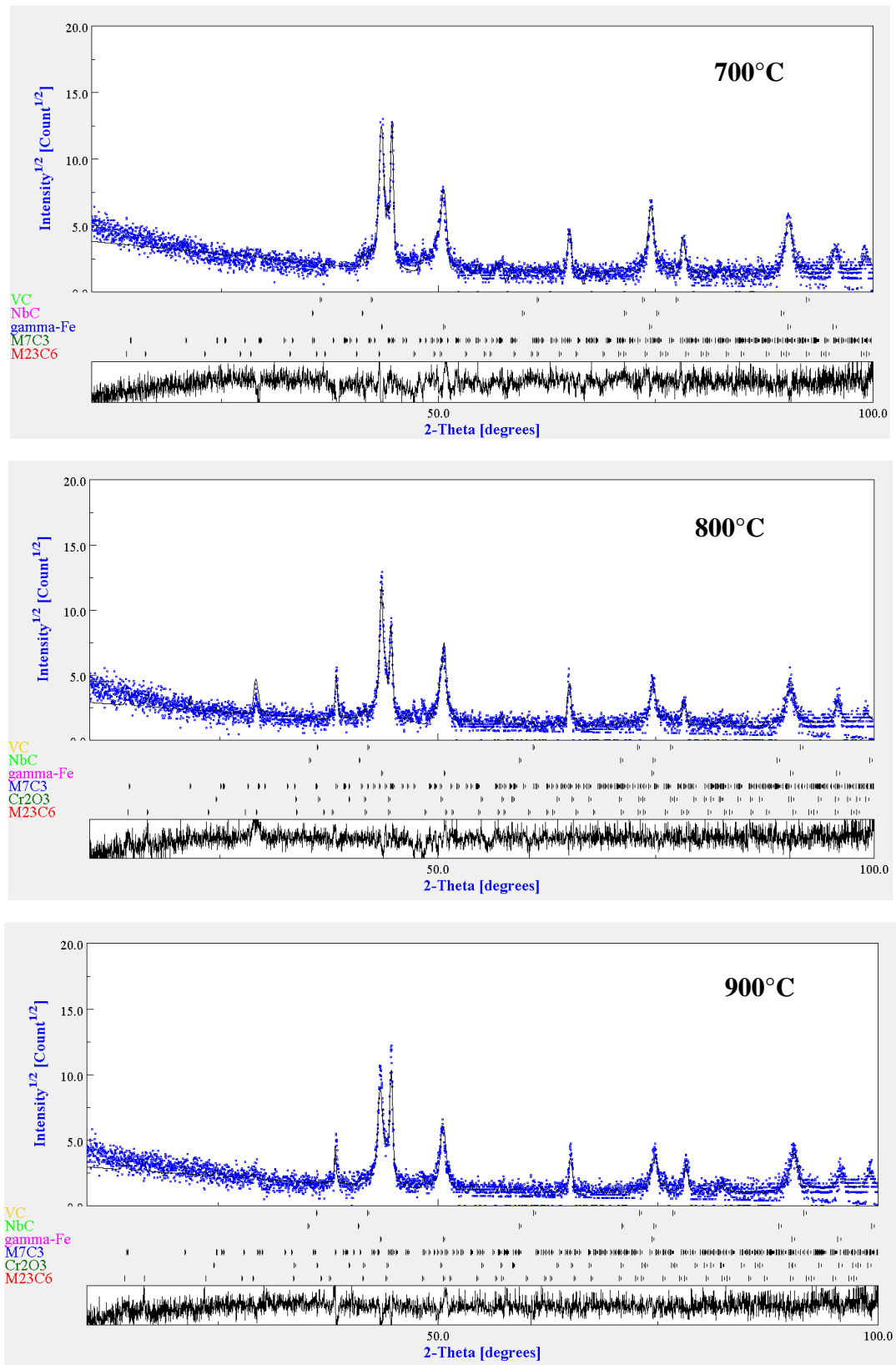
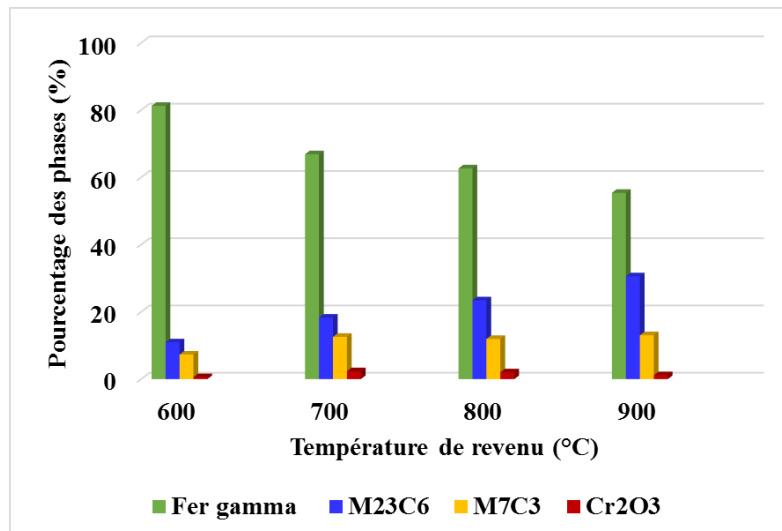


Figure 3.26 : Diffractogrammes X de l'acier B après revenu à différentes températures

Les résultats de l'analyse quantitative des phases en fonction de l'augmentation de la température de revenu sont présentés sur les [Figure 3.27](#) et [Figure 3.28](#). La variation de la température de traitement a affecté la proportion de certaines phases microstructurales pour les deux aciers étudiés. Cet effet peut être résumé comme suit :

- Une diminution de la proportion du fer gamma de 81,24 à 55,37 % pour l'acier A et de 79,83 à 60,5 % pour l'acier B ;
- Une augmentation notable de la proportion du carbure $M_{23}C_6$ de 10,93% à 30,54% pour l'acier A et 6,05 à 24,26 % pour l'acier B ;
- La proportion de carbure M_7C_3 , obtenue sur les deux aciers A et B est presque stable pour les températures de revenu utilisées. Ce carbure se formant en cours de solidification, ne subit pas de transformation lors du traitement de revenu.
- Le taux des carbures de type MC demeure presque constant pour toutes les températures de traitement car ce type de carbure, ne peut être le sujet d'une transformation qu'après un traitement particulièrement prolongée .



[Figure 3.27](#) : Effet de la température de revenu sur la fraction volumique des phases dans l'acier A

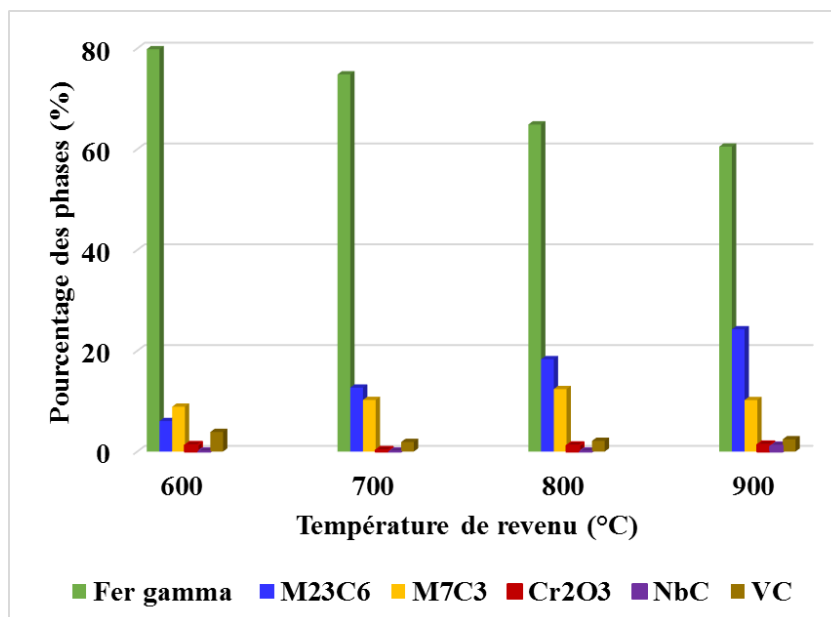


Figure 3.28 : Effet de la température de revenu sur la fraction volumique des phases dans l'acier B

3.1.3.3 Analyse thermique par DSC

Les phénomènes de précipitation et de dissolution peuvent être caractérisés par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Cette dernière permet de mesurer les dégagements et les absorptions de flux d'énergie qui ont lieu dans un échantillon au cours d'un traitement thermique. La Figure 3.29 présente les résultats obtenus par la technique DSC pour chaque acier étudié (A et B). Nous constatons la présence de deux pics, un pic exothermique situé dans l'intervalle de température comprise entre 627°C et 869°C pour l'acier A et entre 654°C et 832°C pour l'acier B. Un autre pic endothermique apparaît entre 996 et 1178°C pour l'acier A et entre 943 et 1180°C pour l'acier B.

L'apparition du pic exothermique est attribuée à la précipitation des carbures $M_{23}C_6$ par contre le pic endothermique est lié à la dissolution de ce type de carbure [99]. Nous constatons à travers ces résultats que l'addition du vanadium et du niobium a contribué à un déplacement du point de débuts de transformation lié à la précipitation des carbures $M_{23}C_6$ vers le domaine de température plus élevé avec une diminution du flux d'énergie dégagée. Par contre, un léger déplacement de la température de début de dissolution des carbures $M_{23}C_6$, lié aussi à une diminution du flux d'énergie absorbée est noté lors de la dissolution de ces carbures $M_{23}C_6$.

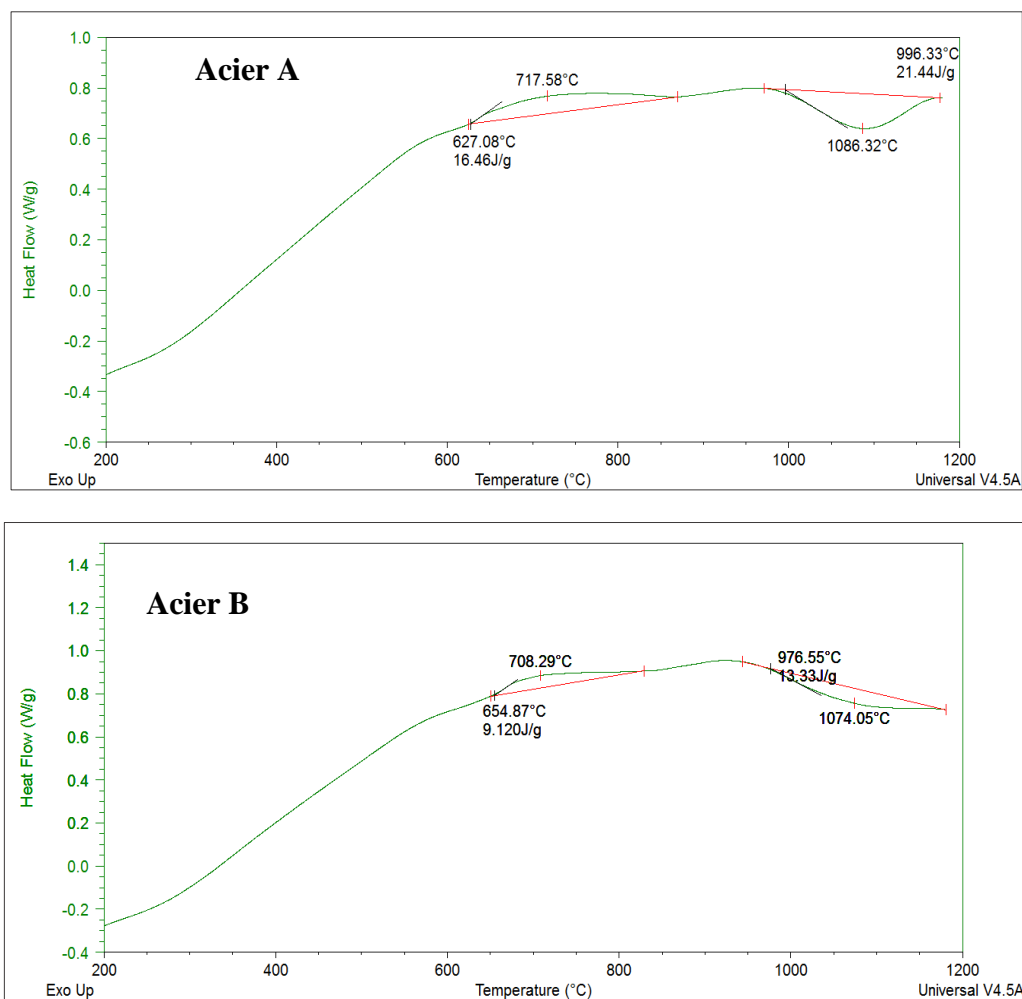


Figure 3.29 : Thermogrammes de DSC des deux aciers A et B

3.2 Influence de l'addition de vanadium et de niobium sur les propriétés mécaniques de l'acier AISI309

3.2.1 Évolution de la dureté

L'évolution de la dureté mesurée sur les aciers A et B, à l'état brut, à l'état hypertrempe et après revenu à différentes températures est schématisée par les histogrammes indiqués sur la Figure 3.30. Ces histogrammes comparatifs, illustrent l'influence de l'addition du vanadium et du niobium sur la dureté de l'acier AISI309. Il en ressort que pour tous les traitements effectués, l'acier B manifeste une dureté plus élevée que celle obtenue sur l'acier A. Ce résultat est dû à la présence des carbures stables de vanadium et de niobium dans la structure de l'acier B. A l'état hypertrempe la dureté des deux aciers est élevée par rapport aux autres états, cette augmentation

est due à la dissolution des carbures $M_{23}C_6$ dans la matrice austénitique au cours de ce traitement. Aussi le traitement de revenu a contribué à une augmentation de la dureté où une relation proportionnelle entre les valeurs de duretés mesurées et la température de revenu est observée. Cet effet est le résultat de la précipitation des carbures de type $M_{23}C_6$ ayant eu lieu à la suite de ce traitement thermique.

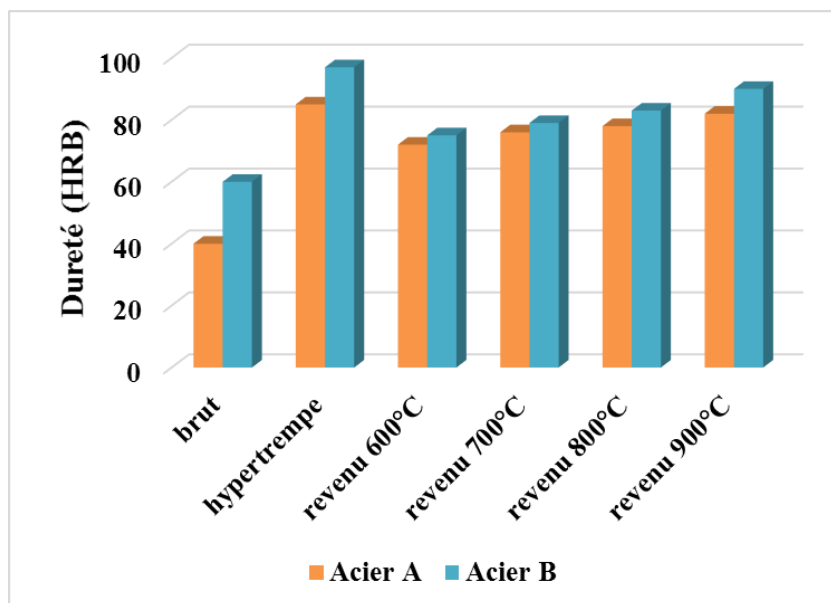


Figure 3.30 : Histogrammes comparatifs illustrant l'influence de l'addition du vanadium et du niobium sur la dureté de l'acier AISI309

3.2.2 Usure par frottement

La Figure 3.31 présente l'influence des traitements thermiques sur l'évolution du coefficient de frottement des aciers A et B. Nous constatons que l'évolution du coefficient de frottement dans les deux aciers passe par deux étapes :

1. La première étape est caractérisée par une augmentation brusque du coefficient de frottement (μ). Cette augmentation est due aux chocs entre les aspérités des surfaces antagonistes ;
2. Dans la seconde étape, on note une stabilisation du coefficient de frottement. Les aspérités sont cisailées se dégagent des deux surfaces et jouent le rôle du troisième corps. L'augmentation de la température de traitement et la formation du troisième corps affectent la variation du coefficient de frottement.

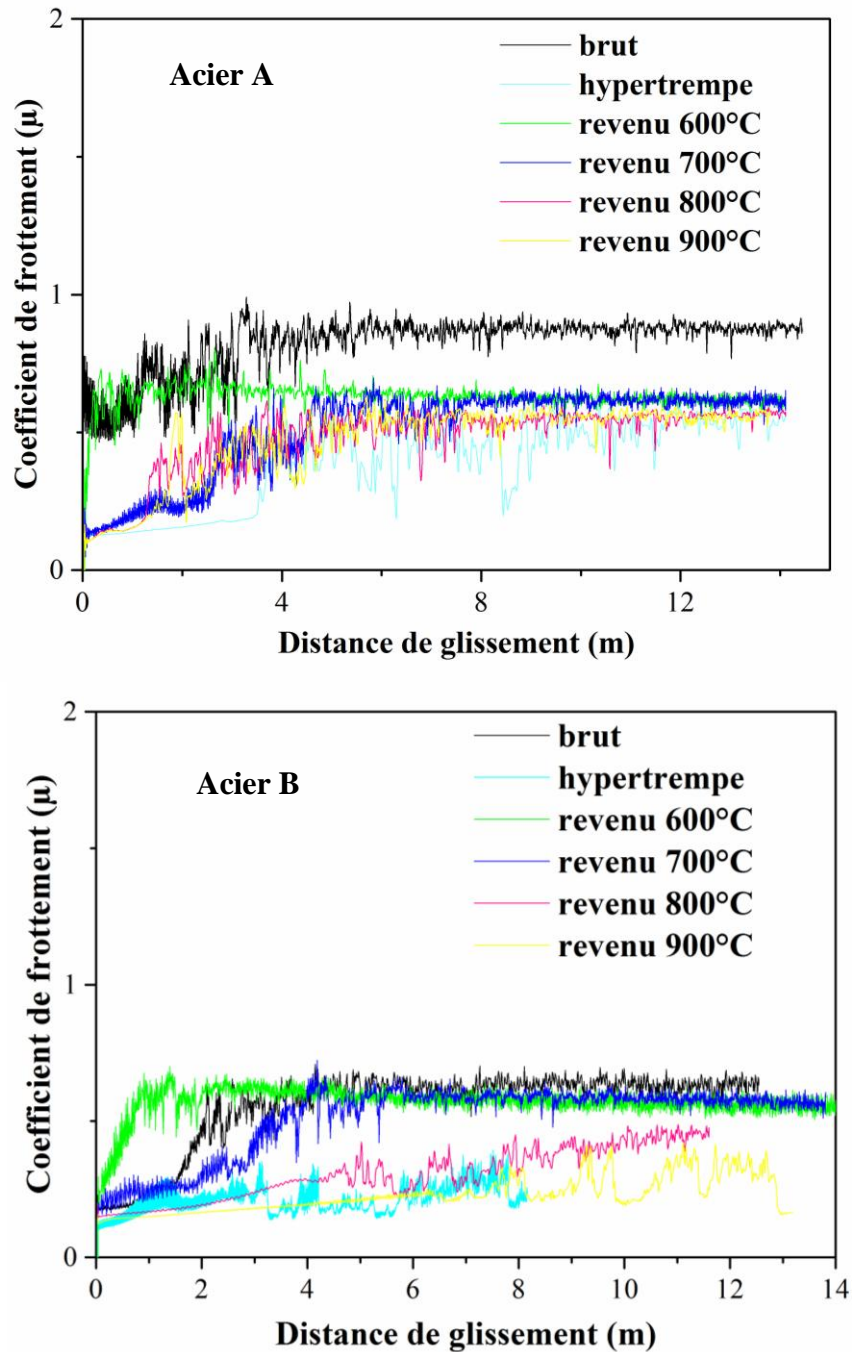


Figure 3.31 : Evolution du coefficient de frottement des deux aciers A et B avant et après traitements thermiques :

D'après les histogrammes comparatifs (Figure 3.32), illustrant l'influence de l'addition du vanadium et du niobium, sur l'évolution du coefficient de frottement de l'acier AISI309, on constate que :

1. L'état hypertrempe présente un coefficient de frottement faible par rapport aux autres états (0,459 pour l'acier A et 0,213 pour l'acier B). Cette diminution est due à la mise en solution des carbures dans la matrice austénitique.
2. A 600°C : le coefficient (μ) augmente jusqu'à (0,63 pour l'acier A et 0,56 pour l'acier B) par rapport à l'état hypertrempe, cette augmentation est due au début de précipitation des carbures dans la matrice austénitique
3. De 700°C à 900°C le taux de carbures augmente avec l'augmentation de la température de revenu, l'acier devient dur, donc le coefficient de frottement des deux aciers diminue de 0,509 à 0,47 pour l'acier A et de 0,51 à 0,304 Pour l'acier B.
4. Dans tous les états de traitements, le coefficient de frottement de l'acier B est inférieur à celui de l'acier A. Cette diminution est due à la présence des carbures très stables de vanadium et de niobium de type MC ce qui augmente la résistance à l'usure par frottement de l'acier B.

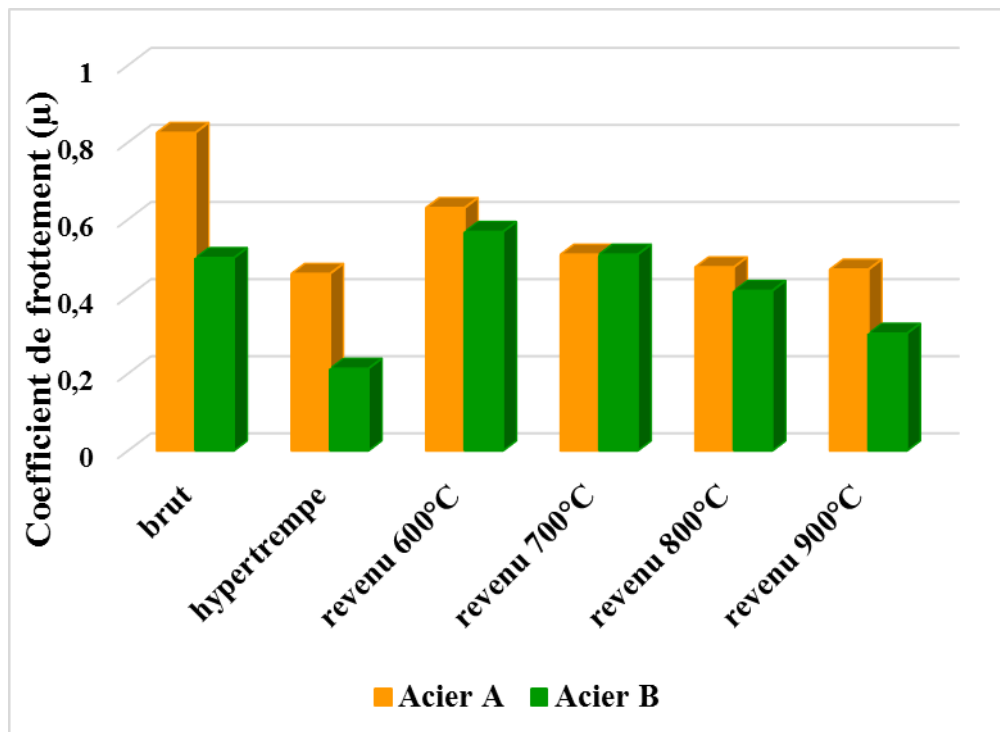


Figure 3.32 : Histogrammes comparatifs illustrant l'influence de l'addition de vanadium et de niobium sur le coefficient de l'acier AISI309

3.3. Influence de l'addition du vanadium et du niobium sur le comportement à la corrosion de l'acier AISI309

3.3.1 Dans un milieu acide HCl à 0,1M

3.3.1.1 Etat hypertrempe

a. Courbes de polarisation potentiodynamique

La Figure 3.33 représente les courbes de polarisation potentiodynamique cathodique et anodique des aciers A et B dans HCl à 0,1 M à la température ambiante. Dans le Tableau 3.3, les paramètres électrochimiques relatifs au potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (i_{corr}) déduits à partir des courbes de polarisation des branches cathodique et anodique enregistrées expérimentalement à l'aide de la méthode d'extrapolation linéaire de Tafel.

D'après l'allure des courbes $\text{Log } i = f(E)$, les deux aciers présentent un comportement sensiblement identique, nous remarquons l'absence de la région passive, qui peut être expliquée par la diffusion des ions Cl^- qui diffusent à l'intérieur de la surface du métal [100]. McCafferty et Heckermann [101] ont montré que dans HCl, une interaction synergique existe entre les ions Cl^- chimisorbés à la surface métallique et les ions H^+ de la solution, qui sont attirés électrostatiquement par des ions Cl^- qui couvrent la surface métallique et catalysent les réactions de dissolution [102].

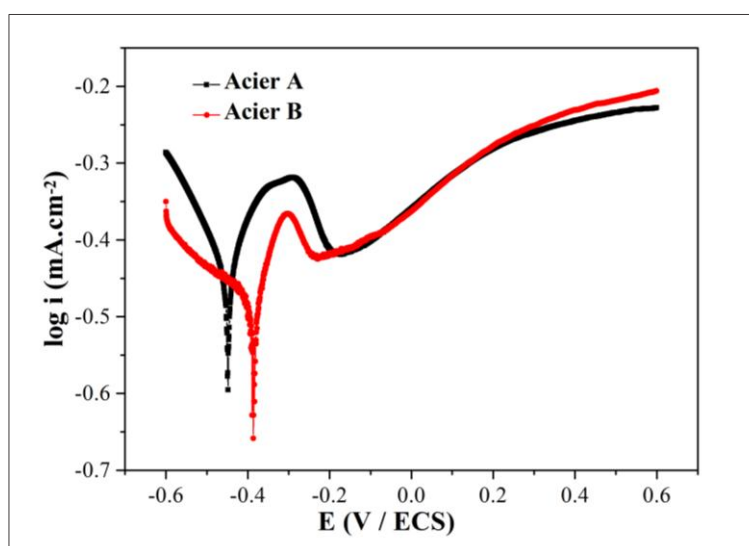


Figure 3.33 : Courbes de polarisation potentiodynamique des aciers A et B dans HCl à 0,1 M à la température ambiante

Le potentiel de corrosion calculé (E_{corr}), dans le cas de l'acier A est $-449 \text{ mV}/_{\text{ECS}}$ avec une densité de courant de corrosion, $I_{\text{corr}} = 0.038 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les valeurs correspondantes à l'acier B sont $-385 \text{ mV}/_{\text{ECS}}$ et $0.012 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivement. La comparaison des valeurs de E_{corr} et I_{corr} des deux aciers indique que l'addition du vanadium et du niobium dans l'acier AISI309 provoque le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles et diminue la densité de courant de corrosion.

La comparaison des valeurs des constantes de Tafel anodique et cathodique, β_a , β_c , conduit à des valeurs distinctes de $70,4$, $91,3 \text{ mVdecade}^{-1}$ pour l'acier A et $49,8$, $204 \text{ mVdecade}^{-1}$ pour l'acier B respectivement. Ainsi, on peut conclure que dans le domaine cathodique, l'ajout d'éléments vanadium et niobium dans l'acier AISI309 induit à une réduction importante de courant cathodique

Tableau 3.3 : Paramètres électrochimiques des aciers A et B dans HCl à 0,1 M à température ambiante

Acier	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA / cm ²)	β_a (mVdec ⁻¹)	β_c (mVdec ⁻¹)	R_p (Ω . cm ²)
A	-449	0,038	70,4	91,3	390
B	-385	0,012	49 ,8	204	1340

a. Mesures d'impédance électrochimique

La technique de mesure d'impédance électrochimique a été appliquée pour l'étude du comportement à la corrosion des métaux donnant des informations sur les phénomènes et processus présent à la surface métal/ électrolyte. Cette technique est utilisé principalement pour l'étude des réactions interfaciales et d'autres phénomènes interfaciaux [103].

Les [Figure 3.34](#) et [Figure 3.35](#) Montrent les spectres EIS ; plan de Nyquist et diagrammes de Bode pour les aciers A et B, dans HCl à 0,1 M à la température ambiante.

Le diagramme d'impédance est composé d'une boucle capacitive aux hautes fréquences et une boucle inductive aux basses fréquences. La variation du rayon de la boucle capacitive représentant l'augmentation de résistance de polarisation est liée au processus de passivation d'acier inoxydable AISI 309 dans la solution. La boucle capacitive peut être attribuée à la réaction de transfert de charge [104].

La boucle inductive aux basses fréquences peut représenter le début de la période d'incubation de la corrosion par piqûres. La boucle inductive peut être attribuée au processus de relaxation obtenus par l'adsorption d'espèces Cl_{ads}^- et H_{ads}^+ sur la surface de l'électrode. Il peut également être attribué à la redissolution de la surface passivée aux basses fréquences [104].

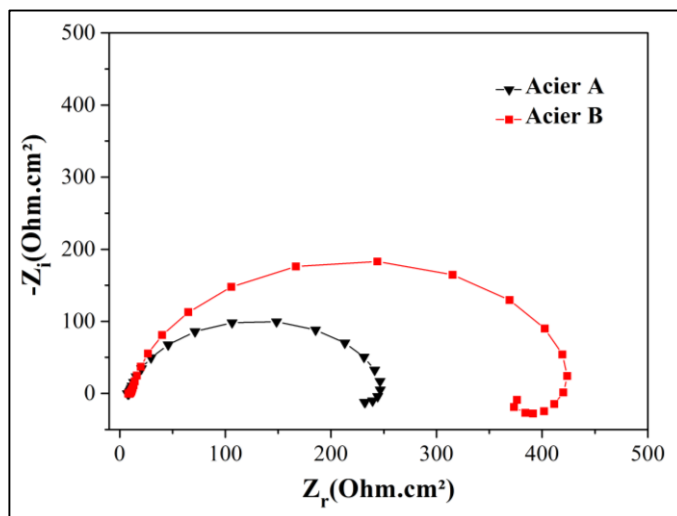


Figure 3.34 : Spectres de Nyquist des aciers A et B dans HCl à 0,1 M à la température ambiante

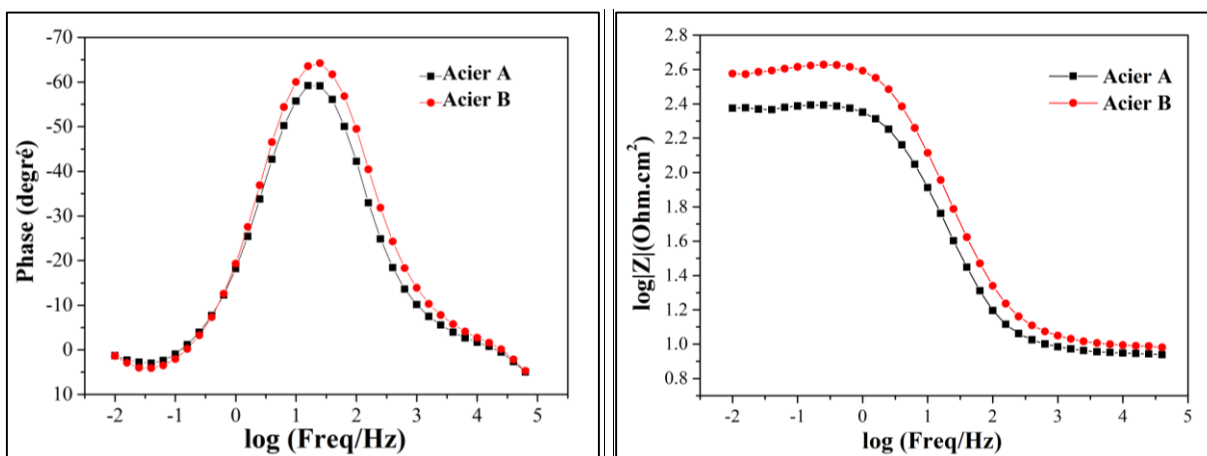


Figure 3.35 : Diagrammes de Bode correspondant aux aciers A et B dans HCl à 0,1 M à la température ambiante

Les données relatives à l'EIS ont été analysées par le modèle de circuit équivalent représenté sur la Figure 3.36. Les valeurs des différents paramètres déduits à partir de l'ajustement paramétrique utilisant le programme Zview figurent dans le Tableau 3.4. Ce circuit est constitué

de la résistance de solution (R_s), d'un élément à phase constante (CPE), de la résistance de transfert de charge (R_{ct}), d'une résistance inductive (R_L) et d'une inductance L .

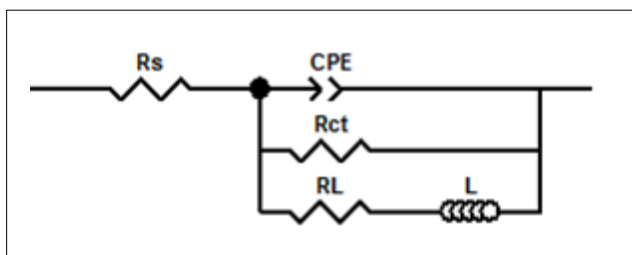


Figure 3.36 : Le circuit électrique équivalent utilisé pour l'analyse des impédances correspondantes aux aciers A et B dans HCl à 0,1 M à la température ambiante

Les données présentées dans le [Tableau 3.4](#). montrent que l'addition du vanadium et du niobium dans l'acier inoxydable austénitique AISI309 augmente la résistance de transfert de charge R_{ct} et réduit la valeur de CPE

L'augmentation de R_{ct} est associée à un comportement anti corrosif. En outre, une meilleure protection est associée à une diminution de CPE qui résulte à une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique [104].

Tableau 3.4 : Paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance des aciers A et B dans HCl à 0,1 M à la température ambiante

Acier	R_s ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	CPE ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_L ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	L (H)
A	9	316,1	0,8739	246	1479	4570
B	10	189,5	0,8835	437	2074	5151

3.3.1.1 État revenu

a. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier A

La [Figure 3.37](#) présente les courbes de polarisation (Tafel) de l'acier A après traitement de revenu à différentes températures dans HCl à 0,1M. Nous constatons que les courbes présentent la même allure même avec celle à l'état hypertrempe. L'augmentation de la température e revenu provoque le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives.

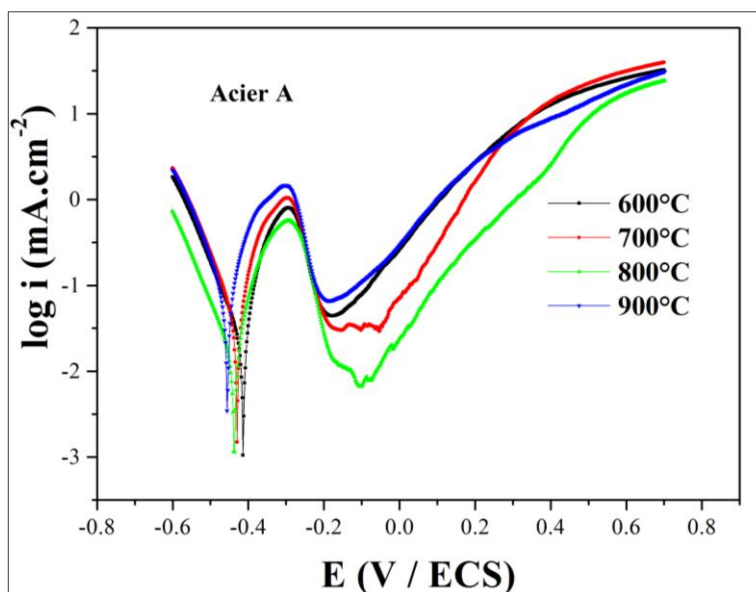


Figure 3.37 : Courbes de polarisation (Tafel) de l'acier A après traitement de revenu à différentes températures dans HCl à 0,1M

Le **Tableau 3.5** regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier A après traitement de revenu à différentes températures dans HCl à 0,1M. En effet, l'augmentation de la température de revenu provoque une augmentation de la densité de courant, correspond au passage des cations ferreux en solution. Dans ces conditions, l'absence de palier de passivation traduit le fait que les produits de corrosion formés lors de la dissolution ne permettent pas la formation d'un film sur la surface du métal, ceci est peut être due à la forte agressivité du milieu chloruré, arrivé à 900°C où le potentiel est le plus négative, la densité de courant augmente et arrive à $69,74 \mu\text{A cm}^{-2}$, expliquant une détérioration de la surface.

Tableau 3.5 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A après traitement de revenu à différentes températures dans HCl à 0,1M.

Traitements	E _{corr} (mV)	I _{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	Ba (mV dec ⁻¹)
600°C	-414	26,82	99,1	54,9
700°C	-431	52,45	98,5	70,4
800°C	-440	58,91	91,9	61,3
900°C	-457	69,74	86,9	72,7

b. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier B :

La Figure 3.38 montre les courbes de polarisation linéaire (Tafel) de l'acier B dans HCl à 0,1M. Une absence du palier de passivation est remarquée. Un déplacement du potentiel de corrosion de -396 mV/ECS à 600°C vers -425mV/ECS à 900°C, est enregistré. En parallèle et en fonction de la température les densités de courant de l'acier B (Tableau 3.6) présentent une légère augmentation comparée à celle de l'acier A dans HCl à 0,1M.

L'addition du vanadium et du niobium diminue le volume des zones appauvries en chrome, formées au cours de traitement thermique, jouant le rôle des zones anodiques dans un milieu agressif ce qui ralentit le processus de corrosion de l'acier AISI309 dans HCl à 0,5M

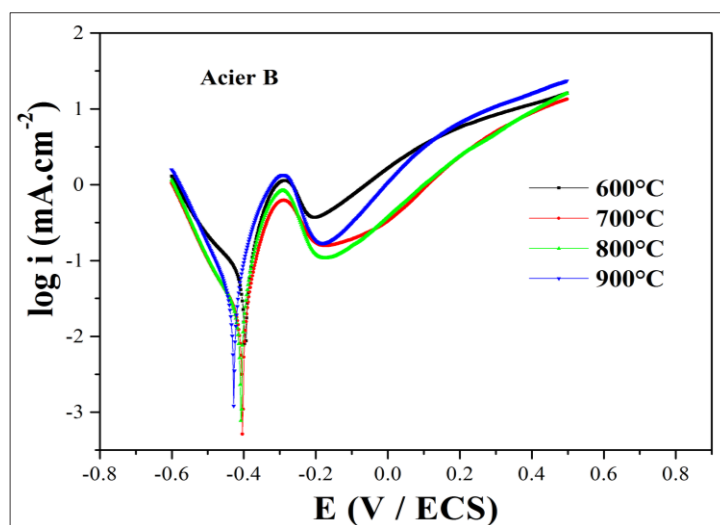


Figure 3.38 : Courbes de polarisation (Tafel) de l'acier B après traitement de revenu à différentes températures dans HCl à 0,1M

Tableau 3.6 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier B après traitement de revenu à différentes températures dans HCl à 0,1M.

Traitements	E _{corr} (mV)	I _{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	Ba (mV dec ⁻¹)
600°C	-396	14,19	171,2	56,7
700°C	-403	16,45	83,6	39,7
800°C	-406	18,79	98	37,5
900°C	-425	25,96	98,3	50

3.3.2 Dans un milieu acide H₂SO₄ à 0,5M

3.3.2.1 Etat hypertrempe

a. Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation (Tafel) des aciers A et B dans H₂SO₄ à 0,5M après 1h d'immersion à température ambiante sont illustrés sur la [Figure 3.39](#). Dans le [Tableau 3.7](#) sont regroupés les paramètres électrochimiques, déduits des courbes de polarisation (Tafel), tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a), la densité du courant de corrosion (i_{corr}) et la résistance de polarisation (R_p).

Un déplacement du potentiel de corrosion remarqué dans le comportement de l'acier B, et cela vers des valeurs positives, donc plus noble, avec en parallèles la diminution de la densité de courant de corrosion, de 337,94 $\mu\text{A cm}^{-2}$ pour l'acier A à 16,61 $\mu\text{A cm}^{-2}$ pour l'acier B. D'après la littérature, le comportement actif-passif est caractéristique à l'acier inoxydable en milieu acide sulfurique [105] et le processus de passivation est lié à la formation de couches d'oxyde sur la surface des échantillons [106]. Les courbes de polarisation des deux aciers présentent un plier de passivation, la densité de courant du palier relative à l'acier B est plus basse comparée à celle de l'acier A. Ce palier traduit la présence du film passive composé d'oxydes et riche en oxydes de vanadium (VaO, Va₂O₃, VaO₂, Va₂O₅) et niobium (NbO, NbO₂, Nb₂O₅) pour le cas de l'acier B. Dans les solutions acides, la réaction anodique de corrosion est le passage des ions métalliques de la surface du métal dans la solution, et la réaction cathodique est la décharge des ions d'hydrogène pour produire le gaz d'hydrogène ou pour réduire l'oxygène [107].

La comparaison des valeurs des constantes de Tafel anodique (β_a) et cathodique (β_c) montre une réduction importante des courants cathodique et anodique de l'acier B.

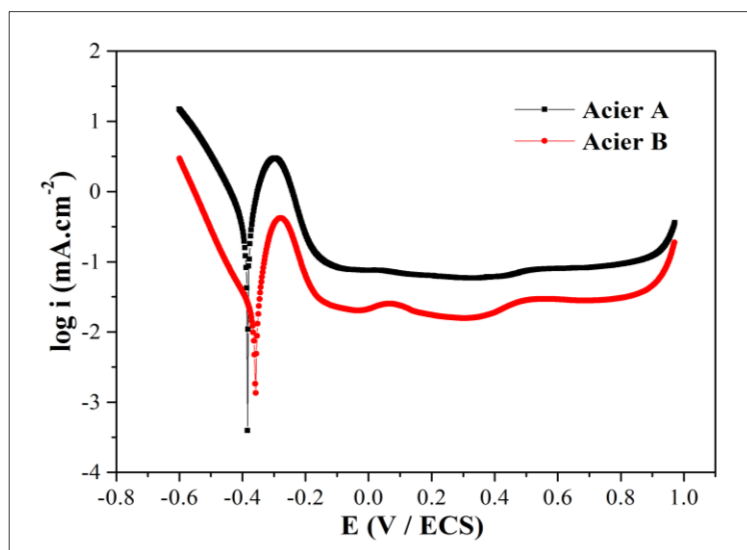


Figure 3.39 : Courbes de polarisation potentiodynamique des aciers A et B

Tableau 3.7 : Paramètres électrochimiques pour acier A et acier B

Acier	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A\ cm^{-2}$)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	B_a (mV dec ⁻¹)	R_p ($\Omega\ cm^2$)
A	-384	337,946	114,2	66,4	290
B	-358	16,616	118,9	36,1	454

b. Mesures d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance électrochimique des aciers A et B dans H₂SO₄ à 0,5M en représentation de Nyquist et Bode sont présentés sur la [Figure 3.40](#) et [Figure 3.41](#)

Le diagramme d'impédance en représentation de Nyquist de chaque acier est caractérisé par une seule boucle capacitive semi-circulaire, qui est attribuée aux processus de transfert de charge, son diamètre est lié à la résistance de transfert de charge (R_{ct}) à l'interface métal / solution. Les diagrammes d'impédance en représentation de Bode permettent de confirmer l'existence d'une seule constante de temps correspondant à l'apparition d'une seule boucle capacitive.

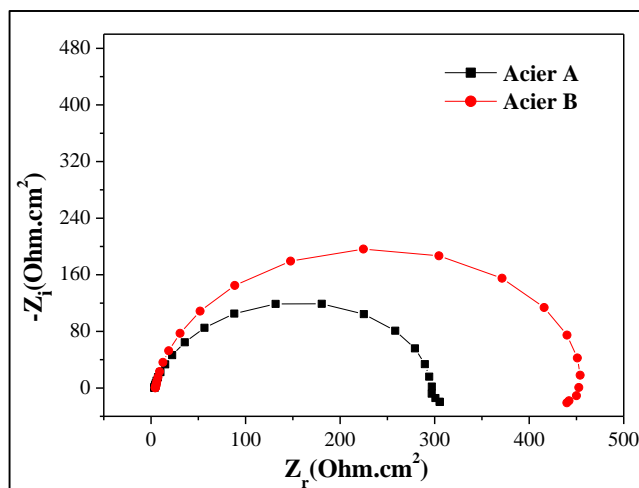


Figure 3.40 : Spectres de Nyquist des aciers A et B dans H_2SO_4 à 0,5 M à la température ambiante

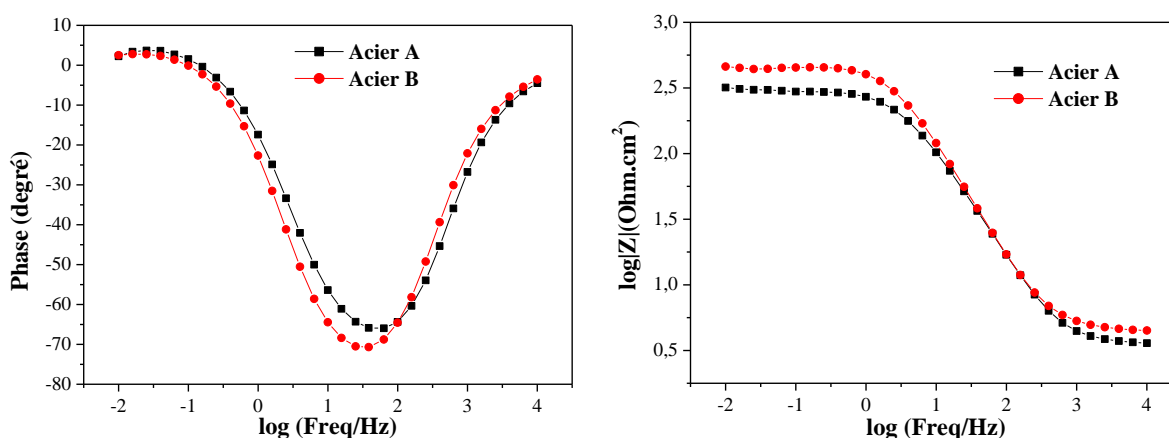


Figure 3.41 : Diagrammes de Bode correspondant aux aciers A et B dans H_2SO_4 à 0,5 M à la température ambiante

Le schéma du circuit électrique équivalent correspond au diagramme d'impédance (Figure 3.42) est constitué de la résistance de solution (R_s), d'un élément à phase constante (CPE) et de la résistance de transfert de charge (R_{ct}).

Les valeurs des différents paramètres déduits à partir de l'ajustement paramétrique sont répertoriées dans le [Tableau 3.8](#). Elles montrent que l'addition du vanadium et du niobium dans l'acier inoxydable austénitique AISI309 augmente la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et réduit la valeur de CPE.

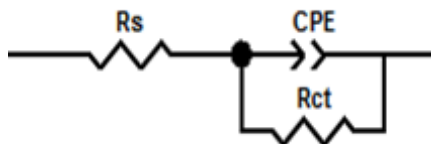


Figure 3.42 : Circuits électrique équivalent utilisé pour l'analyse des impédances correspondantes aux aciers A et B dans H_2SO_4 à 0,5 M à la température ambiante Références

Tableau 3.8 : Paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance des aciers A et B dans H_2SO_4 à 0,5 M à la température ambiante

Acier	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	n	CPE ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)
A	3,528	0,870	233,8	296,8
B	4,532	0,905	185,5	457,4

3.3.2.2 Etat revenu

a. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier A

Dans le but de tracer les courbes de polarisation de l'acier A dans H_2SO_4 à 0,5 M, un balayage a été effectué à une vitesse de 1mV/min entre -600 à +970mV/ECS, après un temps d'immersion de 1 heure correspondant à la formation et la stabilisation de la double couche électrique.

La Figure 3.43 montre les courbes de polarisation obtenue pour l'acier A. D'après l'allure présentée, le même comportement est observé. Un déplacement négligeable du potentiel de corrosion est remarqué, il se fait vers des valeurs plus au moins négatives comparé au potentiel de l'acier à l'état hypertrempe qui est de l'ordre de -384 mV/ECS.

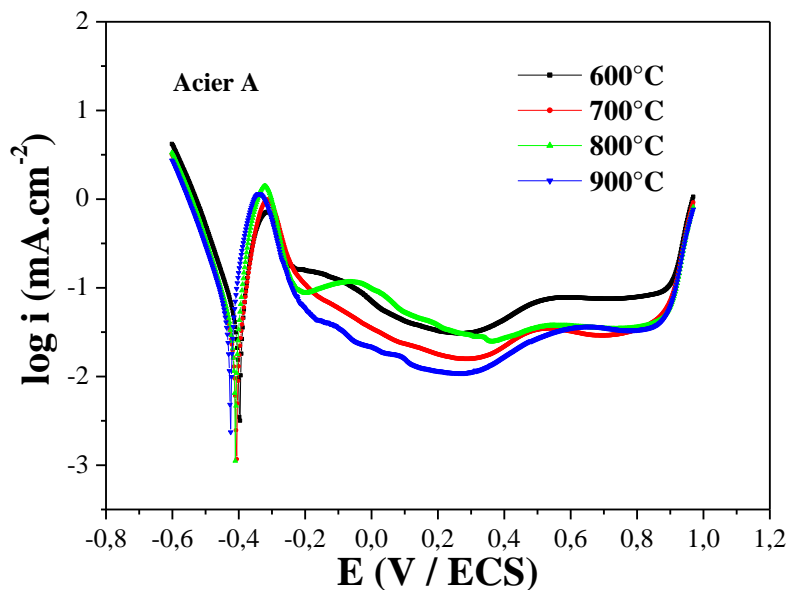


Figure 3.43 : Courbes de polarisation (Tafel) de l'acier A après traitement de revenu à différentes températures dans H_2SO_4 à 0,5 M.

Le [Tableau 3.9](#) rassemble les paramètres électrochimiques déduits à partir des courbes de polarisation tracées. Dans les branches anodiques, un important palier de passivation dans le milieu sulfaté est observé, et cela avec les quatre hautes températures. Nous constatons que l'augmentation de la température de revenu provoque le déplacement de potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives. La valeur de la densité de courant de corrosion augmente de ($41,26 \mu A cm^{-2}$ à $600^\circ C$) à ($60,63 \mu A cm^{-2}$ à $900^\circ C$).

Tableau 3.9 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A après traitement de revenu à différentes températures dans H_2SO_4 à 0,5M.

Traitements	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	Ba (mV dec ⁻¹)
600°C	-398	41,26	92,2	47,8
700°C	-405	23,35	81,6	44,3
800°C	-410	54,06	104,6	48,8
900°C	-425	60,63	104,8	54

b. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier B

Les courbes de polarisation traduisant le comportement à la corrosion de l'acier B après traitement de revenu à différentes températures dans H_2SO_4 à 0,5 M sont représentées dans la Figure 3.44.

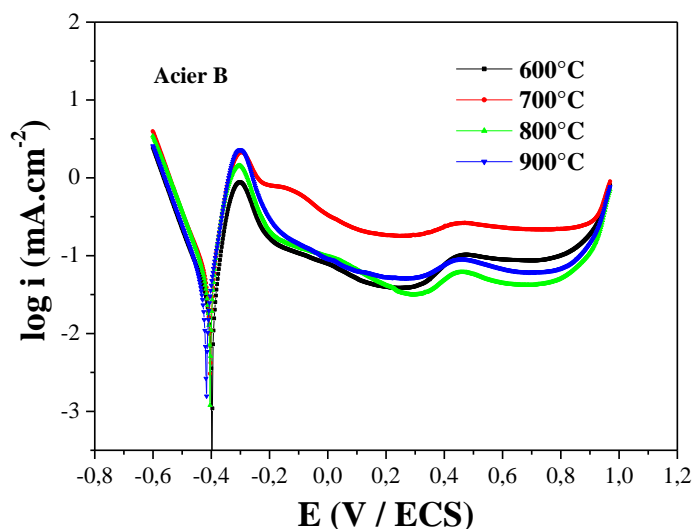


Figure 3.44: Courbes de polarisation (Tafel) de l'acier B après traitement de revenu à différentes températures dans H_2SO_4 à 0,5 M

On a une augmentation spontanée des densités de courant observée au voisinage du potentiel de corrosion, qui est due à une dissolution du métal, donnant des oxydes différents. D'après la composition de l'acier B, on peut dire qu'il s'agit d'oxyde de chrome, et principalement d'oxydes de vanadium et de niobium présents avec des pourcentages importants. Cette densité de courant diminue juste après et forme un plateau bien distingué et cela dans le cas des différentes températures, traduisant la formation d'un film de passivation qui protège la surface de l'acier B. Ce palier n'est pas observé dans le milieu chloruré où les ions chlorures agissent par le processus de corrosion par piqûres, alors que les sulfates SO_4^{4-} forment comme des spinelles avec la présence du fer et du chrome, expliquant la présence du palier dans ce milieu d'attaque. Les résultats déduits à partir des courbes de polarisation tracées dans (Figure 3.44), sont présentés dans le Tableau 3.10.

Tableau 3.10 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier B après traitement de revenu à différentes températures dans H₂SO₄ à 0,5M

Traitements	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA cm ⁻²)	-β _c (mV dec ⁻¹)	β _a (mV dec ⁻¹)
600°C	-396	21,43	101,5	41,8
700°C	-401	34,81	94,3	38,4
800°C	-403	39,43	98,1	44,5
900°C	-415	42,49	97,1	50,6

Concernant la variation du potentiel de corrosion, un léger déplacement vers des valeurs négatives est remarqué, indiquant ainsi la dissolution de notre métal. Mais reste du même ordre pour les quatre hautes températures. On remarque aussi une légère augmentation des densités de courant avec l'augmentation de la température de revenu.

Après le traitement de revenu à différentes températures, l'acier B présente un bon comportement à la corrosion dans H₂SO₄ à 0,5M comparé à l'acier A.

3.3.3 Comportement électrochimique des deux aciers A et B en présence d'inhibiteur

3.3.3.1 Les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance électrochimiques des aciers A et B dans 0,5M H₂SO₄, tracés après 1 heure d'immersion en absence et en présence du 2,2'-Bipyridyl, aux concentrations (10⁻⁶, 10⁻⁵ et 10⁻⁴M) sont présentés sur les [Figure 3.45](#) et [Figure 3.46](#).

En absence du 2,2'-Bipyridyl, les spectres d'impédance des deux aciers, sont composés de deux boucles : une boucle capacitive aux hautes fréquences (HF) semi-circulaire, qui est attribuée à la réaction de transfert de charge [108] [109] et une boucle inductive aux basses fréquences (LF) qui est attribuée soit au processus de relaxation dû à l'adsorption des espèces de FeSO₄ ou des espèces de l'inhibiteur sur la surface métallique [110], et /ou à la re-dissolution du film passif [111].

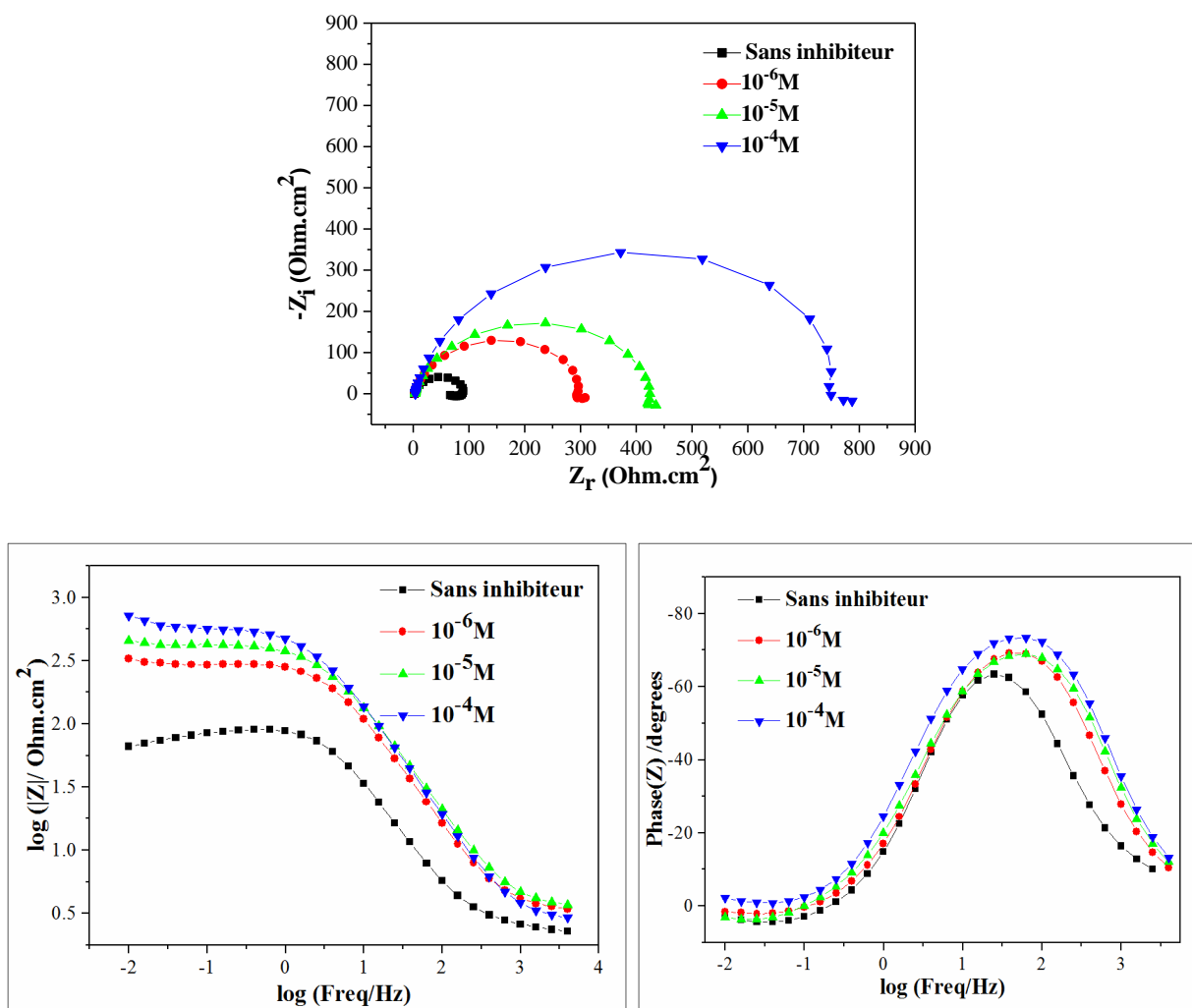


Figure 3.45 : Diagrammes d'impédance de l'acier A dans 0.5M H₂SO₄ à différentes concentrations de 2,2'-Bipyridyl en représentation de Nyquist et de Bode en fonction de la phase et du module

En présence du 2,2'-Bipyridyl, les spectres d'impédance, dans les deux cas d'aciers étudiés, sont composés d'une seule boucle capacitive indiquant que le processus de corrosion est contrôlé par le phénomène de transfert de charge [112]. La disparition de la boucle inductive avec l'addition du 2,2'-Bipyridyl résulte de la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier [113].

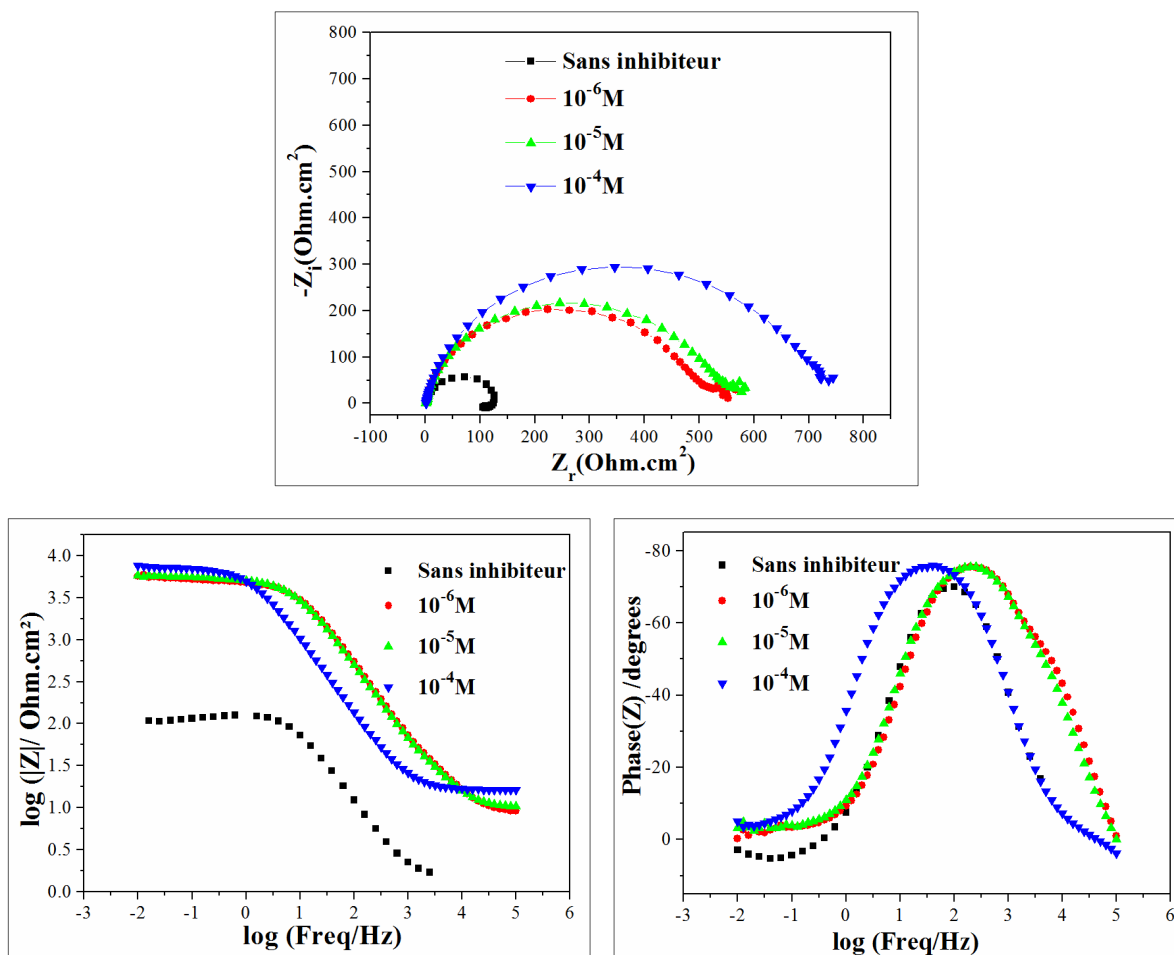


Figure 3.46 : Diagrammes d'impédance de l'acier B dans 0,5M H₂SO₄ à différentes concentrations de 2,2'-Bipyridyl en représentation de Nyquist et de Bode en fonction de l'angle de phase et du module

D'après les Figure 3.45 et Figure 3.46, les courbes de Nyquist en présence du 2,2'-Bipyridyl aux différentes concentrations sont plus larges que celle en absence d'inhibiteur, leurs diamètres augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, améliorant ainsi l'efficacité inhibitrice [114] [115].

Les demi-boucles capacitatives obtenues ne sont pas parfaites, résultant de la rugosité et de l'inhomogénéité de la surface de l'électrode [116]. Par conséquent, au lieu de modéliser la double couche par une capacité C_{dl} , il est préférable d'utiliser un élément à phase constante (CPE) dont l'impédance est décrite par l'expression [117].

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (3.3)$$

où : Q est la constante de CPE ;

ω est la fréquence angulaire (en rad / s) ;

$j^2 = -1$ est le nombre imaginaire

L'exposant « n » peut caractériser différents phénomènes physiques comme les inhomogénéités de surface résultants de sa rugosité, de l'adsorption d'inhibiteur, de la formation de la couche poreuse, etc [118]; ses valeurs varient de 0 à -1 et caractérisent les propriétés du CPE [119] [120].

En représentation de Bode, un même comportement des deux aciers A et B est remarqué, l'angle de phase augmente en présence d'inhibiteur aux différentes concentrations par rapport à celui en absence du 2,2'-Bipyridyl, cette augmentation est due à la formation d'un film inhibiteur sur la surface métallique et l'augmentation du module IZI indique une bonne performance de l'inhibiteur [121].

Les circuits équivalents déduits des courbes d'impédance en représentation de Nyquist en absence et en présence d'inhibiteur sont représentés respectivement sur les Figure 3.47a, b.

En absence d'inhibiteur le circuit équivalent est constitué d'une résistance d'électrolyte (R_s), d'un élément à phase constante (CPE), d'une résistance de transfert de charge R_{ct} , d'une résistance inductive (R_L) et d'une inductance L .

En présence d'inhibiteur le circuit équivalent est composé d'une résistance d'électrolyte (R_s), d'un élément à phase constante (CPE) et d'une résistance de transfert de charge R_{ct} . A partir de ce modèle électrique, un ajustement paramétrique a été fait montrant que le spectre expérimental et le spectre simulé sont bien corrélés avec un coefficient d'adéquation χ^2 de l'ordre de 23×10^{-3} .

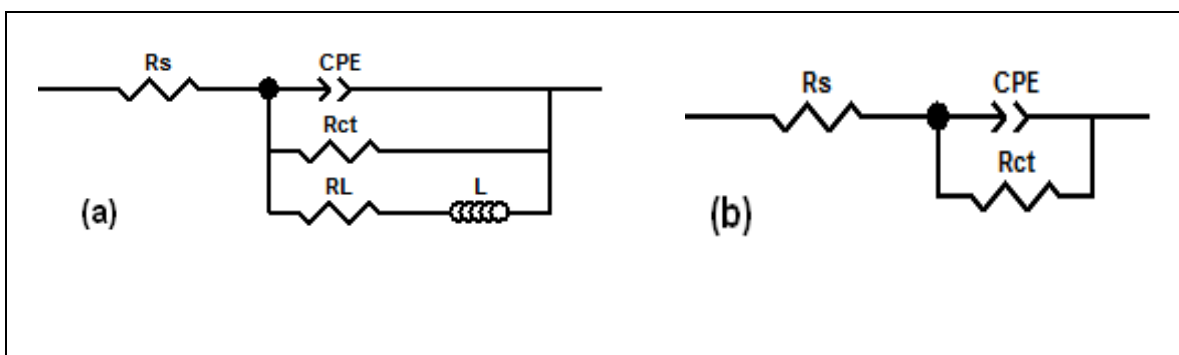


Figure 3.47 : Modèles de circuits électriques équivalents utilisés pour l'analyse des impédances

Les valeurs de différents paramètres électrochimiques, déduits de l'ajustement paramétrique des spectres d'impédance, sont reportées dans le [Tableau 3.11](#).

Les valeurs de ces paramètres montrent que : la valeur de R_{ct} augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, ceci est attribué à la formation d'un film protecteur à l'interface métal/ solution, ce qui augmente l'efficacité inhibitrice [118]; la diminution des valeurs de CPE peut résulter de l'augmentation de l'épaisseur du film inhibiteur formé sur la surface du métal qui est peut être due à l'adsorption des molécules du 2,2'-Bipyridyl à l'interface métal / solution [122].

Pour l'acier A, le maximum de R_{ct} ($773 \Omega.cm^2$) et le minimum de CPE ($111,5 \mu F.cm^{-2}$) sont atteints à la concentration $10^{-4}M$ du 2,2'Bipyridyl. En parallèle, pour l'acier B, le maximum de R_{ct} ($722 \Omega.cm^2$) et le minimum de CPE ($895 \mu F.cm^{-2}$) sont atteints à la concentration $10^{-4}M$ de 2,2'Bipyridyl

Tableau 3.11 : Paramètres d'impédance électrochimique pour l'acier A dans 0,5 M H_2SO_4 sans et avec l'addition de diverses concentrations de 2, 2'-bipyridyle et efficacité d'inhibition correspondante

Concentration d'inhibiteur (M)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	CPE ($\mu F.cm^{-2}$)	n	R_L ($\Omega.cm^2$)	L ($H.cm^2$)
Sans inhibiteur	2,17	94,39	749,4	0,868	289,2	551
10^{-6}	3,31	303,6	202,7	0,894	-	-
10^{-5}	3,42	424,8	179,4	0,875	-	-
10^{-4}	3,83	773	111,5	0,902	-	-

Tableau 3.12 : Paramètres d'impédance électrochimique pour l'acier B dans 0,5 M H_2SO_4 sans et avec l'addition de diverses concentrations de 2, 2'-bipyridyle et efficacité d'inhibition correspondante

Concentration d'inhibiteur (M)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	CPE ($\mu F.cm^{-2}$)	n	R_L ($\Omega.cm^2$)	L ($H.cm^2$)
Sans inhibiteur	1,451	129,2	2455	0,904	521,2	853,1
10^{-6}	9,21	526	724	0,87	-	-
10^{-5}	10,4	555	685	0,865	-	-
10^{-4}	16,4	722	895	0,895	-	-

3.3.3.2 Polarisation potentiodynamique (Tafel)

Les deux Figure 3.48 et Figure 3.49 présentent les courbes de polarisation (Tafel) des aciers A et B dans 0,5M H₂SO₄ en absence et en présence du 2,2'-Bipyridyl à différentes concentrations après 1h d'immersion à 298K. Les courbes présentent la même allure générale avec un palier de passivation anodique dans l'intervalle de potentiel entre -0,2 et 0,8 V/ SCE.

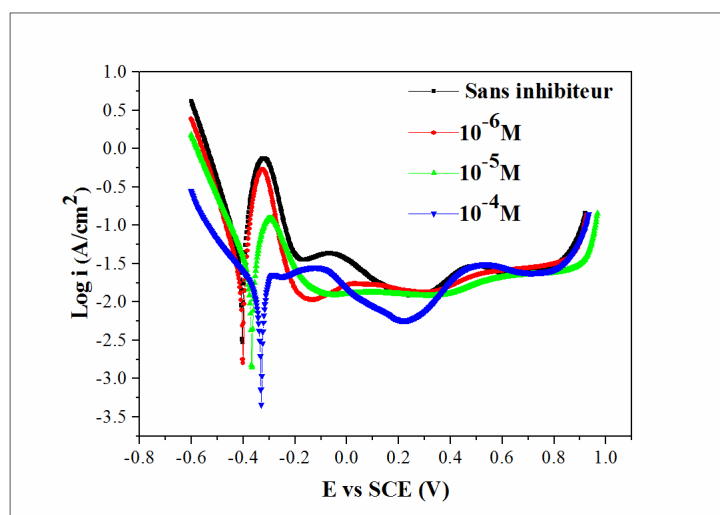


Figure 3.48 : Courbes de polarisation (Tafel) de l'acier A dans 0.5M H₂SO₄ contenant différentes concentrations de 2,2'-Bipyridyl

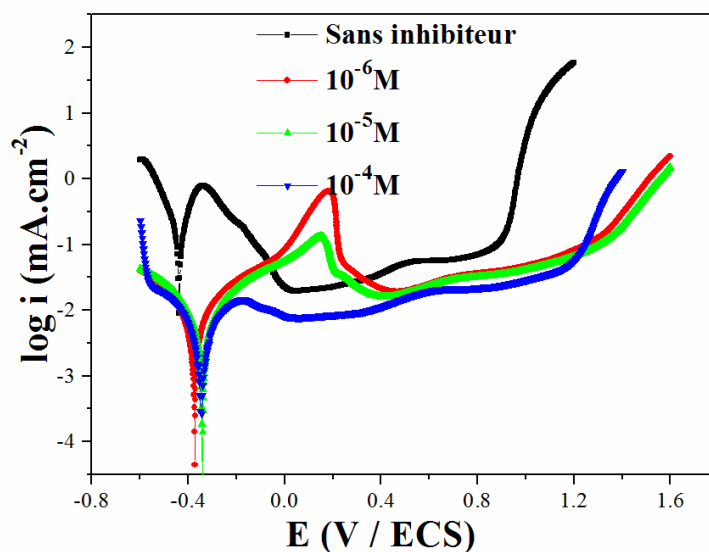


Figure 3.49 : Courbes de polarisation (Tafel) de l'acier B dans 0.5M H₂SO₄ contenant différentes concentrations de 2,2'-Bipyridyl

L'ajout d'inhibiteur, en présence de l'acier A comme celle de l'acier B, provoque la diminution des densités du courant anodique et cathodique, déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs nobles et fait varier les valeurs de β_c et de β_a , ce qui modifie la cinétique de la réaction cathodique suite à l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique [123].

La classification d'un composé inhibiteur dépend, en général, de son influence sur le déplacement du potentiel de corrosion ($d_{E_{corr}}$) par rapport à sa valeur sans inhibiteur (E_{corr}). Si $d_{E_{corr}} > 85$ mV, l'inhibiteur est considéré de type anodique ou cathodique tandis que si $d_{E_{corr}} < 85$ mV, il est considéré de type mixte [124] [125].

Dans cette étude, pour l'acier A, $d_{E_{corr}} = +73$ mV et pour l'acier B $d_{E_{corr}} = +61$ mV, indiquant un déplacement vers la direction anodique montrant que l'inhibiteur 2,2'-Bipyridyl agit comme inhibiteur mixte avec un effet principalement anodique. Ce comportement est dû à l'adsorption des molécules du 2,2'-Bipyridyl qui bloquent les sites actifs cathodiques et anodiques par la réduction du taux de dégagement d'hydrogène cathodique et le ralentissement des réactions de dissolution anodique du métal [126].

Dans les [Tableau 3.13](#) et [Tableau 3.14](#) sont regroupés les paramètres électrochimiques, déduits des courbes de polarisation (Tafel), tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a), la densité du courant de corrosion (i_{corr}) et la résistance de polarisation (R_p); pour l'acier A, sans inhibiteur, $i_{corr} = 55,57 \mu\text{A cm}^{-2}$ et $R_p = 94,28 \Omega \text{ cm}^2$, elles atteignent respectivement $7,68 \mu\text{A cm}^{-2}$ et $753 \Omega \text{ cm}^2$ à 10^{-4}M de 2,2'-bipyridyl. Alors que pour l'acier B, $i_{corr} = 147,25 \mu\text{A cm}^{-2}$ et $R_p = 111 \Omega \text{ cm}^2$, elles atteignent respectivement $9,50 \mu\text{A cm}^{-2}$ et $919,43 \Omega \text{ cm}^2$ à 10^{-4}M de 2,2'-bipyridyl.

L'efficacité inhibitrice (E %) a été calculée à partir de la densité de courant de corrosion sans et avec inhibiteur d'après l'équation [127].

$$\%E = \frac{(I_{corr} - I_{corr(inh)})}{I_{corr}} \times 100$$

Où :

i_{corr} : densité du courant de corrosion avec inhibiteur ;

$i_{corr (inh)}$: densité du courant de corrosion sans inhibiteur.

Les résultats calculés des efficacités inhibitrices représentés dans les [Tableau 3.13](#) et [Tableau 3.14](#), montrent une meilleure efficacité obtenue pour l'acier B à 10^{-4} M de 2,2'-bipyridyl, avec une valeur égale à 93,54%.

Tableau 3.13 : Paramètres électrochimiques de l'acier A à différentes concentrations de 2, 2'-bipyridyle dans 0.5M H₂SO₄ et les inhibiteurs d'efficacité

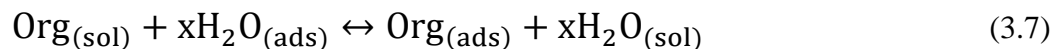
Concentration d'inhibiteur (M)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA cm ⁻²)	-βc (mV dec ⁻¹)	βa (mV dec ⁻¹)	R _p (Ω cm ²)	E (%)
Sans inhibiteur	-403,7	55,57	104,7	56,4	94,28	-
10 ⁻⁶	-401,4	17,83	86,0	37	325,3	67,91
10 ⁻⁵	-366,9	14,89	83,7	52	467,4	73,20
10 ⁻⁴	-330,6	7,68	124,8	79,4	753	86,17

Tableau 3.14 : Paramètres électrochimiques de l'acier B à différentes concentrations de 2, 2'-bipyridyle dans 0.5M H₂SO₄ et les inhibiteurs d'efficacité

Concentration d'inhibiteur (M)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA cm ⁻²)	-βc (mV dec ⁻¹)	Ba (mV dec ⁻¹)	R _p (Ω cm ²)	E (%)
Sans inhibiteur	-406,3	147,25	100,2	61,9	111	-
10 ⁻⁶	-372,7	16,96	583,1	228	591,4	91,59
10 ⁻⁵	-341,1	13,34	438,4	407	661	90,62
10 ⁻⁴	-345	9, 50	469,7	352	919,4	93,54

3.3.3.3 Isothermes d'adsorption

En général, le processus d'adsorption des molécules sur la surface métallique se traduit par le remplacement des molécules d'eau adsorbées par des molécules organiques selon la réaction suivante [128].



Où :

Org_(sol) : molécules organiques dissoutes dans la solution

H₂O_(sol) : molécules d'eau en solution

Org_(ads) : molécules organiques adsorbées à la surface métallique,

$H_2O_{(ads)}$: molécules d'eau adsorbées à la surface métallique ;

x : nombre de molécules d'eau substituées par les molécules organiques.

Le mécanisme d'adsorption ainsi que le comportement des inhibiteurs peuvent être expliqués à partir d'une interprétation thermodynamique des isothermes d'adsorption, établies à partir des mesures de polarisation potentiodynamique [129] [130].

L'isotherme d'adsorption est représentée par le graphe C_{inh} / θ en fonction de C_{inh} (Figure 3.50).

Où, le taux de recouvrement (θ) de la surface métallique par les atomes adsorbés est calculé en utilisant l'équation suivante [131].

$$\theta = \frac{\%E_I}{100} \quad (3.8)$$

$E_I\%$: efficacité inhibitrice calculée en fonction des densités de courant de corrosion.

Pour les deux aciers A et B, le meilleur ajustement donne une ligne droite caractéristique d'une isotherme de Langmuir dont les valeurs du coefficient de régression ($R^2 = 0,9998$ et $R^2 = 0,999$, respectivement) est proche de l'unité. D'après ce modèle, le taux de recouvrement θ de la surface est lié à la constante d'équilibre d'adsorption K_{ads} par l'équation [125] [132]

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (3.9)$$

Où :

C_{inh} : concentration d'inhibiteur ;

K_{ads} peut être calculée à partir de l'intersection de la ligne d'ajustement sur l'axe C_{inh}/θ .

L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) est obtenue selon l'équation suivante [133] :

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55.5K_{ads}) \quad (3.10)$$

Où :

R : constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ;

T : température absolue (K);

La valeur 55,5 est la concentration d'eau en solution (mol L^{-1}).

Dans le cas de l'acier A, La valeur élevée de $K_{ads} = 0,818 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ indique une adsorption de 2,2'-Bipyridyl sur la surface de l'acier ce qui donne une efficacité inhibitrice de 86,17% à 10^{-4}M .

De même, dans le cas de l'acier B, $K_{ads} = 0.101 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ indiquant aussi une adsorption de 2,2'-Bipyridyl à l'interface.

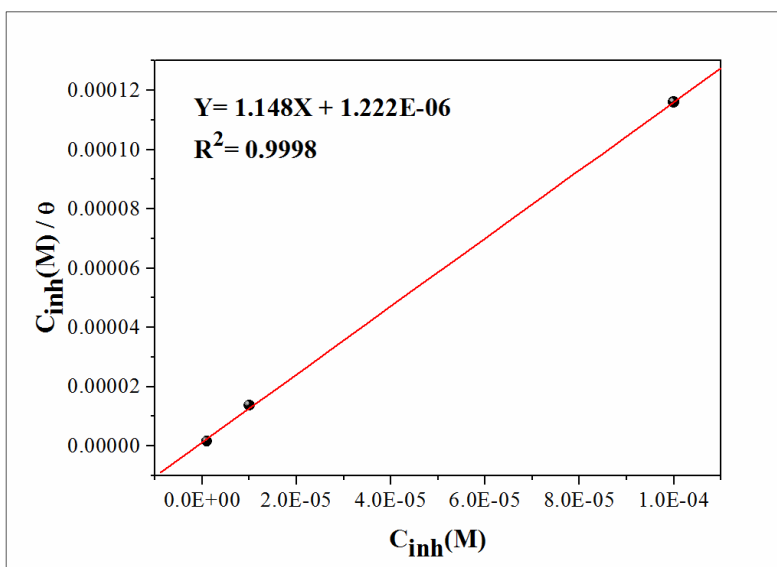


Figure 3.50 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier A dans 0,5M H_2SO_4 à différentes concentrations de 2,2'-Bipyridyl

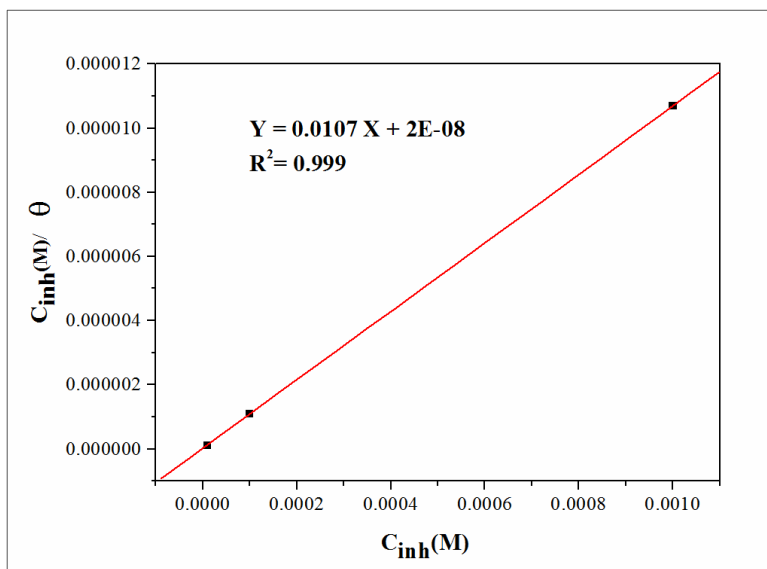


Figure 3.51 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier B dans 0,5M H_2SO_4 à différentes concentrations de 2,2'-Bipyridyl

Pour des valeurs de $\Delta G_{\text{ads}} \leq -20 \text{ kJ mol}^{-1}$, les molécules organiques sont physisorbées sur la surface métallique, tandis que pour $\Delta G_{\text{ads}} \geq -40 \text{ kJ mol}^{-1}$, les molécules inhibitrices sont chimisorbées sur la surface métallique par partage ou transfert de charge. Dans cette étude, la valeur calculée de ΔG_{ads} , dans le cas de l'acier A, est de $-43.68 \text{ kJ mol}^{-1}$, et dans le cas de l'acier B, elle est de $-32.79 \text{ kJ mol}^{-1}$, donc l'adsorption du 2,2'-Bipyridyl est spontanée et de type chimisorbée.

Conclusion et perspectives

Conclusion

L'acier inoxydable AISI309 est un matériau destiné pour des applications exigeant une bonne résistance à la corrosion et en même temps de bonnes propriétés mécaniques. Pour améliorer les propriétés de cet acier nous avons ajouté deux éléments carburigènes qui sont le vanadium et le niobium. Le présent travail traite l'effet du Vanadium et du Niobium à des concentrations respectives de 1.2% et 0.14%, sur la microstructure, les propriétés mécaniques et le comportement électrochimique d'un acier inoxydable austénitique de type AISI309 avant et après traitements thermiques.

Les différentes caractérisations effectuées sur l'acier de base et sur l'acier allié au vanadium et au niobium ont montré ce qui suit :

- A l'état brut de coulée, les micrographies optique et MEB obtenues sur les des deux aciers ont montré que la microstructure révèle la présence de trois principaux constituants microstructuraux à savoir : une matrice austénitique, un agrégat formé d'austénite γ et de carbures et un réseau interdendritique continu de carbures de chrome. À travers ces microstructures, nous notons l'effet affinant des éléments d'alliage ajoutés. L'affinement des grains est clairement dû à la formation des carbures durs de type MC qui sont des carbures de vanadium et de niobium. Ces derniers bloquent la progression des joints de grains austénitiques lors de la solidification ce qui est à l'origine de la finesse de la microstructure.
- A l'état hypertrempe, les deux aciers manifestent une matrice complètement austénitique. Ce traitement caractérisé par un maintien à 1100°C dans le domaine γ , favorise la mise en solution des carbures secondaires de chrome de type $M_{23}C_6$. Ceci a contribué à une augmentation de la dureté de 40 à 82 HRB pour l'acier sans addition (acier A) et de 76 à 99 HRB pour l'acier avec addition (acier B).
- A l'état revenu, les résultats obtenus ont montré une précipitation des carbures $M_{23}C_6$ au niveau des joints de grains et à l'intérieure des grains. Cette précipitation apparait principalement sur le long des joints de grains initiaux et se développe progressivement vers l'intérieur des grains. Les résultats de l'analyse EDS effectué sur les précipités observés sur la microstructure des aciers A et B sont en la faveur de la présence de précipités de type $M_{23}C_6$. Ils confirment la présence des carbures NbC au niveau de joints de grains austénitiques dont la teneur en Nb est de 71,56%.

- L'analyse par diffraction des rayons X montre que les phases prédominantes dans les deux aciers sont : $Fe\gamma$, M_7C_3 , $M_{23}C_6$, Cr_2O_3 , avec la présence des carbures VaC et NbC dans l'acier avec addition. L'effet du traitement thermique effectué est saisi sur la proportion du carbure $M_{23}C_6$ pour les deux aciers étudiés : Une diminution du taux de ce carbure a lieu au cours du traitement d'hypertrempe induit par la mise en solution à haute température et une augmentation du taux de carbures $M_{23}C_6$ est obtenue avec l'augmentation de la température de revenu.
- L'analyse thermique par DSC montre l'apparition d'un pic exothermique qui est attribuée à la précipitation des carbures $M_{23}C_6$ et d'un autre pic endothermique qui est lié à la dissolution de ce type de carbure. L'addition du vanadium et du niobium a contribué à un déplacement du point de débuts de transformation lié à la précipitation des carbures $M_{23}C_6$ vers le domaine de température plus élevé avec une diminution du flux d'énergie dégagée.
- Les essais de dureté et d'usure par frottement ont montré que l'ajout du vanadium et du niobium affecte positivement la dureté et le comportement à l'usure de l'acier étudié. Une nette amélioration de la dureté et de la résistance à l'usure de l'acier AISI309 avant et après traitements thermiques est obtenue. Cette amélioration est due à la présence des carbures très stables et durs de vanadium et de niobium.
- L'étude électrochimique du comportement de l'acier AISI309 sans et avec addition, dans deux milieux agressifs tel que le HCl 0,1 M et H_2SO_4 à 0,5M, montre que l'ajout de vanadium et de niobium améliore le comportement à la corrosion de l'acier étudié dans les milieux acides choisis.
- Les résultats de l'étude du comportement électrochimique de l'acier AISI309 en présence d'inhibiteur 2,2'-Bipyridyl dans H_2SO_4 à 0,5M montrent que le 2,2'-Bipyridyl présente de bonnes propriétés inhibitrices en présence de l'acier avec addition avec une efficacité de 93,54% à $10^{-4}M$.

Perspectives

L'étude pourrait être approfondie par:

- Caractérisation microscopique à transmission (MET);
- Diffraction des rayons X après extraction des précipités;
- Caractérisation des phases intermétalliques ;
- Influence des éléments ajoutés sur la taille des cristallites ;
- Modélisation mathématique des processus de corrosion.

Bibliographies

Bibliographies

- [1] D. Kotecki et F. Armao, *Stainless steels properties–how to weld them where to use them*, The Lincoln Electric Company, 2003.
- [2] M. Mehdipour, R. Naderi et B. P. Markhali, «Electrochemical study of effect of the concentration ofazole derivatives on corrosion behavior of stainless steel in H₂SO₄,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, n° %111, pp. 1761-1767, 2014.
- [3] A. Devaraju, « development of austenitic stainless steel type 316LN – a Review,» *International Journal of Design and Manufacturing Technology (IJDMT)*, vol. 6, n° %12, pp. 48-53, 2015.
- [4] «Acier inoxydable,» [En ligne]. Available: <http://fr.wikipedia.org/w/index.php?oldid=75080429>. [Accès le 2018 06 04].
- [5] E. Klar et P. K. Samal, *Powder metallurgy stainless steels: processing, microstructures, and properties*, ASM international, 2007.
- [6] L. Yahia, *Etude de la corrosion localisée par piqûres des aciers inoxydables 304L et 430*, Doctoral dissertation, 2013.
- [7] P. J. Cunat, « Aciers inoxydables : Critères de choix et structure, 4(M4540), M4540-1,» *Techniques de l'ingénieur*, 2000.
- [8] N. OUALI, «Comportement au vieillissement et à la restauration par traitement thermique de l'acier inoxydable austenoferritique SAF 2205,» Doctoral dissertation, Université Saad Dahlab-Blida 1, 2012.
- [9] J. Charbonnier, G. Henry et A. Constant, *Principes de base des traitements thermiques, thermomécaniques et thermochimiques des aciers*, 1992.
- [10] R. Singh, *Applied welding engineering: processes, codes, and standards*, Butterworth-Heinemann, 2016.
- [11] C. T. Schade, J. W. Schaberl et A. Lawley, «Stainless steel AISI grades for pm applications,» *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 44, n° %13, 2008.
- [12] K. Buschow, R. Cahn, M. Flemings, B. Ilschner, E. Kramer, S. Mahajan et P. Veyssiere, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* 1ed, 2001.
- [13] J. C. Lippold et D. J. Kotecki, *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, Wiley Interscience, 2005.
- [14] *Handbook of Stainless Steel*, Outokumpu, 2013.
- [15] F. Iacoviello, «Fragilisation par l'hydrogène de l'acier inoxydable austéno-ferritique Z2CND22 05: rôle de la microstructure,» 1997.
- [16] S. Alih, «Effet des aciers inox sur le comportement structural des éléments en béton arméAlih, S. (2012). Effet des aciers inox sur le comportement structural des éléments en béton armé,» 2012.

- [17] L. Avril, «Elaboration de revêtements sur acier inoxydable: simulation de la fusion par irradiation laser, caractérisation structurale, mécanique et tribologique,» 2003.
- [18] A. M. Y. Zahia, « Caractérisation de l'acier inoxydable X5CrNi18-10 et étude de son oxydation à température,» 2013.
- [19] G. David, Les Aciers inoxydables, propriétés, mise en œuvre, emploi, normes, 2ième édition, 1990.
- [20] M. Durand-Charre, Microstructure of steels and cast irons, Springer Science & Business Media, 2004.
- [21] M. R. Berrahmoune, «Transformation martensitique et rupture différée dans l'acier austénitique instable 301LN,» 2006.
- [22] V. Kumar, P. Joshi, S. Dhakar, H. Shekhar, S. Singh et S. Kumar, «Analysis of the Effect of Sensitization on Austenitic Stainless Steel 304L Welded By GTAW Process,» vol. 14, 2015.
- [23] A. Gharehbaghi, Precipitation Study in a High Temperature Austenitic Stainless Steel using Low Voltage Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, 2012.
- [24] H. L. Lukas et P. Agravall, Chromium – Iron – Nickel, Springer Science & Business Media, 2008.
- [25] G. Herting, «Metal release from stainless steels and the pure metals in different media,» 2004.
- [26] T. Sourmail, « Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels,» vol. 17, n° 11, 2001.
- [27] Landolt-Börnstein, «25Cr-12Ni steel,».
- [28] H. Bhadeshia et R. Honeycombe, « Steels: Microstructure and Properties, 4th Edition,» 2017.
- [29] M. Farooq, «Strengthening and degradation mechanisms in austenitic stainless steels at elevated temperature,» 2013.
- [30] M. Matula, « Etude du rôle de la microstructure sur les caractéristiques électrochimiques de la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques,» 2000.
- [31] B. Laffler, «Stainless-Stainless Steel and their Properties. " Stainless: Stainless Steel and their Properties",» 1999.
- [32] B. Dagallier et M. Maroy, Manuel technique des aciers inoxydables, 2ième édition, 1997.
- [33] P. Lacombe, B. Baroux et G. Béranger, Les aciers inoxydables, Edition de physique, 1990.
- [34] J. C. Tverberg, « The role of alloying elements on the fabricability of austenitic stainless steel.,» technical papers-society of manufacturing engineers-all series, 2003.
- [35] E. E. Oguzie, J. Li, Y. Liu, D. Chen, Y. Li, K. Yang et F. Wang, «The effect of Cu addition on the electrochemical corrosion and passivation behavior of stainless steels,» vol. 55, n° 117, 2010.

- [36] P. Cunat, « Alloying elements in stainless steel and other chromium-containing alloys, Euro Inox,» 2004. [En ligne]. Available: http://www.euro-inox.org/pdf/map/AlloyingElements_EN.pdf, Dec. 2011. . [Accès le 04 05 2018].
- [37] A. GHARBI, «étude des causes de fissuration à chaud de l'acier réfractaire austénitique Z40CNS25.12-M,» 2007.
- [38] V. Andrade-Carozzo, «Influence du niobium sur les microstructures et les propriétés d'aciers multiphasés à effet TRIP/Effect of niobium additions on the microstructures and properties of TRIP-assisted multiphase steels,» 2005.
- [39] A. F. Padilha, I. F. Machado et R. L. Plaut, «Microstructures and mechanical properties of Fe–15% Cr–15% Ni austenitic stainless steels containing different levels of niobium additions submitted to various processing stages,» vol. 170, n° %11-2, 2005.
- [40] A. Akhiate, « Effet de la teneur en carbone sur la résistance du CA6NM à la propagation des fissures de fatigue,» Montreal (Canada), 2015.
- [41] T. Ishitsuka, H. Mimura, H. Morimoto, M. Matsumoto, K. Nagashima, M. Mizumoto et J. Okamoto, «Development of new austenitic stainless steel boiler tube with high strength at elevated temperatures and intergranular corrosion resistance,» vol. 90, 2004.
- [42] S. M. Abbasi et A. Shokuhfar, «Improvement of mechanical properties of Cr-Ni-Mo-Cu-Ti stainless steel with addition of vanadium.,» vol. 14, n° %16, 2007.
- [43] D. B. Park, M. Y. Huh, W. S. Jung, J. Y. Suh, J. H. Shim et S. C. Lee, « Effect of vanadium addition on the creep resistance of 18Cr9Ni3CuNbN austenitic stainless heat resistant steel,» vol. 547, 2013.
- [44] E. Folkhard, *Welding Metallurgy of Stainless Steels*, Springer-Verlag/Wien, 1984.
- [45] D. Acevedo-Reyes, « Evolution de l'état de précipitation au cours de l'austénitisation d'aciers microalliés au vanadium et au niobium,» 2007.
- [46] Y. Liu, Y. Jiang, R. Zhou et J. Feng, « First principles study the stability and mechanical properties of MC (M= Ti, V, Zr, Nb, Hf and Ta) compounds,» vol. 582, 2014.
- [47] A. Bénéteau, « Étude in situ des évolutions microstructurales d'un acier inoxydable martensitique à l'azote au cours d'une succession de traitements thermiques,» 2007.
- [48] G. Henry, P. Maitrepierre, B. Michaut et B. Thomas, «Cinétique et morphologie de la précipitation intergranulaire de borocarbures m23 (b, c) 6 dans les aciers.,» vol. 36, n° %1C4, 1975.
- [49] A. Iversen et B. Leffler, «Aqueous corrosion of stainless steels,» Elsevier, 2010.
- [50] S. Pandya, K. S. Ramakrishna, A. R. Annamalai et A. Upadhyaya, «Effect of sintering temperature on the mechanical and electrochemical properties of austenitic stainless steel,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 556, pp. 271-277, 2012.

- [51] G. Bai, S. Lu, D. Li et Y. Li, «Influences of niobium and solution treatment temperature on pitting corrosion behaviour of stabilised austenitic stainless steels,» *Corrosion Science*, vol. 108, pp. 111-124, 2016.
- [52] M. A. Ibrahim, S. A. El Rehim et M. M. Hamza, «Corrosion behavior of some austenitic stainless steels in chloride environments.,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 115, n° %11, pp. 80-85, 2009.
- [53] M. Yadav, S. Kumar, T. Purkait, L. O. Olasunkanmi, I. Bahadur et E. E. Ebenso, «Electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies of synthesized benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors for N80 steel in hydrochloric acid,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 213, pp. 122-138, 2016.
- [54] C. Verma, E. E. Ebenso, I. Bahadur, I. B. Obot et M. A. Quraishi, «5-(Phenylthio)-3H-pyrrole-4-carbonitriles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: Experimental and theoretical investigation,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 212, pp. 209-218, 2015.
- [55] H. Keleş et M. Keleş, « Electrochemical investigation of a schiff base synthesized by cinnamaldehyde as corrosion inhibitor on mild steel in acidic medium,» *Research on Chemical Intermediates*, vol. 40, n° %11, pp. 193-209, 2014.
- [56] G. Karthik, M. Sundaravadivelu et P. Rajkumar, «Corrosion inhibition and adsorption properties of pharmaceutically active compound esomeprazole on mild steel in hydrochloric acid solution,» *Research on Chemical Intermediates*, vol. 41, n° %13, pp. 1543-1558, 2015.
- [57] M. Gobara, A. Baraka et B. Zaghloul, « Inhibition of mild steel corrosion in sulfuric acid solution using collagen,» *Research on Chemical Intermediates*, vol. 41, n° %110, pp. 7245-7261, 2015.
- [58] A. Kosari, M. H. Moayed, A. Davoodi, R. Parvizi, M. Momeni, H. Eshghi et H. Moradi, «Electrochemical and quantum chemical assessment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow,» *Corrosion Science*, vol. 78, pp. 138-150, 2014.
- [59] S. John, R. Jeevana, K. K. Aravindakshan et A. Joseph, «Corrosion inhibition of mild steel by N (4)-substituted thiosemicarbazone in hydrochloric acid media,» *Egyptian journal of petroleum*, vol. 26, n° %12, pp. 405-412, 2017.
- [60] M. Yadav, L. Gope et T. K. Sarkar, «Synthesized amino acid compounds as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution: electrochemical and quantum studies,» *Research on Chemical Intermediates*, vol. 42, n° %13, pp. 2641-2660, 2016.
- [61] K. R. Ansari, M. A. Quraishi et A. Singh, «Pyridine derivatives as corrosion inhibitors for N80 steel in 15% HCl: Electrochemical, surface and quantum chemical studies,» *Measurement*, vol. 76, pp. 136-147, 2015.

- [62] A. O. Yüce, E. Telli, B. D. Mert, G. Kardaş et B. Yazıcı, «Experimental and quantum chemical studies on corrosion inhibition effect of 5, 5 diphenyl 2-thiohydantoin on mild steel in HCl solution,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 218, pp. 384-392, 2016.
- [63] A. O. Yüce, E. Telli, B. D. Mert, G. Kardaş et B. Yazıcı, «Experimental and quantum chemical studies on corrosion inhibition effect of 5, 5 diphenyl 2-thiohydantoin on mild steel in HCl solution,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 218, pp. 384-392, 2016.
- [64] B. Xu, Y. Ji, X. Zhang, X. Jin, W. Yang et Y. Chen, «Experimental and theoretical evaluation of N, N-Bis (2-pyridylmethyl) aniline as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 59, pp. 526-535, 2016.
- [65] K. Sayin et H. Jafari, «Effect of pyridyl on adsorption behavior and corrosion inhibition of aminotriazole,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 68, pp. 431-439, 2016.
- [66] S. Belkaid, K. Tebbji, A. Mansri, A. Chetouani et B. Hammouti, «Poly (4-vinylpyridine-hexadecyl bromide) as corrosion inhibitor for mild steel in acid chloride solution,» *Research on Chemical Intermediates*, vol. 38, n° %19, pp. 2309-2325, 2012.
- [67] A. Ghazoui, R. Saddik, B. Hammouti, A. Zarrouk, N. Benchat, M. Guenbour et I. ... & Warad, «Inhibitive effect of imidazopyridine derivative towards corrosion of C38 steel in hydrochloric acid solution.,» *Research on Chemical Intermediates*, vol. 39, n° %16, pp. 2369-2377, 2013.
- [68] R. Karthik, G. Vimaladevi, S. M. Chen, A. Elangovan, B. Jeyaprabha et P. Prakash, «Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of 4-Amino Acetophenone Pyridine 2-Aldehyde in 1 M Hydrochloric Acid,» *Int J Electrochem Sci.*, vol. 10, pp. 4666-4681, 2015.
- [69] K. R. Ansari, M. A. Quraishi et A. Singh, «Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by some pyridine derivatives: An experimental and quantum chemical study,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 25, pp. 89-98, 2015.
- [70] M. M. Hamza, S. A. El Rehim et M. A. Ibrahim, «Inhibition effect of hexadecyl pyridinium bromide on the corrosion behavior of some austenitic stainless steels in H₂SO₄ solutions,» *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 6, n° %14, pp. 413-422, 2013.
- [71] Y., A. A. Ganash, A. H. Qusti, S. A. Elroby et A. A. Hermas, «Obaid, A. Corrosion inhibition of type 430 stainless steel in an acidic solution using a synthesized tetra-pyridinium ring-containing compound,» *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, pp. S1276-S1283, 2017.
- [72] J. Källqvist et H. O. Andrén, « Microanalysis of a stabilised austenitic stainless steel after long term ageing,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 270, n° %11, pp. 27-32, 1999.

- [73] M. Vach, T. Kunikova, M. Domankova, P. Ševc, L. Čaplovič, P. Gogola et J. Janovec, «Evolution of secondary phases in austenitic stainless steels during long-term exposures at 600, 650 and 800 C,» *Materials Characterization*, vol. 59, n° %112, pp. 1792-1798, 2008.
- [74] P. Bommersbach, «Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques,» Doctoral dissertation, INSA , Lyon, 2005.
- [75] A. Gharbi, «Etude des causes de fissuration à chaud de l'acier réfractaire austénitique Z40CNS25-12 ,,» Mémoire de magister, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2007.
- [76] A. Bénéteau, «Étude in situ des évolutions microstructurales d'un acier inoxydable martensitique à l'azote au cours d'une succession de traitements thermiques,» Doctoral dissertation, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2007.
- [77] M. Hantcherli, «Influence d'éléments d'addition sur les transformations de la martensite revenue dans les aciers faiblement alliés,» Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2010.
- [78] G. Maeder et J. Barralis, «Précis de métallurgie, élaboration, structure, propriétés et normalisation,» AFNOR Nathan, 1997.
- [79] R. G. Bayer, *Mechanical Wear Fundamentals and Testing*, revised and expanded, CRC Press., 2004.
- [80] P. Bała, J. Krawczyk et B. Pawłowski, «Influence of the heat treatment on the microstructure and properties of austenitic cast steel,» *Archives of Foundry Engineering*, vol. 10, n° %13, pp. 35-38, 2010.
- [81] B. Piekarski et J. Kubicki, «Creep-resistant austenitic cast steel,» *Archives of Foundry Engineering*, vol. 8, n° %12, pp. 115-120, 2008.
- [82] H. O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides.*, Westwood, NJ: Noyes publications., 1996.
- [83] B. Piekarski et M. Garbiak, «Effect of Nb and Ti on microstructure and mechanical properties of 30% Ni/18% Cr cast steel after annealing,» *Metalurgija*, vol. 41, n° %12, pp. 77-82, 2002.
- [84] B. Piekarski, «Effect of Nb and Ti additions on microstructure, and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels,» *Materials characterization*, vol. 47, n° %13, pp. 181-186, 2001.
- [85] V. Javaheri, F. Shahri, M. Mohammadnezhad, M. Tamizifar et M. Naseri, «The effect of Nb and Ti on structure and mechanical properties of 12Ni-25Cr-0.4 C austenitic heat-resistant steel after aging at 900 c for 1000 h.,» *Journal of materials engineering and performance*, vol. 23, n° %110, pp. 3558-3566, 2014.
- [86] A. Ray, «Niobium microalloyed rail steels,» Doctoral dissertation, University of Cambridge, England, 2017.

- [87] A. S. Chaus et M. Beznák, «Diffusion and transformation of eutectic carbides in high-speed steels during heat treatment,» *Defect and Diffusion Forum*, vol. 283, pp. 273-278, 2009.
- [88] S. Shi et J. C. Lippold, «Microstructure evolution during service exposure of two cast, heat-resisting stainless steels—HP–Nb modified and 20–32Nb,» *Materials Characterization*, vol. 59, n° 18, pp. 1029-1040, 2008.
- [89] Y. Zhou, Y. Li, Y. Liu, Q. Guo, C. Liu, L. Yu, C. Li et H. Li, «Precipitation behavior of type 347H heat-resistant austenitic steel during long-term high-temperature aging,» *Journal of Materials Research*, vol. 30, n° 123, pp. 3642-3652, 2015.
- [90] T. Sourmail et H. K. D. H. Bhadeshia, «Microstructural evolution in two variants of NF709 at 1023 and 1073 K,» *Metallurgical and materials transactions A*, vol. 36, n° 11, pp. 23-34, 2005.
- [91] J. Erneman, M. Schwind, H. O. Andrén, J. O. Nilsson, A. Wilson et J. Ågren, «The evolution of primary and secondary niobium carbonitrides in AISI 347 stainless steel during manufacturing and long-term ageing,» *Acta materialia*, vol. 54, n° 11, pp. 67-76, 2006.
- [92] A. I. Z. Farahat et T. A. El-Bitar, «Effect of Nb, Ti and cold deformation on microstructure and mechanical properties of austenitic stainless steels. Materials Science and Engineering,» *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, n° 116, pp. 3662-3669, 2010.
- [93] B. Piekarski, «Effect of Nb and Ti additions on microstructure, and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels,» *Materials characterization*, vol. 47, n° 13, pp. 181-186, 2001.
- [94] C. Chi, H. Yu et X. Xie, Advanced austenitic heat-resistant steels for ultra-super-critical (USC) fossil power plants, In Alloy steel-properties and use, China: InTech, 2011.
- [95] K. Chandra, V. Kain et R. Tewari, «Microstructural and electrochemical characterisation of heat-treated 347 stainless steel with different phases,» *Corrosion Science*, vol. 67, pp. 118-129, 2013.
- [96] S. Chomette, «Etude des évolutions microstructurales et comportement mécanique des alliages base nickel 617 et 230 à haute température (.),» Doctoral dissertation, Université de Toulouse, France, 2009.
- [97] S. Mauriès, «Mauriès, S. (2008). Caractérisation et modélisation de la séquence de précipitation des carbures au cours du traitement thermique d'aciers martensitiques alliés,» Doctoral dissertation, Université de Toulouse, France, 2008.
- [98] J. Erneman, M. Schwind, P. Liu, J. O. Nilsson, H. O. Andren et J. & Ågren, «Precipitation reactions caused by nitrogen uptake during service at high temperatures of a niobium stabilised austenitic stainless steel,» *Acta Materialia*, vol. 52, n° 114, pp. 4337-4350, 2004.

- [99] B. F. Weiss et R. Stickler, «Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel,» *Metallurgical transactions*, vol. 3, n° 14, pp. 851-866, 1972.
- [100] S. Zor, M. Soncu et L. Capan, «Corrosion behavior of GX CrNiMoNb 18-10 austenitic stainless steel in acidic solutions,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 480, n° 12, pp. 885-888, 2009.
- [101] E. McCafferty et N. Hackerman, «Double layer capacitance of iron and corrosion inhibition with polymethylene diamines,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 119, n° 12, pp. 146-154, 1972.
- [102] A. S. Hamada, L. P. Karjalainen et M. C. Somani, «Electrochemical corrosion behaviour of a novel submicron-grained austenitic stainless steel in an acidic NaCl solution,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 431, n° 11-2, pp. 211-217, 2006.
- [103] N. Labjar, «Study of the inhibition of the corrosion of C38 steel in medium 1M HCl by compound organo- phosphatic,» Doctoral dissertation, 2010.
- [104] I. Ahamad, R. Prasad et M. A. Quraishi, «Experimental and quantum chemical characterization of the adsorption of some Schiff base compounds of phthaloyl thiocarbohydrazide on the mild steel in acid solutions,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 124, n° 12-3, pp. 1155-1165, 2010.
- [105] C. A. Della Rovere, J. M. Aquino, C. R. Ribeiro, R. Silva, N. G. Alcântara et S. E. Kuri, «Corrosion behavior of radial friction welded supermartensitic stainless steel pipes,» *Materials & Design*, vol. 65, pp. 318-327, 2015.
- [106] Y. A. Albrimi, A. A. Addi, J. Douch, R. M. Souto et M. Hamdani, «Inhibition of the pitting corrosion of 304 stainless steel in 0.5 M hydrochloric acid solution by heptamolybdate ions.,» *Corrosion Science*, vol. 90, pp. 522-528, 2015.
- [107] N. Caliskan et E. Akbas, «The inhibition effect of some pyrimidine derivatives on austenitic stainless steel in acidic media,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 126, n° 13, pp. 983-988, 2011.
- [108] Z. H. Jin, H. H. Ge, W. W. Lin, Y. W. Zong, S. J. Liu et J. M. Shi, «Corrosion behaviour of 316L stainless steel and anti-corrosion materials in a high acidified chloride solution,» *Applied Surface Science*, vol. 322, pp. 47-56, 2014.
- [109] H. L. Y. Sin, M. Umeda, S. Shironita, A. A. Rahim et B. Saad, «Adenosine as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution,» *Research on Chemical Intermediates*, vol. 43, n° 13, pp. 1919-1934, 2017.
- [110] H. M. A. El-Lateef, «Synergistic effect of polyethylene glycols and rare earth Ce 4+ on the corrosion inhibition of carbon steel in sulfuric acid solution: electrochemical, computational, and surface morphology studies,» *Research on Chemical Intermediates*, vol. 42, n° 14, pp. 3219-3240, 2016.
- [111] A. Khadiri, R. Saddik, K. Bekkouche, A. Aouniti, B. Hammouti, N. Benchat et R. ... Solmaz, «Gravimetric, electrochemical and quantum chemical studies of some pyridazine

- derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 58, pp. 552-564., 2016.
- [112] S. John, R. Jeevana, K. K. Aravindakshan et A. Joseph, «Corrosion inhibition of mild steel by N (4)-substituted thiosemicarbazone in hydrochloric acid media,» *Egyptian journal of petroleum*, vol. 26, n° %12, pp. 405-412, 2017.
- [113] R. Solmaz, E. A. Şahin, A. Döner et G. Kardaş, «The investigation of synergistic inhibition effect of rhodanine and iodide ion on the corrosion of copper in sulphuric acid solution.,» *Corrosion Science*, vol. 53, n° %110, pp. 3231-3240, 2011.
- [114] M. Lebrini, F. Bentiss, N. E. Chihib, C. Jama, J. P. Hornez et M. Lagrenée, «Polyphosphate derivatives of guanidine and urea copolymer: Inhibiting corrosion effect of armco iron in acid solution and antibacterial activity,» *Corrosion Science*, vol. 50, n° %110, pp. 2914-2918, 2008.
- [115] M. Prabakaran, S. H. Kim, V. Hemapriya et I. M. Chung, «Tragia plukenetii extract as an eco-friendly inhibitor for mild steel corrosion in HCl 1 M acidic medium,» *Research on Chemical Intermediates*, vol. 42, n° %14, pp. 3703-3719, 2016.
- [116] B. Xu, Y. Ji, X. Zhang, X. Jin, W. Yang et Y. Chen, «Experimental and theoretical evaluation of N, N-Bis (2-pyridylmethyl) aniline as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 59, pp. 526-535, 2016.
- [117] M. A. Quraishi, «Thermodynamic and Electrochemical Investigation of Pantoprazole: {(RS)-6-(difluoromethoxy)-2-[(3, 4-dimethoxypyridin-2-yl) methylsulfinyl]-1 H-benzo [d]-imidazole} as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution,» *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 38, n° %11, pp. 99-109, 2013.
- [118] M. Shabani-Nooshabadi et M. S. Ghandchi, «Santolina chamaecyparissus extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 3.5% NaCl,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 31, pp. 231-237, 2015.
- [119] S. RameshKumar, I. Danaee, M. RashvandAvei et M. Vijayan, «Quantum chemical and experimental investigations on equipotent effects of (+) R and (-) S enantiomers of racemic amisulpride as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in acidic solution,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 212, pp. 168-186, 2015.
- [120] N. Yilmaz, A. Fitoz et K. C. & Emregül, «A combined electrochemical and theoretical study into the effect of 2-((thiazole-2-ylimino) methyl) phenol as a corrosion inhibitor for mild steel in a highly acidic environment,» *Corrosion Science*, vol. 111, pp. 110-120, 2016.
- [121] M. K. Pavithra, T. V. Venkatesha, M. P. Kumar et N. S. Anantha, « Electrochemical, gravimetric and quantum chemical analysis of mild steel corrosion inhibition by colchicine

- in 1 M HCl medium.,» *Research on Chemical Intermediates*, vol. 42, n° %13, pp. 2409-2428, 2016.
- [122] I. B. Obot et A. & Madhankumar, «Synergistic effect of iodide ion addition on the inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCl by 3-amino-2-methylbenzylalcohol,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 177, pp. 266-275, 2016.
- [123] P. R. Kumari, J. Nayak et A. N. Shetty, «3-Methyl-4-amino-5-mercapto-1, 2, 4-triazole as corrosion inhibitor for 6061 Al alloy in 0.5 M sodium hydroxide solution,» *Journal of coatings technology and research*, vol. 8, n° %16, p. 685, 2011.
- [124] M. El Faydy, M. Galai, A. El Assyry, A. Tazouti, R. Touir, B. Lakhrissi et A. ... Zarrouk, «Experimental investigation on the corrosion inhibition of carbon steel by 5-(chloromethyl)-8-quinolinol hydrochloride in hydrochloric acid solution,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 219, pp. 396-404, 2016.
- [125] M. Pitchaipillai, K. Raj, J. Balasubramanian et P. Periakaruppan, «Benevolent behavior of *Kleinia grandiflora* leaf extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution,» *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, vol. 21, n° %111, pp. 1083-1095, 2014.
- [126] M. Bozorg, T. S. Farahani, J. Neshati, G. M. Ziarani, Z. Chaghazardi, P. Gholamzade et F. Ektefa, «Corrosion inhibitive behavior of 7-hydroxyphenoxazone on mild steel in 1.0 M HCl,» *Research on Chemical Intermediates*, vol. 41, n° %19, pp. 6057-6071, 2015.
- [127] N. F. R. T. M. J. C. & B. F. El Hamdani, «Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and surface studies,» *Applied Surface Science*, vol. 357, pp. 1294-1305, 2015.
- [128] R. Solmaz, « Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene) rhodanine,» *Corrosion Science*, vol. 79, pp. 169-176., 2014.
- [129] M. Jokar, T. S. Farahani et B. Ramezanzadeh, «Electrochemical and surface characterizations of *morus alba pendula* leaves extract (MAPLE) as a green corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 63, pp. 436-452, 2016.
- [130] A. I. Adawy, M. A. Abbas et K. & Zakaria, «New Schiff base cationic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium: weight loss, electrochemical and SEM characterization techniques,» *Research on Chemical Intermediates*, vol. 42, n° %14, pp. 3385-3411, 2016.
- [131] P. Kumar et A. N. Shetty, «Inhibition effect of adsorption layer of 1-phenyl-4-(4-nitrophenyl) thiosemicarbazide on the corrosion of 18 Ni 250-grade welded maraging steel in 1.0 M hydrochloric acid medium. *Research on Chemical Intermediates*, 41(10),» *Research on Chemical Intermediates*, vol. 41, n° %110, pp. 7095-7113, 2015.

- [132] S. Yesudass, L. O. Olasunkanmi, I. Bahadur, M. M. Kabanda, I. B. Obot et E. E. Ebenso, «Experimental and theoretical studies on some selected ionic liquids with different cations/anions as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 64, pp. 252-268, 2016.
- [133] C. Verma, M. A. Quraishi et A. Singh, «2-Amino-5-nitro-4, 6-diarylcyclohex-1-ene-1, 3, 3-tricarbonitriles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: Experimental and theoretical studies,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 212, pp. 804-812, 2015.

Annexes

Annexe 1. Résultats de l'analyse EDS

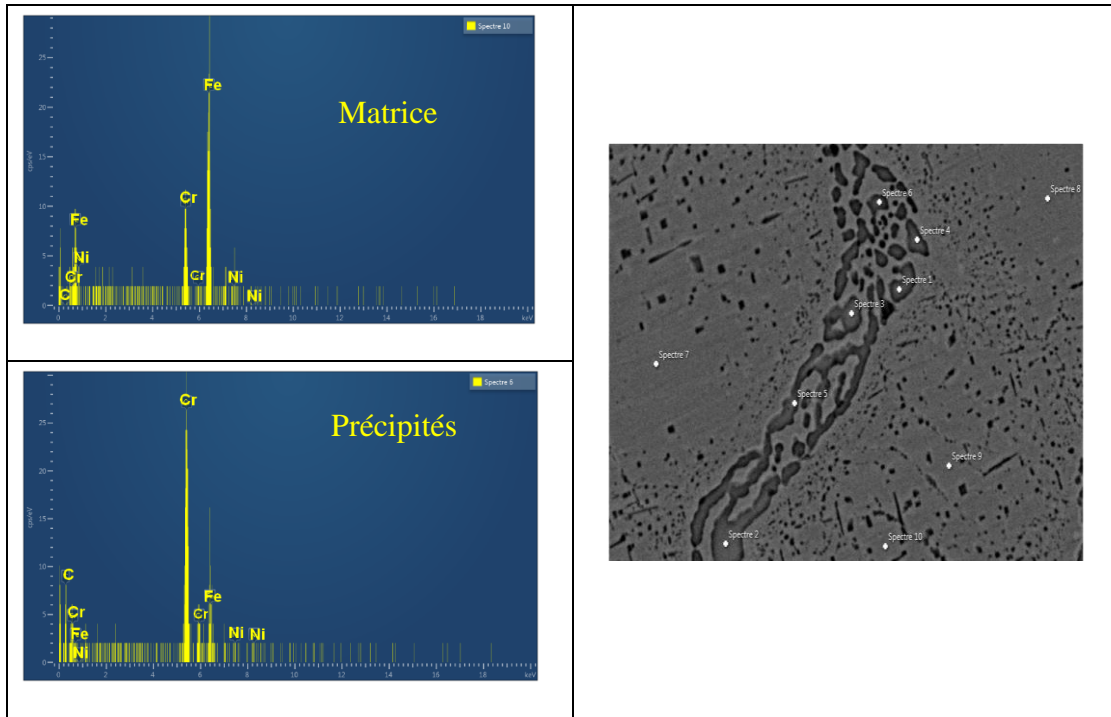


Figure 1 : Analyse par EDS de l'acier A après revenu à 600°C

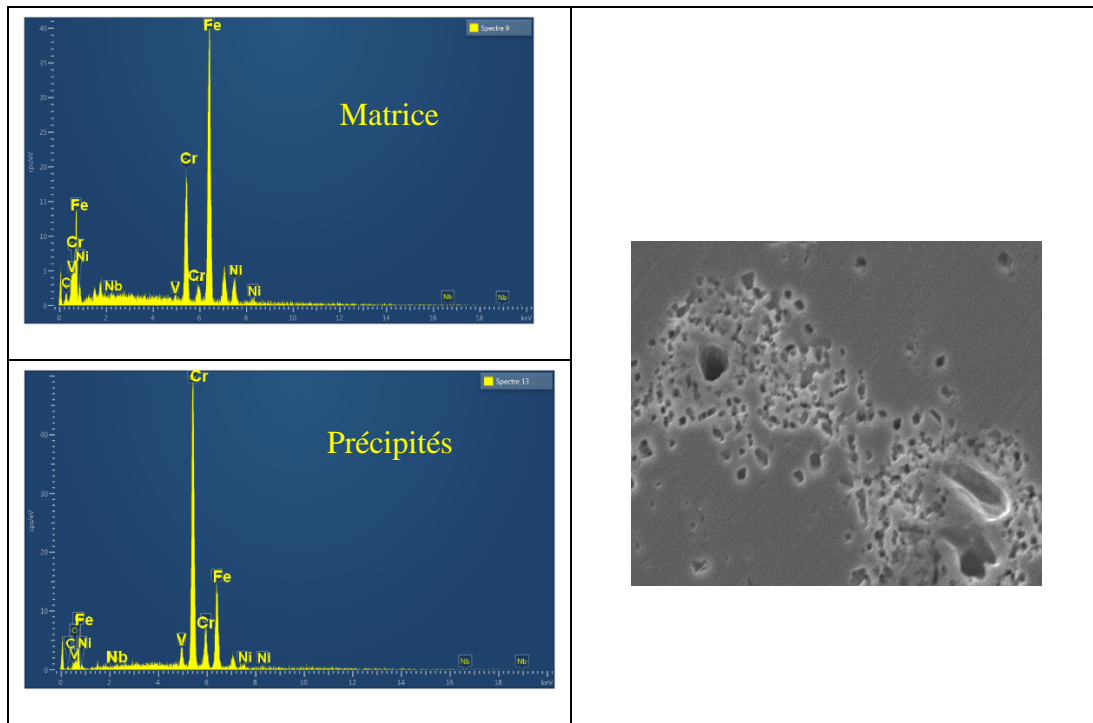


Figure 2 : Analyse par EDS de l'acier B après revenu à 600°C

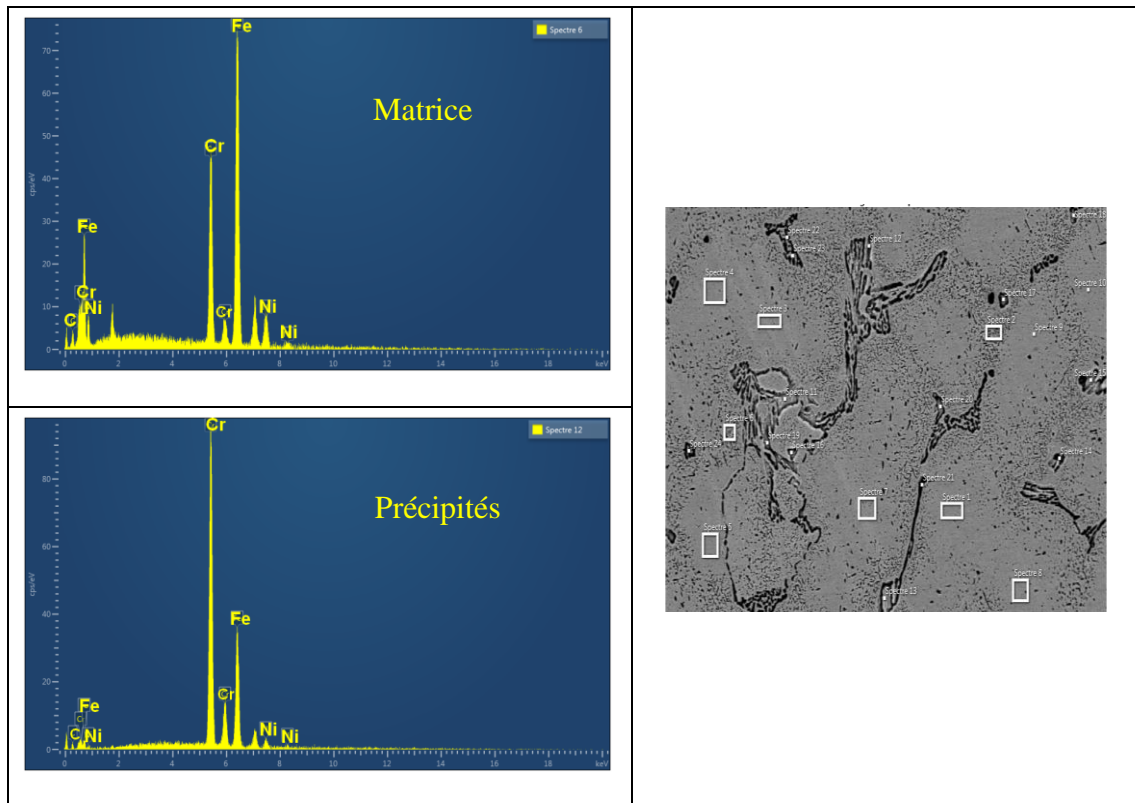


Figure 3 : Analyse par EDS de l'acier A après revenu à 700°C

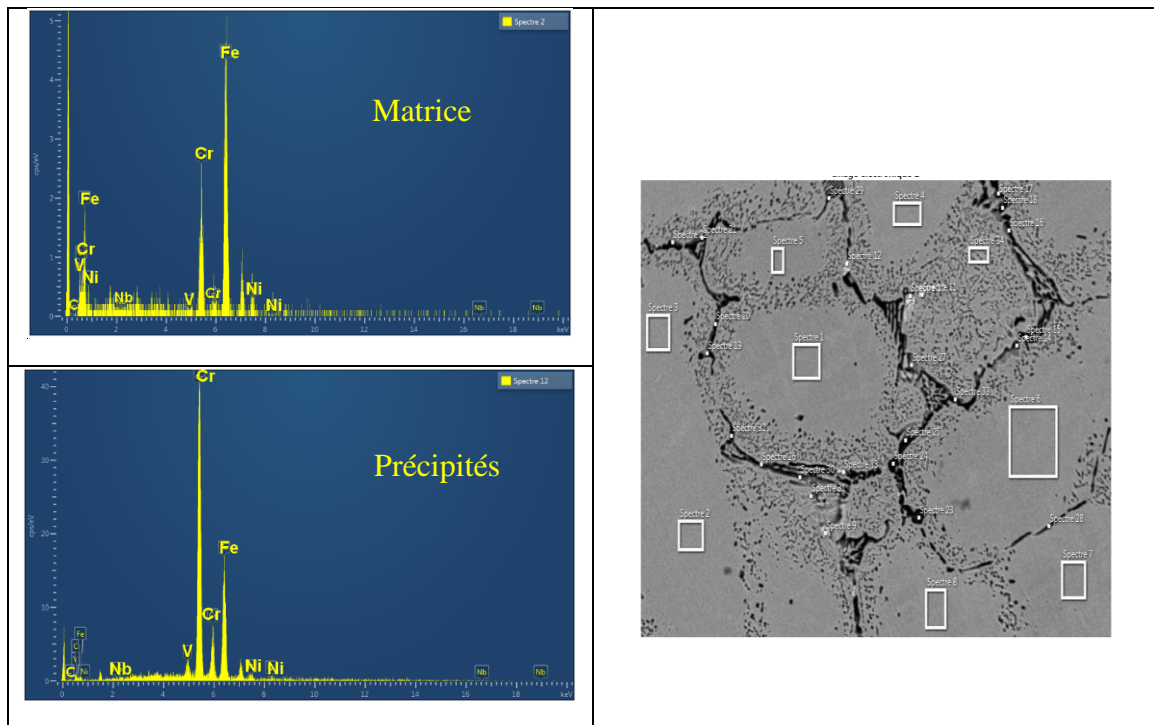


Figure 4 : Analyse par EDS de l'acier B après revenu à 700°C

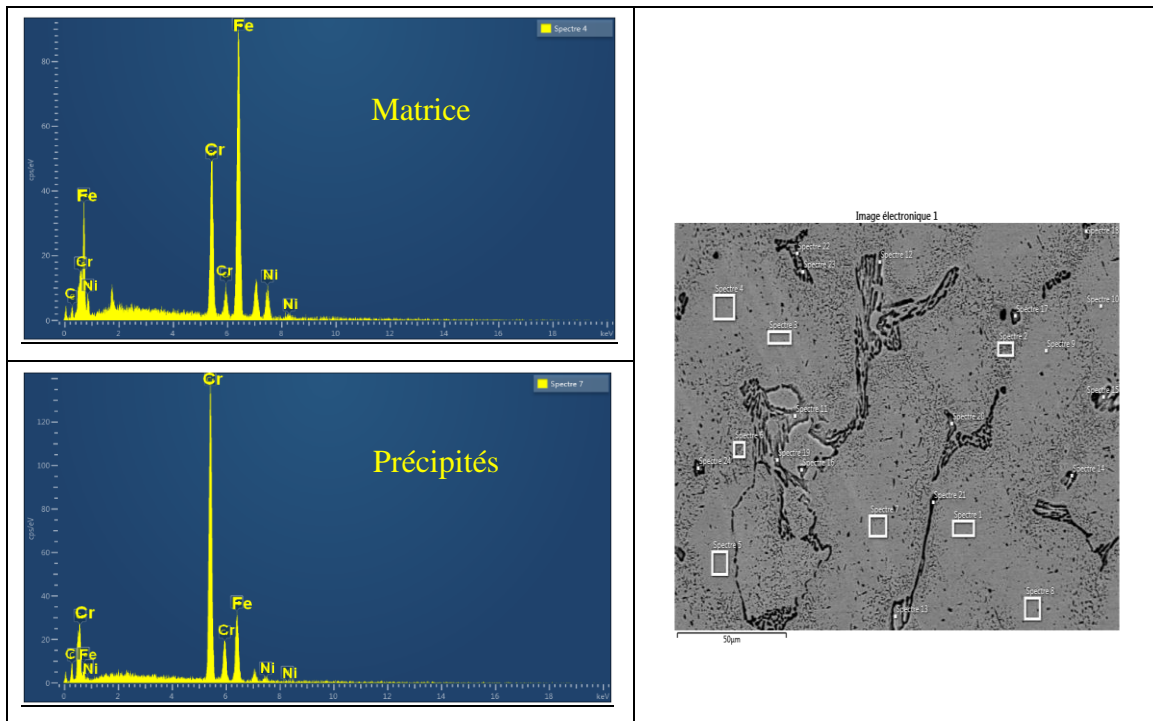


Figure 5 : Analyse par EDS de l'acier A après revenu à 800°C

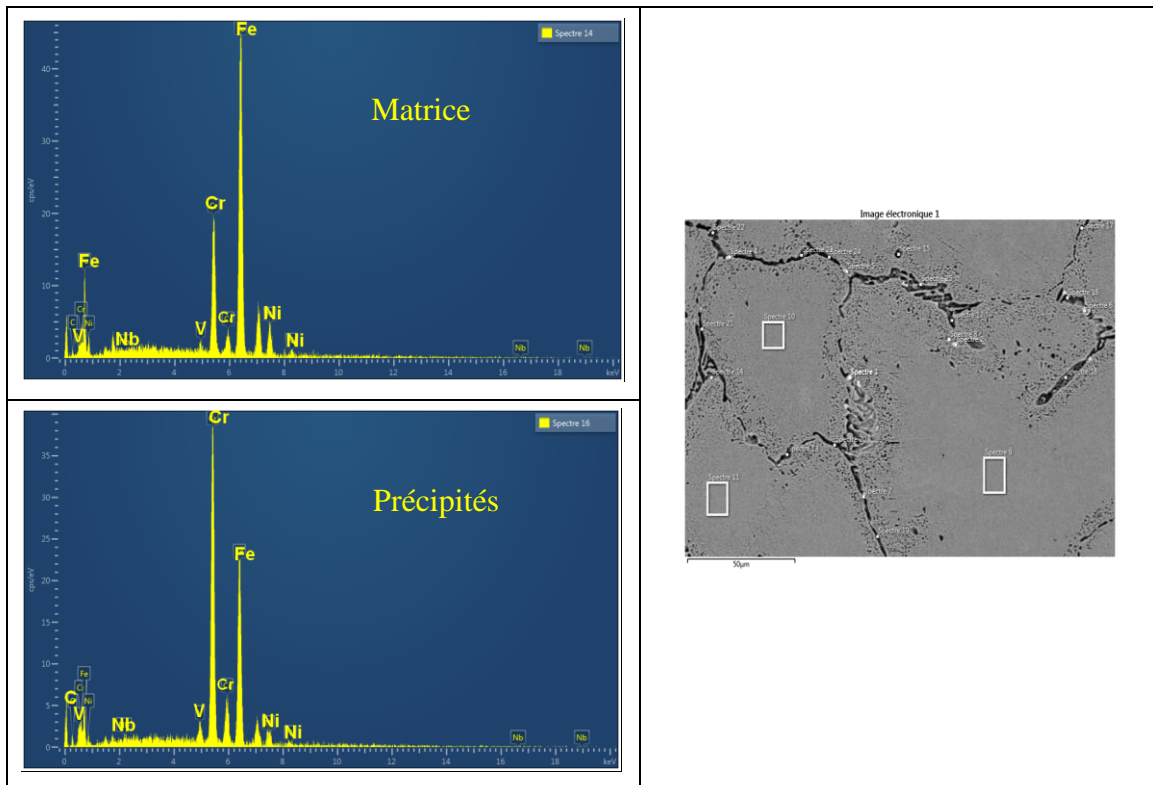


Figure 6 : Analyse par EDS de l'acier B après revenu à 800°C

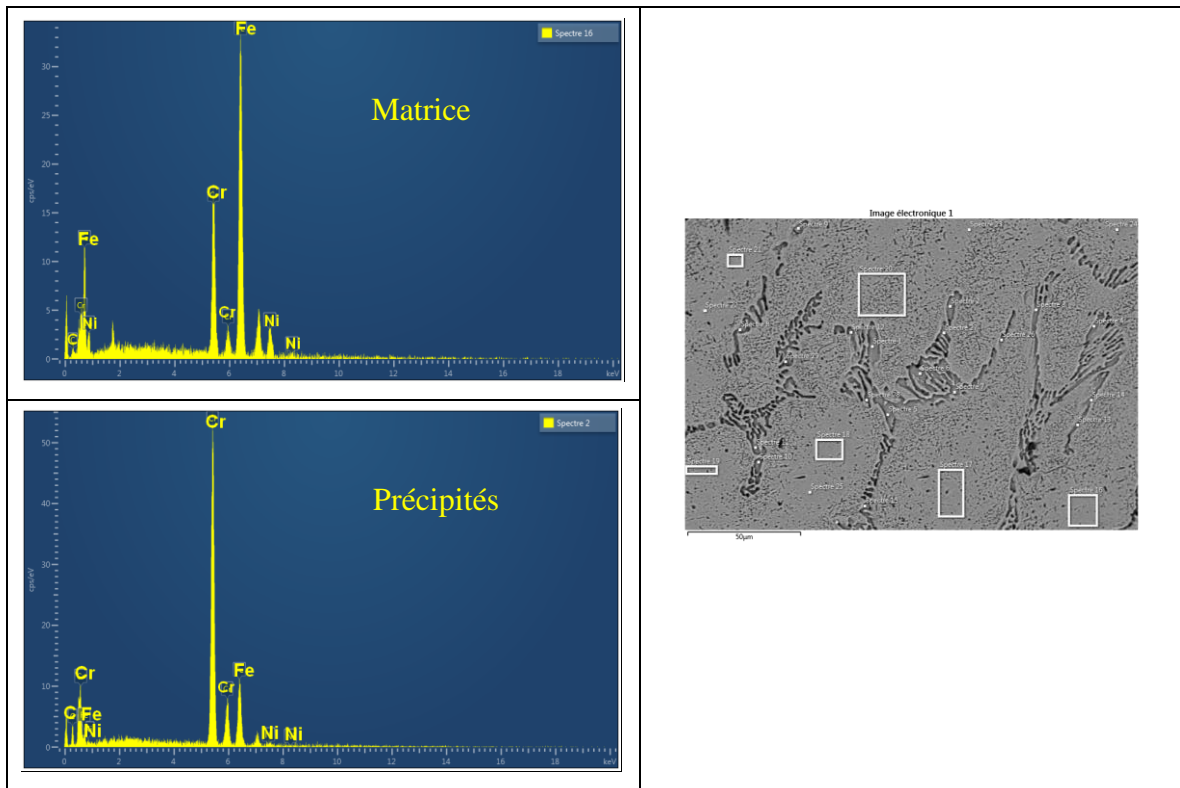


Figure 7 : Analyse par EDS de l'acier A après revenu à 900°C

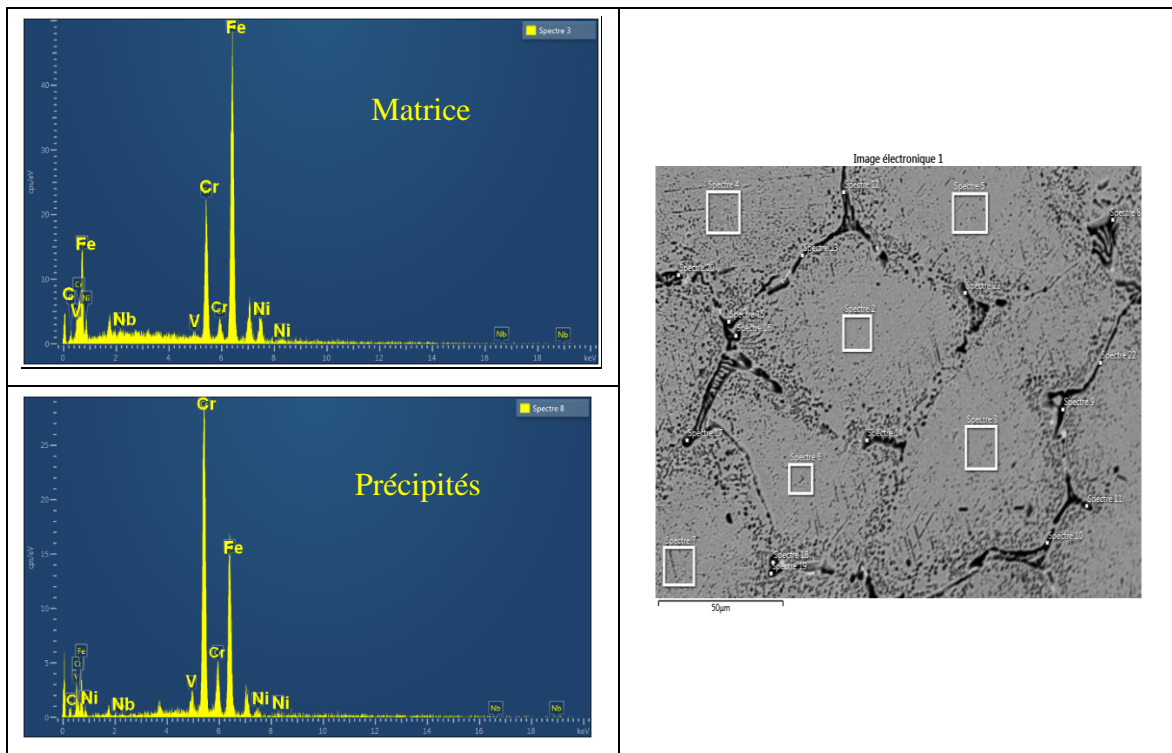


Figure 8 : Analyse par EDS de l'acier B après revenu à 900°C

Annexe 2. Publication

Annexe 2. Publication