



THESE

Présentée pour l'obtention du

Doctorat National

Par

M^{me} AMRI Afaf

Formation Doctorale : Chimie Appliquée et Environnement

Spécialité : Physico-Chimie des Procédés et des Matériaux

ETUDE MECANIQUE, STRUCTURALE ET ELECTROCHIMIQUE DES ACIERS INOXYDABLES HASTELLOY C2000 ET SAF 2205

Soutenue le 19/03/2021

devant le jury composé de :

Pr. MOUSTAID Khadija	PES, Université Hassan 1 ^{er} , FST Settat	Présidente
Pr. HASNAOUI Abdellatif	PES, Université Sultan Moulay Slimane, FP Khouribga	Rapporteur
Pr. TIRBIYNE Ahmed	PES, Université Ibn Zohr, FSA Ait Melloul	Rapporteur
Pr. MANOUN Bouchaib	PES, Université Hassan 1 ^{er} , FST Settat	Rapporteur
Pr. ESSAHLI Mohamed	PES, Université Hassan 1 ^{er} , FST Settat	Examineur
Pr. SAAD Elmadani	PES, Université Hassan 1 ^{er} , ISSS Settat	Co-encadrant
Pr. IBNLFASSI Amina	PES, Université Hassan 1 ^{er} , FST Settat	Encadrante

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe du laboratoire Physico-Chimie des Procédés et des Matériaux à la Faculté des Sciences et Techniques de Settat et de l'équipe d'Electrochimie Moléculaire et Matériaux Inorganiques à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal. Il a fait l'objet d'une codirection du professeur SAAD Elmadani, et du Professeur IBNLFASSI Amina, de la Faculté des Sciences et Techniques de Settat.

La réalisation de ce travail a nécessité non seulement un investissement personnel important, mais aussi le soutien et l'apport moral et scientifique de nombreuses personnes.

Je tiens à remercier avant tout les membres de jury qui me font l'honneur de participer à l'examen de ce travail.

Madame Moustaid Khadija, je vous suis profondément reconnaissante pour l'enthousiasme avec lequel vous avez accepté de participer à ce jury de thèse et de présider sa soutenance.

Mes trois rapporteurs Monsieur Hasanaoui Abdellatif, Monsieur Tirbiyne Ahmed et Monsieur Manoun Bouchaid de bien vouloir faire partie du jury de ma thèse et de l'évaluer à travers ce document.

Monsieur Essahli Mohamed qui m'a fait le grand honneur d'examiner mon travail ainsi que pour son aide, ses conseils et ses directions surtout dans le dernier axe de mon travail qui concerne l'étude électrochimique.

Je tiens à remercier également celles et ceux qui ont contribué à ma réussite scientifique et personnelle :

Madame IBNLFASSI Amina d'avoir accepté de m'encadrer, je vous suis profondément reconnaissante.

Monsieur SAAD Elmadani, je vous remercie de m'avoir co-encadrée, soutenue et encouragée tout au long de cette thèse. Un grand merci pour votre grande disponibilité ainsi que pour vos qualités humaines et scientifiques.

Je tiens également à remercier mes collègues, docteurs et doctorants du laboratoire Physico-chimie des Procédés et des Matériaux (PCPM) de la Faculté des Sciences et Techniques de Settat et toute l'équipe du laboratoire Electrochimie Moléculaire et Matériaux Inorganique (EMII) de la Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal et plus particulièrement les professeurs Abdelilah Chtaini et Abderrafia Hafid qui m'ont guidée et soutenue pour la réalisation de l'étude électrochimique de ce travail.

Je ne peux manquer de remercier l'équipe du laboratoire des Sciences des Matériaux, des Milieux et de la modélisation (LS3M) et plus particulièrement Fatima-Ezzahra Mirinioui pour son aide et sa gentillesse.

Ce voyage n'aurait pas été le même sans les encouragements précieux de ma famille et mes amies qui m'ont aidée et soutenue tout au long de ce travail. L'intérêt qu'ils ont manifesté pour ma recherche a constitué pour moi un surcroît de motivation.

Un merci particulier à ma famille : mes parents qui m'ont épaulée sans relâche ; Malika et Azzeddine ; pour m'avoir incité à donner le meilleur de moi-même et de m'avoir soutenue, mes beaux-parents ; Abdelhak et Laaziza ; pour m'avoir épaulée dans les moments les plus difficiles et qui ont toujours été

présents quand j'ai eu besoin d'eux ; Salma, Mehdi, Oussama et Nami qui ont su m'encourager et me manifester leur confiance.

Je ne cesserai jamais de remercier mon conjoint Moncef qui a cru en moi dès le début de ce travail, qui m'a soutenue sans relâche dans les différentes phases et qui m'a donné la force et le courage de mener à bout ce travail.

Et pour finir, à tous ceux que je n'ai pas cités, et bien que je sois le principal artisan de cette thèse de doctorat, je ne peux ignorer que la réalisation de celle-ci n'aurait jamais été possible sans la contribution de toutes les personnes que j'ai croisées durant ce travail. Merci à tous et à toutes.

Table des matières

Liste des figures -----	
Liste des tableaux-----	
Liste des abréviations-----	
Résumé-----	
Abstract -----	
خلاصة-----	
INTRODUCTION GENERALE-----	1
Chapitre I : Généralités sur les aciers inoxydables et traitement thermique.....	4
Partie 1 : Généralités sur les aciers Inoxydables.....	5
I Composition et applications des aciers inoxydables.....	5
II Influence des éléments d'alliages.....	7
II - 1 Les éléments alphas -----	7
II - 2 Les éléments gamma -----	8
III Diagrammes de phases.....	9
III - 1 Système Fe – Cr -----	9
III - 2 Système Fe – Cr – Ni -----	11
III - 3 Système Ni – Cr – Mo -----	14
III - 4 Diagramme de Schaffer -----	17
IV Classification des aciers inoxydables	18
IV - 1 L'acier inoxydable ferritique -----	18
IV - 2 L'acier inoxydable austénitique -----	19
IV - 3 L'acier inoxydable martensitique -----	20
IV - 4 L'acier inoxydable austéno-ferritique -----	20
V Propriétés des aciers inoxydables	21
V - 1 Propriétés mécaniques -----	21
V - 2 Propriétés physiques -----	24
V - 3 Propriétés chimiques -----	24
V - 4 Propriétés magnétiques -----	24
Partie 2 : Traitement thermique des aciers inoxydables.....	25
I Définition et Caractéristiques d'un traitement thermique.....	25
II Types des traitements thermiques des aciers inoxydables.....	25
II - 1 Notion de partage des éléments d'alliage -----	26
II - 2 Transformations structurales lors d'un traitement thermique -----	27

III Traitement Thermique d'un acier inoxydable austénitique	33
III - 1 Transformations structurales dans les aciers inoxydables austénitiques	33
IV Variation des propriétés mécaniques des aciers inoxydables en fonction de la température du traitement thermique.....	35
V Théorie de Kolmogrov- Johnson – Mehl – Avrami (KJMA).....	37
VI Calcul de l'énergie d'activation.....	39
VI - 1 Application de l'équation d'Arrhenius	39
VI - 2 Approximation de Bruke.....	40
Partie 3 : Généralités sur l'étude électrochimique des aciers inoxydables.....	41
1.Comportement à la corrosion des aciers inoxydables	41
VI - 3 Définition de la corrosion.....	41
VI - 4 Facteurs influençant la corrosion électrochimique des aciers inoxydables.....	41
VII Passivation des aciers inoxydables	43
VII - 1 Caractéristiques du film passif.....	44
VII - 2 Facteurs influençant la croissance du film passif	47
VII - 3 Rupture du film passif (dépassivation du film).....	49
VIII Cinétique électrochimique de corrosion et de passivation.....	50
VIII - 1 Potentiel de corrosion E_{corr}	50
VIII - 2 Loi de Tafel.....	51
VIII - 3 Résistance de polarisation	52
VIII - 4 Courbe de polarisation pour un acier inoxydable en passivation	52
IX Références	54
Chapitre II : Techniques expérimentales et alliages étudiés	60
I Introduction	61
II Matériaux étudiés	61
II - 1 Acier inoxydable Hastelloy C2000.....	61
II - 2 Acier inoxydable Duplex SAF 2205	61
III Traitement thermique.....	62
IV Caractérisation microstructurale.....	63
IV - 1 Préparation des échantillons pour l'analyse microscopique	63
IV - 2 Microscope optique.....	64
IV - 3 Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	64
IV - 4 Diffraction de rayons X	64
V Caractérisation mécanique par suivi de la dureté	65
VI Caractérisation électrochimique	65

VI - 1 Préparation des électrodes pour l'analyse électrochimique-----	65
VI - 2 Préparation du milieu électrolytique -----	67
VI - 3 Montage électrochimique-----	67
VI - 4 Courbes de polarisation -----	68
VI - 5 Spectroscopie d'impédance électrochimique -----	68
VII Références.....	72
Chapitre III :Etude microstructurale et mécanique de l'acier Hastelloy C2000	73
I Introduction	74
II Etude mécanique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000	74
III Etude microscopique de la structure de l'acier inoxydable Hastelloy C2000	76
III - 1 Microstructure de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 à l'état brut-----	76
III - 2 Microstructure et état de surface de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 700°C -----	78
III - 3 Microstructure et état de surface de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 800°C -----	80
III - 4 Microstructure et état de surface de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 900°C -----	82
III - 5 Microstructure et état de surface de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 1000°C -----	85
IV Analyse par Microscopie Electronique à Balayage de la microstructure de l'acier inoxydable Hastelloy C2000.....	87
IV - 1 Analyse de la microstructure de l'acier Hastelloy C2000 à l'état brut -----	87
IV - 2 Analyse de la microstructure de l'acier Hastelloy C2000 après traitement thermique -----	92
V Analyse par Diffraction de Rayons X de la microstructure de l'acier inoxydable Hastelloy C2000	95
V - 1 Analyse de la microstructure de l'acier Hastelloy C2000 à l'état brut -----	95
V - 2 Analyse de la microstructure de l'acier Hastelloy C2000 après traitement thermique -----	96
VI Etude de la cinétique de la transformation de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 au cours du suivi surveillance	99
VI - 1 Application de la Théorie de Kolmogrov- Johnson – Mehl – Avrami (KJMA)-----	100
VII Détermination de l'énergie d'activation	102
VII - 1 Application de l'approximation de Bruke -----	102
VII - 2 Application de l'équation d'Arrhenius -----	102
VIII Synthèse des résultats expérimentaux	103
IX Références	105

Chapitre IV :Etude microstructurale et mécanique de l'acier SAF 2205	106
.....	
I Introduction	107
II Etude mécanique de l'acier inoxydable SAF 2205	107
III Etude microscopique de la structure de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205	109
III - 1 Microstructure de l'acier inoxydable duplex SAF 2205 à l'état brut	109
III - 2 Microstructure de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205 après traitement thermique à 700°C	111
III - 3 Microstructure de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205 après traitement thermique à 800°C	114
III - 4 Microstructure de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205 après traitement thermique à 900°C	116
IV Analyse par Microscopie Electronique à Balayage de la microstructure de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205	117
IV - 1 Analyse de la microstructure de l'acier Duplex SAF 2205 à l'état brut	117
IV - 2 Analyse de la microstructure de l'acier Duplex SAF 2205 après traitement thermique	123
V Analyse par Diffraction de Rayons X de la microstructure de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205	128
V - 1 Analyse de la microstructure de l'acier SAF 2205 à l'état brut	128
V - 2 Analyse de la microstructure de l'acier SAF 2205 après traitement thermique	129
VI Etude de la cinétique de la transformation de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205 au cours du survieissement	134
VI - 1 Application de la Théorie de Kolmogrov- Johnson – Mehl – Avrami (KJMA)	134
VII Détermination de l'énergie d'activation	136
VII - 1 Application de l'approximation de Bruke	136
VII - 2 Application de l'équation d'Arrhenius	137
VIII Synthèse des résultats expérimentaux	137
IX Références	139
Chapitre V :Etude électrochimique des aciers inoxydables Hastelloy C2000 et SAF 2205	140
I Introduction	141
II Etude électrochimique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000	142
II - 1 Polarisation potentiodynamique	142
II - 2 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	144
II - 3 Etude de la corrosion par piqûration	145
II - 4 Influence des ions sulfates sur le comportement électrochimique de l'acier Hastelloy C2000	147
III Etude électrochimique de l'acier inoxydable SAF 2205	153

III - 1 Polarisation potentiodynamique -----	153
III - 2 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique-----	154
III - 3 Etude de la corrosion par piqûration -----	156
III - 4 Influence des ions sulfates sur le comportement électrochimique de l'acier SAF 2205----	157
IV Comparaison du comportement électrochimique des aciers Hastelloy C2000 et SAF 2205 après traitement thermique	162
V Synthèse des résultats expérimentaux.....	164
VI Références	166
CONCLUSION GENERALE-----	170
Annexes -----	174

Liste des figures

Figure 1 - Extrait de la boucle de l'austénite du diagramme de phase fer-chrome dans le cas des alliages contenant environ 0,004% de carbone et de 0,002% d'azote [11].	7
Figure 2 - Variétés allotropiques du fer pur [8].	9
Figure 3 - Diagramme binaire de phase Fe - Cr [27].	10
Figure 4 - Coupe du diagramme de phase ternaire Fe-Cr-Ni montrant l'évolution du domaine austénitique en fonction de la teneur en Nickel [28].	11
Figure 5 - Diagramme de phase Fe-Ni-Cr à 650°C [29].	12
Figure 6 - Diagramme de phase Fe-Ni-Cr à 800°C [29].	13
Figure 7 - Diagramme de phase Fe-Ni-Cr à 900°C [29].	14
Figure 8 - Coupe du diagramme Ni-Cr-Mo à 600°C [29].	15
Figure 9 - Coupe du diagramme Ni-Cr-Mo à 850°C [29].	16
Figure 10 - Coupe du diagramme Ni-Cr-Mo à 1000°C [29].	17
Figure 11 - Diagramme de Schaffer [32].	18
Figure 12 - Structure d'un acier inoxydable austénitique [8].	19
Figure 13 - Structure d'un acier inoxydable austéno-ferritique [8].	21
Figure 14 - Evolution des propriétés mécaniques de l'acier inoxydable SAF 2205 en fonction de la teneur en azote [10].	23
Figure 15 - (a) Coefficients de partage des aciers hypereutectés ; (b) variation du coefficient de partage en fonction de la température [53].	27
Figure 16 - Evolution de la teneur en ferrite en fonction de la température d'hypereutectage de l'acier inoxydable duplex [56, 30].	28
Figure 17 - Principales précipitations caractéristiques de l'acier inoxydable Duplex en fonction de la température [57].	29
Figure 18 - Précipitation de la phase sigma au niveau de l'interface ferrite/Austénite et sa croissance à l'intérieur du grain ferritiques [66].	30
Figure 19 - Mécanismes de décomposition de la ferrite - diagramme Fe-Cr [77].	32
Figure 20 - Mécanisme de la précipitation de la phase sigma dans un acier austénitique contenant de la ferrite résiduelle [81].	34
Figure 21 - Variation de la résistance des aciers inoxydables en fonction de la température de traitement [88].	36
Figure 22 - Variation des propriétés mécaniques de l'acier inoxydable Z5CNDU208 en fonction de la température [48].	37
Figure 23 - Variation de la résilience de l'acier inoxydable Z5CNDU208 en fonction de la température [48].	37
Figure 24 - L'effet de l'état de surface d'un acier inoxydable sur son comportement à la corrosion [95].	42
Figure 25 - Variation de la teneur en chrome dans la couche interne formée sur l'acier inoxydable en fonction de la teneur en chrome initiale contenue dans l'acier.	47
Figure 26 - Influence de la variation de la teneur en Cr sur la densité des cristallites de la couche externe du film passif formé sur l'acier inoxydable [94].	48
Figure 27 - Variation du potentiel de piqûration de l'acier inoxydable SAF 2205 en fonction de la variation du pH.	49
Figure 28 - Allures de la variation du potentiel de corrosion en fonction du temps [93].	50

Figure 29 - Représentation des droites de Tafel en coordonnées semi-logarithmique [114].	52
Figure 30 - Courbe de polarisation d'un acier inoxydable [1].	53
Figure 31 - Echantillon de l'acier inoxydable SAF 2205 découpé avant traitement thermique.	62
Figure 32 - Polisseuse mécanique de type MECAPOL P251.	63
Figure 33 - Enrobage des électrodes correspondantes aux aciers inoxydables Hastelloy C2000 et SAF 2205 après traitement thermique à 700°C et 900°C.	66
Figure 34 - Présentation de la cellule électrochimique.	67
Figure 35 - Représentation de la variation de l'impédance d'un système électrochimique en fonction de la pulsation ω .	69
Figure 36 - Représentation en digramme de Bode du logarithme du module et de la phase en fonction du log (ω) ;	70
Figure 37 - Représentation du circuit électrique Randles d'une interface électrochimique.	71
Figure 38 - Diagramme de Nyquist d'un circuit RC parallèle [122].	71
Figure 39 - Evolution de la dureté après traitement thermique de l'alliage Hastelloy C2000 traité à 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C.	76
Figure 40 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 avant traitement thermique après l'attaque avec de l'eau régale.	77
Figure 41 - Positionnement de $E_q(\text{Ni})$ et $E_q(\text{Cr})$ correspondants à l'acier inoxydable Hastelloy C2000 sur le diagramme de Schaffer [32].	78
Figure 42 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 700°C, attaqué avec de l'eau régale, 48 heures après la trempe.	79
Figure 43 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 700°C, attaqué avec de l'eau régale, 7 jours après la trempe.	79
Figure 44 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 700°C, attaqué avec de l'eau régale, 28 jours après la trempe.	80
Figure 45 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 800°C, attaqué avec de l'eau régale, 100 minutes après la trempe.	80
Figure 46 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 800°C, attaqué avec de l'eau régale, 24 heures après la trempe.	81
Figure 47 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 800°C, attaqué avec de l'eau régale, 48 heures après la trempe.	81
Figure 48 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 800°C, attaqué avec de l'eau régale, 29 jours après la trempe.	82
Figure 49 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 800°C, attaqué avec de l'eau régale, 38 jours après la trempe.	82
Figure 50 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 900°C, attaqué avec de l'eau régale, 48 heures après la trempe.	83
Figure 51 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 900°C, attaqué avec de l'eau régale, 7 jours après la trempe.	83
Figure 52 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 900°C, attaqué avec de l'eau régale, 17 jours après la trempe.	84
Figure 53 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 900°C, attaqué avec de l'eau régale, 29 jours après la trempe.	85
Figure 54 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 1000°C, attaqué avec de l'eau régale, 100 minutes (a) et 24 heures (b, c et d) après la trempe.	86

Figure 55 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 1000°C, attaqué avec de l'eau régale, 7 jours après la trempe.....	86
Figure 56 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 1000°C, attaqué avec de l'eau régale, 20 jours après la trempe.....	87
Figure 57 - Morphologie de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 à l'état brut par microscopie électronique à balayage.....	88
Figure 58 - Microanalyses EDS-X de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 à l'état brut.	91
Figure 59 - Morphologie de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 900°C par microscopie électronique à balayage.	93
Figure 60 - Morphologie de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 700°C (a), 800°C (b) et 1000°C (c) par microscopie électronique à balayage.	94
Figure 61 - Diffractogramme de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 avant traitement thermique. ...	95
Figure 62 - Diffraction des rayons X de l'alliage C2000 des pièces traitées à 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C, après 11 jours de trempe.	97
Figure 63 - Diffraction des rayons X de l'alliage C2000 des pièces traitées à 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C, après 2 mois de trempe.	97
Figure 64 - Variation du volume de la maille a de l'alliage Hastelloy C2000 en fonction de la température du traitement thermique.	99
Figure 65 - Variation du paramètre de la maille a de l'alliage Hastelloy C2000 en fonction de la température du traitement thermique.	99
Figure 66 - Représentation de $\ln(-\ln(1-x))$ en fonction de $\ln(t)$ relative à la transformation au cours du vieillissement de l'alliage HASTELLOY C2000 traité à 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C.	101
Figure 67 - Représentation de $\ln(t)$ en fonction de $1000/T(K)$ de l'alliage HASTELLOY C2000 traité à 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C.....	102
Figure 68 - Evolution de la dureté de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C, 800°C et 900°C en fonction du temps.	109
Figure 69 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 avant traitement thermique après attaque avec l'eau régale.	110
Figure 70 - Diagramme d'équilibre pseudo- binaire Fe-Cr-Ni avec 70% de Fe [144].....	110
Figure 71 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C, attaqué avec l'eau régale, 5 jours après la trempe.	111
Figure 72 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C, attaqué avec l'eau régale, 8 jours après la trempe.	111
Figure 73 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C, attaqué avec l'eau régale, 15 jours après la trempe.	112
Figure 74 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C, attaqué avec l'eau régale, 20 jours après la trempe.	113
Figure 75 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C, attaqué avec l'eau régale, 30 jours après la trempe.	113
Figure 76 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 800°C, attaqué avec l'eau régale, 100 minutes après la trempe.....	114
Figure 77 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 800°C, attaqué avec l'eau régale, 5 jours après la trempe.	115
Figure 78 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 800°C, attaqué avec l'eau régale, 15 jours après la trempe.	115

Figure 79 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 800°C, attaqué avec l'eau régale, 30 jours après la trempe.	115
Figure 80 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 900°C, attaqué avec l'eau régale, 100 minutes après la trempe.	116
Figure 81 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 900°C, attaqué avec l'eau régale, 7 jours après la trempe.	117
Figure 82 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 900°C, attaqué avec l'eau régale, 30 jours après la trempe.	117
Figure 83 - Morphologie de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205 à l'état brut par microscopie électronique à balayage.	118
Figure 84 - Microanalyses EDS-X des zones (a), (b) et (c) de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205 à l'état brut.	122
Figure 85 - Morphologie de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205, après traitement thermique à 700°C, par microscopie électronique à balayage.	124
Figure 86 - Morphologie de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205, après traitement thermique à 800°C, par microscopie électronique à balayage.	125
Figure 87 - Morphologie de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205, après traitement thermique à 900°C, par microscopie électronique à balayage.	126
Figure 88 - Variation de la composition chimique de la ferrite contenue dans l'acier inoxydable Duplex SAF 2205, en fonction de la température du traitement thermique.	128
Figure 89 - Diffractogramme de l'acier SAF 2205 avant traitement thermique.	129
Figure 90 - Diffractogrammes de l'acier SAF 2205 avant traitement thermique et après traitement thermique à 700°C, 800°C et 900°C.	130
Figure 91 - Représentation graphique du paramètre de la maille a en fonction des températures du traitement thermique 700°C, 800°C et 900°C.	133
Figure 92 - Représentation graphique du volume de la maille a en fonction des températures du traitement thermique 700°C, 800°C et 900°C.	134
Figure 93 - Représentation de $\ln(-\ln(1-x))$ en fonction de $\ln(t)$ relative à la transformation au cours du vieillissement de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C, 800°C et 900°C.	135
Figure 94 - Représentation de $\ln(t)$ en fonction de $1000/T(K)$ de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C, 800°C et 900°C.	136
Figure 95 - Courbes de polarisation de Tafel enregistrés pour l'acier Hastelloy C2000 traité à 700°C et 900°C, en milieu 1M H ₃ PO ₄ , à 100 mV/ s.	143
Figure 96 - Diagrammes d'Impédance Electrochimique dans le plan de Nyquist enregistrés pour l'acier Hastelloy C2000 traité à 700°C et 900°C, en milieu 1M H ₃ PO ₄ , à 100 mV/ s.	144
Figure 97 - Voltamogrammes de la corrosion par piqûre enregistrés pour l'acier Hastelloy C2000 traité à 700°C et 900°C, en milieu 1M H ₃ PO ₄	146
Figure 98 - Courbes de polarisations enregistrées pour l'alliage Hastelloy C2000 traité à 700°C en milieu 1M H ₃ PO ₄ contenant SO ₄ ²⁻	148
Figure 99 - Courbes de polarisations enregistrées pour l'alliage Hastelloy C2000 traité à 900°C en milieu 1M H ₃ PO ₄ contenant SO ₄ ²⁻	149
(a) (b).	151
Figure 100 - Variation de l'efficacité inhibitrice de l'alliage Hastelloy C2000 traité à 700°C (a) et 900°C (b), en fonction de la concentration de SO ₄ ²⁻	151
Figure 101 - Courbes de polarisation de Tafel enregistrés pour l'acier SAF 2205 traité à 700°C et 900°C, en milieu 1M H ₃ PO ₄ , à 100 mV/ s.	153

Figure 102 - Diagrammes d'Impédance Electrochimique dans le plan de Nyquist enregistrés pour l'acier SAF 2205 traité à 700°C et 900°C, en milieu 1M H ₃ PO ₄ , à 100 mV/ s.....	155
Figure 103 - Voltamogrammes de la corrosion par piqûre enregistrés pour l'acier SAF 2205 traité à 700°C et 900°C, en milieu 1M H ₃ PO ₄	156
Figure 104 - Courbes de polarisations enregistrées pour l'alliage SAF 2205 traité à 700°C en milieu 1M H ₃ PO ₄ contenant SO ₄ ²⁻	158
Figure 105 - Courbes de polarisations enregistrées pour l'alliage SAF 2205 traité à 900°C en milieu 1M H ₃ PO ₄ contenant SO ₄ ²⁻	159
Figure 106 - Variation de l'efficacité inhibitrice de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C (a) et 900°C (b), en fonction de la concentration de SO ₄ ²⁻	161

Liste des tableaux

Tableau 1 - Principales applications des aciers inoxydables en fonction de leurs caractéristiques [7].	6
Tableau 2 - Propriétés en traction de deux aciers inoxydables ferritiques et austénitiques.	22
Tableau 3 - Propriétés mécaniques des aciers inoxydables austéno-ferritiques en fonction de la teneur en ferrite [10].	22
Tableau 4 - Composition chimique des différentes phases dans l'acier 316.	34
Elément	34
Tableau 5 - Fraction du chrome dans le film passif formé sur les différents alliages d'acier inoxydable.	44
Tableau 6 - Variation de l'épaisseur du film passif pour chaque type d'alliage en milieu acide [94].	46
Tableau 7 - Comparaison des épaisseurs des films formés sur les différents alliages.	46
Tableau 8 - Composition chimique de l'acier Hastelloy C2000 [115].	61
Tableau 9 - Composition chimique de l'acier duplex 2205[10].	62
Tableau 10 - Valeurs de la dureté initiale, maximale et finale après traitement thermique de l'alliage Hastelloy C2000 en fonction de la température.	76
Tableau 11 - Valeurs calculées des $E_q(\text{Ni})$ et $E_q(\text{Cr})$ pour l'acier inoxydable Hastelloy C2000.	77
Tableau 12 - Composition chimique des zones ciblées par EDS-X de Hastelloy C2000 à l'état brut.	92
Tableau 13 - Composition chimique des zones ciblées par EDS-X de Hastelloy C2000 après traitement thermique à 900°C.	93
Tableau 14 - Composition chimique des zones ciblées par EDS-X de Hastelloy C2000 après traitement thermique à 700°C, 800°C et 1000°C.	95
Tableau 15 - Paramètres de la maille de l'alliage Hastelloy C2000 avant traitement.	96
Tableau 16 - Paramètres cristallographiques de l'alliage HASTELLOY C2000 traité à 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C.	98
Tableau 17 - Coefficients de l'équation de Johnson et Mehl-Avrami de l'alliage HASTELLOY C2000 traité pendant 3 heures à 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C et trempé à l'eau.	101
Tableau 18 - Valeurs de l'énergie d'activation apparente E_a pour différentes valeurs de l'avancement X	102
Tableau 19 - Valeurs de l'énergie d'activation apparente à partir de la loi d'Arrhenius.	103
Tableau 20 - Les valeurs de la dureté initiale, maximale et finale pour les différentes températures.	109
Tableau 21 - Composition chimique des zones ciblées par EDS-X de l'acier SAF 2205 à l'état brut.	123
Tableau 22 - Composition chimique des points ciblés par EDS-X de l'acier SAF 2205 après traitement thermique à 700°C.	124
Tableau 23 - Composition chimique des points ciblés par EDS-X de l'acier SAF 2205 après traitement thermique à 800°C.	125
Tableau 24 - Composition chimique des points ciblés par EDS-X de l'acier SAF 2205 après traitement thermique à 900°C.	127
Tableau 25 - Paramètres de la maille de l'acier SAF 2205 avant traitement thermique.	129
Tableau 26 - Paramètres cristallographiques de l'acier duplex 2205 traité à 700°C, 800°C et 900°C.	131
Tableau 27 - Paramètre cristallographique a des phases primaires donné par les fiches ASTM.	132

Tableau 28 - Paramètre cristallographique à des phases secondaires donné par les fiches ASTM [74].	132
Tableau 29 - Paramètres de la maille de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C, 800°C et 900°C.	133
Tableau 30 - Coefficients de l'équation de Johnson et Mehl-Avrami de l'alliage SAF 2205 traité pendant 3 heures à 700°C, 800°C et 900°C et trempé à l'eau.	136
Tableau 31 - Valeurs de l'énergie d'activation apparente E_a pour différentes valeurs de l'avancement X.	137
Tableau 32 - Valeurs de l'énergie d'activation apparente à partir de la loi d'Arrhenius.	137
Tableau 33 - Résumé des paramètres électrochimiques pour les électrodes étudiées de l'acier Hastelloy C2000.	143
Tableau 34 - Paramètres diélectriques caractérisant l'acier Hastelloy C2000 dans H_3PO_4 de concentration 1M après traitement thermique à 700°C et 900°C.	145
Tableau 35 - Les paramètres électrochimiques de l'acier Hastelloy C2000 traité à 700°C et à 900°C en milieu 1M H_3PO_4 contenant Na_2SO_4	150
Tableau 36 - Résumé des paramètres électrochimiques pour les électrodes étudiées.	153
Tableau 37 - Paramètres diélectriques caractérisant l'acier SAF 2205 dans H_3PO_4 de concentration 1M après traitement thermique à 700°C et 900°C.	155
Tableau 38 - Les paramètres électrochimiques de l'acier SAF 2205 traité à 700°C et à 900°C en milieu 1M H_3PO_4 contenant Na_2SO_4	160

Liste des abréviations

α : ferrite

γ : austénite

σ : phase sigma

δ : forme de ferrite delta

CC : cubique centré

CFC : cubique à faces centrées

Cr_{éq} : pourcentage du chrome équivalent

Ni_{éq} : pourcentage du nickel équivalent

Ms : point de la transformation martensitique

PREN : Pitting Resistance Equivalent Number

Rm : résistance à la traction

A% : allongement à la rupture

Rp_{0,2%} : limite d'élasticité conventionnelle à 0,2%

KCU : Résilience

T_{Currie} : température de currie

Ki : coefficient de partage de l'élément i

X_i ^{α} : teneur de l'élément i dans la phase ferritique

X_i ^{γ} : teneur de l'élément i dans la phase austénitique

TTT : diagramme temps-température-transformation

γ_2 : austénite secondaire

M₂₃C₆ : carbures

χ : phase Chi

N_v : nombre d'électrons de valence

KJMA : Théorie de de Kolmogorov- Johnson – Mehl – Avrami

Cp : Concentration du précipité

Cm : concentration de la matrice

Ce : concentration à l'équilibre

D : coefficient de diffusion

v : vitesse de croissance

y : fraction d'atomes transformés à un instant t par unité de volume

n : indice d'avrami

K : constante de vitesse exprimée par l'équation d'Arrhenius en fonction de la température

E_a : énergie d'activation

R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹K⁻¹)

T : température absolue

X : taux d'avancement

a : quantité de matière initiale du composé A

b : quantité de matière initiale du composé B

XPS : spectrométrie photoélectronique X

E_{corr} : potentiel de corrosion

E : potentiel

I : intensité de courant

I_{corr} : intensité de courant de corrosion

η : surtension

F : constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹)

β_a : pente anodique

β_c : pente cathodique

R_p : résistance de polarisation

E_{cri} : potentiel critique

I_{cri} : intensité de courant critique

E_p : potentiel de passivité

E_{tp} : potentiel de transpassivité

E_{piq} : potentiel de piqûration

MEB : microscopie électronique à balayage

SEM : Scanning Electron Microscopy

DRX : diffraction de rayons X

EDX : Energy Dispersive X-ray

n : ordre de la diffraction

d_{hkl} : distance entre les plans réticulaires

θ : angle d'incidence des rayons X

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X

a : paramètre de la maille

h, k, l : plans réticulaires

ω : fréquence angulaire

ϕ : angle de déphasage

E^0 : le potentiel d'équilibre

I^0 : courant correspondant au potentiel d'équilibre E^0

Z : impédance électrochimique

f : fréquence

R_{tc} : résistance de transfert de charge

C_{dc} : capacité de la double couche

f_d : fréquence de diffusion

SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique

R_e : résistance de l'électrolyte

EDS-X : spectrométrie à sélection d'énergie

HRF : dureté mesurée par la méthode de Rockwell F

EI : efficacité inhibitrice par rapport à l'intensité de courant de corrosion

Résumé

L'objectif de cette thèse est l'étude mécanique, microstructurale et électrochimique des deux types d'acier inoxydable : austénitique de nuance Hastelloy C2000 et austéno-ferritique de nuance SAF 2205 après traitement thermique aux hautes températures.

L'analyse préliminaire de la variation de la dureté des deux aciers en fonction du temps a montré une diminution remarquable de la dureté en fonction du traitement thermique.

L'analyse microscopique, pour les deux aciers, a montré la précipitation des grains sous différentes morphologies et différentes tailles. Parmi ces précipités on a la présence de la phase ferritique et austénitique ainsi que des carbures de chrome et des phases intermétalliques (sigma, phase χ et austénite secondaire), identifiés également par diffraction de rayons X et par microscopie électronique à balayage. Ces derniers qui influencent significativement la sensibilité de deux aciers ainsi que leurs propriétés mécaniques et microstructurales.

La caractérisation électrochimique des deux alliages, dans le milieu d'acide phosphorique, a montré que la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable SAF 2205 est plus affectée, avec une diminution de 76,21 % par rapport à celle de l'acier inoxydable Hastelloy C2000, qui est de 19,37%. Ceci a été également confirmé par spectroscopie d'impédance électrochimique.

La comparaison du comportement des deux alliages en présence des sulfates a montré que l'intensité du courant de corrosion de l'acier SAF 2205 reste toujours supérieure à celle de l'acier Hastelloy C2000. Cependant, l'analyse séparée de chaque alliage a montré une diminution plus remarquable de 99 % pour l'acier Hastelloy C2000 traité à 700°C.

Mots-Clés : Hastelloy C2000 ; SAF 2205 ; traitement thermique ; Acide phosphorique ; sulfates.

Abstract

The aim of this thesis is the mechanical, microstructural and electrochemical study of the two types of stainless steel: austenitic grade Hastelloy C2000 and austeno- ferritic grade SAF 2205 after heat treatment at high temperatures.

Preliminary analysis of the variation in hardness of the two steels as a function of time showed a remarkable reduction in hardness as a function of heat treatment.

Microscopic analysis, for both steels, showed the precipitation of the grains with different morphologies and different sizes. Among these precipitates, we have the presence of the ferritic and austenitic phase, we notice also the precipitation of the chromium carbides and the intermetallic phases (sigma, χ phase and secondary austenite) identified by X-ray diffraction. The latter influences significantly the sensibility of this steel and its mechanical and microstructural properties. The electrochemical characterization of the two alloys, in the phosphoric acid, showed that the corrosion resistance of the SAF 2205 stainless steel is more affected, with a decrease of 76.21% compared to Hastelloy C2000, which is 19.37%. This has also been confirmed by electrochemical impedance spectroscopy. The comparison of the behavior of the two alloys in the presence of sulphates has shown that the corrosion current intensity of the SAF 2205 still remains higher than that of the Hastelloy C2000 steel. However, separate analysis of each alloy showed a more dramatic decrease of 99% for Hastelloy C2000 steel treated at 700 °C.

Keywords: Hastelloy C2000; SAF 2205; heat treatment; phosphoric acid; sulphates.

خلاصة

الهدف من هذه الرسالة هو الدراسة الميكانيكية، الكهروكيميائية والمجهريّة لنوعين من الفولاذ المقاوم للصدأ الأوستينيتي من المجموعة **C2000** و الأوستينيتي من المجموعة **2205** بعد المعالجة الحرارية في درجات حرارة عالية. أظهر التحليل الأولي لتغير القساوة للفولاذين بدلالة الزمن على انخفاض ملحوظ للقساوة وفقاً للمعالجة الحرارية.

أظهر التحليل المجهري لكلا الفولاذين ترسب حبيبات تحت أشكال وأحجام مختلفة. من بين هذه الترسبات لدينا وجود الفريت و الأوستينيت بالإضافة إلى كربيد الكروم و عدة مركبات (سيغما و **X** و الأوستينيت الثانوية) التي تم التعرف عليها بواسطة التحليل الجزئي للأشعة السينية والمسح الضوئي للإلكترونات. يؤثر هذا الأخير تأثيراً كبيراً على حساسية الفولاذين وخصائصها الميكانيكية والبنوية الدقيقة.

أظهر التحليل الكهروكيميائي للفولاذين المقاومين للصدأ في حمض الفوسفوريك على أن مقاومة التآكل بالنسبة للفولاذ **2205** هي الأكثر تأثيراً وذلك بانخفاض نسبته **76,21 %** مقارنة مع الانخفاض الخاص بالفولاذ المقاوم للصدأ، **C2000** الذي يمثل **19,37%**. تم تأكيد ذلك أيضاً من خلال التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية.

أظهرت المقارنة بين سلوك الفولاذين أثناء وجود الكبريتات على أن شدة تيار التآكل تظل مرتفعة بالنسبة للفولاذ **2205** مقارنة مع الفولاذ **C2000**. ومع ذلك، أظهر التحليل المنفصل لكل فولاذ انخفاضاً كبيراً بنسبة **99%** بالنسبة للفولاذ **C2000** المعالج عند **700** درجة مئوية.

الكلمات الرئيسية: **C2000**، **2205**، المعالجة الحرارية، حمض الفوسفوريك، الكبريتات.

INTRODUCTION GENERALE

Les aciers inoxydables constituent généralement des produits de grande consommation suite à leur utilisation aussi bien dans la vie quotidienne que dans les différents domaines industriels. Les propriétés qu'ils procurent à savoir : leur durabilité, flexibilité et leur résistance, les rendent un matériau omniprésent que ce soit pour les pays développés que pour les pays en développement.

L'intérêt majeur des aciers inoxydables, plus des propriétés qu'ils présentent, réside dans son coût d'élaboration qui est modéré à cause de l'abondance naturelle du minerai de fer.

L'évolution progressive de ces aciers donne naissance à l'apparition de plusieurs nuances, estimées à plus de 40 000. La diversification de ces matériaux ainsi que le progrès technique des différentes installations qui interviennent dans les systèmes industriels, ont conduit au développement de plusieurs recherches permettant l'élaboration des alliages répondant à la fois aux sévères conditions d'emploi et des sollicitations mécaniques, chimiques et thermiques.

La connaissance de la nature, la morphologie et la composition des phases qui interviennent dans la microstructure de l'acier constitue un facteur déterminant dans l'optimisation des propriétés de l'alliage tout en maîtrisant les différentes transformations structurales.

Selon, l'environnement dans lequel l'acier inoxydable est employé et les conditions auxquelles il est soumis, plusieurs problèmes et difficultés peuvent subvenir. Les effets de ces derniers peuvent toucher à leur tour plusieurs aspects comme la sécurité, la durée de vie des équipements et la qualité esthétique des différentes installations. Donc lors de la conception des différents systèmes industriels, il est indispensable de mettre le point et d'approfondir l'étude sur les différents facteurs entrant en jeu pour le choix du matériau adéquat tout en répondant aux exigences du milieu dans lequel il est utilisé.

Parmi les nombreuses nuances d'acier inoxydable utilisé, on cite les aciers inoxydables austénitiques et les aciers inoxydables austéno-ferritiques.

Les aciers inoxydables austénitiques présentent généralement une bonne stabilité structurale et possèdent une excellente ductilité et une ténacité élevée. Grâce à ces propriétés et leur caractérisation de mise en forme, ils sont utilisés dans de nombreuses applications.

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques dits « duplex » sont largement utilisés aussi bien pour leurs propriétés mécaniques et résistance à la corrosion que pour leur coût qui reste inférieur à celui des aciers inoxydables austénitiques. Ils ont été développés également pour apporter une nuance combinant la ductilité des aciers inoxydables austénitiques et la résistance mécanique des aciers inoxydables ferritiques.

Les propriétés optimales des aciers inoxydables duplex sont réalisées quand les proportions presque égales d'austénite et de ferrite sont présentes dans la microstructure. Or, la présence des différentes transformations dans la microstructure et la précipitation des phases et composés intermétalliques aux hautes températures, affectent sévèrement cet équilibre ferrite/austénite et influencent les propriétés mécaniques et microstructurales de ces aciers. D'où la compréhension et la maîtrise de ces mécanismes est d'une importance primordiale.

Dans notre étude, on s'est intéressé aux deux nuances d'acier inoxydable : le superalliage à base de nickel de structure austénitique Hastelloy C2000 et l'acier inoxydable austéno-ferritique SAF 2205.

L'objectif de cette thèse est de comprendre les mécanismes microstructuraux mis en jeu après traitement thermique, en particulier aux hautes températures, ainsi que l'influence de ce type de traitement sur les propriétés mécaniques et électrochimiques. Une approche de caractérisation expérimentale multi techniques a été développée afin d'observer précisément les évolutions microstructurales qui se produisent après traitement thermique sur une large gamme de température. Des mesures de la dureté ont permis également de suivre les cinétiques d'évolution de cette dernière en fonction de différents états de vieillissement.

Ce rapport de thèse est structuré en deux grandes parties : une partie bibliographique divisée en elle-même en trois chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur les aciers inoxydables, les différents types ainsi que l'influence des éléments d'alliage sur leurs caractéristiques.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présentons les différents types de traitement thermique des aciers inoxydables ainsi que les différentes transformations et les différentes phases issus d'un traitement thermique et leurs influences sur les différentes propriétés mécaniques, structurales et électrochimiques surtout pour les aciers inoxydables austénitiques et austéno-ferritiques.

La troisième partie est consacrée au comportement électrochimique des aciers inoxydables. La première partie de ce chapitre présente les différentes formes de corrosion qui engendrent généralement une chute dramatique des propriétés électrochimiques des aciers inoxydables lorsqu'ils sont en contact avec un milieu agressif. Nous nous intéressons par la suite à la passivation et la dépassivation et les différents facteurs intervenants dans chaque phénomène. Nous terminons ce chapitre par une présentation des différents paramètres et lois nécessaires à la détermination de la cinétique de corrosion des aciers inoxydables.

Dans le deuxième chapitre les alliages étudiés, leur composition chimique ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation microstructurale, mécanique et électrochimique sont présentées.

Une partie qui concerne l'approche expérimentale est divisée en trois chapitres :

Les deux chapitres (troisième et quatrième) sont destinés à la présentation des résultats et leurs discussions pour l'analyse microstructurale et mécanique.

Le chapitre troisième est consacré à l'étude microstructurale et mécanique de l'acier inoxydable austénitique Hastelloy C2000. Dans un premier temps, nous présentons les résultats de l'étude mécanique par le suivi de la dureté en fonction du temps. Nous nous intéressons par la suite à l'analyse microstructurale de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 avant et après traitement thermique pour chaque température du traitement. Nous terminons ensuite par la détermination de l'énergie d'activation et l'étude de la cinétique de la transformation de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 par l'application du modèle de Kolmogrov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA).

Ce même enchaînement a été utilisé pour l'étude microstructurale et mécanique de l'acier inoxydable austéno-ferritique SAF 2205 dans le quatrième chapitre.

Dans le cinquième chapitre, nous nous intéressons dans un premier temps à l'étude électrochimique des deux aciers inoxydables Hastelloy C2000 et SAF 2205. Ensuite une étude comparative du comportement de chacun des aciers a été mise en évidence.

Une conclusion générale récapitulera les principaux résultats et les points clés de notre travail et nous proposons quelques perspectives de développement.

Chapitre I :

Généralités sur les

aciers inoxydables et

traitement thermique

Partie 1 : Généralités sur les aciers Inoxydables

Lors de la conception des systèmes industriels, le choix des matériaux pour les différents équipements qui interviennent dans le système est une étape cruciale qui demande une étude sélective des matériaux les plus adaptés aux différentes conditions opératoires. Parmi les matériaux les plus utilisés dans les différents domaines industriels, on cite les aciers inoxydables.

L'intérêt principal du choix de ces aciers réside dans ses nombreuses caractéristiques : mécaniques, structurales et de résistance à la corrosion.

Cette première partie est une revue bibliographique sur des généralités sur les aciers inoxydables. Dans un premier temps, la composition principale des aciers inoxydables et les différents éléments additifs qui rentrent en jeu sont présentés, avec la détermination du rôle de chacun d'entre eux. L'ajout de ces éléments a une influence remarquable, aussi bien sur la structure de l'acier inoxydable que sur ses propriétés et son comportement dans son milieu environnant. En revanche, en se basant sur l'évolution structurale des aciers inoxydables, on peut distinguer plusieurs familles de cet acier qu'on va voir dans une deuxième partie. Puis une dernière partie dans laquelle on va lister les principales caractéristiques qui les avantagent dans leurs milieux d'utilisation tout en les comparant entre les différentes nuances présentées des aciers inoxydables.

I Composition et applications des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont des alliages de fer et de carbone, auxquels on ajoute essentiellement du chrome qui, au-delà de 10,5 % en solution (selon la teneur en carbone) dans la matrice, provoque la formation d'une couche protectrice d'oxyde de chrome qui confère à ces aciers leur inoxydabilité [1]. Ils contiennent éventuellement d'autres éléments d'alliages soit de type interstitiel comme l'azote, soit de type métallique tels que le nickel, le molybdène, le titane, ... etc [2]. Ils ont été inventés il y a près d'un siècle par l'Allemand Philip Monnartz [3]. Grâce à leur développement progressif au cours des années, ils sont largement utilisés dans la vie quotidienne que dans d'innombrables domaines comme : l'automobile, la pétrochimie, l'agroalimentaire, le pharmaceutique, les industries chimiques et nucléaires, etc... [4,5]. En plus de leur résistance à la corrosion, ces aciers possèdent une qualité déterminante qui est la résistance mécanique [6].

Ceci explique leur utilisation comme des matériaux constitutifs pour différents équipements soumis à des gammes de températures élevées et dans des atmosphères corrosives et parfois pour des applications mettant en jeu des contraintes mécaniques.

Le tableau 1 regroupe les principales situations qui peuvent être rencontrées vis-à-vis les différents critères attendus de l'acier inoxydable en contact avec les différents milieux agressifs.

Tableau 1 - Principales applications des aciers inoxydables en fonction de leurs caractéristiques [7].

Application	Famille de nuances	Résistance à la corrosion	Caractéristiques mécaniques	Formage, emboutissage et cintrage	Soudage
Industrie alimentaire, stockage du vin	Austénitiques : Fe – Cr – Ni – (Mo)	***	*	*	**
Ustensiles ménagers	Austénitiques : Fe – Cr – Ni	***	*	***	*
Echappement automobile	Férritiques : Fe – Cr – (Ti/Nb)	**	**	***	*
Appareils électroménagers	Austénitiques : Fe – Cr – Ni Ferritique : Fe- Cr- (Ti)	**	*	***	**
Matériels de transport	Austénitiques : Fe – Cr – Ni – (N) Ferritiques : Fe - Cr	**	***	**	**
Couteaux, instruments chirurgicaux	Martensitiques : Fe – Cr – (Ni-Mo)	**	***		
Industries chimiques et papetières	Austénitiques : Fe – Cr – Ni – Mo Austéno-ferritiques : Fe – Cr – Ni – Mo	***	**	*	***
*** : Très élevées ** : Elevées * : Moyenne					

II Influence des éléments d'alliages

Les aciers inoxydables sont constitués de nombreux éléments dont chacun d'entre eux influe de façon plus ou moins importante sur ses propriétés physiques, chimiques et métallurgiques.

Ces éléments additionnels sont divisés en deux familles : les éléments alphagènes (silicium, aluminium, chrome, molybdène, tungstène, titane, niobium) et les éléments gammagènes (nickel, manganèse, azote, carbone, cuivre, cobalt) [8].

II - 1 Les éléments alphagènes

Pour ces éléments, ils favorisent la formation de la ferrite au profit de l'austénite par la diminution de son domaine de stabilité. Ils se caractérisent par une structure cristallographique cubique centré.

- Le chrome : c'est un élément principal dans la composition de l'acier inoxydable. En réagissant avec l'oxygène, il forme un film passif qui augmente la résistance à la corrosion [9]. En se référant au diagramme Fe-C, on constate qu'avec des teneurs du chrome qui sont au-dessous de 10,5% massique, il y a un changement de phase de α vers γ et de γ vers α dans la phase du refroidissement. Alors que pour des valeurs de chrome qui sont entre 10,5% et 11,5% massique, on aura un mélange de phases entre α et γ . On a également que pour des valeurs de chrome qui sont supérieures à 11,5% massique, il y a absence du domaine γ . Ces alliages en subissant des traitements thermiques par chauffage suivi d'une trempe à 20°C, peuvent avoir des structures hors équilibre de caractère martensitique de point de vue structural [10]. Ces transformations de phase auront également des conséquences sur les propriétés de l'acier inoxydable.

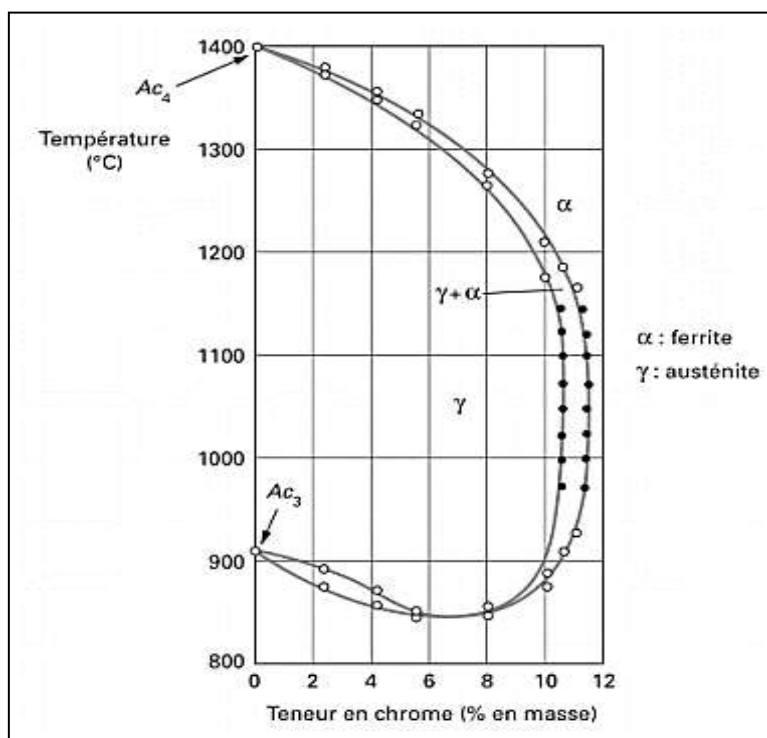


Figure 1 - Extrait de la boucle de l'austénite du diagramme de phase fer-chrome dans le cas des alliages contenant environ 0,004% de carbone et de 0,002% d'azote [11].

- Le molybdène (Mo) : il renforce l'action du chrome et limite les effets néfastes de dissolution d'inclusions [12]. Il favorise aussi l'augmentation de la résistance au fluage et diminue la fragilité au revenu. On trouve également qu'à chaud, il permet d'augmenter la résistance mécanique de l'alliage.

Le travail de M. K. AHN et al [13] qui a fait l'objet d'une étude sur l'acier inoxydable ferritique, a montré que le Mo permet d'augmenter la résistance à la corrosion par piqûres et la résistance à la corrosion sous contrainte.

Les travaux de Seok Joo Doh et al [14] ont également étudié l'influence de l'ajout de cet élément sur des aciers inoxydables spécifiques de type 430 et 444 et ils ont pu montrer que l'addition du Mo a un rôle très important dans l'amélioration de la passivation qui est dûe principalement à la substitution de l'oxyde du chrome par l'oxyde du Mo dans le film passif.

- Le Silicium (Si) : l'ajout de cet élément permet d'optimiser à l'alliage ses propriétés d'utilisation surtout lorsqu'il est employé dans des hautes températures en favorisant une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation.
- Le vanadium (Va) : c'est un stabilisateur de la ferrite. Avec la présence du nickel, il augmente la résistance mécanique [15].
- Le titane (Ti) : Lors d'un traitement à chaud, le cas de soudure, il empêche l'altération des structures de l'alliage, il peut former également des inclusions d'oxyde interne qui jouent un rôle d'ancrage mécanique de la couche d'oxydes et la rendent plus adhérente [16].

II - 2 Les éléments gamagènes

Contrairement aux éléments alphagènes, les gamagènes augmentent le domaine de stabilité de l'austénite dont la structure est cubique à faces centrées.

- Le nickel (Ni) : c'est un élément principal dans la composition de l'acier inoxydable. Il améliore la résistance à la corrosion et plus particulièrement en milieu sulfurique [17]. Il affine le grain et améliore la ductilité. Le nickel a également une influence favorable sur la trempabilité, la résistance aux chocs et la ténacité des calamines [8].
- Le manganèse (Mn) : il favorise la ductilité et la résistance à l'usure de l'acier inoxydable. Mais pour des teneurs qui sont supérieures à 7 %, il a un effet néfaste sur la transformation de l'austénite.
- Le carbone (C) : il joue le rôle d'un stabilisateur de l'austénite, ce qui lui confère de renforcer les propriétés mécaniques de l'alliage à savoir sa dureté, sa résistance au fluage, ... etc. Cependant il a un rôle néfaste sur la résistance à la corrosion car il provoque la précipitation des carbures de chrome, surtout aux joints de grains, conduisant à la corrosion intergranulaire lorsque la teneur en carbone dépasse 0,030 % [18].
- Le cuivre (Cu) : il améliore la résistance à la corrosion et aide aussi à la lutte contre la corrosion bactérienne [19], En outre le cuivre améliore l'usinabilité des aciers inoxydables austénitiques [20].

- L'azote (N) : l'ajout de cet élément confère à l'alliage une résistance à la corrosion par piqûres et la résistance à la corrosion par crevasse et ceci par la précipitation du nitrure de chrome Cr_2N qui sont moins riches en chrome que $Cr_{23}C_6$ provoquant un moindre appauvrissement en chrome au voisinage des joints de grains [21,22, 23]. Il permet également d'augmenter la résistance à la traction et de diminuer la ductilité des aciers inoxydables austénitiques [24].
- Le soufre (S) : pour des teneurs de l'ordre de 0,2 %, il améliore considérablement l'usinabilité [20].

III Diagrammes de phases

Les aciers inoxydables sont composés de plusieurs éléments dont chacun d'entre eux joue un rôle primordial sur les propriétés de l'alliage ainsi que la détermination de sa structure. Il est donc essentiel de connaître les diagrammes binaires et ternaires qui lient ces éléments qui interviennent dans la composition de l'acier inoxydable.

III - 1 Système Fe – Cr

Généralement le fer se présente sous trois formes allotropiques. Chaque forme est délimitée par une marge de température bien spécifique :

- Pour des températures allant jusqu'à $910^{\circ}C$: le fer se présente sous forme alpha (α), ferrite, qui a une structure cubique centré ;
- Entre $910^{\circ}C$ et $1400^{\circ}C$: on a la forme gamma (γ), austénite, qui a une structure cubique à faces centrées.
- Entre $1400^{\circ}C$ et $1538^{\circ}C$: forme delta (δ), ferrite de structure cubique centré.

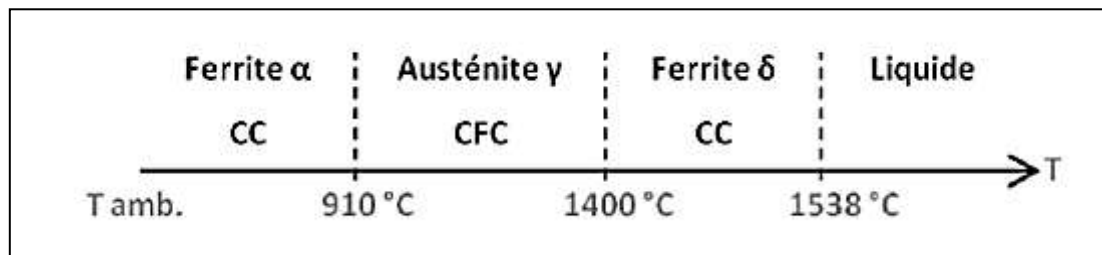


Figure 2 - Variétés allotropiques du fer pur [8].

D'après le diagramme binaire Fe – Cr, on constate que pour des teneurs inférieures à 10,5 % en chrome, l'alliage subit une transformation de la ferrite en austénite. Pour des valeurs entre 10,5 % et 11,5 % en chrome, la structure de l'alliage est biphasique (ferrite + austénite) dans certaines plages de température. Alors que pour des valeurs supérieures à 11,5% en chrome, on remarque qu'il n'y a pas un changement de structure qui reste ferritique avec la disparition de la transformation allotropique α - γ .

On note que pour des pourcentages de chrome qui peuvent aller jusqu'à 8 %, il peut y avoir un abaissement de température au point de la formation de la ferrite. Alors qu'au-delà de 8 %, ce comportement s'inverse et contribue à l'augmentation de cette température [25].

Dans le cas d'un refroidissement lent, pour certaines valeurs du chrome, on peut y avoir la formation de la phase intermétallique sigma (σ) à des températures inférieures à 820 °C. Cette phase, qui précipite au joint de grain ou dans la matrice ferritique, entraîne une fragilité de l'alliage [26].

Une autre transformation peut se produire entre 400°C et 550°C, il s'agit d'une démixtion vers 475 °C de la phase α en deux phases ferritiques dont l'une à une teneur plus élevée en chrome. Elle est connue sous le terme de phase α' qui se présente sous la forme de très fins précipités dans la matrice α . Ce mécanisme est analogue à un phénomène de durcissement structural mais il peut entraîner une fragilisation de l'alliage [8].

D'après le diagramme binaire Fe-Cr (figure 3), on peut noter également, que pour les alliages qui ont un pourcentage de chrome qui dépasse les 13 %, les grains seront très sensibles par le chauffage prolongé aux plus hautes températures du domaine α .

Pour une concentration entre 45 et 55 % de Cr, il peut y a voir l'apparition d'une phase σ dont la cinétique de formation est assez lente pour qu'elle ne puisse se former pour les alliages à teneur inférieure à 25-30% Cr au cours des traitements thermiques de courte durée [10].

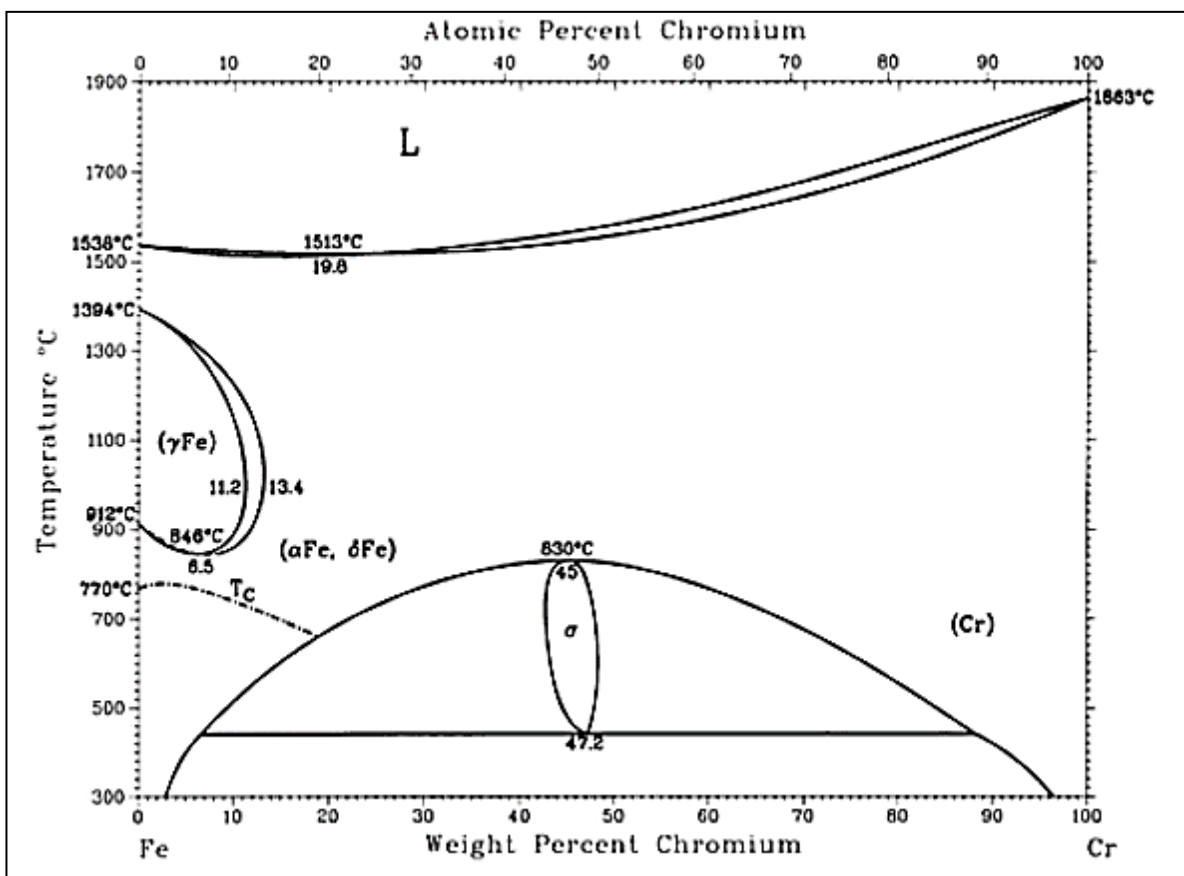


Figure 3 - Diagramme binaire de phase Fe - Cr [27].

III - 2 Système Fe – Cr – Ni

Le nickel est un élément gammagène qui favorise fortement la phase austénitique contrairement au chrome qui rétrécit ce domaine. La figure 4, qui est une coupe du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni, montre qu'en augmentant la teneur en nickel, la boucle γ se déplace vers des teneurs plus élevées en chrome.

L'effet gammagène du nickel est cependant beaucoup plus faible que celui du carbone.

Si, par convention, l'effet gammagène du nickel est affecté d'un coefficient égal à l'unité, celui du carbone est généralement affecté d'un coefficient égal à 30 [28].

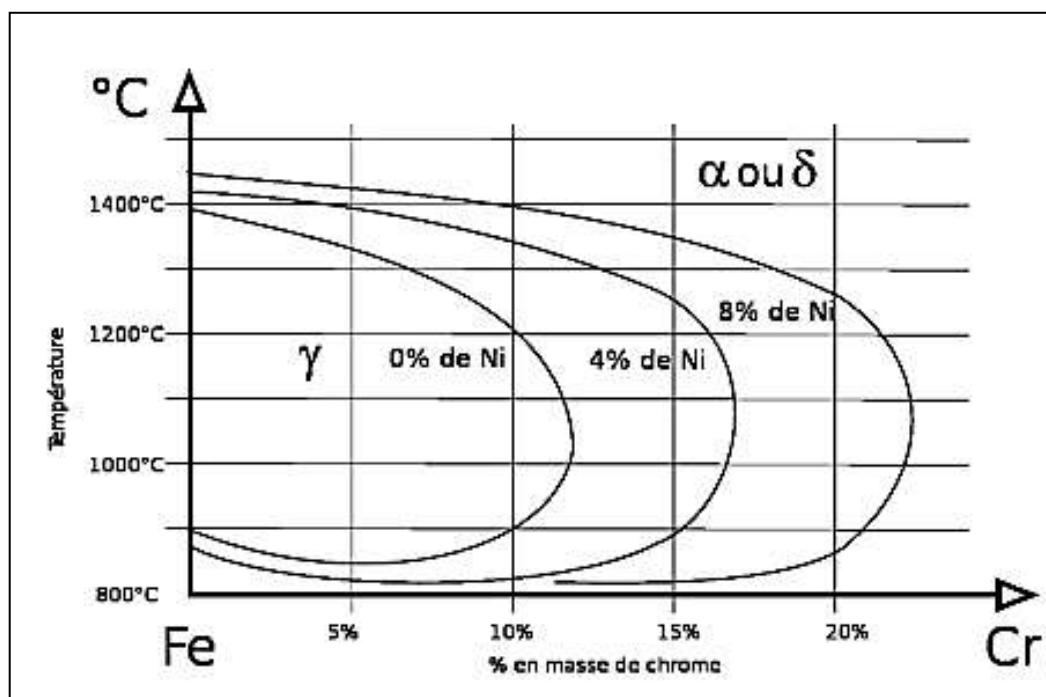


Figure 4 - Coupe du diagramme de phase ternaire Fe-Cr-Ni montrant l'évolution du domaine austénitique en fonction de la teneur en Nickel [28].

Les figures 5, 6 et 7, correspondent aux diagrammes ternaires du système Fe-Cr-Ni en fonction de la température. D'après ces diagrammes, on constate qu'une augmentation de la teneur en chrome (équivalent) d'un acier inoxydable fait apparaître une proportion de la phase ferritique alors qu'une augmentation de la teneur en nickel (équivalent) rend la structure entièrement austénitique.

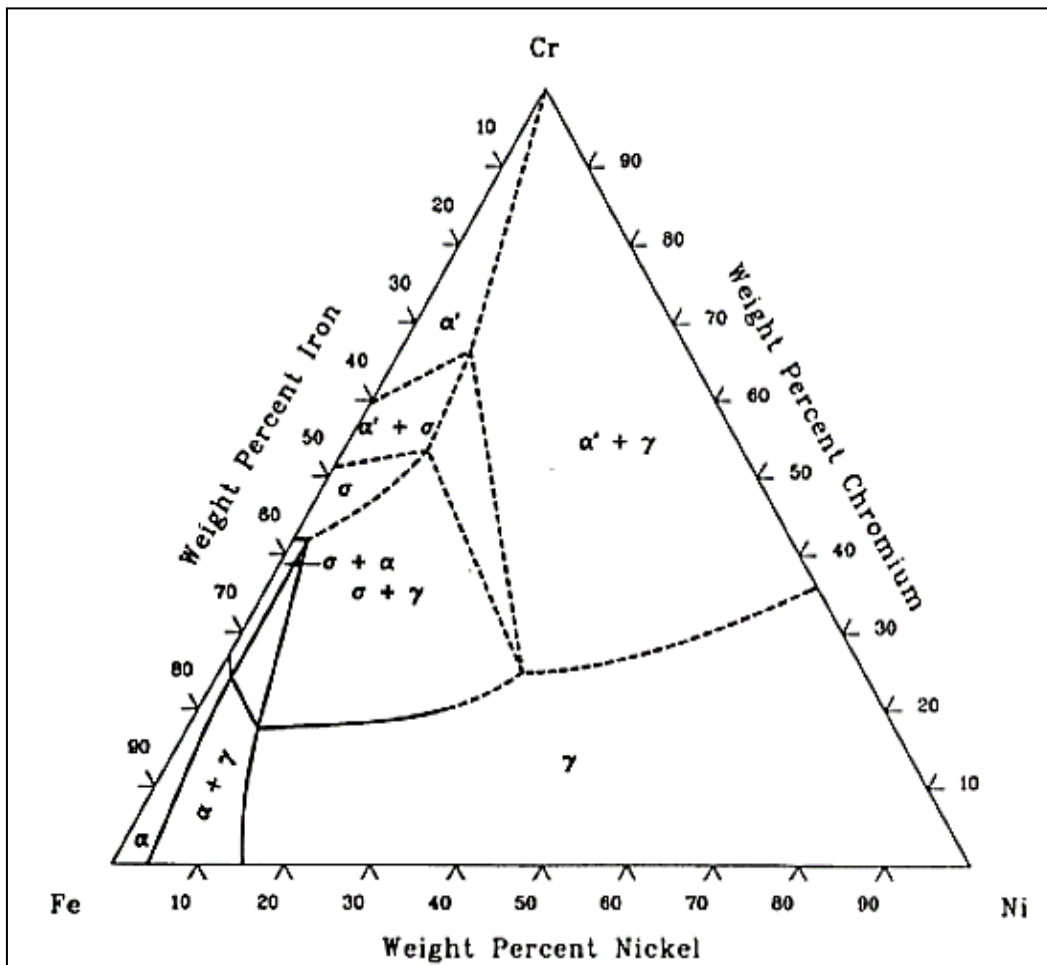


Figure 5 - Diagramme de phase Fe-Ni-Cr à 650°C [29].

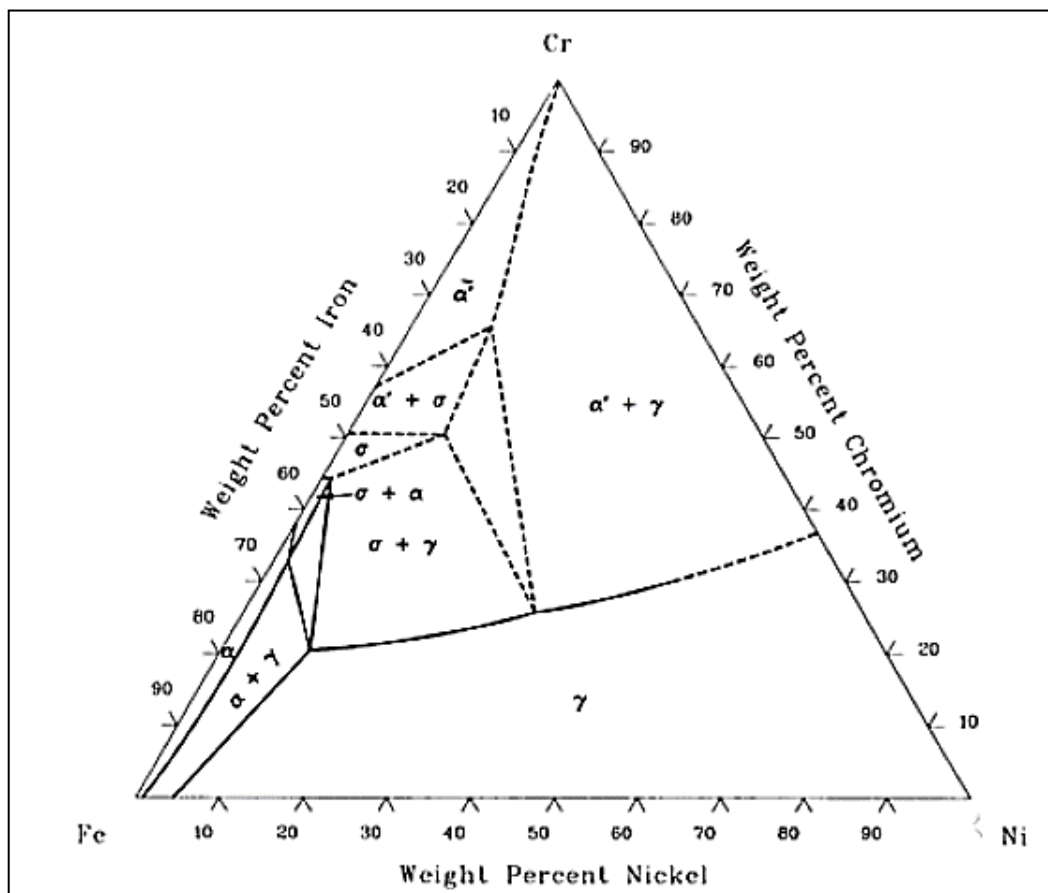


Figure 6 - Diagramme de phase Fe-Ni-Cr à 800°C [29].

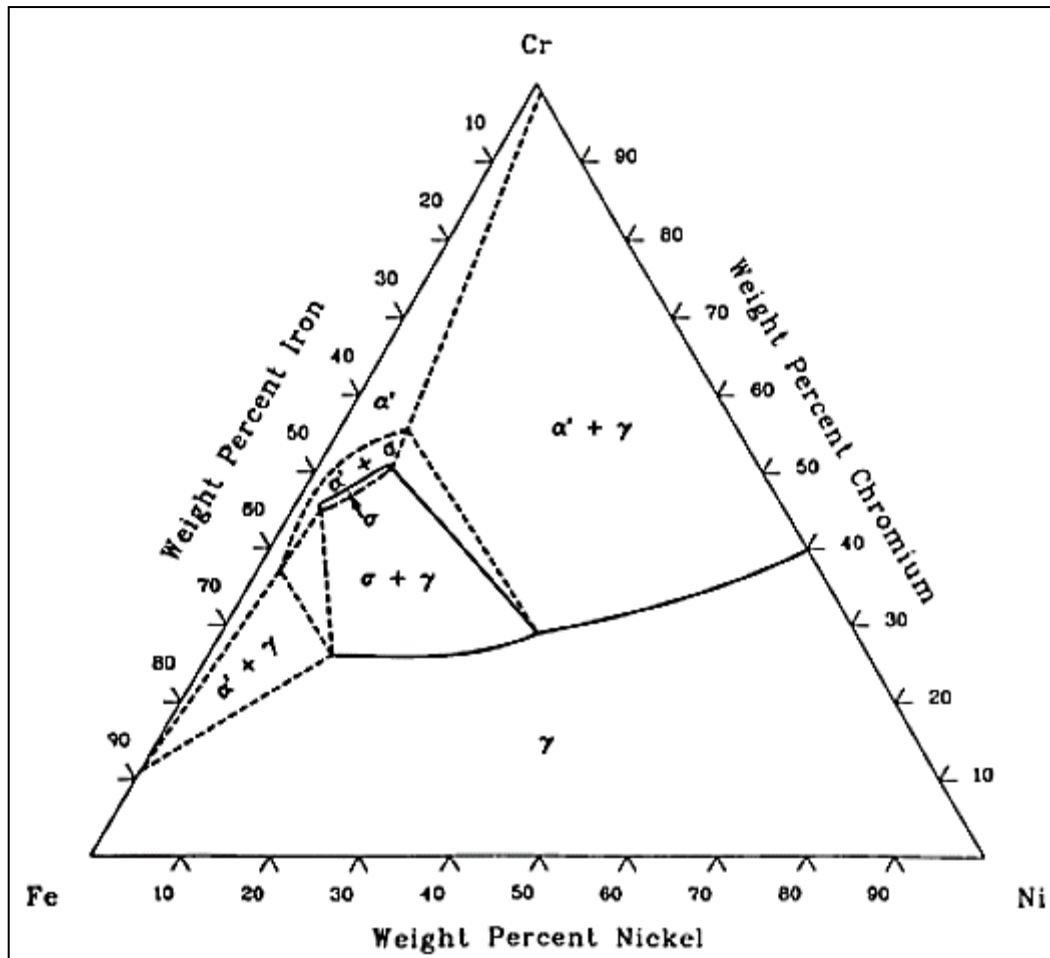


Figure 7 - Diagramme de phase Fe-Ni-Cr à 900°C [29].

III - 3 Système Ni – Cr – Mo

Les figures 8, 9 et 10, correspondent aux diagrammes ternaires du système Ni-Cr-Mo en fonction de la température [29]. En analysant ces diagrammes, on peut constater qu'en augmentant la température et en augmentant la teneur du Nickel, le domaine de l'austénite s'élargie alors que si on augmente celle du chrome, on favorise la précipitation de la phase alpha.

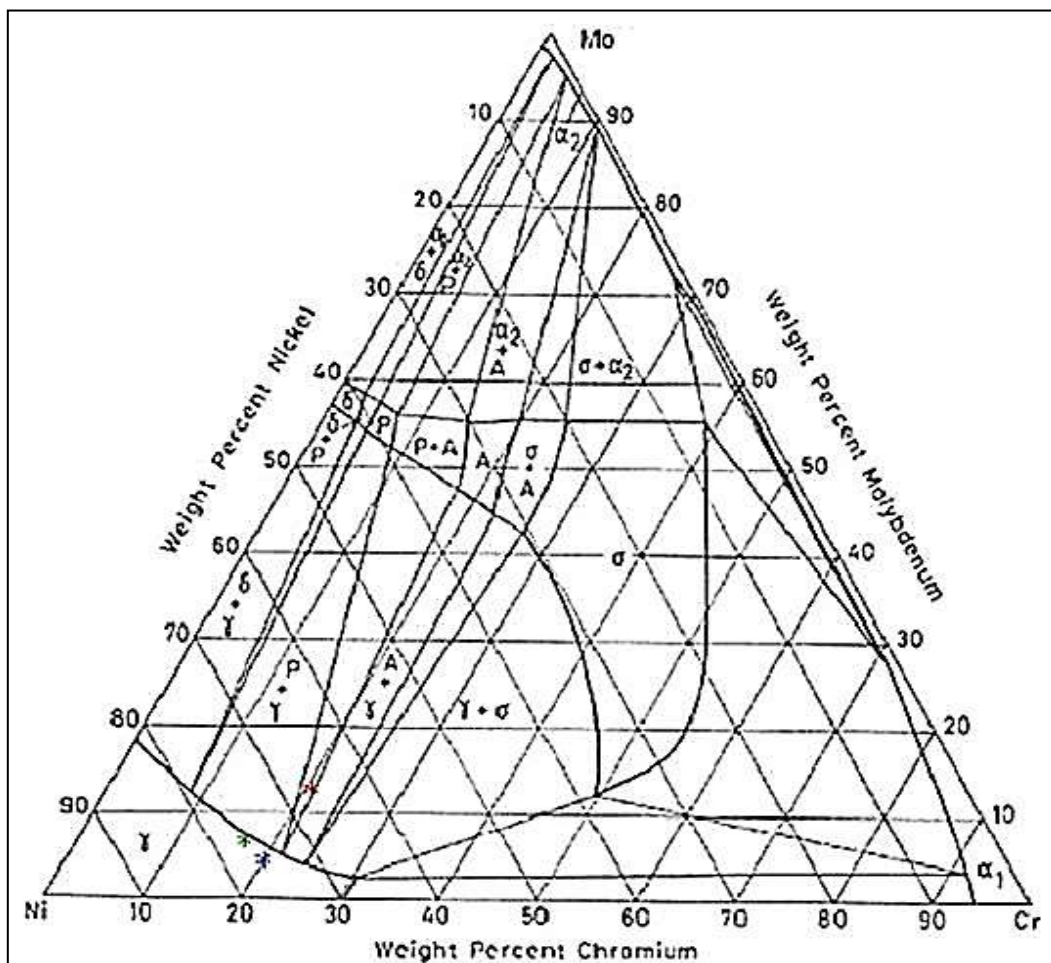


Figure 8 - Coupe du diagramme Ni-Cr-Mo à 600°C [29].

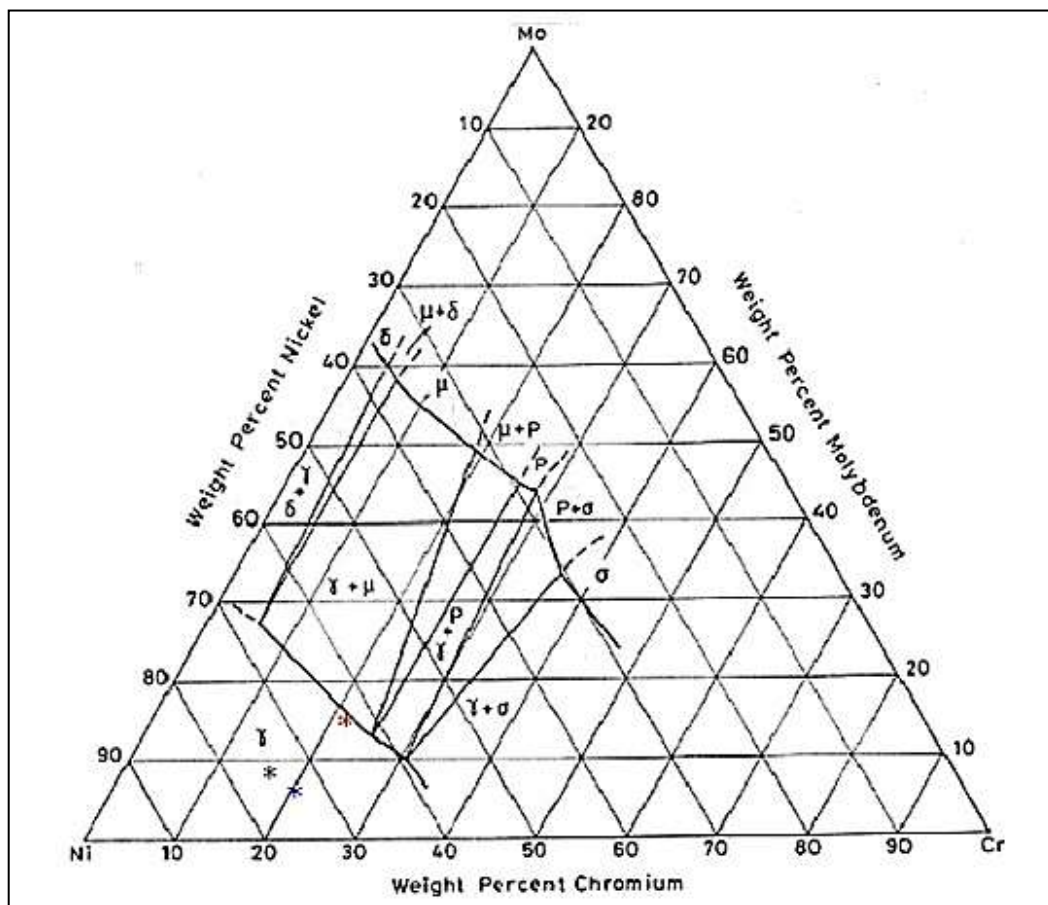


Figure 9 - Coupe du diagramme Ni-Cr-Mo à 850°C [29].

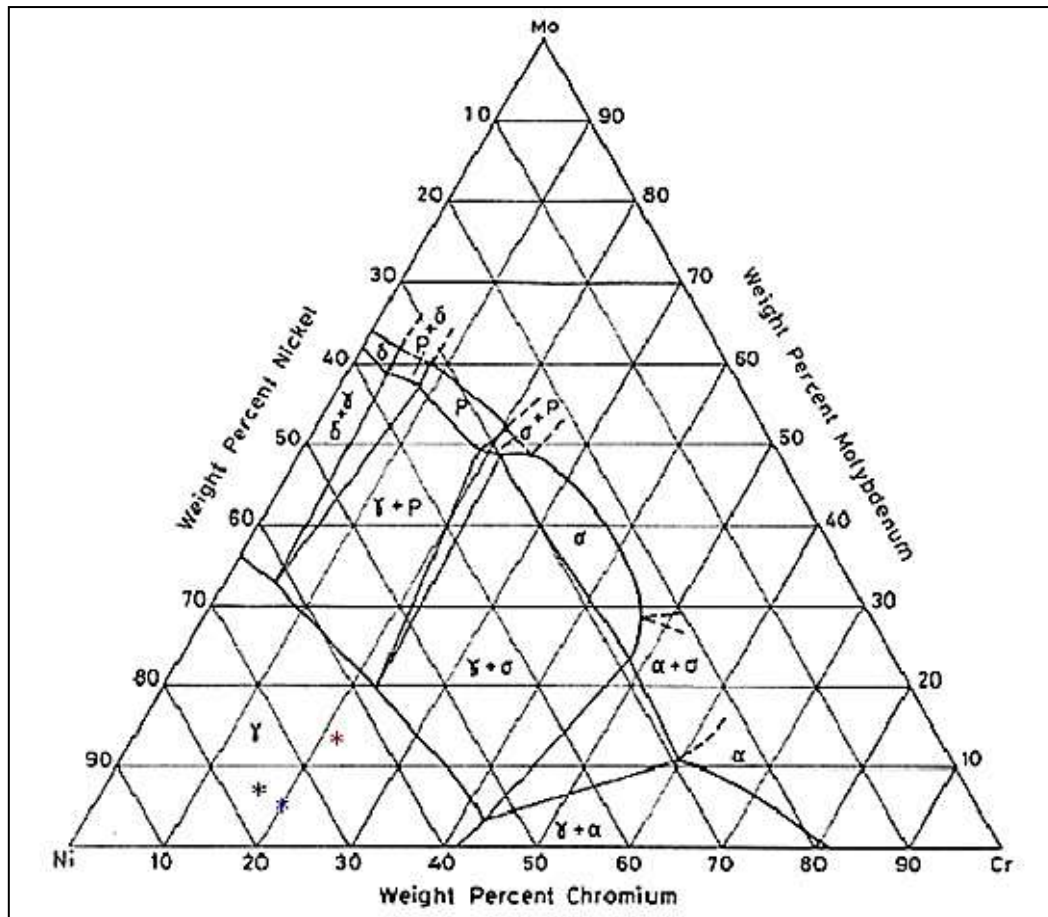


Figure 10 - Coupe du diagramme Ni-Cr-Mo à 1000°C [29].

III - 4 Diagramme de Schaffer

En se basant sur le phénomène de partage en éléments α -gènes et γ -gènes, Schaffer [30] a proposé un diagramme à partir duquel on peut prédire la structure de l'acier en fonction du pourcentage du chrome (Cr) et du nickel (Ni) équivalent contenus dans l'alliage considéré. Ces équivalents sont calculés par des formules (équations 1 et 2) en fonction des différents éléments d'alliage. Chaque élément aura son propre coefficient qui représente son pouvoir α gène ou γ gène.

$$(\text{Cr}) \text{ \acute{e}q} = (\% \text{Cr}) + 1,5(\% \text{Si}) + (\% \text{Mo}) + 0,5(\% \text{Nb}) \quad (\text{Eq. 1})$$

$$(\text{Ni}) \text{ \acute{e}q} = (\% \text{Ni}) + 0,5(\% \text{Mn}) + 30(\% \text{C}) \quad (\text{Eq. 2})$$

Le diagramme de Schaffer est présenté avec en abscisses l'équivalent en chrome et en ordonnées en nickel sur la figure 11. Il est divisé en quatre zones qui représentent les différentes structures rencontrées dans le cas d'un acier inoxydable (la ferrite, l'austénite, la martensite et l'austéno-ferrite). En connaissant l'équivalent en chrome et en nickel de l'alliage, on peut positionner le point correspondant à l'alliage et prévoir sa structure.

Ce diagramme montre également que si l'équivalent en nickel est largement supérieur à l'équivalent en chrome, l'alliage sera donc 100 % austénitique et inversement, un équivalent en chrome qui est supérieur à l'équivalent en nickel donnera une structure 100 % ferritique [8].

Cependant l'inconvénient majeur de ce diagramme qu'il ne tiendra pas en compte tous les éléments d'addition donc il est plutôt valable pour les alliages riches en Cr, Mn, Mo et Ni. Ceci a été confirmé par Spiedel et al [31] qui ont conclu expérimentalement que ceci est à cause de l'effet α -gène du manganèse à hautes teneurs en chrome et manganèse.

Dans certains cas la présence d'un élément alphagène, qui est stabilisant de la phase ferritique, joue le rôle inverse en présence d'autres éléments d'alliage. Comme le cas du manganèse qui est un élément alphagène mais en présence de l'azote, il favorise sa solubilité et donc permet d'augmenter l'équivalent en Ni qui favorise la stabilité de l'austénite.

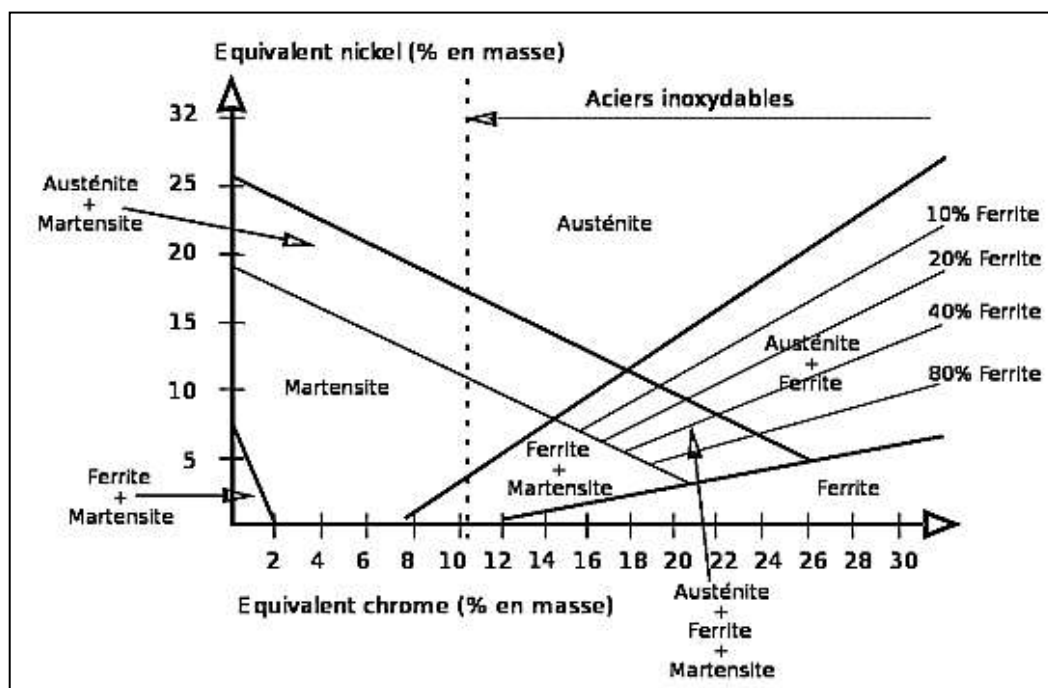


Figure 11 - Diagramme de Schaffer [32].

IV Classification des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables présentent une large gamme et chaque nuance possède ses propres caractéristiques et spécifiés. En se basant sur les différents diagrammes de phases présentés précédemment et sur la composition chimique de chaque alliage, on peut distinguer quatre classes principales d'acier inoxydable de structure cristallographique différente :

IV - 1 L'acier inoxydable ferritique

L'acier inoxydable ferritique est obtenu par refroidissement. Il est caractérisé par l'absence de la transformation austénitique, car sa teneur en éléments stabilisateurs de la ferrite tels que : Cr, Mo, Si, Ti, Nb est élevée. La bonne diffusion du chrome dans la ferrite lui permet d'assurer une bonne résistance à l'oxydation.

Il a une structure cristallographique qui est cubique centré à une teneur en chrome supérieure à 13 % massique [33]. Il est connu par sa limite d'élasticité qui est supérieure par rapport à l'acier inoxydable austénitique et il dispose des bonnes caractéristiques mécaniques.

Ce type d'acier est caractérisé principalement par une remontée de la température de transition α - γ du diagramme de phase, ce qui fait qu'en pratique leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température de la gamme thermomécanique.

Pour les aciers inoxydables ferritiques qui ont une teneur supérieure à 25 % en chrome et jusqu'à 3 % du molybdène, ils sont considérés comme des super-ferritiques. Ils permettent d'assurer une résistance améliorée à la corrosion surtout dans les milieux chlorurés (eau de mer). Or, leur principal inconvénient est leur manque de ténacité qui dépend de plusieurs facteurs à savoir leur composition chimique, l'histoire thermique, la taille du grain et l'épaisseur du matériau. La ténacité peut être exprimée en termes de température de transition de l'acier, température en dessous de laquelle une rupture fragile sans déformation se substitue à une rupture ductile avec déformation. L'addition de nickel abaisse la température de transition de certains aciers super-ferritiques [34].

IV - 2 L'acier inoxydable austénitique

Les aciers inoxydables austénitiques contiennent généralement entre 0,02 % et 0,1 % de carbone, 17 à 20 % de chrome, 7 à 25 % de nickel et 2 à 5 % de molybdène [35, 36]. La forte teneur en chrome permet de conserver la structure austénitique même à température ambiante. Cette structure est thermodynamiquement instable à température ambiante. Elle est obtenue grâce à des trempes depuis 1000°C ou 1150 °C [8].

Ils sont connus par leurs facilités de fabrication, de mise en œuvre et de déformation ainsi que leurs résistances à la corrosion surtout à l'état recuit [37]. En cristallisant dans les systèmes cubiques à faces centrées, ils présentent une ductilité remarquable d'où leur utilisation dans les différents domaines industriels comme les industries chimiques, pétrochimiques et parachimiques. Ces aciers offrent également une très bonne résistance au fluage jusqu'à 700°C. Cette dernière peut être améliorée par l'addition de plusieurs éléments comme le molybdène, le titane, le vanadium et l'azote.

Cependant la diffusion moins bonne du chrome dans la matrice cubique à faces centrées que dans la matrice cubique centré, caractérisant les aciers inoxydables ferritiques, rend ces aciers plus vulnérables à l'oxydation par rapport aux aciers inoxydables ferritiques.



Figure 12 - Structure d'un acier inoxydable austénitique [8].

IV - 3 L'acier inoxydable martensitique

Ces alliages comprennent une teneur en chrome comprise entre 11,5 et 18 %, et ils peuvent contenir jusqu'à 6 % de nickel et jusqu'à 1,5 % de molybdène, alors que leur teneur maximale en carbone est limitée à 1,2 % [37,38]. Ils sont utilisés dans plusieurs domaines vu les propriétés mécaniques élevées qu'ils présentent.

Ces aciers ont une structure martensitique qui nécessite une trempe afin d'atteindre la zone austénitique qui se positionne à l'intérieur de la boucle γ du diagramme Fe-Cr. Or, cette transformation peut s'accompagner avec une augmentation du volume conduisant ainsi à des fortes contraintes de compression. Ce qui implique la stabilisation de l'austénite résiduelle.

Ils sont caractérisés également par leur température de transformation martensitique. La concentration élevée des différents éléments d'alliage permet une stabilisation de la martensite à faible température.

L'expression du point M_s est empirique et elle est donnée par la formule d'Irvine et al. [39] où les teneurs en éléments d'alliage sont exprimées en % massique :

$$M_s (\text{°C}) = 571 - 474 (\%C) - 17 (\%Cr) - 17 (\%Ni) - 33 (\%Mn) - 21 (\%Mo) - 11 (\%W) - 11 (\%Si) \quad (\text{Eq. 3})$$

IV - 4 L'acier inoxydable austéno-ferritique

Ces aciers sont également appelés aciers inoxydables duplex parce qu'ils présentent une structure biphasée formée d'austénite (γ) et de ferrite (α) à température ambiante. Les principales nuances contiennent 22 à 25 % de chrome et 4 à 7 % de nickel.

Les incorporations de molybdène (3 ou 4 %) et d'azote (0,1 à 0,3 %) permettent de limiter les corrosions par piqûres et par crevasses [40].

Lors de la solidification, la phase ferritique se précipite en premier avant la phase austénitique. On note que la fraction volumique, des deux phases contenues dans la structure finale de l'alliage, dépend à la fois de la composition chimique de l'alliage et de ses conditions du traitement thermique [41].

Une augmentation de la température du traitement thermique entraîne une augmentation de la teneur en ferrite. Pour la résistance à la corrosion comme pour les propriétés mécaniques, la proportion optimale de ferrite se situe autour de 50 % [30,42, 43].

Ils présentent un rapport qualité/prix très attrayant qui leur permettent d'être utilisés pour des milieux plus au moins reconnus par leur agressivité comme le cas de l'eau de mer.

Les aciers austéno-ferritiques sont caractérisés par une limite d'élasticité élevée (entre 200 et 600 MPa) combinée à une bonne ductilité (25 à 15 %). Ils ont également une bonne résistance à la rupture qui peut atteindre 850 MPa pour des aciers duplex contenant 80 % de ferrite [10].

Grâce à leurs teneurs élevées en chrome et en molybdène, ils présentent une excellente tenue à la corrosion localisée, la corrosion intergranulaire et la corrosion sous contrainte [34].

Il existe différentes nuances des aciers inoxydables austéno-ferritiques dont la plus connue est l'acier duplex 2205.

On trouve également les nuances fortement alliées de ce type dites « super-duplex », tel que le 2507, qui sont caractérisées par une résistance à la corrosion qui est encore plus élevée et peut être équivalente de celle des aciers inoxydables super-austénitiques. Ils possèdent également des

caractéristiques mécaniques intéressantes destinées particulièrement à des milieux extrêmement agressifs avec un indice de résistance à la piqûre qui est PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) supérieur à 40, la formule de PREN étant [44] :

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3\% \text{Mo} + 16\% \text{N} \quad (\text{Eq. 4})$$

Ces aciers contiennent approximativement 25 % Cr - 6,5 % Ni - 3,7 % Mo et 0,25 % N avec ajouts de cuivre ou tungstène [45].

Les nuances faiblement alliées, appelées lean duplex, tels que le 2101 [46] et le 2202 [47]. Ces nuances présentent des pourcentages en nickel et en molybdène plus faibles que les aciers inoxydables duplex standard.

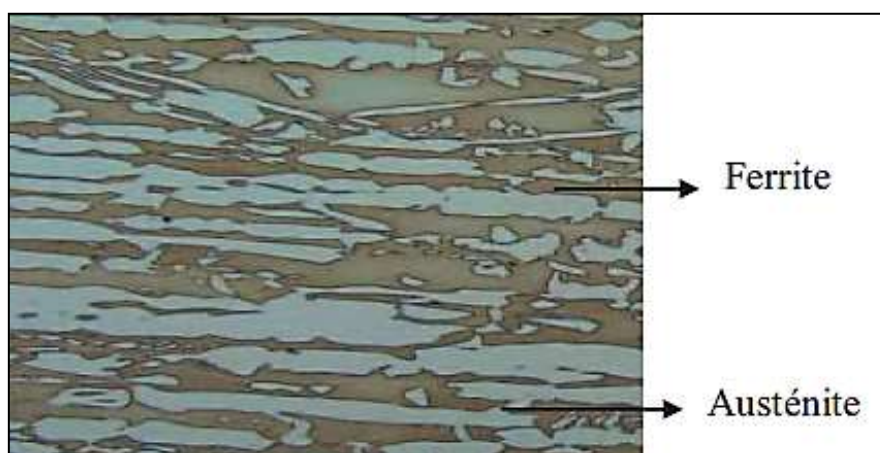


Figure 13 - Structure d'un acier inoxydable austéno-ferritique [8].

V Propriétés des aciers inoxydables

De nos jours, les aciers inoxydables constituent un intérêt majeur pour les différentes industries qui réside d'une part dans son coût d'élaboration qui reste relativement modéré, comparativement aux autres alliages métalliques, car le minerai de fer est abondant sur terre (environ 5 % de l'écorce) et sa réduction est assez simple (par addition du carbone à la haute température). Enfin, les aciers sont pratiquement entièrement recyclables grâce à la filière ferraille. D'autre part, ces aciers cumulent une large gamme de propriétés qui les rendent difficilement remplaçables.

V - 1 Propriétés mécaniques

L'acier inoxydable possède des propriétés mécaniques élevées. En raison de sa bonne ductilité, son excellente élasticité et sa dureté, il est utilisé dans différents types de mise en œuvre en offrant une bonne résistance à l'usure et plus particulièrement à l'abrasion, aux frottements et aux chocs.

V - 1 - 1 Influence de la structure sur les propriétés mécaniques des aciers inoxydables

Pour les différentes familles des aciers inoxydables, ces propriétés mécaniques se différencient d'une famille à une autre.

D'une manière générale, les propriétés mécaniques (la résistance à la traction (R_m), l'allongement à la rupture ($A\%$) et la limite d'élasticité à 0,2%), à température ambiante des aciers inoxydables ferritiques (Inox α), surtout en traction, sont du même ordre de grandeur que celles présentées par les nuances austénitiques (Inox γ) comme le montre le tableau 2.

Tableau 2 - Propriétés en traction de deux aciers inoxydables ferritiques et austénitiques.

Traction (20°C)	Acier ferritique	Acier austénitique
$R_{p\ 0,2\%}$ (MPa)	275 – 550	205 - 575
R_m	415 – 650	490 - 860
A %	10 – 25	30 - 60

Cependant, pour les aciers inoxydables austénitiques, ils se distinguent des aciers inoxydables ferritiques et martensitiques par un coefficient de dilatation élevé. D'autre part, les aciers inoxydables ferritiques présentent une conductivité thermique habituellement plus élevée. Ceci revient à la structure austénitique de ces aciers.

On trouve également que l'évolution des aciers martensitiques permet d'avoir un excellent compromis entre leur résistance et leur ténacité, ce qui les laisse une bonne alternative pour remplacer les aciers peu alliés. Contrairement aux aciers ferritiques qui ont des caractéristiques mécaniques peu élevées et une faible ténacité.

Soulignons par ailleurs que les aciers inoxydables austéno-ferritiques présentent également des caractéristiques mécaniques particulières comme la limite d'élasticité et la résilience qui reste excellente pour ce type d'acier inoxydable même à basse température. Ceci peut être expliqué par la structure biphasée de l'alliage. L'action de la phase ferritique est mise en évidence par Cohen [48]. Le tableau 3 montre l'influence de la teneur en ferrite (α) sur les propriétés mécaniques de quelques nuances des aciers inoxydables austéno-ferritiques.

On observe que la ductilité des aciers inoxydables austéno-ferritiques est bonne jusqu'à des fractions volumiques en ferrite de l'ordre de 50 %. Si la ferrite devient la phase majoritaire, la ductilité et la résilience diminuent. Ajoutons que les aciers entièrement ferritiques et à haute teneur en chrome sont très fragiles [48].

Tableau 3 - Propriétés mécaniques des aciers inoxydables austéno-ferritiques en fonction de la teneur en ferrite [10].

Type d'acier	Teneur en ferrite	$R_{0,002}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)	KCU (J/cm ²)
Z6 CN 18.10	0	220	590	50	200
Z3 CNDU 21.8	35	400	670	35	200
Z5 CNUD 26.6	80	700	850	20	100

V - 1 - 2 Influence de la composition

L'augmentation de la teneur de certains éléments d'alliage, tels que le cuivre, le molybdène, le nickel, l'azote, etc..., confère à l'alliage une amélioration de ses propriétés mécaniques. On note que l'influence de l'augmentation de la teneur en azote sur les propriétés mécaniques des aciers inoxydables a été la plus discutée.

La figure 14 montre l'évolution de la résistance à la rupture R_m et $R_{p0,2}$ en fonction de la teneur en azote contenu dans un acier inoxydable austéno-ferritique de nuance SAF 2205.

D'après cette figure, on constate que l'augmentation de la teneur en azote provoque une nette évolution des caractéristiques mécaniques de l'alliage. Ceci peut être attribué à l'action durcissante de l'azote qui concerne essentiellement la phase austénitique puisque la phase ferritique est rapidement saturée en éléments interstitiels [10].

En effet, l'augmentation de la teneur en azote provoque une sorte de compétition entre la ferrite et l'austénite qui devient plus résistante du fait du durcissement interstitiel de la solution solide ce qui la rend plus forte que la ferrite.

On note également que pour des pourcentages inférieurs à 0,1 ; l'austénite possède la plus faible contrainte admissible (R_p), alors que pour des pourcentages supérieurs à 0,2 ; la phase ferritique devient la moins résistante. A travers ceci, on peut conclure que le durcissement macroscopique est beaucoup plus prononcé pour les alliages possédant une faible teneur en azote constaté et devient moins important au-delà d'une certaine teneur, par exemple 0,12 % pour la nuance d'acier inoxydable SAF 2205[10].

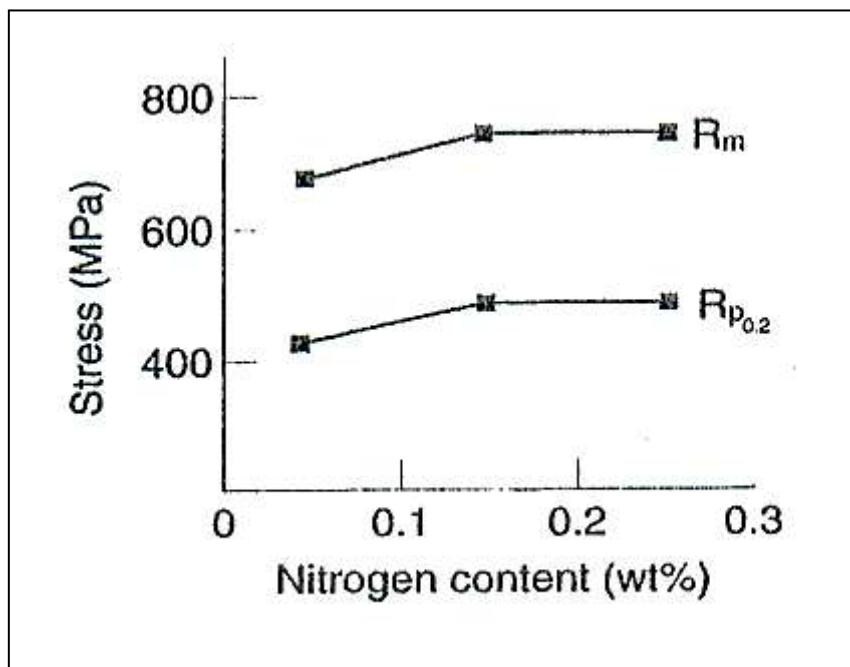


Figure 14 - Evolution des propriétés mécaniques de l'acier inoxydable SAF 2205 en fonction de la teneur en azote [10].

V - 2 Propriétés physiques

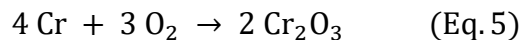
Le choix d'un acier inoxydable est généralement mené en prenant compte de plusieurs paramètres dont ses propriétés physiques faisant parti. Pour l'acier inoxydable, parmi ses caractéristiques physiques générales, on trouve qu'il est connu par sa masse volumique qui est de l'ordre de 7850 kg/m^3 . On trouve également que ce type d'acier est caractérisé par son élasticité qui se présente dans son module d'élasticité qui est très important et qui est peu variable d'un acier inoxydable à un autre.

Grâce à sa conductivité thermique qui est très importante, on le trouve dans les différents domaines mettant en jeu la transmission et l'évacuation de la chaleur comme le cas des transformateurs.

V - 3 Propriétés chimiques

L'acier inoxydable est constitué de plusieurs éléments d'alliage. Le principal élément est le chrome qui est très actif de point de vue chimique. En contact avec le dioxygène, il réagit et forme une couche d'oxyde de chrome qui est à la fois compacte, adhérente et protectrice. Cette couche joue le rôle d'une barrière qui sépare l'acier de son milieu. Cependant l'ajout du nickel améliore les propriétés de cette couche et donc les propriétés chimiques de cet acier et le permet de mieux s'adapter au milieu dans lequel est utilisé en limitant sa vitesse de corrosion.

Le chrome et le nickel s'oxydent selon les réactions suivantes [8] :



Dans certaines nuances d'aciers inoxydables, la teneur en soufre est généralement inférieure à 0,03 % car les sulfures ont un effet très défavorable sur la résistance à la corrosion, en particulier par piqûres.

De la même manière, pour la teneur en phosphore, elle reste inférieure à 450 ppm car elle provoque une ségrégation aux joints de grains induisant ainsi à une fragilisation ou peut former des eutectiques fusibles à basse température avec de nombreux éléments ou impuretés présents dans l'acier (fissuration à chaud) [49].

V - 4 Propriétés magnétiques

Les aciers inoxydables ferritiques et martensitiques sont ferromagnétiques jusqu'à la température de Curie ($T_{\text{Curie}} = 725^\circ\text{C}$ pour un acier à 17% Cr [49]) « prennent à l'aimant » suite à la présence de la ferrite et de la martensite. En revanche, les aciers inoxydables austénitiques présentent, à température ambiante, une structure austénitique qui leur permet d'être paramagnétiques (amagnétiques) [8].

Partie 2 : Traitement thermique des aciers inoxydables

Le choix d'un matériau pour une application donnée nécessite non seulement la connaissance de ses propriétés mécaniques, chimiques et physiques mais également son comportement lorsqu'il est soumis à des conditions opératoires incitant ainsi son emploi dans des installations qui fonctionnent à des températures élevées. Parmi les matériaux qui répondent à ces critères on a les aciers inoxydables. Les traitements thermiques de ces aciers permettent généralement de conférer à ces alliages des propriétés différentes que celles qu'ils possèdent initialement.

Chaque traitement thermique est caractérisé par trois phases principales influençant la structure finale de l'acier inoxydable. Plusieurs types de traitement thermique existent qui dépendent particulièrement de la nature du substrat et des propriétés recherchées.

Dans cette deuxième partie on va s'intéresser surtout aux aciers inoxydables austénitiques et austéno-ferritiques dont on va étudier les différentes transformations et les différentes phases issues d'un traitement thermique pour chaque type d'acier et l'influence de ces phases sur leurs propriétés mécaniques, structurales et chimiques.

I Définition et Caractéristiques d'un traitement thermique

D'après la norme NFEN10052, un traitement thermique est une succession d'opérations au cours desquelles un produit solide est soumis en totalité ou partiellement à des cycles thermiques pour obtenir un changement de ses propriétés et/ou de sa structure.

Un traitement thermique est caractérisé par trois éléments essentiels qu'on doit choisir consciencieusement : la température, le temps de maintien et le milieu. Un cycle thermique est constitué par trois phases successives : la montée en température, le maintien prolongé à une température bien déterminée et le refroidissement qui est une phase critique ayant un effet déterminant sur les caractéristiques finales du matériau.

L'élévation de la température provoque une agitation importante des atomes autour de leur position d'équilibre ce qui induit au phénomène de dilatation qui consiste à un écartement des uns entre les autres. Ceci permet au cristal d'accueillir un nombre important d'atomes et de tailles plus grandes en solution d'insertion. Par conséquent ces atomes deviennent mobiles et peuvent se déplacer librement dans le cristal. Ceci provoque le phénomène de diffusion [50].

II Types des traitements thermiques des aciers inoxydables

Il existe plusieurs types de traitements thermiques qui peuvent être utilisés selon l'objectif et la finalité souhaités. Il y en a ceux qui visent à homogénéiser la structure de l'alliage afin d'améliorer sa malléabilité et obtenir les propriétés mécaniques voulues ou même ceux qui confèrent à l'acier une dureté bien déterminée et une meilleure résistance à l'usure, à la fatigue et à la corrosion par modification de la composition chimique à travers la diffusion du carbone, de l'azote ou d'autres éléments gazeux dans la surface de l'acier.

Généralement on distingue quatre grandes classes de traitements thermiques :

- Traitements thermiques généraux ;

- Traitements thermiques modifiant la structure de phase de l'acier ;
- Traitements thermiques modifiant la chimie superficielle de l'acier ;
- Traitements thermiques spécialisés.

II - 1 Notion de partage des éléments d'alliage

Lorsqu'un acier inoxydable duplex, composé essentiellement de l'austénite et de la ferrite, subit un traitement thermique, plusieurs transformations se produisent et affectent particulièrement sa microstructure. Afin de comprendre l'influence du traitement thermique sur la microstructure de cet acier, il est nécessaire de mettre le point sur la répartition des différents éléments d'alliage entre les deux phases constitutives de l'acier inoxydable duplex.

Généralement la répartition de ces éléments est caractérisée par un coefficient appelé de partage, noté K , qui définit le rapport entre la quantité de l'élément dans la phase ferritique et sa quantité dans la phase austénitique. Il est donné par la relation suivante :

$$K_i = \frac{X_i^\alpha}{X_i^\gamma} \quad (\text{Eq.7})$$

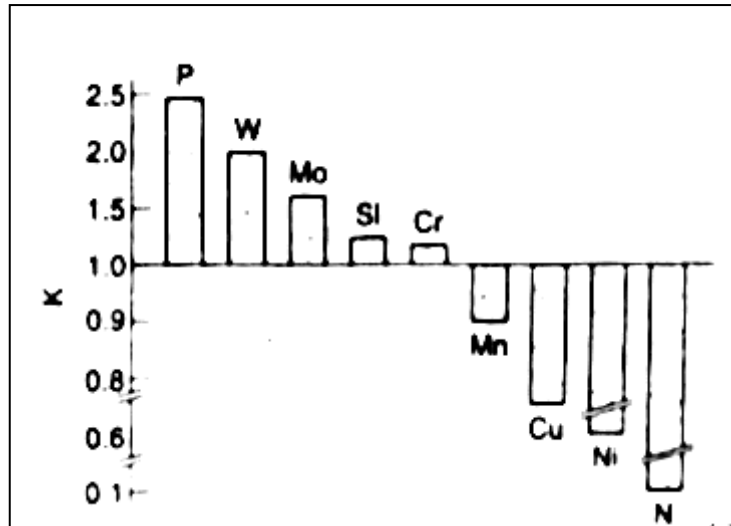
Où : K_i : est le coefficient de partage de l'élément i ;

X_i^α est la teneur de l'élément i dans la phase ferritique ;

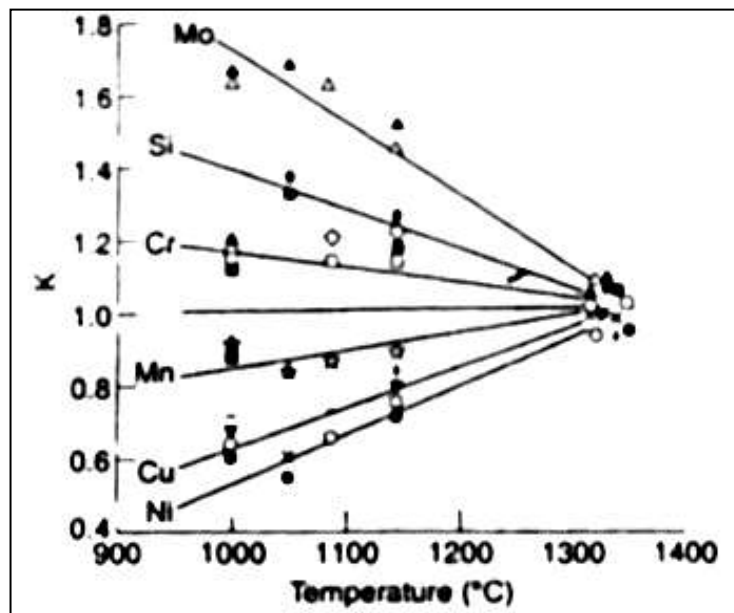
X_i^γ est la teneur de l'élément i dans la phase austénitique.

Dans le cadre de l'étude de la répartition des coefficients de partage de chaque élément, qui rentre dans la composition de l'acier inoxydable duplex, dans la phase ferritique et austénitique, plusieurs travaux de recherches ont été réalisés [30, 51]. Ces travaux ont montré que la composition chimique de l'alliage n'a pas une influence significative sur la variation du coefficient de partage. Ceci a été expliqué par le fait que les teneurs de ces éléments n'excèdent pas leurs limites de solubilité prévues par les diagrammes d'équilibre aux températures et concentrations utilisées [52]. Ce constat a été validé pour tous les éléments à l'exception de l'azote. Ceci peut être visualisé sur la figure 15 qui montre que la solubilité de l'azote augmente avec la teneur de chaque élément d'addition.

Il faut noter également que ce coefficient de partage dépend également de la température du traitement thermique (comme le montre la figure 15 (b)), plus la température du traitement est élevée, plus les coefficients de partage des différents éléments tendent vers l'unité, ce qui signifie que la quantité de chaque élément dans la phase ferritique est identique à celle dans la phase austénitique.



(a)



(b)

Figure 15 - (a) Coefficients de partage des aciers hypereffimés ; (b) variation du coefficient du partage en fonction de la température [53].

II - 2 Transformations structurales lors d'un traitement thermique

Lors d'un traitement thermique de l'acier inoxydable, la stabilité de ce dernier est affectée surtout de point de vue structurel. Ceci conduit à plusieurs changements de phase et de microstructure. Or, la plupart de ces changements affectent spécialement la phase ferritique suite à plusieurs facteurs :

- La diffusion dans la phase ferritique est beaucoup plus rapide par rapport à celle de la phase austénitique, ceci peut être attribué d'une part à la faible compacité de la ferrite qui a un réseau cubique centré par rapport à l'austénite qui a un réseau cubique à faces centrées.

- D'autres parts, la forte concentration de la ferrite en molybdène et en chrome favorisent plus la formation des précipités intermétalliques dans la ferrite comme étant les constituants principaux de ces phases [54, 55].
- La diminution de la température permet de décroître la solubilité des éléments α -gènes et par conséquent augmente la probabilité de la précipitation pendant les traitements thermiques aux hautes températures [44].

II - 2 - 1 Transformations de la structure des aciers à une température supérieure à 1050°C

A des températures supérieures à 1050°C, l'acier inoxydable duplex commence à se solidifier entièrement en ferrite qui sera transformée lors du refroidissement en austénite. Cependant la quantité de la ferrite dans l'acier augmente avec l'augmentation de la température du traitement thermique. L'élévation de la teneur en ferrite en fonction de la température d'hypertrempe est présentée dans la figure 16.

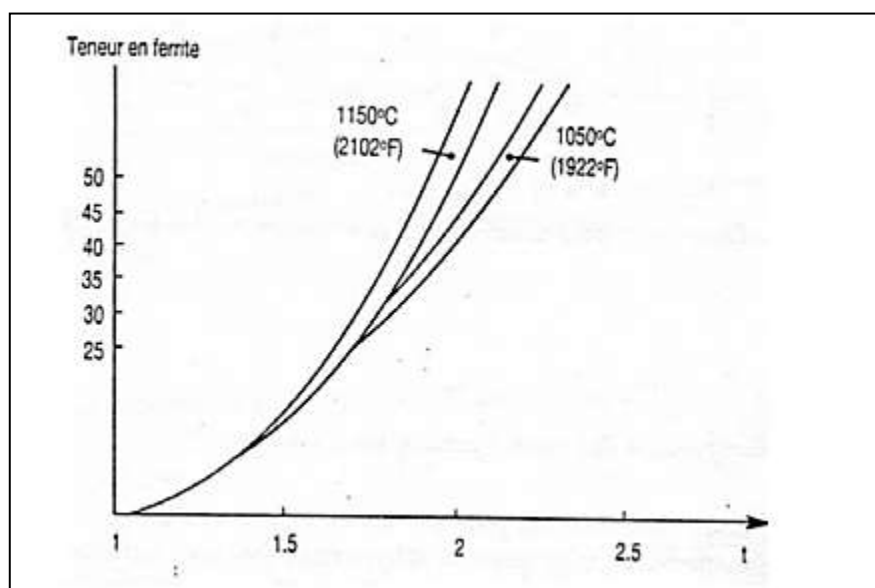


Figure 16 - Evolution de la teneur en ferrite en fonction de la température d'hypertrempe de l'acier inoxydable duplex [56, 30].

Lorsqu'on augmente la température du traitement thermique la répartition des éléments d'alliages dans la phase ferritique et la phase austénitique sont réduites et par conséquent ces changements s'accompagnent par l'apparition de plusieurs phases interstitielles et composés secondaires.

II - 2 - 2 Transformations de la structure des aciers à une température entre 600°C et 1050°C

Le maintien prolongé des aciers inoxydables duplex dans un intervalle de température de 600°C – 1050°C provoque plusieurs changements microstructuraux induisant à l'apparition de plusieurs phases secondaires. Ces phases sont l'origine d'une décomposition de la ferrite aux hautes températures qui provoque la présence d'un gradient de concentration des différents éléments d'alliage.

En se basant sur le diagramme TTT (temps-température-transformation) spécifique aux aciers inoxydables duplex, on peut remarquer que chaque intervalle est le siège de plusieurs précipitations à savoir : la phase sigma σ , des carbures de chrome $M_{23}C_6$ et de l'austénite secondaire γ_2 , phase χ , etc... L'augmentation de la cinétique de ces phases est réalisée suite à la présence de plusieurs éléments additionnels en quantité importante tels que Mo, Cr, W, Si ...

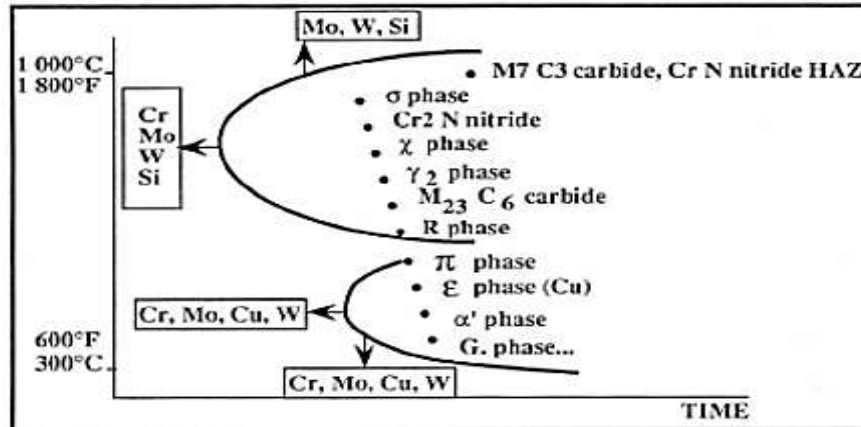


Figure 17 - Principales précipitations caractéristiques de l'acier inoxydable Duplex en fonction de la température [57].

II - 2 - 2 - 1 Phase sigma σ

Cette phase a été découverte par Bain et Griffith et elle a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [58, 59, 60]. C'est une phase qui est dure, fragile, riche en chrome et en molybdène, ce qui provoque une chute remarquable des propriétés mécaniques de l'alliage et de sa résistance à la corrosion [61, 62].

Outre le fer, la phase sigma contient du chrome et du molybdène ; elle peut aussi contenir du silicium et du tungstène [55, 63]. Elle croît sous différentes formes : plaquettes, forme eutectoïde lamellaire $\sigma + \gamma_2$ ou agrégat lamellaire $\sigma + \alpha$ [52].

Plusieurs facteurs sont à l'origine de la précipitation de la phase sigma dans cet intervalle de température dont on cite :

- La taille des grains au niveau de la matrice : plus on a des grains de petites tailles, plus on favorise la précipitation sous cette forme.
- Les sites de précipitation : cette phase se positionne dans des régions où on a une grande énergie comme les joints des grains et les interfaces.
- Les températures élevées des traitements thermiques induisent à une augmentation de la teneur en ferrite et renforcent par la suite la précipitation de la phase sigma.

Généralement la précipitation de la phase sigma apparaît quelques minutes durant les traitements de vieillissement à 850°C. Une cinétique qui reste lente en comparaison avec les autres phases comme les nitrures et les carbures qui apparaissent juste quelques secondes après.

Nilsson [64] a montré que pour la majorité des aciers inoxydables duplex, l'addition de certains éléments comme le molybdène et le tungstène déplace le nez de la courbe temps-température-transformation (TTT), caractérisant ainsi la précipitation de la phase sigma, vers les hautes températures. Alors que pour le chrome et le molybdène, ils permettent d'accélérer la vitesse de la précipitation et la fraction volumique de cette phase contrairement au nickel qui limite la fraction volumique de sigma [38].

Il faut noter que, dans le cas d'un acier inoxydable duplex 2205, la phase sigma peut se précipiter dans les interfaces ferrite/austénite (figure 18), ferrite/ferrite, dans les interfaces ferrite/carbures $M_{23}C_6$, et co-précipite avec l'austénite secondaire γ_2 [54, 65].

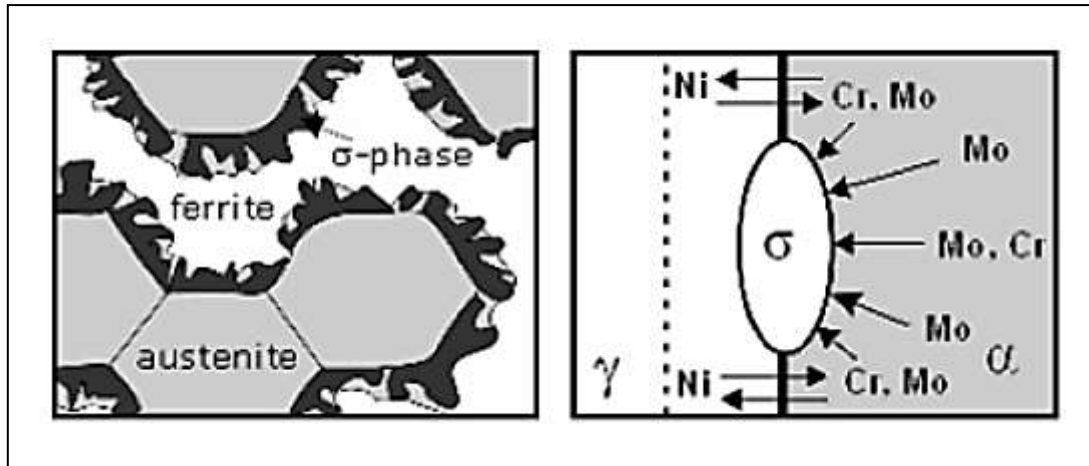


Figure 18 - Précipitation de la phase sigma au niveau de l'interface ferrite/Austénite et sa croissance à l'intérieur du grain ferritiques [66].

II - 2 - 2 - 2 Phase chi χ

C'est une phase qui se précipite dès les premières minutes du vieillissement, comme la phase sigma, mais avec une cinétique de précipitation qui est plus rapide, avec un nez de précipitation généralement décalé vers les basses températures où elle est plus stable [67]. Elle est plus riche en molybdène que la phase sigma d'où sa formation est beaucoup plus facilitée [68].

La phase Chi s'amorce habituellement dans les interfaces γ/α et continue à croître à l'intérieur du grain ferritique. Elle a le même comportement que la phase sigma, elle influe sévèrement sur la résistance par piqûres de l'acier et sa ténacité.

Pour son paramètre de la maille, il est égal à trois fois le paramètre de la maille de la ferrite, ce qui permet une croissance de χ de manière parallèle avec les plans de la ferrite.

La phase χ est cependant moins stable que la phase σ et elle est absorbée par cette dernière pour des temps de vieillissement plus longs [59].

II - 2 - 2 - 3 Austénite secondaire γ_2

L'apparition de l'austénite secondaire dans la microstructure de l'acier inoxydable duplex est obtenue suite à une sursaturation de la ferrite après la trempe depuis des hautes températures. Cette sursaturation conduit à une décomposition de la ferrite en créant une compétition de précipitation entre l'austénite secondaire et les carbures de chrome.

Plusieurs facteurs rentrent dans la détermination du type de l'austénite secondaire ainsi formée comme : la taille des grains, la vitesse du refroidissement utilisée et la composition chimique de l'acier.

Dans le cas de l'acier inoxydable duplex 2205, on distingue deux types d'austénite secondaire [44] :

- Austénite secondaire intergranulaire : qui précipite dans les interfaces γ/α ,
- Austénite secondaire intragranulaire : qui précipite à l'intérieur du grain ferritique.
Cette forme de précipitation est issue à partir d'un mécanisme contrôlé par diffusion.

Elle peut également prendre deux aspects différents Widmanstätten ou aciculaire [69].

Selon Josefsson [70], la précipitation en austénite secondaire γ_2 peut se faire selon trois mécanismes :

- Entre 700°C et 900°C : une transformation eutectoïde de α en $\sigma + \gamma_2$, où γ_2 absorbe le nickel et rejette le chrome et le molybdène. Cette réduction de la quantité du chrome et du molybdène rend la phase ferritique moins stable et favorise la formation de la phase sigma riche en ces éléments.
- Entre 650°C et 800°C : où la vitesse de diffusion est plus importante, de l'austénite type Widmanstätten précipite [71]. Ceci rend l'austénite plus pauvre en chrome surtout si elle est accompagnée par une précipitation simultanée de Cr_2N .
- A des températures au-dessous de 650°C : où le mécanisme qui est mis en jeu est martensitique. Il se caractérise par une faible diffusion des éléments chimiques induisant à une similarité de la composition chimique entre l'austénite secondaire et la ferrite qui l'entoure.

II - 2 - 2 - 4 Carbures

Lors des traitements thermiques aux hautes températures, les carbures les plus rencontrés sont ceux de formule M_{23}C_6 où M représente généralement le fer ou le chrome. Leurs sites préférentiels de précipitation sont les joints de grains ferrite/austénite. Or, la teneur élevée contenue dans ces carbures en chrome, rend les zones qui les entourent, appauvries en chrome, plus sensibles à la corrosion.

Plusieurs études sur les aciers inoxydables duplex 2205 ont montré que les carbures qui précipitent le plus fréquemment sont les M_{23}C_6 [63]. Leur précipitation se fait d'une manière discontinue qui s'accompagne par une migration de ces carbures de l'interface ferrite/austénite à l'intérieur des grains ferritiques et elle est plus favorisée surtout en présence des grandes teneurs en chrome et en carbone [72].

D'autres carbures ont été également observés pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques comme M_7C_3 , M_6C et MC. Les précipités M_6C , de structure cubique à faces centrées, sont minoritaires par rapport aux autres carbures. Pour les carbures M_7C_3 sont rencontrés essentiellement dans les aciers contenant des teneurs importantes en carbone [73, 68] avec des faibles teneurs en azote. Alors que pour les carbures MC, ils se caractérisent par une grande stabilité, obtenus par l'introduction de plusieurs éléments tels que V, Nb, Ti, Zr, Al, Hf et Ta, permettant également de limiter la précipitation des M_{23}C_6 .

II - 2 - 2 - 5 Nitrures

La précipitation des nitrures est généralement favorisée pour les aciers inoxydables contenant des teneurs élevées en azote. Les nitrures les plus couramment rencontrés sont souvent de type Cr_2N . La sursaturation de l'austénite en azote conduit à la précipitation de Cr_2N et en austénite appauvrie en chrome.

Ces précipités ont une structure hexagonale et une enthalpie de formation vers 900°C voisine de celle des carbures Cr_{23}C_6 [30] ce qui pourra conduire à une formation simultanée des deux précipités. Ce type de nitrures précipite habituellement dans les joints ferrite/austénite et ferrite/ferrite.

Les nitrures de type MN, rencontrés dans les aciers inoxydables stabilisés, se précipitent à partir d'éléments comme Nb, Ti, Zr [74, 75]. Ils se caractérisent par une structure semblable à celle des MC.

II - 2 - 3 Transformations de la structure des aciers à une température inférieure à 600°C

A des températures inférieures à 600°C, on assiste à la présence d'autres formes de précipités intermétalliques comme la phase α' , phase G, π et R.

II - 2 - 3 - 1 Phase α'

Dans l'intervalle de température 250°C – 560°C, la ferrite peut se décomposer en deux phases : la phase α' qui est riche en chrome (jusqu'à 80 %) et une autre phase riche en fer. La répartition non cohérente du chrome dans la matrice provoque une démixtion dans le système Fe-Cr entraînant par la suite un durcissement et une fragilisation de la ferrite [64, 76].

Ce phénomène est également rencontré pour les aciers inoxydables ferritiques, mais sa cinétique est d'autant plus rapide pour les aciers inoxydables duplex suite à la présence de l'austénite.

Or, cette décomposition peut se produire selon deux mécanismes (comme le montre la figure 19), soit par décomposition spinodale ou selon une décomposition par germination et croissance.

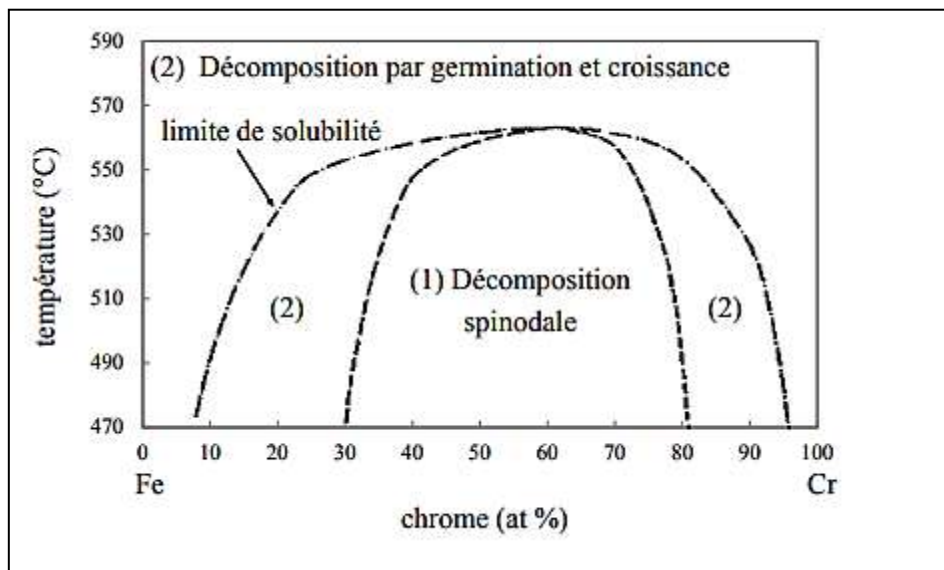


Figure 19 - Mécanismes de décomposition de la ferrite - diagramme Fe-Cr [77].

II - 2 - 3 - 2 Phase G

La présence de cette phase est également liée à la décomposition de la ferrite. D'ailleurs les précipités de cette phase sont habituellement observés dans les interfaces qui limitent les deux phases issues de la décomposition de la ferrite (α' et celle riche en fer) auxquelles elle s'ajoute la phase G. Elle se présente sous forme de petites particules, de l'ordre du nanomètre à la dizaine de nanomètres, qui sont dispersées dans la matrice [78].

La phase G est riche en nickel et en silicium et sa composition stœchiométrique est $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Ti}_6$ [40]. Elle se cristallise dans une structure cubique à faces centrées.

II - 2 - 3 - 3 Phases π et R

Les phases π et R sont caractérisées par des fractions volumiques inférieures à celles des phases sigma et Chi.

Pour la phase R, elle est constituée essentiellement de molybdène qui germe dans les joints des grains et dans la ferrite [68]. Elle se présente sous forme d'une structure tétragonale et elle a une teneur voisine de 30 % Fe, 25 % Cr, 6 % Ni, 35 % Mo et 4 % Si [48].

Pour la phase π , elle est riche en molybdène et chrome avec une composition chimique voisine de 28% Fe, 35% Cr, 3% Ni, 34% Mo [48] et elle a une structure cubique.

III Traitement Thermique d'un acier inoxydable austénitique

L'exposition des aciers inoxydables austénitiques aux hautes températures, comme les aciers inoxydables austéno-ferritiques, donne naissance à l'apparition de plusieurs transformations issues de la structure métastable de l'alliage.

La variation de la composition chimique de l'acier et la différence de la température du traitement thermique peuvent être également à l'origine de la précipitation de différentes phases comme les carbures ($M_{23}C_6$, M_6C), les nitrures, les carbonitrures et certaines phases intermétalliques (phases σ , χ , η).

III - 1 Transformations structurales dans les aciers inoxydables austénitiques

Dans cette partie on va s'intéresser plutôt à la précipitation de la phase sigma à partir de la phase austénitique et à la précipitation de laves (phase η). Pour les autres transformations structurales comme les carbures et les nitrures, ils ont été déjà développés précédemment pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques.

III - 1 - 1 - 1 Précipitation de la phase σ

Comme dans le cas des aciers inoxydables austéno-ferritiques, lors d'un traitement thermique, la précipitation de la phase sigma σ peut se présenter dans la matrice austénitique. Elle se forme généralement entre des températures de 500°C à 900°C.

La présence de cette phase dans les aciers inoxydables austénitiques confère à l'alliage une forte dureté et diminue fortement l'allongement à la rupture et la durée de vie en fatigue de ces aciers [79]. La cinétique de la formation de cette phase ainsi que sa fraction diffèrent selon la composition chimique de chaque acier.

Afin de voir la sensibilité de la précipitation de cette phase dans les aciers austénitiques, une équation a été développée par Woodyatt et al. [80] qui se base sur le nombre d'électrons de valence :

$$N_v = 0,66 \% \text{ Ni} + 1,71 \% \text{ Co} + 2,66 \% \text{ Fe} + 4,66 \times (\% \text{ Cr} + \% \text{ Mo} + \% \text{ W}) + 5,66 \% \text{ V} + 6,66 \% \text{ Zr} + 10,66 \% \text{ Nb} \quad (\text{Eq.8})$$

La présence de la phase sigma est confirmée si l'indice N_v est supérieur à 2,52.

Dans le cas des aciers inoxydables austénitiques la formation de la phase σ peut se faire à partir de la ferrite ou/et de l'austénite [81].

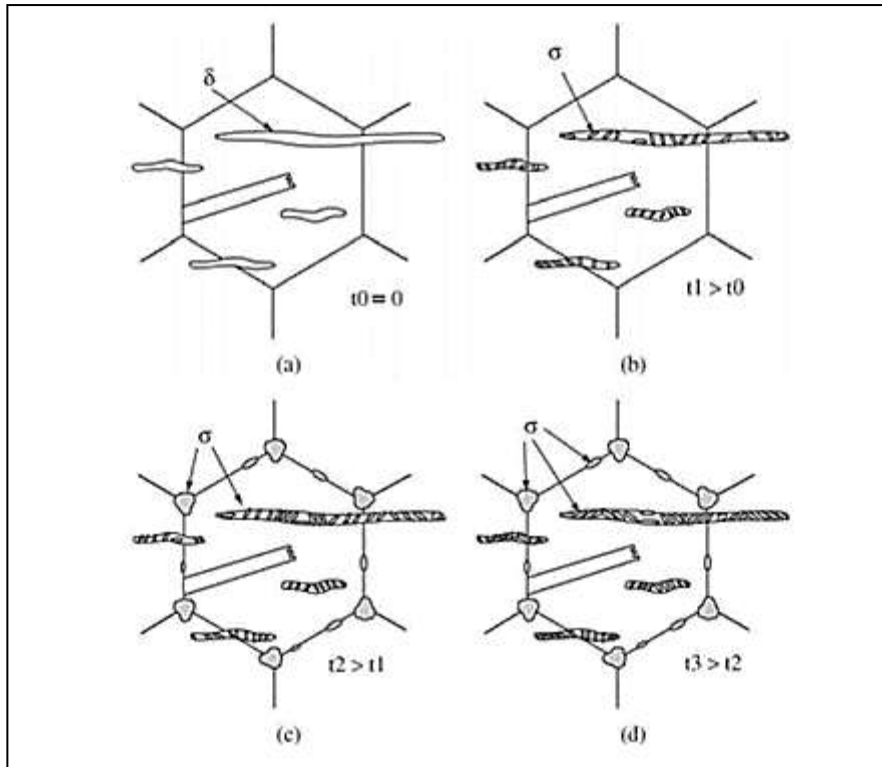


Figure 20 - Mécanisme de la précipitation de la phase sigma dans un acier austénitique contenant de la ferrite résiduelle [81].

III - 1 - 1 - 2 Transformation de phase $\alpha \rightarrow \sigma$

Dans certains types d'aciers inoxydables austénitiques, la phase sigma se précipite dès les premières minutes du vieillissement à partir de la ferrite résiduelle [75]. Vitek et David, ont montré que le facteur limitant de cette transformation est la germination. Or, la rapidité de la croissance de cette phase a été expliquée par plusieurs auteurs qui suggèrent que ceci est lié à la composition chimique des deux phases qui est très proche. Cette transformation peut être également accompagnée par la précipitation des carbures $M_{23}C_6$ qui se positionnent au niveau de l'interface ferrite/austénite.

Gill et Gnanamoorthy [82] ont confirmé ceci par une étude de la composition chimique des différentes phases dans un acier inoxydable austénitique de type 316 comme le montre le tableau 4.

Tableau 4 - Composition chimique des différentes phases dans l'acier 316.

Elément	Cr	Ni	Fe	Mo	Mn	Si	C	S	P
Matrice austénitique 316	18,00	10,95	Bal.	2,00	1,10	0,50	0,078	0,007	0,009
Ferrite	28,12	5,26	59,21	6,15	0,73	0,53	-	-	-
$M_{23}C_6$	61,60	6,10	18,90	13,40	-	-	-	-	-
Phase σ	30,20	4,80	56,20	8,80	-	-	-	-	-

III - 1 - 1 - 3 Transformation de phase $\gamma \rightarrow \sigma$

La transformation de la phase sigma depuis l'austénite nécessite des durées de vieillissement beaucoup plus importantes que sa transformation à partir de la ferrite. Cette précipitation est généralement rencontrée dans les joints des grains, sur les joints de macles et au niveau des inclusions intragranulaires [83].

La formation de la phase sigma depuis l'austénite est contrôlée par la germination alors que la croissance des précipités est contrôlée par la diffusion du chrome et d'autres éléments d'alliage à l'interface [84]. On note également que la présence des carbures dans la matrice favorise la croissance de cette transformation, par la consommation du carbone contenu dans la solution solide dans la matrice induisant ainsi à une déstabilisation de l'austénite par rapport à la phase σ [85].

III - 1 - 1 - 4 Dissolution de la phase σ

La dissolution de la phase σ peut se produire suite à des traitements thermiques spécifiques. Al-Kawaie et Kermad [86] ont entamé une étude d'un traitement thermique d'un acier 304H à 1066°C, avec un maintien pendant 4 heures, suivi d'une trempe à l'eau. Les résultats de cette étude ont montré que la dissolution de cette phase est accompagnée par une diminution de la dureté de l'alliage. Autres études ont s'intéressé à la cinétique de la précipitation de cette phase après dissolution qui est devenue plus lente. Ceci peut être expliqué par l'homogénéisation qui pourrait se produire lors d'un maintien prolongé aux hautes températures et par la diminution des sites de germination préférentiels pour la phase σ .

On note également que la précipitation de la phase σ est accompagnée par la formation du Cr_2O_3 ce qui crée une sorte de compétition parce que les deux phases nécessitent une consommation importante du chrome. Ceci engendre une diminution de la quantité du chrome dans la matrice défavorisant ainsi la précipitation de la phase σ .

III - 1 - 1 - 5 La précipitation de la phase η

La précipitation de la phase η se présente surtout sous forme de disques et/ou sous forme d'aiguilles dans les joints de grains. La taille de ces précipités varie de quelques dizaines à quelques centaines de nm selon la morphologie et le traitement thermique appliqué.

Une étude a été faite sur un acier inoxydable austénitique a montré que ce type de précipitation apparut qu'à partir de 650°C pour un temps de maintien très important, qui dépasse les 50 heures.

Alors qu'en augmentant la température du traitement thermique, la formation de cette phase devient plus rapide. Cependant plusieurs observations ont montré que la quantité de précipités, qui se présentent sous forme d'aiguilles, augmente avec la durée du vieillissement [87].

IV Variation des propriétés mécaniques des aciers inoxydables en fonction de la température du traitement thermique

Les propriétés mécaniques des aciers inoxydables sont généralement affectées par le traitement thermique appliqué. Ceci dépend particulièrement de la température du traitement atteinte, de la durée du maintien et de la vitesse du refroidissement.

La figure 21 représente la variation de la résistance mécanique des aciers inoxydables austénitiques en fonction de la température du traitement. En analysant cette figure, on remarque qu'en augmentant la température du traitement, la résistance mécanique diminue pour les différents types d'acier. Aux hautes températures, la précipitation des différentes phases intermétalliques est favorisée. Ces phases qui affectent sévèrement les propriétés mécaniques des aciers inoxydables.

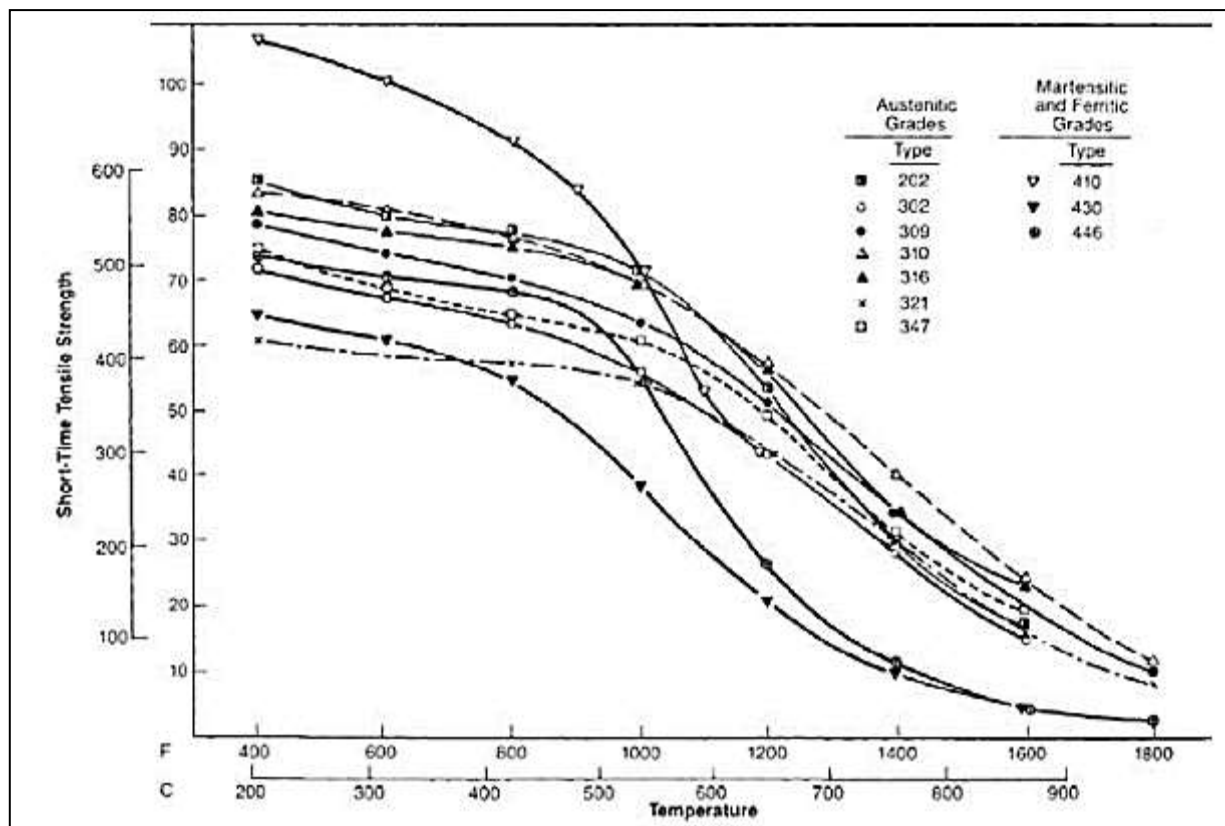


Figure 21 - Variation de la résistance des aciers inoxydables en fonction de la température du traitement [88].

Les figures 22 et 23 représentent la variation des propriétés mécaniques et de la résilience en fonction de la température du traitement d'un acier inoxydable austénitique Z5CNDU208.

D'après ces figures on remarque qu'on peut distinguer deux domaines de températures où il y a un durcissement de l'alliage : le premier se trouve entre 350°C et 550°C, où on a un durcissement qui permet de conserver une bonne ténacité. Donc le traitement thermique dans ce domaine et à ces températures va nous permettre de valoriser les propriétés de résistance de l'acier, tout en conservant le même niveau de résilience [48].

Pour le deuxième domaine de température, il se situe entre 700°C et 1000°C, où le durcissement est dû à la précipitation des différentes phases intermétalliques ce qui conduit à une diminution de la ductilité et de la résilience de l'alliage.

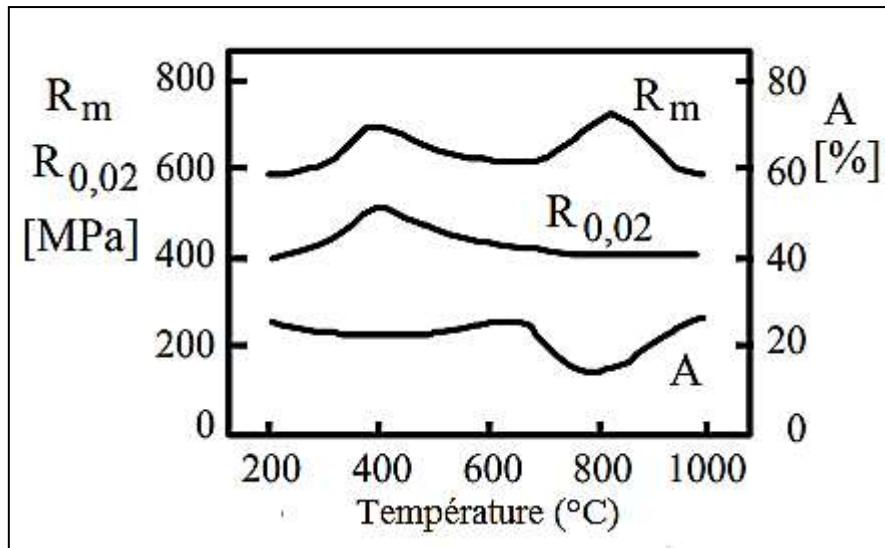


Figure 22 - Variation des propriétés mécaniques de l'acier inoxydable Z5CNDU208 en fonction de la température [48].

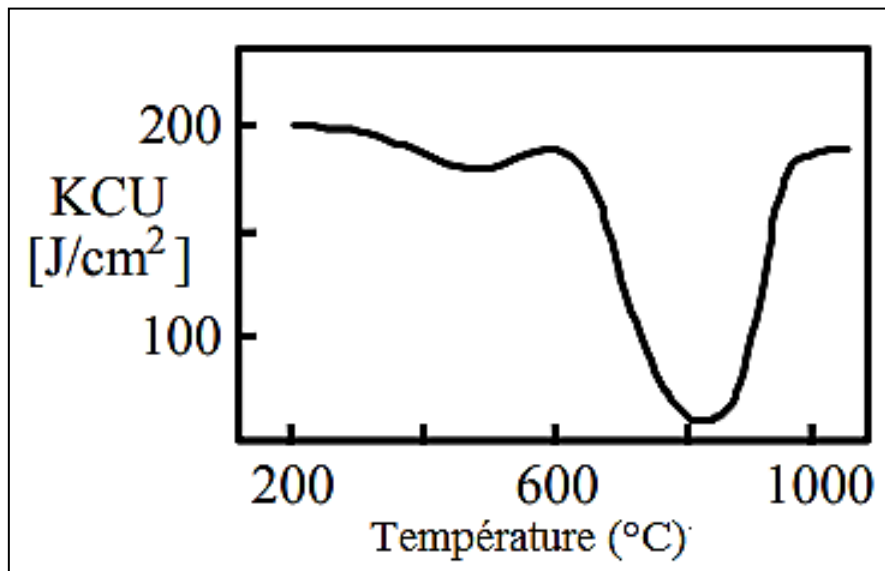


Figure 23 - Variation de la résilience de l'acier inoxydable Z5CNDU208 en fonction de la température [48].

V Théorie de Kolmogrov- Johnson – Mehl – Avrami (KJMA)

Pour mieux comprendre les microstructures des différentes phases mises en jeu lors des traitements thermiques, il faut connaître les mécanismes de précipitation de ces phases.

Pour ce faire plusieurs méthodes ont été exploitées dont la théorie de Kolmogrov- Johnson – Mehl – Avrami (KJMA) fait partie. C'est une théorie qui a été vérifiée expérimentalement dans plusieurs cas et permet de mieux cerner les différents mécanismes. L'objectif par cette méthode est la détermination et l'exploitation des cinétiques globales afin de pouvoir relier leurs paramètres descriptifs (n , k) aux mécanismes de transformations impliqués [89].

Cette théorie permet de décrire la cinétique d'une transformation donnée mettant en jeu la présence des phénomènes de germination et de croissance de la phase transformée.

Les travaux de Kolmogorov, Johnson et Mehl et Avrami [44] ont été concentrés sur les différentes transformations produites suite à la variation de plusieurs paramètres comme la température, le temps, la concentration... Cette théorie est souvent nommée KJMA par référence aux auteurs qui l'ont développé.

Généralement on distingue deux sortes de mécanismes qui peuvent contrôler la précipitation d'une phase : la diffusion ou la réaction à l'interface. Dans certains cas la précipitation peut être également favorisée par les deux mécanismes à la fois.

Dans le cas d'une diffusion qui se présente généralement lorsqu'on a un gradient de concentration entre le précipité de concentration C_p et la matrice de concentration C_m .

Prenons le cas où d'une particule qui croît selon la direction x . Le flux à l'interface peut être exprimé par :

$$J = (C_p - C_e)dx/dt \quad (\text{Eq. 9})$$

Avec : C_e est la concentration à l'équilibre.

En se basant sur la loi de fick qui donne :

$$J = D dC/dx \quad (\text{Eq. 10})$$

Avec D est le coefficient de diffusion.

La vitesse de croissance peut être exprimée alors par :

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{J}{(C_p - C_e)} = \frac{D}{(C_p - C_e)} \frac{dC}{dx} \quad (\text{Eq. 11})$$

Par approximation de $\frac{dC}{dx}$ à $(C(t) - C_e)/x$ dans l'expression de la vitesse de croissance, on obtient :

$$x \frac{dx}{dt} = D \frac{C(t) - C_e}{C_p - C_e} \quad (\text{Eq.12})$$

On définit la fraction d'atomes transformés à un instant t par unité de volume, par le rapport du nombre d'atomes transformés à celui d'atomes susceptibles de se transformer [44] :

$$y = \frac{C_m - C(t)}{C_m - C_e} \quad (\text{Eq. 13})$$

$$1 - y = \frac{C(t) - C_e}{C_m - C_e} \quad (\text{Eq. 14})$$

En remplaçant dans l'équation de la vitesse de croissance après l'approximation, on obtient :

$$x \frac{dx}{dt} = D \frac{C_m - C_e}{C_p - C_e} (1 - y) \quad (\text{Eq.15})$$

En se basant sur l'approximation Johnson-Mehl-Avrami le terme $(1-y)$ peut être négligé car au début de la transformation la fraction formée du précipité est faible.

Après intégration on obtient l'équation caractérisant le modèle classique de Johnson Mehl Avrami qui donne la fraction transformée y en fonction du temps par [44] :

$$y = 1 - \exp((-kt)^n) \quad (\text{Eq.16})$$

Avec : n est l'indice d'avrami ;

K est la constance de vitesse exprimée par l'équation d'Arrhenius en fonction de la température ;

En dérivant l'équation de KJMA, l'expression de la vitesse de transformation devient :

$$v = \frac{dy}{dt} = KnK^n t^{(n-1)} \exp(-kt)^n \quad (\text{Eq.17})$$

En développant cette équation, elle devient :

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-y}\right)\right) = n \ln(K) + n \ln(t) \quad (\text{Eq.18})$$

Cependant on peut dire qu'une transformation suit le modèle de KJMA, si sa représentation graphique $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-y}\right)\right) = f(\ln(t))$ est linéaire avec la pente qui égale à n .

Le paramètre n permet la détermination du mécanisme de croissance contrôlant ainsi la précipitation de la phase en question. Dans le cas où la transformation est gouvernée par une réaction d'interface, un coefficient KJMA situé autour de $n = 3$ est généralement observé. Alors que dans le cas d'une diffusion ce paramètre varie entre 1 et 2 selon la morphologie des précipités développés [44].

VI Calcul de l'énergie d'activation

VI - 1 Application de l'équation d'Arrhenius

La vitesse des réactions chimiques dépend fortement de la température. Or, la loi de vitesse ne change pas avec la température, seulement le coefficient qui change.

Plusieurs études ont montré que le coefficient de vitesse augmente fortement avec la température. Cependant il y a des cas où on se retrouve avec des vitesses qui ne changent que faiblement. Ceci est suite à l'intervention de certaines espèces chimiques instables qui subissent une dégradation sous l'effet de l'élévation de la température.

L'étude de la variation de la vitesse k en fonction de la température T a permis Svante Arrhenius de proposer en 1889 une équation qui porte son nom :

$$\frac{d \ln k}{d \ln T} = \frac{Ea}{RT^2} \quad (\text{Eq.19})$$

Avec : Ea : est l'énergie d'activation exprimée en KJ/mol ;

R : est la constance des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;

T : est la température absolue en K.

En intégrant la première équation par rapport à T , on obtiendra :

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{Eq.20})$$

D'où :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq.21})$$

Avec : A est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius.

Dans certains cas, il convient de s'assurer que la réaction mise en jeu suit la loi d'Arrhenius. En disposant des valeurs des coefficients de vitesse déterminés à différentes températures, on peut déterminer l'énergie d'activation à partir de deux points de valeur k et T selon les équations suivantes :

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \quad (\text{Eq.22})$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \quad (\text{Eq.23})$$

Par la soustraction de ces deux expressions, on obtiendra :

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{Eq.24})$$

D'où :

$$E_a = \ln \frac{k_1}{k_2} * \frac{R}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (\text{Eq.25})$$

VI - 2 Approximation de Bruke

La détermination de l'énergie d'activation peut également se faire en se faisant appel à une approximation donnée par Bruke [90]. Cette méthode consiste à tracer, pour différents taux d'avancement X, ln(t) en fonction de 1/T. Les différents paramètres sont donnés par les relations suivantes :

Considérons la réaction entre deux réactifs A et B avec a et b sont leurs quantités de matière initiales. Les ordres partiels par rapport à A et B sont égaux à 1. Ceci va nous permettre d'écrire la loi de vitesse de la réaction sous la forme suivante :

$$v = k \frac{a^b}{V^2} \quad (\text{Eq.26})$$

Notons que a et b sont des constantes, k étant la seule grandeur dépendante de la température. La vitesse peut donc considérée constante si la température est fixée. On peut établir ainsi la relation de la vitesse sous la forme suivante :

$$\frac{\xi}{t} = k \frac{a^b}{V} \quad (\text{Eq.27})$$

La combinaison de cette relation avec l'équation d'Arrhenius, nous donne l'équation suivante :

$$\ln(t) = \ln\left(\frac{\xi V}{A a^b}\right) + \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Eq.28})$$

Le tracé de ln(t) en fonction de 1/T nous donne une droite avec la pente qui est égale à Ea/R avec R est la constante des gaz parfait et qui vaut 8,32 J.mol⁻¹.K⁻¹.

Partie 3 : Généralités sur l'étude électrochimique des aciers inoxydables

De nos jours le comportement à la corrosion des aciers a pris une importance considérable vu leur utilisation dans les différents domaines industriels. Le coût élevé pour le remplacement des surfaces corrodées pour les équipements présente une charge financière importante auquel s'ajoute la perte en temps et en argent de l'arrêt pour la remise en service de ces installations. Pour faire face à ce type de problèmes, l'étude du comportement électrochimique de ces aciers s'avère comme une étape primordiale dans le choix du matériel adéquat surtout lorsqu'il est mis en contact avec les différents milieux agressifs.

Faire le meilleur choix de cet alliage est lié également à la connaissance des différents facteurs influençant la résistance à la corrosion pour être en mesure de pouvoir intervenir correctement.

Ce chapitre est un état de l'art relatif au comportement électrochimique des aciers inoxydables. Le premier axe de ce chapitre s'articule sur les différentes formes de corrosion de l'acier inoxydable lorsqu'il est soumis à un milieu agressif et les différents facteurs qui rentrent en jeu. La connaissance du phénomène de passivation et des différentes propriétés liées au film passif ainsi que les facteurs intervenants dans la modification de la structure et la composition de ce film font l'objet d'un deuxième axe. Ensuite une dernière partie sera dédiée à la présentation des différentes lois et paramètres nécessaires à la détermination de la cinétique électrochimique de corrosion et de passivation des aciers inoxydables.

1. Comportement à la corrosion des aciers inoxydables

VI - 3 Définition de la corrosion

De point de vue thermodynamique, chaque métal a tendance de revenir à son état naturel qui est plus stable par rapport à son état lorsqu'il est mis en contact avec un milieu agressif.

La corrosion peut être définie donc comme l'interaction physico-chimique qui aura lieu entre le métal et son milieu environnant entraînant ainsi à la dégradation du métal en lui-même et à la modification de ses propriétés [91].

On distingue généralement deux types de corrosion : la corrosion sèche qui est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz à des températures élevées et la corrosion électrochimique qui correspond à l'attaque du métal par un électrolyte.

Dans notre étude, on s'intéresse plutôt à la corrosion électrochimique qui se produit dans les solutions aqueuses [92].

VI - 4 Facteurs influençant la corrosion électrochimique des aciers inoxydables

La corrosion électrochimique des aciers inoxydable est avant tout une réaction entre le métal qui est l'acier et le milieu électrolytique. Ce processus réactionnel peut être affecté par plusieurs paramètres qui peuvent être divisés en deux parties : ceux qui ont une relation avec le milieu électrolytique et ceux qui caractérisent la métallurgie de l'acier en question.

VI - 4 - 1 Paramètres liés au milieu électrolytique

VI - 4 - 1 - 1 La température

Généralement l'augmentation de la température du milieu accélère les phénomènes de corrosion électrochimiques des aciers inoxydables parce qu'en augmentant la température, on diminue le domaine de stabilité de l'alliage et par conséquent on accélère les cinétiques des réactions et de transport. Cependant, l'importance de l'influence de la température diffère en fonction de la nature du milieu corrosif dans lequel est en contact le matériau en question [93].

VI - 4 - 1 - 2 Le pH

Le pH de la solution électrolytique est le facteur majeur qui joue sur la stabilité du film passif qui pourrait être facilement déstabilisé par l'augmentation de l'acidité du milieu et l'augmentation de la quantité des protons présents.

Une acidité très élevée du milieu peut freiner la formation du film passif et elle peut même provoquer sa dissolution [1].

VI - 4 - 2 Paramètres liés à l'acier inoxydable

VI - 4 - 2 - 1 L'état de la surface

Plusieurs travaux ont montré que l'état de la surface d'un acier inoxydable a une influence remarquable sur son comportement à la corrosion. L'étude qui a été menée par Warzee et al. [94] sur des échantillons avec des états de surfaces différentes (poli, fraisé, rectifié), a révélé un effet bénéfique du polissage électrolytique. Cependant ce résultat ne peut pas être applicable pour les différents milieux agressifs.

Généralement une surface qui n'est pas écaillée, ni rugueuse (comme le cas de celle obtenue après polissage électrolytique), les différents cristaux formés constituent une couche dense et régulière à la surface. Or, lorsqu'il s'agit d'une surface abrasée, les germes cristallins sont désorientés et donnent naissance à des cristaux qui croissent avec une surface de contact qui est faible avec le métal, conduisant ainsi à une protection moins efficace [95].

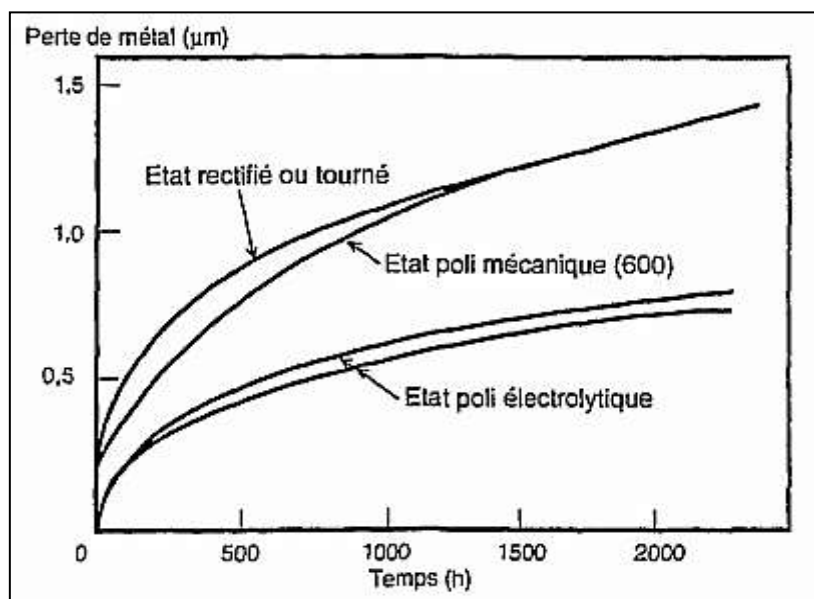


Figure 24 - L'effet de l'état de surface d'un acier inoxydable sur son comportement à la corrosion [95].

La surface des aciers inoxydables peut présenter dans certains cas des défauts au niveau de la structure. Ces défauts peuvent se présenter sous forme d'inclusions, formés initialement au niveau de l'élaboration, qui peuvent augmenter la vitesse d'amorçage des piqûres. Il s'agit bien des oxydes, des sulfures, des nitrures et des silicates. Dans le cas des aciers inoxydables, on parle surtout des inclusions de sulfures de manganèse qui constituent des sites privilégiés pour le positionnement des piqûres [96].

VI - 4 - 2 - 2 Les éléments d'alliage

Il faut bien noter que lors du contact entre l'acier et le milieu électrolytique, on a la présence d'une couche d'oxyde qui est plus riche en chrome par rapport au substrat. La composition de cette couche est directement liée à la composition chimique de l'alliage.

La partie qui concerne l'influence de chaque élément d'alliage sur la composition du film de passivité et sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables serait détaillée dans le paragraphe qui traite les paramètres agissant sur le développement du film de passivité.

Le chrome est l'élément principal de la composition chimique des aciers inoxydables, il constitue l'élément le plus influant sur la tenue à la corrosion de ces types d'aciers. Il faut noter que pour les aciers inoxydables contenant au moins 15 % en Cr présentent, quelles que soient leur structure et leur teneur en nickel, une résistance à la corrosion généralisée équivalente. Les aciers à 13 % en Cr s'attaquent dans les milieux concentrés et chauds, le nickel semblant améliorer légèrement leur tenue [95].

Pour le molybdène, son addition est la plus fréquente pour les aciers inoxydables ferritiques, parce qu'il permet de diminuer la corrosion généralisée et anoblit le potentiel de piqûre [48]. Il est connu par la résistance à la corrosion qu'il procure aux aciers inoxydables ferritiques et austénitiques dans les solutions acides et les solutions contenant des ions Cl^- [97].

L'ajout du nickel aux autres éléments d'alliage est caractérisé par son double rôle en fonction de sa quantité ajoutée : s'il est ajouté en faible quantité, il engendre la sensibilité à la corrosion fissurante alors qu'il l'inhibe au contraire quand il devient un des composants majeurs de l'alliage [48].

L'addition du titane provoque un effet bénéfique sur la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables surtout lorsqu'il est associé au Mo. Contrairement au cuivre qui a une influence défavorable sur la tenue à la corrosion qui était montrée par Bond et Dundas [98].

VI - 4 - 2 - 3 Traitement thermique

Le traitement thermique des aciers inoxydables s'accompagne généralement par des modifications au niveau de la microstructure affectant ainsi leur tenue à la corrosion surtout en contact d'un milieu agressif. La microstructure joue un rôle très important dans l'amélioration de la résistance à la corrosion des aciers inoxydables, et ceci à travers plusieurs paramètres comme la taille des grains, la présence des précipités et des phases intermétalliques ainsi que les inclusions. L'influence de la formation de ces phases a été traitée précédemment dans la partie 2.

VII Passivation des aciers inoxydables

Lors du contact entre le métal et la solution avec laquelle il est en contact, il y aura la formation des oxydes à l'interface métal/solution qui s'organisent pour former un certain film protecteur. Les aciers inoxydables ont la particularité de développer ce film nommé le film passif tout en leur conférant une certaine résistance à la corrosion.

VII - 1 Caractéristiques du film passif

Le film passif formé sur l'acier inoxydable présente une structure duplex ou bicouche. Cette notion de bicouche est utilisée pour expliquer l'existence d'une couche interne qui est directement en contact avec l'acier inoxydable et une couche externe qui est en contact avec la solution électrolytique.

La stabilité du film passif formé sur l'alliage traduit sa capacité de résistance à la corrosion. Cette stabilité est liée directement à la structure, la composition et l'épaisseur de ce film.

VII - 1 - 1 Composition du film passif

Généralement le métal de base qui constitue l'alliage n'est pas nécessairement le constituant principal du film passif, mais il peut être l'un des éléments qui rentrent dans la composition de l'alliage qui sera le plus oxydable. Dans le cas des aciers inoxydables le chrome présente une fraction importante dans la constitution du film passif pour les différents types d'aciers inoxydables.

Tableau 5 - Fraction du chrome dans le film passif formé sur les différents alliages d'acier inoxydable.

Alliage	Fraction de Cr
Fe – 17Cr- 13Ni	0,5
Fe – 18Cr – 14Ni – 1,5Mo	0,5
Fe - Cr – Ni – Mo	0,7
Ni – 21Cr – 8Fe	0,9

Pour les aciers inoxydables constitués principalement du Fe-Cr-Ni-Mo, Olefjord et al. ont mené une analyse par XPS qui montre que les films formés sur ces types d'alliages sont principalement constitués d'oxyde et d'hydroxyde de chrome [99]. Ils ont également trouvé que la couche interne du film est constituée par des oxydes de Cr et de Fe avec une teneur élevée en Cr^{3+} à l'interface film/acier alors que pour la couche externe, on a la présence du chrome sous sa forme hydratée $\text{Cr}(\text{OH})_3$. De plus, pour les sites occupés par les cations Fe^{3+} dans le spinelle Fe_3O_4 , ils pourraient être partiellement substitués par Cr^{3+} [100].

Ces résultats ont été également approuvés par des études sur des aciers inoxydables de type 304 et 316 [101].

Plusieurs travaux ont montré également un enrichissement du Ni dans les premières couches au-dessous du film passif [99], il y a également l'accumulation des autres éléments comme le Cr et le Mo. Pour le nickel, il est surtout présent à l'interface acier/oxyde et dans la couche externe qui est riche en fer. Cependant sa présence permet de diminuer la dissolution du chrome et de fer, tout en augmentant le potentiel de piqûration dans le cas des aciers inoxydables austénitiques [100].

La composition précise des couches d'oxydes qui constituent le film passif, d'un acier inoxydable austénitique Fe-18Cr-13Ni plongé en acide sulfurique (0,5 mol/l), a été faite par analyse XPS. Elle a montré que la couche d'hydroxyde est un mélange de 98 % atomique de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et de 2 % de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. La couche d'oxyde est un oxyde mixte (82 % de Cr et 18 % de Fe) [102].

Plusieurs études ont été menées sur l'influence de la teneur en nickel dans les aciers inoxydables sur la composition du film passif. Ces études ont montré que plus la teneur contenue dans l'acier augmente et plus la couche d'oxydes serait fine et plus protectrice.

Le chrome est désigné parmi les promoteurs de la passivité qui présente une grande affinité avec l'oxygène et forme des liaisons avec les autres atomes métalliques de faible énergie ce qui rend le potentiel plus anodique.

Pardo et al. ont confirmé la formation d'un film d'oxyde stable qui est riche en molybdène, dans le cas d'un acier inoxydable 316 traité dans une solution de H₂SO₄ (30%), joue le rôle d'une barrière contre la diffusion des éléments à travers le film et par conséquent il diminue la vitesse de dissolution [103]. Ceci est expliqué par le fait que le molybdène constitue un élément modérateur de dissolution qui limite la dissolution de l'acier par la formation des liaisons avec les atomes métalliques impliquant des fortes énergies.

Le Mo présente plusieurs états de valence dans le film passif qui sont en fonction du potentiel de passivation : à des faibles potentiels, l'état tétravalent du Mo (Mo⁴⁺) est le plus présent alors qu'à des potentiels plus élevés, il est dans l'état hexavalent (Mo⁶⁺) [104]. La présence du (Mo⁴⁺) est généralement favorisée dans des solutions neutres ou légèrement acides [103].

Une étude qui a été menée sur l'acier inoxydable de nuance Fe-17Cr-13Ni-2,6Mo dans un milieu de HCl, a montré que le Mo présent dans son état de valence (Mo⁶⁺) avec la présence des petites teneurs des autres éléments de valence qui décroissent avec le potentiel [99]. Elle a montré également l'effet bénéfique du Mo qui permet d'élargir le domaine de passif par la diminution du courant passif en milieu chloruré [100].

VII - 1 - 2 Structure du film passif

Selon la teneur en chrome, la solution électrolytique, le potentiel et le temps de passivation, le film passif peut présenter une structure cristalline, microcristalline (dans laquelle on la présence des zones cristallines séparées par des zones non-cristallines) ou amorphe.

Dans le cas des alliages Fe-Cr-Mo et Fe-Cr-Ni-Mo, serait plutôt amorphe. Une étude de Clayton et Lu sur un acier de nuance Fe-19Cr-9Ni a montré que la structure du film formé sur cet alliage est constituée principalement de phases cristallines alors qu'une addition de 2,5 % de Mo rend le film complètement amorphe [101]. Une telle structure peut conférer à l'alliage une meilleure résistance à la corrosion suite à leur stimulation de la dissolution rapide de la surface initiale.

Généralement une structure amorphe facilite l'accommodation des anions de l'électrolyte par la formation des solutions chimiquement homogènes sans défauts cristallins comme les précipités, les ségrégations, les joints de grains et dislocations [101].

VII - 1 - 3 Epaisseur du film passif

Les films formés sur les aciers inoxydables à base de nickel ou de fer après passivation ont généralement une épaisseur qui varie entre 1 à 10 nm.

Le tableau 6 montre la variation de l'épaisseur du film formé en fonction de chaque alliage.

Tableau 6 - Variation de l'épaisseur du film passif pour chaque type d'alliage en milieu acide [94].

Alliage	Epaisseur du film (Å)
Ni	10
Cr	13
Ni – 25Fe	10
Ni – 21Cr – 8Fe	11
Fe- 17Cr	24
Fe – 17Cr - 2Mo	21
Fe – 17Cr – 13Ni	12
Fe – 18Cr – 14Ni – 1,5Mo	12

Pour les alliages Fe-Cr-Mo, il faut noter que l'épaisseur du film passif sur ces alliages dépend de deux facteurs qui sont le potentiel de passivation et le temps d'exposition. Plusieurs études ont montré que l'ajout du molybdène n'a pas une influence significative sur l'épaisseur des films formés sur des alliages passivés au même potentiel. Le tableau 7 montre des données d'analyse de surfaces menée sur des alliages Fe-Cr-Mo et Fe-Cr-Ni-Mo. [101].

Tableau 7 - Comparaison des épaisseurs des films formés sur les différents alliages.

Alliage	Electrolyte, potentiel et temps de polarisation	Epaisseur (mm)
Fe – 15Cr - 4Mo	0,5 M H ₂ SO ₄ , 740 mV/ESH, 1h	2,1 – 2,4
Fe – 15Cr - 4Mo	0,1 M H ₂ SO ₄ , 920 mV/ESH, 1h	3,5
Fe – 18Cr - 14Ni – 2,5Mo	0,1M HCl + 0,4M NaCl , -100 mV/ECS	1
	0,1M HCl + 0,4M NaCl , 500 mV/ECS	1,5
Fe – 20Cr - 18Ni – 6Mo	0,1M HCl + 0,4M NaCl , -100 mV/ECS	1,3
	0,1M HCl + 0,4M NaCl , 500 mV/ECS	1,5
Fe – 19Cr - 10Ni – 2,5Mo	0,5 M H ₂ SO ₄ , 740 mV/ESH, 1h	1,5
Fe – 18Cr – 14Ni – 7Mo	0,5 M H ₂ SO ₄ , 740 mV/ESH, 1h	1,4
Fe – 18Cr – 14Ni – 8Mo	0,5 M H ₂ SO ₄ , 740 mV/ESH, 1h	1,7

VII - 1 - 4 Propriétés électroniques

La passivation des aciers inoxydables permet à ces alliages de développer la résistance à la corrosion. Cependant la structure électronique du film passif formé doit répondre suffisamment aux propriétés recherchées.

La plupart des films passifs formés sur les aciers inoxydables présentent un comportement semi-conducteur. Les travaux de Sunseri et al appliqués sur des alliages Fe-Cr-Ni et Fe-Cr-Ni-Mo dans 3,5 % NaCl ont montré que les films formés sur ces alliages se caractérisent par un comportement semi-conducteur de type n [105].

Pour le film passif formé sur le chrome, c'est un semi-conducteur de type p, tandis que pour les oxydes de fer sont généralement considérés comme des semi-conducteurs de type n.

On note que dans certains cas, les films formés sur l'acier inoxydables présentent des transitions entre des comportements semi-conducteurs de types n et p, ceci est en fonction du défaut prédominant présent dans le film passif [102].

La conductivité ionique du film est très faible car la partie interne qui est riche en oxyde de chrome joue le rôle d'une barrière de la diffusion. Selon Boudin, la vitesse de diffusion des cations métalliques, comme le fer, à travers la couche interne en oxyde de chrome est d'autant plus importante que l'épaisseur du film d'oxydes est faible [106].

Sunseri et al ont étudié également l'influence du molybdène sur les propriétés électroniques des films passifs. Ils ont montré que le comportement semi-conducteur observé de type n pour ces types d'alliages est directement lié à la présence d'un élément de valence élevée comme le molybdène [114]. On note également que la présence du molybdène provoque une diminution du nombre de donneurs dans les couches d'oxydes de fer dans le film [101].

VII - 2 Facteurs influençant la croissance du film passif

Lors de la croissance des films passifs formés sur les aciers inoxydables, les caractéristiques de ces films sont fortement influencées par plusieurs facteurs de différentes natures.

VII - 2 - 1 Teneur en Chrome

Plusieurs études ont été menées sur l'influence de la teneur en chrome contenue dans l'acier inoxydable sur la croissance de la couche d'oxydes déposée sur l'alliage. Terachi [107], a étudié cette influence en variant la teneur en chrome entre 5 à 20 %. L'analyse de la composition de la couche interne du film passif a montré que l'augmentation de la teneur en Cr permet d'augmenter la teneur en Cr contenue dans la couche interne (figure 25).

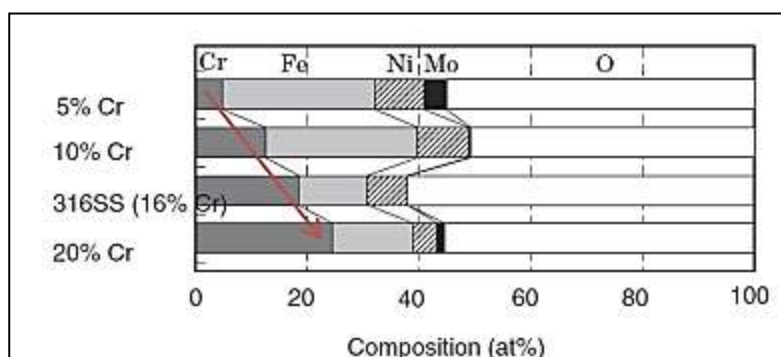


Figure 25 - Variation de la teneur en chrome dans la couche interne formée sur l'acier inoxydable en fonction de la teneur en chrome initiale contenue dans l'acier.

Cette variation de la teneur en Cr a également d'autres conséquences sur plusieurs paramètres :

- En augmentant la teneur en Cr, on favorise la diminution de l'épaisseur du film d'oxydes formés sur l'acier inoxydable ;
- Lorsque la teneur en Cr augmente dans la composition de l'oxyde, on provoque la formation d'une couche qui est plus riche en Cr, plus compacte, capable de ralentir la cinétique d'oxydation de l'acier ;
- A des fortes concentrations en Cr, la densité des cristallites de la couche externe diminue (figure 26).

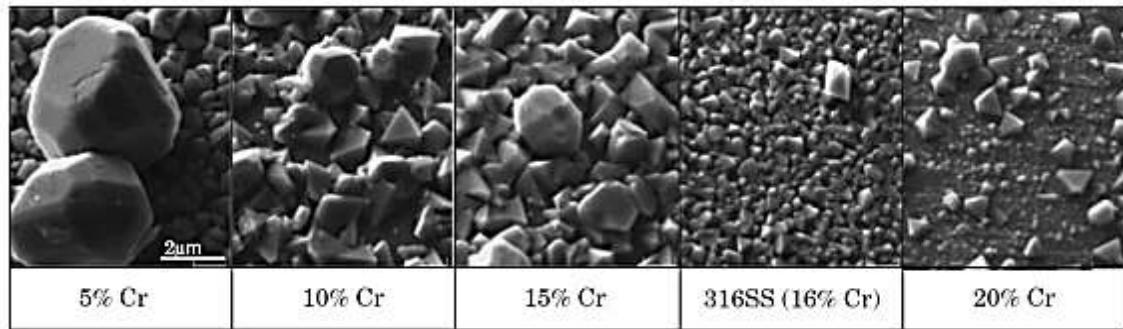


Figure 26 - Influence de la variation de la teneur en Cr sur la densité des cristallites de la couche externe du film passif formé sur l'acier inoxydable [94].

VII - 2 - 2 pH de la solution

Le pH de l'électrolyte a un effet très important sur plusieurs caractéristiques du film passif comme sa composition, son épaisseur et ses propriétés semi-conductrices.

Généralement en milieu basique et neutre, le processus d'enrichissement du Cr qui se fait dans la couche interne peut être attribué à une dissolution du fer et la faible mobilité du chrome. Contrairement en milieu acide, on constate que c'est la couche interne qui serait riche en fer et la couche externe qui serait riche en chrome [100].

L'augmentation de l'acidité du milieu, qui provoque une augmentation des protons présents, déstabilise le film passif. On peut également définir la notion du pH de dépassivation qui correspond au pH au-dessous duquel le film passif perd sa stabilité.

La variation de la concentration d'une solution acide peut également d'une part modifier le caractère oxydant du milieu électrolytique et d'autre part, elle modifie l'acidité du milieu c'est-à-dire le pH par la variation de la concentration des H^+ .

On note également que les couches d'oxydes formées en milieu acides sont plus fines par rapport à celles formées en milieu basique ou neutre.

Une analyse menée par H. Luo et coll. sur le comportement de l'acier inoxydable SAF 2205 dans des solutions de différents pH a montré que le potentiel de piqûration augmente avec le pH ainsi que pour la couche passive formée sur l'acier duplex SAF 2205, elle devient plus résistante à des pH élevés [108].

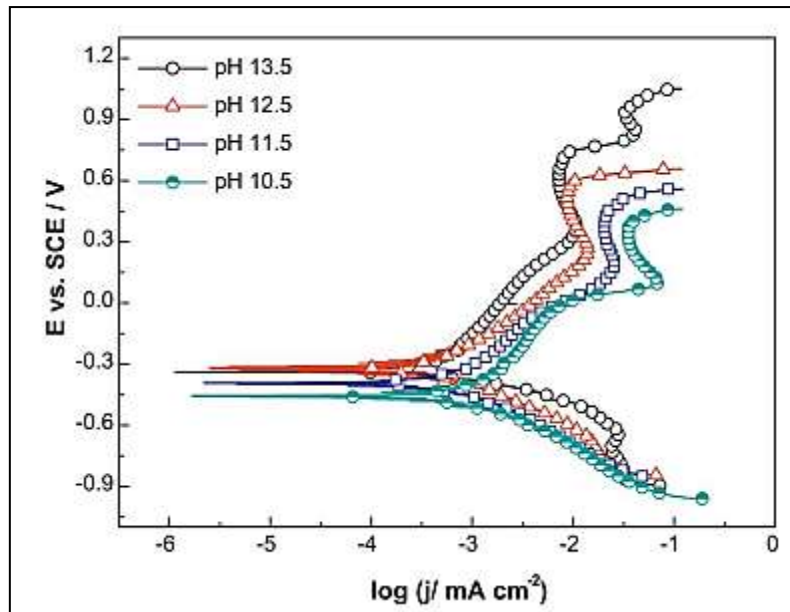


Figure 27 - Variation du potentiel de piqûration de l'acier inoxydable SAF 2205 en fonction de la variation du pH.

VII - 2 - 3 Potentiel appliqué

Le potentiel appliqué et le temps sont deux facteurs qui ont une influence sur les caractéristiques du film lors de sa formation. D'après Olsson et Landolt [109], l'épaississement du film varie linéairement avec le potentiel appliqué. L'étude d'El-Egamy et al. [110] sur un acier inoxydable de nuance 304, contenu dans une solution de Na_2SO_4 de $\text{pH} = 10$, a montré que l'épaisseur du film augmente avec un potentiel qui est de plus en plus anodique jusqu'à une certaine valeur du potentiel (critique), puis elle diminue.

L'influence du temps de polarisation a été également étudiée par Yang et al. [111]. Il a pu montrer que pour des courts temps de polarisation, la couche interne est enrichie en chrome alors qu'au potentiel de corrosion, le film passif s'enrichit en Fe^{3+} [112]. Ceci a été également confirmé par Maurice et al. qui ont étudié également la durée de la polarisation sur les propriétés de la couche formée sur un acier inoxydable en milieu d'acide sulfurique (1 mol/l) et ils ont trouvé que la couche s'enrichit en Cr(III) par rapport au Fe(III) et que l'épaisseur du film croît (de 6 à 9 Å) et la largeur des zones cristallines aussi (de 3 à 10 nm) [102].

VII - 3 Rupture du film passif (dépassivation du film)

Suite à l'oxydation du film passif ou de l'ensemble des interactions entre certains anions agressifs, présents dans la solution électrolytique, et le métal, les propriétés du film passif changent ainsi que sa vitesse de dissolution augmente. Ce phénomène est appelé la dépassivation.

Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine à la perte de la passivation de l'acier inoxydable.

VII - 3 - 1 Dépassivation par pénétration d'anions

La pénétration des ions agressifs dans le film passif provoque un changement de positions dans le système cristallin. Ceci provoque une augmentation de sa conductivité et par la suite une favorisation de sa dissolution.

VII - 3 - 2 Dépassivation due aux défauts du film

Certaines études ont montré également que la dépassivation peut être due à des défauts contenus préalablement dans le film comme l'existence des pores lors de la croissance. Ces pores sont généralement la conséquence d'une coalescence des lacunes formées à l'interface métal/film issue de la diffusion des cations qui passent en solution. Quand ces défauts atteignent une taille critique, le film passif se trouve rompu. Ceci a été également expliqué par le fait que les piqûres ne peuvent pas s'amorcer facilement sur des alliages de grande pureté contenant peu d'inclusions [113].

VII - 3 - 3 Dissolution du film issue de l'adsorption d'anions

Le phénomène de dissolution commence généralement par la formation de certains complexes à la surface. Cette dissolution est accélérée par l'adsorption des ions agressifs qui provoque un amincissement du film passif jusqu'à sa destruction. Ceci est également favorisé par l'augmentation du champ électrique qui règne, qui à son tour, provoque une dissolution du film.

VIII Cinétique électrochimique de corrosion et de passivation

VIII - 1 Potentiel de corrosion E_{corr}

Généralement à une valeur comprise entre les potentiels d'équilibre des différentes réactions électrochimiques mises en jeu. Ce potentiel qui correspond également au potentiel de corrosion.

La variation du potentiel en fonction du temps dépend principalement du milieu agressif dans lequel l'électrode est immergée. L'allure de la variation du potentiel en fonction du temps peut prendre différentes formes (figure 28).

- L'allure de la courbe (a) montre une formation du film protecteur qui est le film passif et que le potentiel devient plus cathodique ;
- L'allure de la courbe (b) désigne que le potentiel devient de moins en moins noble ce qui conduit à une destruction des oxydes métalliques déjà formés ;
- L'allure de la courbe (c)

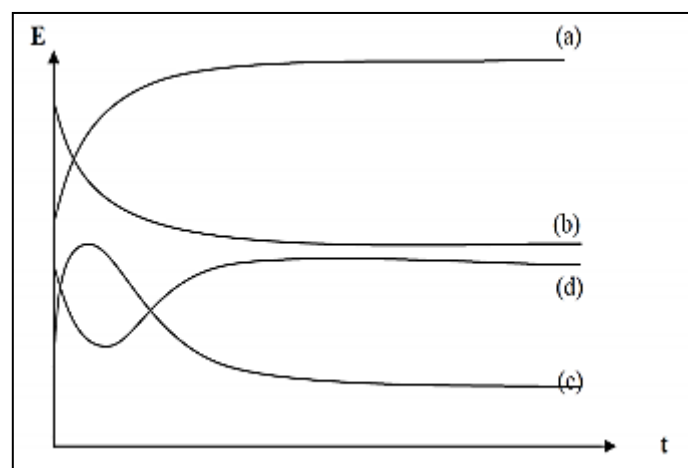


Figure 28 - Allures de la variation du potentiel de corrosion en fonction du temps [93].

VIII - 2 Loi de Tafel

La loi de Tafel consiste à exprimer une linéarité entre la variation de la différence du potentiel entre le métal et la solution électrolytique sous l'effet du courant électrique, donnée par la surtension η et le logarithme de l'intensité de courant.

L'expression de l'intensité de courant dans le domaine anodique est donnée par :

$$I = I_{\text{corr}} \exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta\right) \quad (\text{Eq.29})$$

$$I = I_{\text{corr}} \exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} (E - E_{\text{corr}})\right) \quad (\text{Eq.30})$$

$$\ln I = \ln I_{\text{corr}} + \left(\alpha \frac{nF}{RT} (E - E_{\text{corr}})\right) \quad (\text{Eq.31})$$

La relation devient alors :

$$(E - E_{\text{corr}}) = (\ln I - \ln I_{\text{corr}}) \frac{RT}{\alpha nF} \quad (\text{Eq.32})$$

On obtient alors une relation linéaire sous la forme :

$$\eta = \alpha + \beta a \cdot \log I \quad (\text{Eq.33})$$

Avec : βa est la pente anodique donnée par la relation :

$$\beta a = \frac{RT}{\alpha_a nF} \quad (\text{Eq. 34})$$

Et βc est la pente cathodique donnée par la relation :

$$\beta c = \frac{RT}{\alpha_c nF} = -2,3 \frac{RT}{\alpha_c} \quad (\text{Eq.35})$$

Alors l'intensité de courant peut être écrite sous la forme :

$$i = i^\circ \exp\left(\frac{\eta}{\beta a}\right) - i^\circ \exp\left(\frac{\eta}{\beta c}\right) \quad (\text{Eq.36})$$

C'est l'expression la plus utilisée de la relation de Butler-Voltmer exprimée en fonction des coefficients de Tafel.

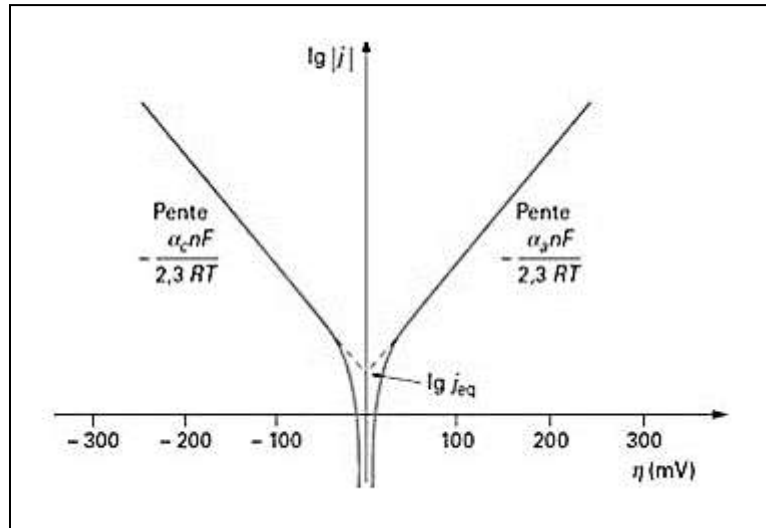


Figure 29 - Représentation des droites de Tafel en coordonnées semi-logarithmique [114].

Chaque droite de Tafel correspond à la réaction anodique ou cathodique. L'extrapolation de ces droites nous renseigne sur le potentiel de corrosion et l'intensité de courant de corrosion en point d'intersection de ces droites.

VIII - 3 Résistance de polarisation

La mesure de la résistance de polarisation consiste à tracer les courbes intensité – potentiel au voisinage du potentiel d'équilibre de l'échantillon.

Elle est exprimée en $\Omega \cdot \text{cm}^2$ et elle est inversement proportionnelle au courant de corrosion. On peut la déduire à partir de la pente au voisinage du potentiel de corrosion sous la forme suivante :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (\text{Eq.37})$$

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303 (\beta_a + \beta_c) i_{\text{corr}}} \quad (\text{Eq.38})$$

VIII - 4 Courbe de polarisation pour un acier inoxydable en passivation

La courbe de polarisation dans le cas d'un acier inoxydable est caractérisée généralement par quatre domaines : Le premier domaine correspond au domaine actif de l'acier inoxydable où l'intensité de courant augmente avec l'augmentation du potentiel jusqu'à un maximum appelé potentiel critique E_{cri} (appelé également potentiel de flade) qui correspond lui-même à une intensité de courant critique I_{cri} .

Le deuxième domaine (domaine de prépassivité) est caractérisé par une chute du courant de dissolution à partir du courant critique. Ceci est attribué à l'apparition du film passif protecteur suite à la formation des oxydes sur la surface de l'acier. Ce film permet à son tour de ralentir la vitesse de corrosion. Ce domaine est délimité par le potentiel critique et le potentiel de passivité E_p .

Le troisième domaine (domaine de passivité) correspond à une variation presque nulle du potentiel. Au-delà d'une certaine valeur du potentiel (appelé potentiel de transpassivité E_{tp}), le courant commence à augmenter. C'est le quatrième domaine appelé domaine de transpassivité. Au niveau de ce domaine le film passif ne devient plus protecteur et perd sa stabilité.

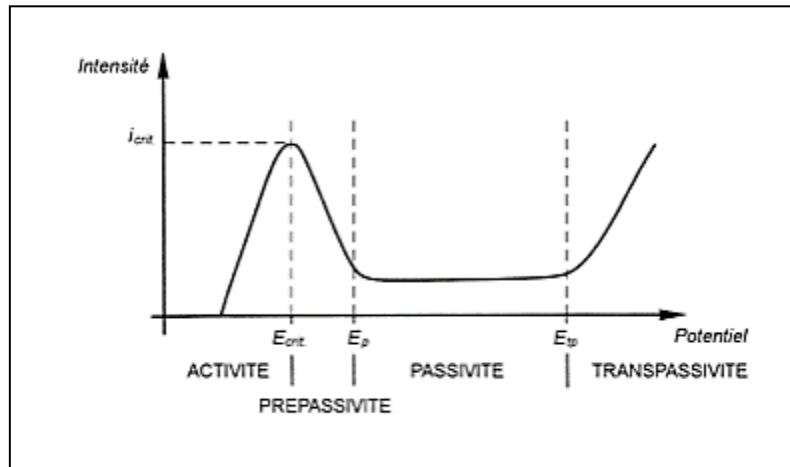


Figure 30 - Courbe de polarisation d'un acier inoxydable [1].

IX Références

- [1] M. Naoun, *influence du peroxyde d'hydrogène sur la susceptibilité à la corrosion des aciers inoxydables en milieu salin*, thèse, Université Hadj Lakhdar de Batna, 2014, p : 5 ;
- [2] J. Baralis et G. Maeder, *Précis métallurgie*, Nathan, Paris, 1997 ;
- [3] P. Monnartz, *Beitrag zum Studium der Eisenchromlegierungen (unter besonderer Berücksichtigung der Säurebeständigkeit)*, thèse, 1911 ;
- [4] P. Lours, G. Bernhart, T. Cutard, D. Delagnes, V. Velay. *Axe, Comportement, Durabilité et Structure des Matériaux (CDSM)*, 2006 ;
- [5] W.D.Binder, C.M.Brown, Proc. Am.Soc, *Test.Master* 46, 593, 1946;
- [6] J. D. Majumdar, A. Pinkerton, Z. Liu, I. Manna, L. Li, *Applied Surface Science* 247, 2005 ;
- [7] L. Avril, *Elaboration de revêtements sur acier inoxydable : simulation de la fusion par irradiation laser, caractérisation structurale, mécanique et tribologique*, thèse, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Centre d'Angers, 2003, p : 28, 29 ;
- [8] A. Zahia, *Caractérisation de l'acier inoxydable X5CrNi18-10 et étude de son oxydation à température*, mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013, p : 3, 6, 7, 9, 13, 15, 18, 21, 22 ;
- [9] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, vol 12, presse polytechniques et universitaires romandes, 1993 ;
- [10] B. Belkessa, *Influence des traitements de hautes températures sur le comportement structural et mécanique des soudures en acier inoxydable duplex 2205*, Mémoire de magister, Université Saad Dahleb de Blida, 2005, p : 12, 13, 16, 21, 23 ;
- [11] J.P. Cunat, *Aciers inoxydables – Critères de choix et structure*, Techniques de l'Ingénieur, 2000, M4540 ;
- [12] B. Baroux, S.Baltenneck, *Métaux et Corrosion*, 1982 ;
- [13] M. K. AHN, H.S.Know et H.M.Lee, *Quantitative comparison of the influences of tungsten and molybdenum on the passivity of Fe-29Cr ferritic stainless steels*, 1998;
- [14] S. J. Doh , J. H. Je, J. S. Kim, *Influence of Cr and Mo on the passivation of stainless steel of stainless steel 430 (18Cr) and 444 (18Cr–2Mo): In situ XANES study*, 2003;
- [15] S M. Abbasi, A. Shokuhfar, *Journal of iron and steel research*, 14, p: 74–78 (2007);
- [16] F. Toscan, *Optimisation conjointe de l'adhérence des couches d'oxydes et des cinétiques d'oxydation thermique sur aciers inoxydables*, thèse, 2004, Grenoble INP ;
- [17] W. Pacquentin, *Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des surfaces modifiées par traitement laser : application à l'amélioration de la résistance à la corrosion localisée des aciers inoxydables*, thèse, Université de Bourgogne, 2011, p : 9 ;

- [18] J. Varriot, *Chaudronnerie en aciers inoxydables*, Techniques de l'Ingénieur, A 869 ;
- [19] T. Sourisseau, E. Chauveau, B. Baroux, *Corrosion Science*, Volume 47, Issue 5, p: 1097-1117 (May 2005);
- [20] W. Di, L. Zhuang, *Journal of iron and steel research* (2010);
- [21] Y. Fu, X. Wua, E. Han, W. Ke, K. Yang, Z. Jiang, *Electrochimica Acta*, 54, (2009);
- [22] J. Andre, *Optimisation des propriétés de conduction électrique et de passivité d'aciers inoxydables pour la réalisation de plaques bipolaires de pile à combustible de type PEMFC*, Thèse, 2007 ;
- [23] I. Olefjord, L. Wegrelius, *The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels*, 1996;
- [24] L. Hua-bing, J. Zhou-hua, Z. Zu-mi, X. Bao-yu, L. Fu-bin, *Mechanical properties of nickel free high nitrogen austenitic stainless steels*, Materials Symposium, 2007;
- [25] J. Philibert et al. *Métallurgie, du minerai au matériau*, Éditions Dunod, 2ème édition, p : 621 (2002);
- [26] J. Barralis, G. Maeder, ISBN 978-2-09-179582-9, p : 102 (2005) ;
- [27] ASM International Handbook Committee, *ASM Handbook: Volume 3: Alloy Phase Diagrams*, USA, 1992;
- [28] L. Brahmi, *Influence de la température et de la composition chimique sur la cinétique de diffusion de l'azote en phase austénitique*, thèse, Université EL-Arbi Tébessi, 2015, p :30 ;
- [29] A.S.Talekar, *Oxidation Behavior of Nickel-base Superalloys and High Strength Low Alloy (HSLA) Steels at Elevated Temperatures*, University of Nevada, Reno. Metallurgical Engineering, 2008 ;
- [30] P. Lacombe, B. Baroux et G. Beranger, "*Les aciers inoxydables*" *Les éditions de physique*, France, 1990 ;
- [31] M. Spiedel, P. Uggowitzer, *High manganese, high nitrogen austenitic stainless steel: their strength and toughness*, Proceedings of Conference of High Manganese high Nitrogen Austenitic Steels, USA, 1992, p: 135-141;
- [32] M. Schaeffler, *Metal Progress*, 56, p: 680-681 (1949) ;
- [33] A. Col, *Étude de l'oxydation catastrophique de l'acier 304L : mécanismes et effet d'une prédéformation*, thèse, Université Grenoble Alpes, 2006, p : 10 ;
- [34] T. Chator, *Aciers inoxydables : Généralités et vitesses de fissuration*, ISSN 1161-0611, 1993 ;
- [35] C. Pierre-Jean, *aciers inoxydables, critères de choix et structures*, Techniques de l'ingénieur, matériaux métalliques, vol. MB4, dossier M4540, Paris, 2000;
- [36] S. Krakowiak, K. Darowicki, P. Slepski , *Electrochimica Acta*, vol.50, p: 2699 –2704 (2005);

- [37] N. Lebozec, *Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle « Influence du biofilm sur les processus de corrosion »*, thèse, Université de Bretagne Occidentale, 2000 ;
- [38] J.Y. Maetz, *Évolution de la microstructure d'un acier inoxydable lean duplex lors du vieillissement*, thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2014 ;
- [39] K.J.Irvine.,D.J. Crowe, F.B. Pickring, *Journal of the Iron and Steel Institute*, 195, p :386-405 (1960);
- [40] M. Mekkaoui Alaoui, *Etude du comportement de l'acier inoxydable UR45N et l'acier au carbone C38 dans différents milieux simulant le béton*, thèse, 2014, p :24 ;
- [41] S.A.M. Refaey, F. Taha, A.M. Abd El-Malak, *Applied Surface Science*, vol.236, p: 175–185 (2004);
- [42] R.N.Gunn, *Duplex Stainless Steels. Microstructure, properties and applications*, Abington Publishing, Cambridge England, 2003;
- [43] V. Aubin, *Plasticité cyclique d'un acier inoxydable austéno-ferritique sous chargement biaxiale non proportionnel*, thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2001 ;
- [44] R. Badji, *Influence des traitements thermiques à haute température sur l'évolution de la texture et de la microstructure des soudures d'acier inoxydable duplex 2205*, thèse, Université Paris 13 Et L'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 2008, p : 4 ;
- [45] J. Gagnepain, F. Dupouiron, B. Bonnefois, J. Charles, *Journal de Physique IV Colloque C3*, supplément au *Journal de Physique III*, Volume 4 (1994) ;
- [46] P. Johansson, M. Liljas, *A new lean duplex stainless steel for construction purposes*, 4th Stainless Steel and Market Congress, 2002, PARIS, France;
- [47] J. Peultier, E. Chauveau, S. Jacques, M. Mantel, *A new lean duplex stainless steel with high mechanical and corrosion properties : 1.4062*, 6th European Stainless Steel Conference : Science and Market, HELSINKI, Finland, 2008, Proceedings, p: 605;
- [48] F. Iacoviello, *Fragilisation par l'hydrogene de l'acier inoxydable austéno - ferritique Z2CND22 05 - rôle de la microstructure*, thèse, Ecole Centrale Paris, 1997, p : 19 ;
- [49] L. Bucher, *Etude de l'endommagement en fatigue thermique des aciers inoxydables F17TNb et R20-12 pour application automobile*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004, p : 28, 3
- [50] B. Bastien et al, *Modification des propriétés mécaniques d'un acier inoxydable par laminage et traitement thermique*, STPI2 P6, Institut Nationale des Sciences appliquées (INSA), 2017, p : 8 ;
- [51] W. Curtis Kovach, *High Performance Stainless Steels*, Technical Marketing Resources, Inc Pittsburgh, Pa, Usa.
- [52] O.Naima, *Comportement au vieillissement et à la restauration par traitement thermique de l'acier inoxydable austéno-ferritique SAF 2205*, Mémoire de Magister, Université Saad Dahlab de blida, 2012, p : 24 ;

- [53] B. Kheireddine, *Etude de la précipitation de la phase Sigma et des carbures de chrome dans l'acier inoxydable Duplex*, Mémoire De Magistère, 2005 ;
- [54] K. M. Lee, H. S. Cho, D. C. Choi, *Journal of alloys and compounds*, 285, p:156-161 (1999);
- [55] J. Michalska, M. Sozanska, *Materials Characterization* 56, p: 355-362 (2006);
- [56] R. N. Gunn, *Duplex Stainless Steels*, 2000;
- [57] J. C. Lippold, D.J. Kotecki. *Welding metallurgy of stainless steel*, 2005;
- [58] E. Vanderschaeve, R. Taillard et J. Foct, *Etude des phénomènes de précipitation dans un acier austénitique à 19% de chrome et 19% de manganèse, et à très forte teneur en azote*, Journal de physique IV, Colloque C3, supplément au Journal de Physique III, Volume 4, 1994 ;
- [59] T.H.Chen, K.L.Weng et J.R.Yang , *Materials Science And Engineering, A* 338, p: 259 – 270 (2002);
- [60] K.W. Wong, C.H. Shek, W. Zhang, J.K.L. Lai, *Materials letters* 62, p: 3991 3994 (2008);
- [61] J.O. Nilsson, A. Wilson, *Materials Science and Technology*, vol. 9, p: 545 (1993);
- [62] I. Alvarez-Armas, S. Degallais-Moreuil, Eds., *Duplex Stainless Steels*, ISTE & Wiley, 2009;
- [63] I. Zucato, M. C. Moreira, I. F. Machado, S. M. G. Lebrao, *Materials Research*, 5 3, p: 385-389 (2002);
- [64] J.O.Nilsson, *Materials Science and Technology*, vol. 8, p: 685 (1992);
- [65] L. Karlsson, L. Ryen, and S. Pak, *Welding Journal* 74, 1, 28s-40s (1995);
- [66] N. Kharrouba, *Précipitation De La Phase Sigma Et Des Carbures De Chrome Dans Les Soudures D'acier Inoxydable Duplex 2205*. Mémoire De Magistère, 2006;
- [67] A. F. Padilha, R. L. Plaut, *Duplex Stainless Steels*, Chapitre III, ISTE & WILEY, 2009, p: 115-139;
- [68] K. Lo, C. Shek, J. Lai, *Materials Science and Engineering*, vol. R 65, p: 39 – 104 (2009) ;
- [69] J.O. Nilsson, P. Jonsson, et A. Wilson, *Duplex Stainless Steels*,94, Proc. Conf., TWI, Glasgow, England, 1994, paper No. 39;
- [70] W. Curtis Kovach, *High Performance Stainless Steels*, Technical marketing Ressources, Inc. Pittsburg. PA. USA;
- [71] R. A. Rerrent, T. Suter, C. Solenthaler, G. Gullo, P. J. Uggowitzer, H. Bohni, M. O. Speidel, *Corrosion Science* 43, p: 727-745 (2001);
- [72] I. F. Machado, A. F. Padilha, *ISIJ International*, Vol.40, No.7, p: 719-724 (2000);
- [73] J. Bavay, *Les aciers inoxydables*, Chapitre XVI, Les éditions de physique, 1990, p : 565-610 ;
- [74] R. Knutsen, C. Lang, J. Basson, *Acta Materialia*, vol. 52, p: 2407-2417 (2004,);
- [75] A. Padilha, P. Rios, *ISIJ International*, vol. 42, p: 325-337 (2002);

- [76] J. Mithieux, R. Fourmentin, *475°C embrittlement in Duplex : a review*, Duplex stainless steel, Conference Proceedings, BEAUNE, France, 2010;
- [77] D. Chandra, L. Schwartz, Mössbauer, *Metallurgical Transactions*, vol. 2, p: 511 (1971);
- [78] F. Danoix, P. Auger, *Materials Characterization*, vol. 44, p: 177 – 201 (2000);
- [79] S. Goyal, R. Sandhya, M. Valsan, K. B. S. Rao, *International Journal of Fatigue*, 31, 3, p: 447-454 (2009);
- [80] L. R. Woodyatt, C. T. Sims, H. Beattie, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 236, 4, p: 519-527 (1966);
- [81] D. M. E. Villanueva, F. C. P. Junior, R. L. Plaut, A. F. Padilha, *Materials Science and Technology*, 22, 9, p: 1098-1104 (2006);
- [82] T. P. S. Gill, J. B. Gnanamoorthy, *Journal of Materials Science*, 17, 5, p: 1513- 1518 (1982);
- [83] C. C. Hsieh, W. Wu, *International Scholarly Research Notices*, ISRN Metallurgy ID 732471, p: 1-16 (2012);
- [84] J. M. Vitek, S. A. David, *Welding Journal*, 65, 4, p: 106-114 (1986);
- [85] J. Barcik, *Metallurgical Transactions A*, 14, 4, p: 635-641 (1983);
- [86] A. Y. Al-Kawaie, A. Kermad , *Saudi Aramco Journal of Technology*, 2011;
- [87] M. Savoie, *Influence de la localisation de la déformation sur la corrosion sous contrainte de l'acier inoxydable austénitique a-286 en milieu primaire des REP*, Rapport CEA-R-6135, ISSN 0429 – 3460, 2007, p :64, 65 ;
- [88] American Iron and Steel Institute, *High-Temperature Characteristics of Stainless Steels*, A Designers handbook series, n°9004, 2001;
- [89] F. Serradj, *Etude de la Cinétique de Précipitation dans les Alliages Al-Mg-Si contenant différents teneurs des éléments d'additions*, thèse, Université Constantine 1, 2014, p : 36 ;
- [90] J. Bruke, *The kinetics of phases transformations in metals*, Pergamon Press, New York, 1965;
- [91] A. Bouatrous, *Comportement à la corrosion d'un joint soudé en acier inoxydable super duplex a790 s32750*, Mémoire de fin d'études, Ecole Nationale Supérieure des Mines et Métallurgie, Annaba, 2017, p :2 ;
- [92] W. Harzllah, *Préparation et Caractérisation de Dépôts Composites Electrodeposités en Présence d'Inhibiteurs Organiques*, Mémoire de magister, Université Mohamed Khider de Biskra, 2006, p : 2 ;
- [93] B. Guebli, H. Gassarellil, *Etude des Phénomènes de Corrosion liés à la Détérioration des Aciers pour tubes Galvanisés*, Mémoire de fin d'étude, Université Arbi tbessI-Tebessa, 2016, p : 43 ;
- [94] M. Dumerval, *Effet des défauts d'implantation sur la corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée*, Thèse, Université de Grenoble, 2014, p : 37, 40 ;
- [95] J. M. Gras, *General corrosion of metallic materials in boric acid environments*, Direction des Etudes et Recherches, 1994, p : 2 ;

- [96] Y. Lazhar, *Etude de la corrosion localisée par piqûres des aciers inoxydables 304L et 430: effet de la déformation à froid par traction et laminage*, Université Constantine 1, 2013, p : 10, 12 ;
- [97] M. A. Ameer, A. M. Fekry, F. El-Taib Heakal, *Electrochimica Acta*, 50, p : 43-49 (2004);
- [98] A.P.Bond et H .J. Dundas, *Corrosion* 24, 344, (1968) ;
- [99] I. Olefjord, *Materials Science and Engineering*, 42, p: 161-171(1980);
- [100] S. J. Marcelin, *Etude de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable martensitique : utilisation d'une cellule à couche mince*, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2012, p : 23, 24, 26 ;
- [101] H.Peng, *Composition chimique et nanostructure des films passifs formés sur acier inoxydable austénitique : effet du molybdène*, Université Pierre et Marie Curie, 2014, p : 11, 13, 20, 27, 28 ;
- [102] E. Tcharkhtchi, *Passivité et rupture de passivité de l'acier 304L en milieu acide nitrique concentré et chaud*, Université Pierre et Marie Curie, 2014, p : 22, 40 ;
- [103] A. Pardo et All, *Corrosion Science*, 50, p: 780-794 (2008);
- [104] I. Olefjord, B. Brox, and U. Jelvestam, *Journal of The Electrochemical Society*, 132 (12), p :2854-2861(1985);
- [105] C. Sunseri, S. Piazza, A. Di Paola, and F. Di Quarto, *Journal of The Electrochemical Society*, 134 (10), p: 2410-2416 (1987);
- [106] M. Pourbaix , *Atlas d'équilibres électrochimiques* ; Gautiers-Villars: Paris, France, 1963;
- [107] Terachi T et all, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 45, Issue 10, p: 975-984;
- [108] H. Luo et all, *Electrochim. Acta*, vol. 64, p: 211–220 (2012);
- [109] C-O.A. Olsson, D. Landolt, *Electrochim. Acta* 48, p: 1093 (2003);
- [110] S.S. El-Egamy, W.A. Badaway, *J. Appl. Electrochem.* 24, p: 1153 (2004);
- [111] W.P. Yang, D. Costa, P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* 141, p :111 (1994) ;
- [112] M. Sánchez et all , *Electrochim. Acta* 52, p : 7634 (2007) ;
- [113] A. Kahlouche, *Comportement de l'acier inoxydable ferritique épais (FeCr22Al5) en corrosion humide dans différents milieux*, Université Badji Mokhtar- Annaba, 2012, p : 24 ;
- [114] B.Trémillon et G.Durand, *Électrochimie lois régissant les processus*, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 1 604 ;

Chapitre II : Techniques expérimentales et alliages étudiés

I Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'exposer juste les différentes méthodes d'analyse microstructurale et électrochimique utilisées. Il ne constitue pas une étude exhaustive des différentes méthodes existantes.

Dans un premier lieu on va présenter les différents alliages d'acier inoxydable choisis pour cette étude ainsi que les traitements thermiques menés sur ces alliages.

Une seconde partie sera consacrée pour la présentation des différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation métallurgique, mécanique et électrochimique ainsi que les différentes procédures utilisées pour la préparation des échantillons à étudier pour ces techniques d'analyse. Dans cette partie on s'est intéressé surtout aux différents principes nécessaires à la compréhension des résultats et des interprétations qui seront présentés dans les chapitres qui suivent.

II Matériaux étudiés

II - 1 Acier inoxydable Hastelloy C2000

Le premier alliage qui a fait l'objet de notre étude est l'acier inoxydable austénitique, Hastelloy C2000. C'est un superalliage à base de Nickel. Avec l'addition de cuivre au système nickel-chrome-molybdène, il résiste à un large éventail de produits chimiques corrosifs ainsi que l'association du molybdène et du cuivre crée une excellente résistance à la corrosion pour les milieux réducteurs, alors que la teneur élevée en chrome apporte une bonne résistance à l'oxydation. Sa structure est cubique à faces centrées.

La composition chimique de l'acier Hastelloy C2000 est donnée dans le tableau 8 :

Tableau 8 - Composition chimique de l'acier Hastelloy C2000 [115].

Ni ^a	Cr	Mo	Cu	Fe	Co	Al	Mn	C	Autres
59	20 - 24	15 - 17	1,3-1,9	3,00**	2**	0,5**	0,05**	0,01**	P = 0,025** Si = 0,08** Sulfures = 0,01**

** : Pourcentage maximum, a : balance.

II - 2 Acier inoxydable Duplex SAF 2205

Le choix du deuxième alliage s'est basé sur un acier inoxydable duplex austéno-ferritique, de nuance 2205. Sa structure biphasique lui permet de combiner à la fois la ductilité des aciers inoxydables austénitiques et la résistance mécanique des aciers inoxydables ferritiques.

Sa résistance à la corrosion sous contrainte ou par piqûres est comparable ou meilleure que celle des aciers inoxydables austénitiques, qui sont caractérisés par des coûts plus élevés.

Les aciers inoxydables duplex 2205 sont donc une alternative intéressante, compte tenu de leurs meilleures propriétés mécaniques, et un grand intérêt pour leur utilisation qui est largement répandue dans les différentes applications.

La composition chimique de l'acier duplex SAF 2205 est donnée dans le tableau 9 :

Tableau 9 - Composition chimique de l'acier duplex 2205[10].

Elément	C	Si	Mn	Ni	Mo	Cr	P	S	Cu	N
SAF 2205 (%)	0.03	0.36	1.77	5.70	2.258	22,05	0.018	0.015	0.2	0.14

III Traitement thermique

Dans notre étude nous avons utilisé deux plaques fournies par Haynes International Inc, une plaque de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 et une autre de l'acier duplex SAF 2205. Des petits échantillons de dimensions (18mm x 16mm x 3mm) ont été découpés à l'aide d'une scie métallique.



Figure 31 - Echantillon de l'acier inoxydable SAF 2205 découpé avant traitement thermique.

Afin d'étudier le comportement structural, mécanique et électrochimique des aciers inoxydables Hastelloy C2000 et SAF 2205, un traitement thermique isotherme à différentes températures a été réalisé sur les échantillons déjà préparés.

Ce traitement thermique est constitué d'un chauffage de l'échantillon jusqu'à la température choisie du traitement puis un maintien prolongé pendant trois heures à cette température, suivi d'une trempe rapide à l'eau.

Le choix de la température du traitement thermique est basé sur une finalité de visualiser l'influence des différentes transformations structurales et la présence des phases secondaires et des carbures sur le comportement mécanique et électrochimique des aciers inoxydables Hastelloy C2000 et SAF 2205 toute en se référant aux températures critiques et l'histoire thermique établies par la bibliographie.

Pour l'acier inoxydable Hastelloy C2000, des traitements thermiques effectués à quatre températures qui sont 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C.

Alors que pour le deuxième alliage qui SAF 2205, les températures de traitement thermique sont : 700°C, 800°C et 900°C. Le choix des mêmes températures de traitement va nous permettre de comparer le comportement des deux alliages en fonction de chaque température.

IV Caractérisation microstructurale

IV - 1 Préparation des échantillons pour l'analyse microscopique

Avant de procéder à la caractérisation métallographique des échantillons issus des alliages d'acier inoxydable, il est primordial de préparer la surface de ces échantillons pour éviter tout type d'impuretés qui pourraient par la suite influencer les résultats des différentes analyses.

Pour ce faire, après découpage et traitement thermique, les échantillons vont subir une succession de polissage réalisé sur une polisseuse tournante à une vitesse bien déterminée et sur laquelle est colée le papier abrasif. L'opération du polissage est impérativement réalisée sous une lubrification continue assurée par un jet d'eau pour éviter tout échauffement local suite au frottement.

Afin d'obtenir une surface qui est plane, d'un effet 'miroir' et avec moins de rugosité et de rayures, les échantillons doivent subir un polissage mécanique qui est réalisé sur des papiers abrasifs de granulométries différentes allant de 180 à 1200. L'échantillon doit être rincé par l'eau après chaque changement du papier abrasif pour éviter toute présence de particules qui peuvent affecter le stade du polissage.

Les papiers sont utilisés successivement dans l'ordre décroissant tout en prenant soin de bien tourner l'échantillon pour éliminer toute rayure issue du polissage précédent. Le maintien entre l'échantillon et le papier abrasif est assuré pendant 2 à 3 minutes.



Figure 32 - Polisseuse mécanique de type MECAPOL P251.

Après avoir obtenu une surface bien polie, et pour préparer l'échantillon pour l'analyse microscopique, on passe à la révélation de la surface de l'échantillon par moyen d'attaque chimique permettant ainsi de mettre en évidence la précipitation des différentes phases dans la matrice de l'alliage.

Dans notre cas, nous avons utilisé comme solution d'attaque de l'eau régale. Elle est constituée principalement d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique concentrés dans une proportion d'un volume (10 ml) d'acide nitrique pour trois volumes (30 ml) d'acide chlorhydrique. Cette attaque est réalisée à la température ambiante avec une durée allant de 1 à 5 minutes [116].

IV - 2 Microscope optique

Dans cette étude nous avons fait appel à la caractérisation par microscopie optique pour mettre en évidence la microstructure des différents alliages traités aux différentes températures.

L'examen métallographique des surfaces polies a été fait par microscope optique de type HUND WETZLAR, équipé de 4 objectifs de grossissement 50, 100, 200 et 400 fois. Il dispose également des deux oculaires permettant ainsi la visualisation de la microstructure de l'échantillon.

Ce microscope est muni d'une caméra permettant la sauvegarde des différentes images qui seront traitées par la suite.

IV - 3 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage MEB (ou SEM Scanning Electron Microscopy) a pour but d'explorer la surface de l'échantillon avec une résolution plus grande que celle de la microscopie optique. Cette analyse nous fournit également des informations sur la composition chimique de l'échantillon.

Son principe est basé sur une interaction entre la surface de l'échantillon à analyser et les électrons qui le balayent. Le contact entre ces deux derniers permet à l'échantillon, à son tour, de remettre plusieurs types d'électrons qui seront accueillis et analysés par les détecteurs pour pouvoir reconstruire une image reflétant ainsi la surface de l'échantillon.

Dans notre étude, le MEB utilisé est de type Philips XL30 qui est équipé d'un système de micro-analyse.

IV - 4 Diffraction de rayons X

L'analyse par diffraction de rayons X (EDX ou EDS : Energy Dispersive X-ray analysis or Spectroscopy) permet d'une part d'identifier les phases présentes dans l'échantillon qui auront lieu suite au traitement thermique et de mettre en évidence la nature des oxydes formés pour chaque température du traitement.

Les spectres de diffraction de rayons X des échantillons sont obtenus à la température ambiante en utilisant un diffractomètre D2 PHASER Bragg-Brentano avec une plage de balayage 2θ est de 10° à 100° avec un pas de $0,01 (2\theta)$ permettant de couvrir les différents pics des composés présents dans l'échantillon.

L'identification des différentes phases cristallines présentes dans la structure est possible grâce à la périodicité de l'arrangement atomique des cristaux qui ont une structure unique dans chaque phase. En effet, cette périodicité est due généralement à un empilement des plans identiques dans un cristal et elle est décrite par des longueurs qui correspondent aux distances entre ces plans.

La connaissance de la longueur d'onde d'un faisceau X, va nous permettre de mesurer l'équidistance d , à partir de l'angle θ , et pour ainsi identifier la nature du cristal [44]. Cette distance est donnée par la relation de Bragg où les hkl sont les plans considérés dans le cristal :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Eq.39})$$

D'où :

n est l'ordre de la diffraction ;

d_{hkl} est la distance entre les plans réticulaires ;

θ est l'angle d'incidence des rayons X;

λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Dans le cas d'une maille cubique, la distance d_{hkl} peut être s'exprimer également en fonction des plans réticulaires hkl suivant la relation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{Eq.40})$$

Avec : d_{hkl} : distance interréticulaire (Å) ;

a : paramètre de la maille (Å) ;

h, k, l : plans réticulaires.

V Caractérisation mécanique par suivi de la dureté

La mesure de la dureté des aciers inoxydables Hastelloy C2000 et SAF 2205 après traitement thermique est un moyen de suivre le comportement mécanique de ces alliages ainsi que leurs vitesses de vieillissement.

La dureté d'un alliage désigne la résistance qui oppose un matériau à sa pénétration par un autre corps plus dur que lui. L'application d'une force donnée à la surface de cet alliage donne naissance à une empreinte laissée par le pénétrateur. On distingue plusieurs types d'essais de dureté différenciés selon la forme du pénétrateur et la nature de la mesure de l'empreinte (surface ou profondeur) [117].

Dans notre étude les essais de dureté sont effectués par la méthode de ROCKWELL F (HRF), à l'aide d'un duromètre universel. Le pénétrateur utilisé est une bille en acier de 1,588 mm de diamètre, soumis à une charge de 60 kgf. Chaque mesure est la moyenne de quatre prises réparties sur la surface plane de la pièce, obtenue par polissage mécanique sur papier abrasif de granulométrie décroissante tournant autour d'un axe fixe.

VI Caractérisation électrochimique

Dans cette partie on s'est intéressé à étudier le comportement électrochimique des aciers inoxydables Hastelloy C2000 et SAF 2205 après traitement thermique à deux températures qui sont 700°C et 900°C.

VI - 1 Préparation des électrodes pour l'analyse électrochimique

Avant de procéder à l'analyse électrochimique, les quatre électrodes doivent subir un procédé classique d'enrobage par une résine synthétique (Epoxy) non attaquable par les acides. Cette technique consiste à enrober la totalité de l'électrode de telle façon d'avoir une seule face qui est exposée au milieu agressif, de forme carrée avec des dimensions de 10x10 mm² comme visualisé sur la figure 33.

Après l'enrobage, un fil conducteur en cuivre doit être fixé sur l'électrode. Ce fil servira à établir le contact électrique entre l'électrode et la solution électrolytique.

Les électrodes qui portent les numéros 1 et 2, concernent l'acier inoxydable Hastelloy C2000 traité préalablement à 700°C et 900°C, alors que pour ceux qui portent les numéros 3 et 4 concernent l'acier inoxydable SAF 2205 traité préalablement également aux mêmes températures.

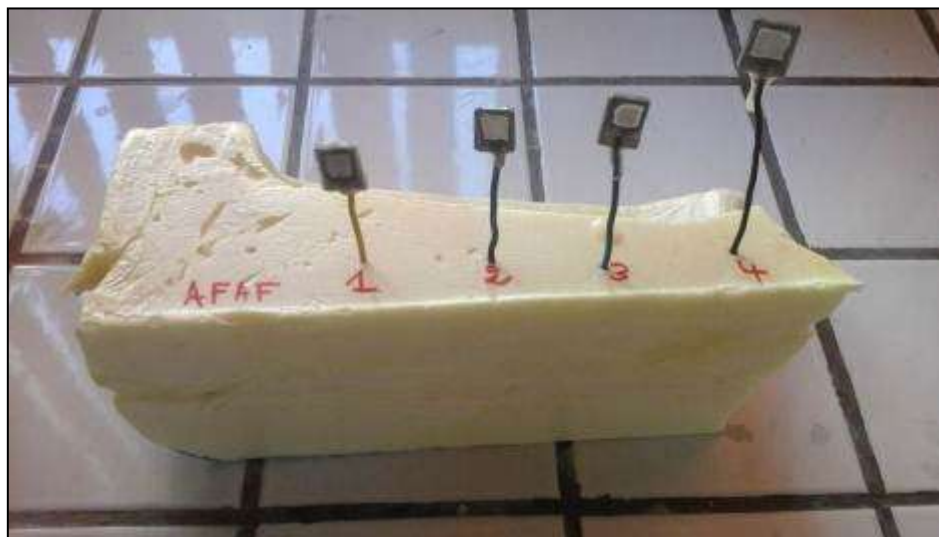


Figure 33 - Enrobage des électrodes correspondantes aux aciers inoxydables Hastelloy C2000 et SAF 2205 après traitement thermique à 700°C et 900°C.

Le suivi du comportement électrochimique des deux aciers dépend principalement des propriétés à la surface. Alors pour avoir une reproductibilité satisfaisante des résultats, cette surface qui est en contact avec le milieu électrolytique doit suivre un certain protocole décrit comme suit :

- Polissage mécanique avec un papier abrasif à différentes granulométries permettant d'avoir une surface lisse et brillante et d'éliminer les rayures et toute trace d'impuretés ;
- Rinçage de la surface à étudier avec de l'eau distillée ;
- Rinçage avec l'acétone qui joue le rôle d'un dégraissant chimique permettant d'éliminer les corps indésirables ;
- Rinçage avec de l'eau distillée pour éliminer toute trace d'acétone.

Il faut noter que le suivi des comportements électrochimiques des deux types d'alliages Hastelloy C2000 et SAF 2205 nécessite une certaine précision lors de la manipulation, citant par exemple que l'immersion de l'électrode, représentative de chaque alliage traité thermiquement, dans la solution électrolytique doit se faire rapidement après le polissage mécanique et le rinçage de l'électrode doit obligatoirement se faire avant chaque introduction de l'électrode dans la solution électrolytique et surtout lorsqu'il s'agit d'un changement du milieu électrolytique.

VI - 2 Préparation du milieu électrolytique

Dans cette étude nous avons travaillé avec deux électrolytes : pour la première partie qui concerne la caractérisation électrochimique des quatre échantillons, le milieu électrolytique est constitué de l'acide phosphorique de concentration 1 M, préparé à partir d'une solution commerciale d'une grande pureté (85%). Le volume considéré pour le premier milieu électrolytique est de 100 ml.

Pour la deuxième partie qui concerne le suivi de la variation de la densité de courant (i_{corr}), des deux alliages après traitement thermique, en fonction de l'ajout des ions SO_4^{2-} dans le milieu électrolytique, nous avons préparé des solutions de concentrations qui varient entre 0,1 g/l à 0,7 g/l par la dissolution de 10 mg jusqu'à 70 mg de Na_2SO_4 dans 100 ml de l'eau distillée.

VI - 3 Montage électrochimique

Les analyses électrochimiques ont été menées par un potentiostat voltalab (PGSTAT 100 modèle, Eco Chimie B.V., Utrecht, les pays bas) et contrôlées par le logiciel voltalab master 4. Le système est lié à un ordinateur qui pilote tout le système et permet l'acquisition et le traitement des données et le tout est connecté à une cellule électrochimique (figure 34). Cette cellule est de forme cylindrique, en verre, de capacité de 500 ml et elle est équipée d'un montage à trois électrodes : les échantillons des aciers inoxydables traités thermiquement ont été utilisés comme électrodes de travail (WE) ; l'électrode Ag/AgCl comme électrode de référence (ER) qui doit être placée près de l'électrode de travail, et une plaque de platine a été utilisée comme contre électrode (EC) pour assurer le passage du courant.

Ces électrodes sont connectées à un potentiostat, VOLTALAB (PGSTAT 100 modèle, Eco Chimie B.V., Utrecht, les pays bas), contrôlé par le logiciel VOLTALAB MASTER 4. Pour le traitement des données, il a été réalisé à l'aide du logiciel OriginLab.



Figure 34 - Présentation de la cellule électrochimique.

VI - 4 Courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface électrode-milieu électrolytique est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique.

Le tracé de cette courbe de polarisation potentiostatique est effectué à l'aide d'un potentiostat, avec lequel on applique différents potentiels entre l'échantillon à étudier, qui représente l'électrode de travail, et l'électrode de référence et on mesure le courant qui s'établit entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Cette méthode va nous permettre de déterminer les différents paramètres électrochimiques à savoir : la vitesse de corrosion instantanée (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel et la résistance de polarisation (R_p).

Une synthèse bibliographique a été consacrée pour cette méthode ainsi que pour l'analyse des droites de Tafel et le calcul de la résistance de polarisation dans le chapitre précédent.

La polarisation potentiodynamique a été réalisée en balayant le potentiel avec une vitesse de 100 mV/s allant de -1000 à 1000 mV.

VI - 5 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode voltampérométrique non destructive. Elle permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique en fonction de la fréquence : les phénomènes rapides se produisent aux hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [118].

Cette méthode se distingue des autres méthodes par ces deux caractéristiques [119] :

- Elle consiste à superposer une tension sinusoïdale de faible amplitude au potentiel de l'électrode :

$$E_t = E^0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{Eq.41})$$

Avec :

E^0 est le potentiel d'équilibre ;

$\omega = 2\pi f$ est la fréquence angulaire où f est la fréquence en Hz.

- L'analyse du courant i se fait généralement en fonction de la fréquence f :

$$I_t = I_0 + \Delta I \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{Eq.42})$$

Où :

I_0 est le courant correspondant au potentiel d'équilibre E^0 ;

ω est la pulsation du signal ;

φ est l'angle de déphasage.

L'obtention des caractéristiques du système est basée sur l'analyse de la réponse du courant I en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation et non pas du potentiel d'électrode. C'est d'où vient la nomination de la méthode par la spectroscopie d'impédance.

L'impédance $Z(\omega)$ correspond généralement au rapport E/I et donc à la relation suivante :

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (\text{Eq.43})$$

L'impédance est un nombre complexe, caractérisé par sa partie réelle Z_r et sa partie imaginaire Z_j , son module et sa phase :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + Z_j(\omega) \quad (\text{Eq.44})$$

$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_j^2} \quad (\text{Eq.45})$$

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{Z_r}{Z_j} \quad (\text{Eq.46})$$

Lors de l'étude des systèmes électrochimiques par impédance, les diagrammes sont souvent plus complexes et forment généralement deux types de boucles de variation d'impédance :

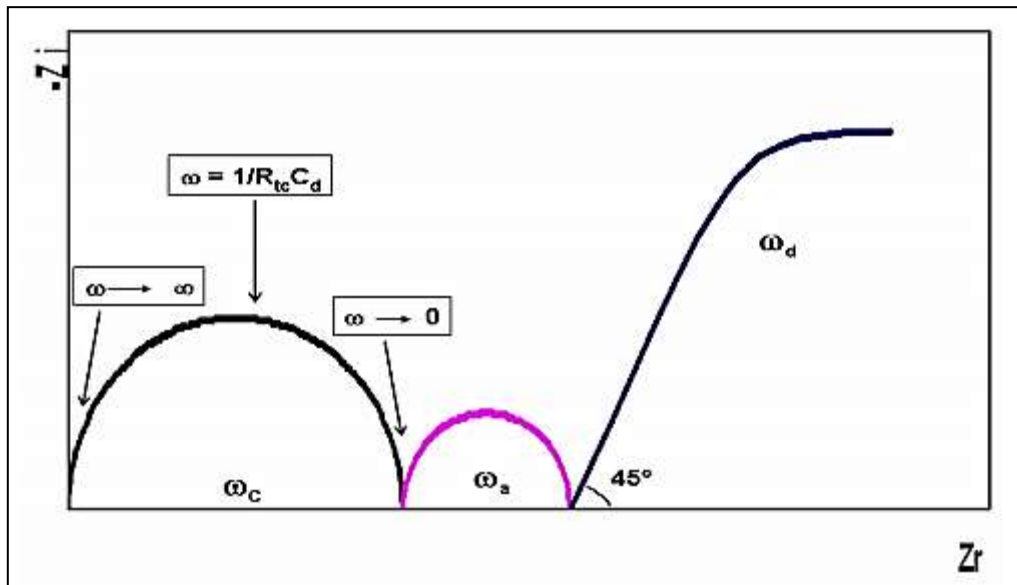


Figure 35 - Représentation de la variation de l'impédance d'un système électrochimique en fonction de la pulsation ω .

Une boucle circulaire aux hautes fréquences qui correspond au couplage capacité interfaciale et résistance de transfert de charge, caractérisée par la fréquence f_c correspondant au sommet de la boucle : Cette boucle est désignée comme une boucle capacitive ; elle permet d'atteindre les valeurs de résistance de transfert de charges R_{tc} et la détermination du rayon de l'arc du cercle.

On peut également déterminer la capacité de la double couche C_{dc} (à partir des valeurs de f_c et R_{tc}) et la résistance de la cellule R_c par l'extrapolation de l'arc de cercle jusqu'au l'axe des réels, à fréquence infinie.

On trouve également d'autres boucles aux basses fréquences, caractérisant les phénomènes d'adsorption d'intermédiaires réactionnels ou le processus de diffusion de surface. Cette boucle est appelée la boucle de diffusion et elle est caractérisée par la fréquence de diffusion (f_d). Son amplitude mesurée sur l'axe des réels est fonction à la fois de R_{tc} et des caractéristiques du processus diffusionnel mis en jeu, notamment de l'épaisseur de la couche de diffusion [120].

Dans notre étude, les courbes de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été effectuées dans une gamme de fréquence entre 100 KHz et 10 Hz.

VI - 5 - 1 Représentation des données

La représentation des données d'impédance électrochimique $Z(\omega)$ peut se faire selon deux diagrammes : le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode.

Pour le diagramme de Nyquist, il est obtenu en traçant sur un plan orthonormé l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance $-Z_j$ en fonction de la partie réelle Z_r pour les différentes fréquences.

Dans le diagramme de Bode, le module $|Z|$ et la phase φ sont tous les deux représentés en fonction du logarithme de la fréquence angulaire.

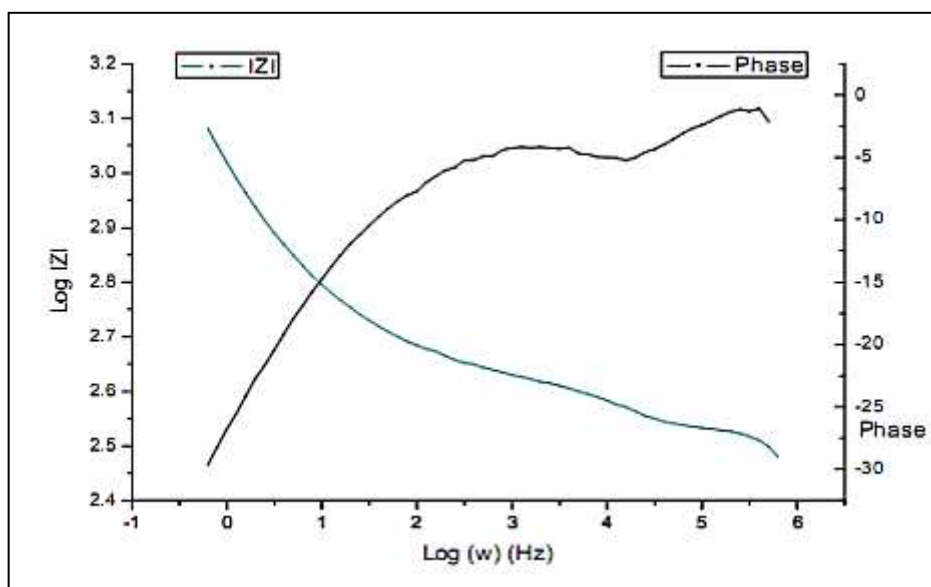


Figure 36 - Représentation en digramme de Bode du logarithme du module et de la phase en fonction du $\log(\omega)$;

VI - 5 - 2 Circuits électriques équivalents

Le comportement de l'électrode en contact avec le milieu électrolytique peut être assimilé à un comportement électrique. Le circuit électrique se modélise tout en remplaçant chaque phénomène réagissant à l'interface électrode/solution électrolytique par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine) branché en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent.

Ce circuit électrique, appelé circuit de Randles, décrit le comportement qui se déroule entre l'interface et l'électrolyte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interfaciale désigné par C_{dc} . Cette double couche a été décrite par trois modèles développés par Helmutz, Gouy-Chapman et Stern [9,121].

Le circuit comprend également la résistance du transfert de charge R_{tc} ainsi que la résistance de l'électrolyte R_e .

Il faut noter que C_{dc} et R_{tc} sont introduites d'une façon parallèle pour rendre compte que le courant qui traverse l'interface est la somme du courant faradique qui reflète le transfert d'électrons à travers l'interface et du courant capacitif qui est dû à la modification de la répartition des charges électriques à l'interface [122].

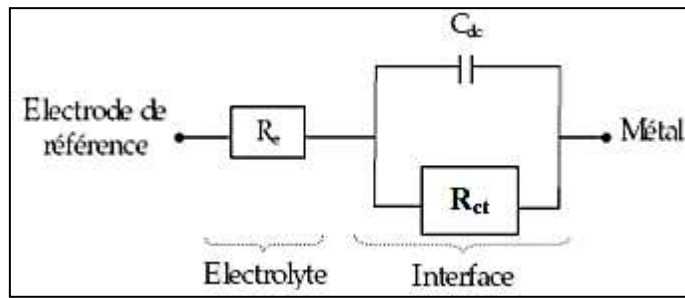


Figure 37 - Représentation du circuit électrique Randles d'une interface électrochimique.

A travers ce circuit, l'impédance peut être donnée par la relation suivante :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_{tc}}{1+j\omega C_{dc}R_{tc}} \quad (\text{Eq.47})$$

Le circuit de Nyquist équivalent correspondant au circuit électrique Randles est présenté comme suit :

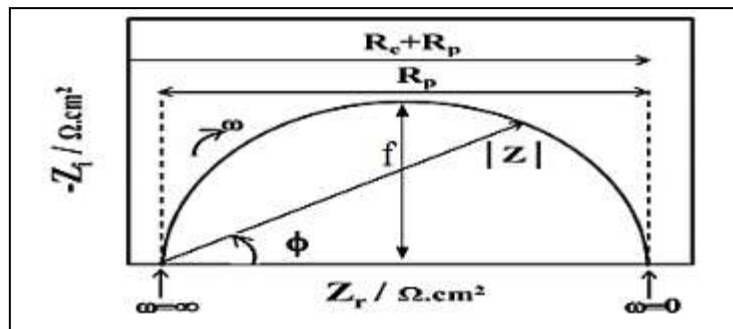


Figure 38 - Diagramme de Nyquist d'un circuit RC parallèle [122].

Le diagramme montre que la partie imaginaire de l'impédance s'annule pour des valeurs de $\omega=0$ et $\omega=\infty$. Ceci va nous permettre de déterminer les valeurs de R_{ct} qui peuvent être assimilées à une résistance de polarisation R_p et R_e . Ceci va nous permettre également à travers la valeur de R_{tc} de déterminer la valeur de C_{dc} selon la relation suivante :

$$C_{dc} = \frac{1}{\omega_0 R_{tc}} \quad (\text{Eq.48})$$

Avec :

$$\omega_0 = 2\pi f_0 \quad (\text{Eq.49})$$

f_0 qui correspond à la fréquence pour laquelle $-Z_{im}$ atteint son maximum.

VII Références

- [115] Schweitzer, P.A., *Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals*, CRC Press 2006;
- [116] ASM International Handbook Committee, *ASM Handbook: Volume 9: Metallography and Microstructures*, USA, 2004 ;
- [117] G. Benchabane, *Les mécanismes de recristallisation et de croissance des grains dans les métaux et alliages métalliques légers*, Thèse, Université Mohamed Khider-BISKRA, p : 70 2009;
- [118] C. Ribaut, *Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée*, thèse, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2008 ;
- [119] B. Tremillon, Masson, 1993 ;
- [120] N.T.R Lauriane, *Développement d'un dispositif pour la détermination bioanalytique du pouvoir antioxydant et la reconnaissance moléculaire spécifique en diagnostic clinique*, thèse, Université Sultan Moulay Slimane, p :67, 76 , 2015 ;
- [121] J.P. Diard, B. Le Gorrec, and C. Montella , *Cinétique électrochimique*. Hermann. 1996 ;
- [122] J. Ntienoue, *Étude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens*, thèse, Université des Antilles et de la Guyane, p : 57, 58 , 2013.

Chapitre III :
Etude microstructurale
et mécanique de l'acier
Hastelloy C2000

I Introduction

De nos jours, l'acier inoxydable austénitique est essentiellement employé dans le domaine industriel comme la tuyauterie, les équipements pour les produits chimiques... [123]. Dans la plupart de ces applications les propriétés mécaniques de ces aciers sont satisfaisantes et ne nécessitent pas d'amélioration. Cependant, dans certains cas où ce type de matériau est utilisé dans des appareils opérant à des températures élevées, ces aciers ne sont pas utilisables, soit à cause de leurs propriétés mécaniques et microstructurales insuffisantes, soit en raison de leur sensibilité et instabilité à certains modes de fonctionnement.

Dans le cas d'environnements encore plus agressifs à de très hautes températures, ce sont les superalliages à base Ni qui sont utilisés, par exemple pour les turbines aéronautiques et terrestres. En effet, ces matériaux métalliques combinent de hautes caractéristiques mécaniques dans un large domaine de températures et une excellente résistance à la corrosion [124].

Pour répondre en partie, à cette problématique, de nombreux travaux de recherche ont été menés, on cite l'étude sur les alliages à base de nickel : microstructure et propriétés mécaniques de Jean Yves Guédou [125] et l'étude des modifications structurales de superalliages à base de nickel de Sébastien Chollet [123], notamment on trouve des études sur les effets des traitements thermiques sur la microstructure des alliages [126, 127, 128].

C'est dans le même contexte que s'inscrit l'objectif de ce chapitre qui consiste à répondre à l'influence des traitements thermiques aux hautes températures sur la stabilité structurale et sur les propriétés mécaniques comme étant des points clés pour le choix des matériaux pour les différentes applications.

Parmi les différentes nuances des aciers inoxydables austénitiques et à base de nickel, on distingue l'acier HASTELLOY C2000 qui a fait l'objet de cette étude. Le choix de cette nuance est basé sur son large utilisation dans les différents domaines à savoir : le traitement chimique, le contrôle de la pollution et les industries de traitement des déchets. Ceci est attribué à beaucoup de propriétés qu'il procure comme son excellente malléabilité, sa bonne ductilité, sa résistance à la corrosion et sa facilité de soudage.

Cette étude de l'influence du traitement thermique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 a été basée sur l'analyse de l'évolution de ses propriétés mécaniques et structurales qui ont été suivies par mesure de sa dureté lors du vieillissement et la caractérisation de sa microstructure entre 700°C et 1000°C par microscopie optique, microscopie électronique à balayage et diffraction de rayons X.

II Etude mécanique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000

L'étude mécanique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 se base sur le suivi de sa dureté en fonction du temps après traitement thermique aux quatre températures : 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C.

Pour visualiser l'influence de la température du traitement thermique sur la dureté de cet alliage, nous avons mesuré sa dureté à l'état brut. La dureté moyenne des mesures effectuées donne une valeur de 52.

La figure 39 montre l'évolution de la dureté des différentes pièces de l'alliage Hastelloy C2000 après traitement thermique aux quatre températures.

- Pour la pièce traitée à 700°C, la dureté reste constante dans les 12 premières minutes avant d'augmenter jusqu'à 50,5 pour atteindre la valeur maximale après 16 minutes. Après la dureté

diminue progressivement lors de la phase du survieillissement jusqu'à la valeur 46 avant de se stabiliser à la valeur finale qui est 47 après 35 jours.

- Pour la pièce traitée à 800°C, on remarque que la dureté commence à diminuer d'une manière presque linéaire de la valeur maximale 50, qui est presque la même à celle de la pièce traitée à 700°C, jusqu'à la valeur 48,5 pendant les 14 premières minutes. Après elle continue à diminuer progressivement jusqu'à la valeur 46 avant de se stabiliser à la valeur 47 après 42 jours.
- Pour la pièce traitée à 900°C, la dureté diminue lentement de la valeur maximale qui est 47 jusqu'à atteindre la valeur 46 avant de remonter et se stabiliser à la valeur finale 47, après 35 jours, qui est similaire par rapport aux autres pièces.
- Pour la pièce traitée à 1000°C, on remarque que la dureté reste presque constante pendant les 34 premières minutes avant d'augmenter jusqu'à la valeur maximale 50,33 puis elle diminue d'une manière significative jusqu'à la valeur 46,5 avant de se stabiliser à la valeur 47 après 30 jours.

L'analyse de ces résultats montre que l'acier Hastelloy C2000 se caractérise par un comportement particulier. L'augmentation rapide de la dureté dans les premières minutes de vieillissement, pour les pièces traitées à 700°C et à 1000°C, peut être considérée comme étant le résultat des réarrangements dans la structure de l'alliage et au grossissement des grains dans les courtes durées du vieillissement.

Tandis que pour la chute de la dureté, elle est attribuée généralement à la formation des carbures et des précipités dans l'alliage, qui sont favorisés dans cet intervalle de température 700°C – 1000°C, et conduisent à la modification des propriétés mécaniques de l'acier, en particulier sa dureté.

D'après cette figure on remarque également que pour les courbes des pièces traitées à 700°C et 1000°C que la cinétique du vieillissement est plus rapide par rapport à celle du survieillissement.

Le tableau 10 regroupe les différentes valeurs de la dureté de l'acier Hastelloy C2000 en fonction de la température du traitement. D'après ce tableau, on remarque que la dureté finale atteinte reste la même avec la variation de la température du traitement entre 700°C et 1000°C. On note également que la dureté maximale atteinte après traitement thermique est d'une valeur de 50,5 pour la pièce traitée à 700°C. La comparaison de cette valeur avec la dureté initiale de l'alliage avant traitement montre l'effet défavorable de ce traitement sur la dureté de l'alliage Hastelloy C2000.

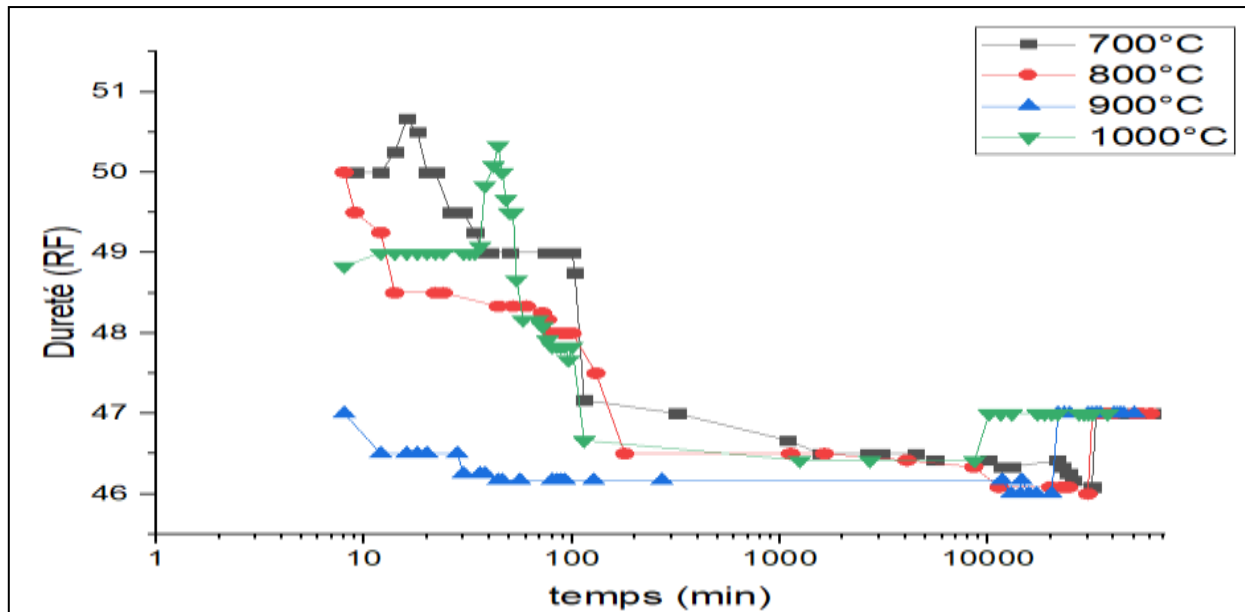


Figure 39 - Evolution de la dureté après traitement thermique de l'alliage Hastelloy C2000 traité à 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C.

Tableau 10 - Valeurs de la dureté initiale, maximale et finale après traitement thermique de l'alliage Hastelloy C2000 en fonction de la température.

Température (°C)	Dureté initiale	Dureté maximale	Dureté finale
700	50 ± 0,01	50,5 ± 0,01	47 ± 0,01
800	50 ± 0,01	50 ± 0,01	47 ± 0,01
900	47 ± 0,01	47 ± 0,01	47 ± 0,01
1000	48,83 ± 0,01	50,33 ± 0,01	47 ± 0,01

III Etude microscopique de la structure de l'acier inoxydable Hastelloy C2000

L'étude microstructurale de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 se divise en deux parties : une partie qui permet de visualiser sa microstructure à l'état de réception et une autre qui vise d'étudier l'effet du traitement thermique à chaque température sur l'état microstructural de cet acier.

III - 1 Microstructure de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 à l'état brut

La microstructure de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 à l'état de réception est observée par microscope optique après attaque chimique par de l'eau régale. Ces observations sont présentées dans la figure 40.

D'après cette figure on remarque qu'il s'agit d'une structure qui est homogène, après la présence d'un précipité. Pour mieux connaître la nature et la composition chimique de la phase qui constitue la matrice ainsi que le précipité, des analyses par microscopie électronique à balayage et par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS-X) ont été faites. Les résultats de ces analyses sont présentés

dans l'analyse microstructurale de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 par microscopie électronique à balayage.

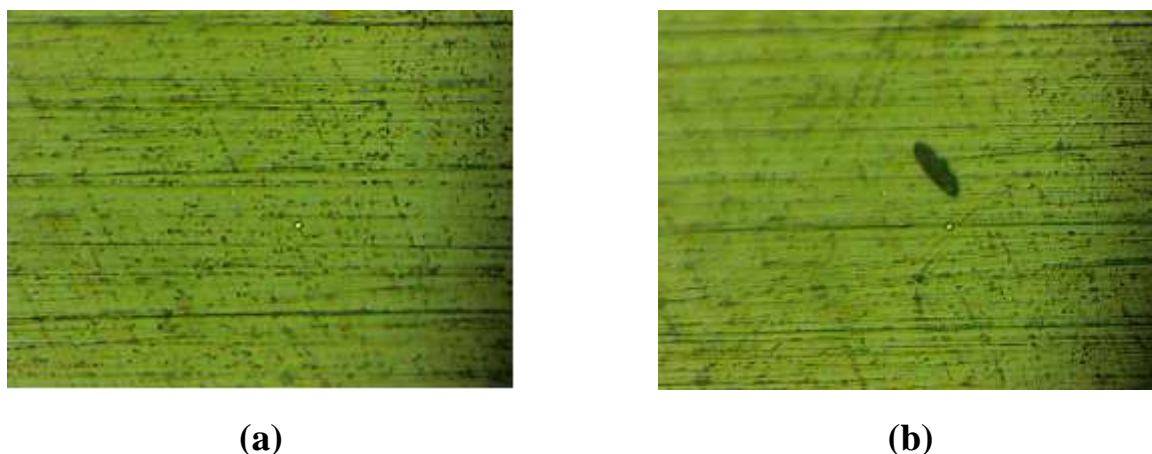


Figure 40 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 avant traitement thermique après l'attaque avec de l'eau régale.

En se basant sur le diagramme de Schaffer [32], on peut déduire la structure de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 à température ambiante.

La détermination des équivalents $E_q(\text{Ni})$ et $E_q(\text{Cr})$ en fonction des différents éléments contenus dans la composition de l'alliage va nous permettre d'évaluer le pouvoir alphagène et gammagène de l'échantillon. Le tableau 11 regroupe les différentes valeurs calculées de $E_q(\text{Ni})$ et $E_q(\text{Cr})$.

Tableau 11 - Valeurs calculées des $E_q(\text{Ni})$ et $E_q(\text{Cr})$ pour l'acier inoxydable Hastelloy C2000.

Equivalents	$E_q(\text{Ni})$	$E_q(\text{Cr})$
Acier Hastelloy C2000	59,32	38,12

Le positionnement de l'abscise $E_q(\text{Cr})$ et $E_q(\text{Ni})$ calculés sur le diagramme de Schaffer nous a permis de déterminer la région (point en rouge) à laquelle appartient l'acier inoxydable Hastelloy C2000 à la température ambiante. D'après le diagramme, on remarque bien que la structure de cet alliage est de type austénitique.

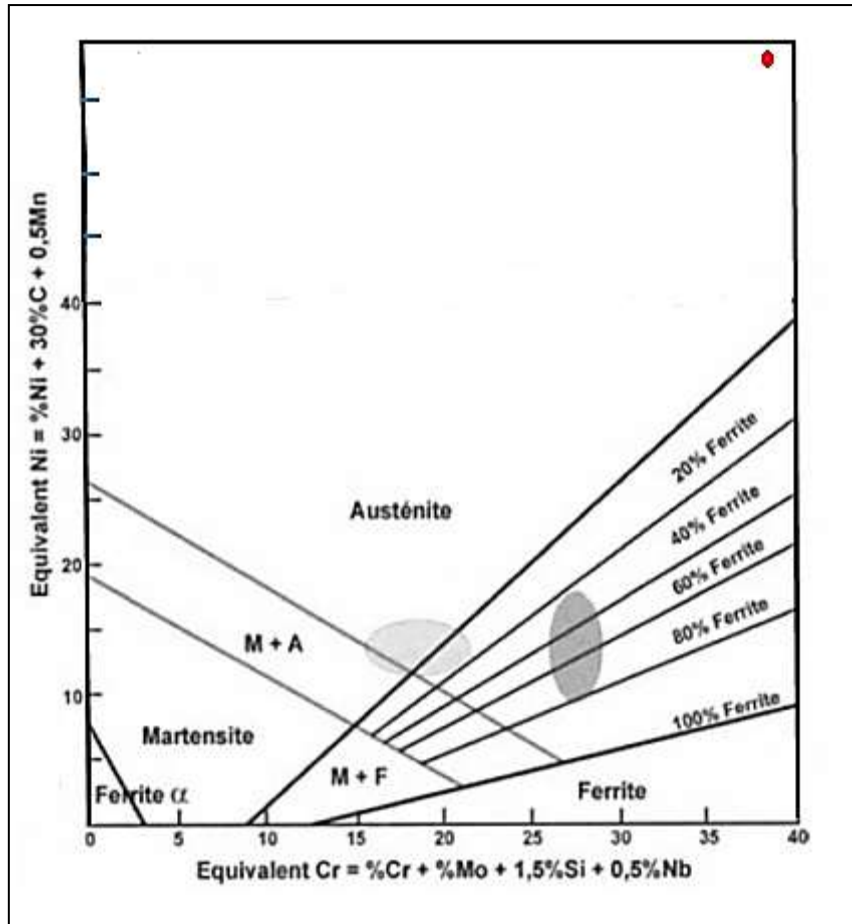


Figure 41 - Positionnement de Eq(Ni) et Eq(Cr) correspondants à l'acier inoxydable Hastelloy C2000 sur le diagramme de Schaeffer [32].

III - 2 Microstructure et état de surface de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 700°C

Lors du vieillissement de l'acier inoxydable Hastelloy C2000, après traitement thermique à 700°C, plusieurs phénomènes de précipitation et de transformation ont été visualisés.

La figure 42 montre la micrographie optique de l'alliage après un maintien prolongé de 3 heures et 48 heures après la trempe. D'après cette figure, on remarque l'apparition des précipités. Ces précipités qui se présentent sous forme de fines particules qui se positionnent, rapidement et plus aisément, sur les joints des grains et d'autres de taille plus grande à l'intérieur des grains caractérisant ainsi la précipitation intragranulaire.

Dans le cas des aciers inoxydables austénitiques, comme l'acier inoxydable Hastelloy C2000, ce sont les carbures $M_{23}C_6$ qui précipitent en premier et ils commencent habituellement dans les joints de grains. Baker et al ont montré que la croissance de ces carbures est fortement liée à la quantité des éléments d'alliages présents même en faible quantité tels que le Mn, P et Si [124].

La précipitation discontinue est également observée pour ce type d'alliage après traitement thermique à 700°C (figure 43 -a-). Cette forme de précipitation qui démarre à partir des joints des grains et se propage progressivement dans les grains.

On note également que cette précipitation présente l'inconvénient de diminuer remarquablement le durcissement de l'acier après traitement thermique. Ceci explique la diminution de la dureté visualisée lors de l'analyse mécanique.

Lors du surveillissement de l'acier Hastelloy C2000, et à partir de 10000 minutes (7 jours) après la trempe, on remarque une légère augmentation de la dureté. Ceci peut être interprété par le résultat du phénomène de coalescence entre les grains visualisé également par analyse microscopique de l'alliage après la même durée (Figure 43 –b-) et la formation des précipités stables dans la matrice de l'alliage. La coalescence de ces grains globulaires permet d'avoir d'autres de plus grandes tailles.

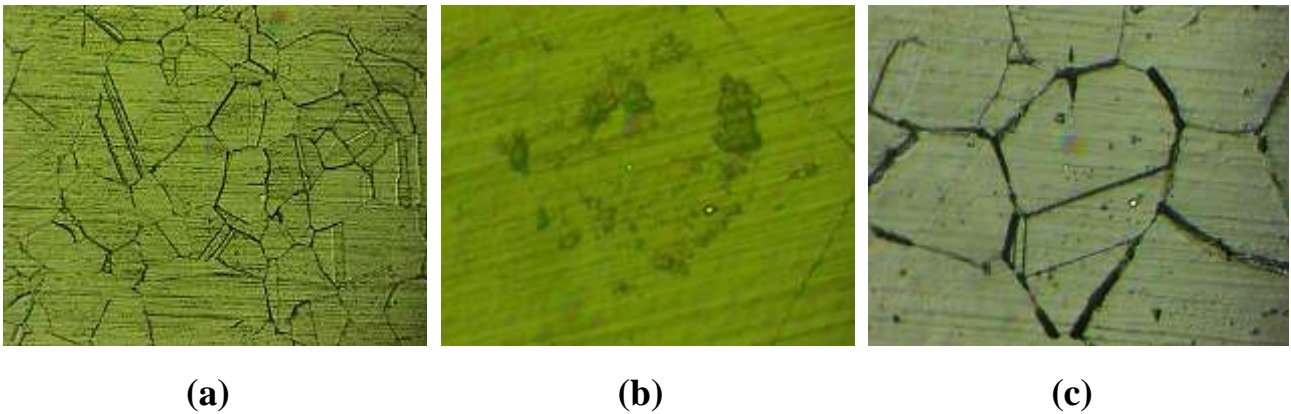


Figure 42 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 700°C, attaqué avec de l'eau régale, 48 heures après la trempe.

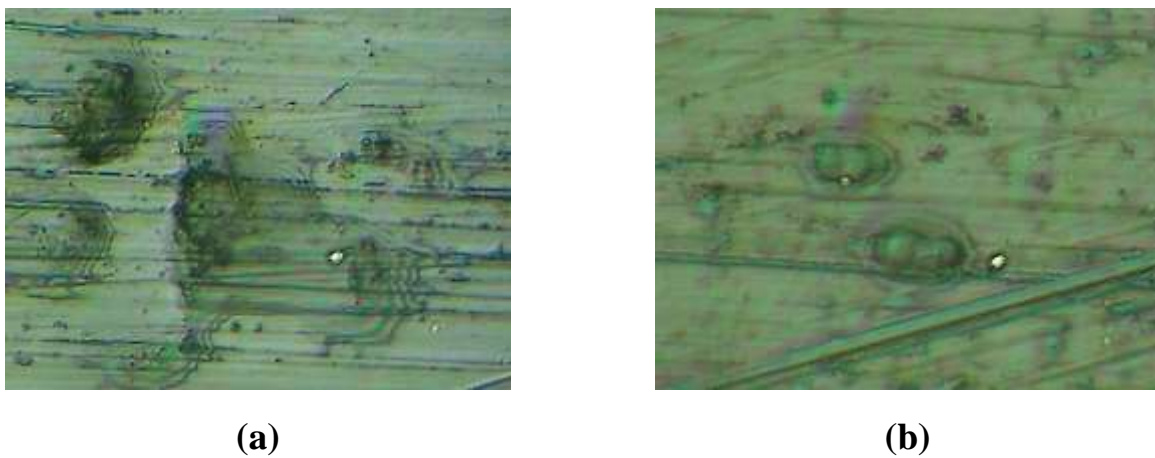
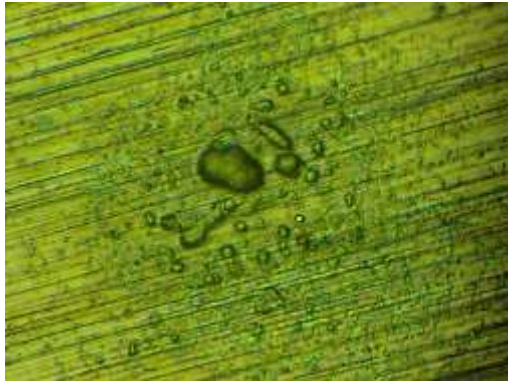


Figure 43 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 700°C, attaqué avec de l'eau régale, 7 jours après la trempe.

La figure 44 montre des grandes zones de précipitation avec la présence de différentes morphologies et différentes tailles. Sur la même figure on voit l'apparition d'une nouvelle forme qui est la forme lamellaire ,28 jours après la trempe, pour l'alliage traité à 700°C.



(a)



(b)

Figure 44 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 700°C, attaqué avec de l'eau régale, 28 jours après la trempe.

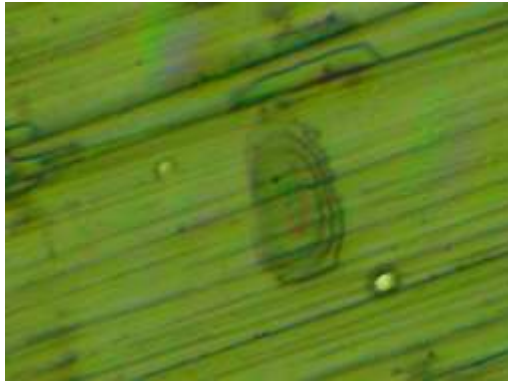
III - 3 Microstructure et état de surface de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 800°C

La figure 45 présente la micrographie optique de l'acier Hastelloy C2000, après traitement thermique à 800°C, visualisée 100 min après la trempe. Cette figure montre l'apparition de quelques petits grains dispersés au niveau de la matrice dès les premières minutes du vieillissement. On trouve également que 24 heures après la trempe de l'acier Hastelloy C2000 traité à 800°C (figure 46), un ensemble de transformations discontinues réparties sur la matrice qui caractérise la phase du vieillissement de l'alliage.

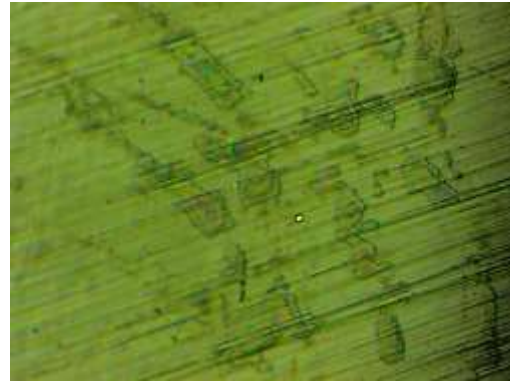
Le suivi des différentes transformations structurales après traitement thermique a montré également, que 48 heures après la trempe, on commence à voir des précipitations intergranulaires, qui sont accélérées au-dessus de 550°C, et qui commencent habituellement sur les joints de grains où la diffusion est beaucoup plus rapide qu'à l'intérieur de la matrice et c'est à ce niveau que l'énergie interfaciale est importante (figure 47) [129]. En revanche ces précipitations forment un film continu sur les joints de grains ce qui conduit à une dégradation des propriétés mécaniques du matériau [130]. Cette forme de précipitation a été également visualisée pour le même alliage traité à 700°C mais avec une taille plus petite des précipités localisés aux joints de grains.



Figure 45 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 800°C, attaqué avec de l'eau régale, 100 minutes après la trempe.

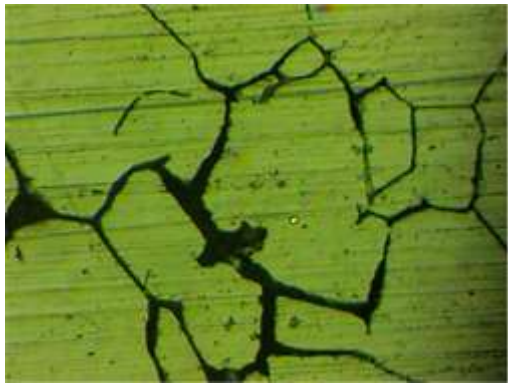


(a)

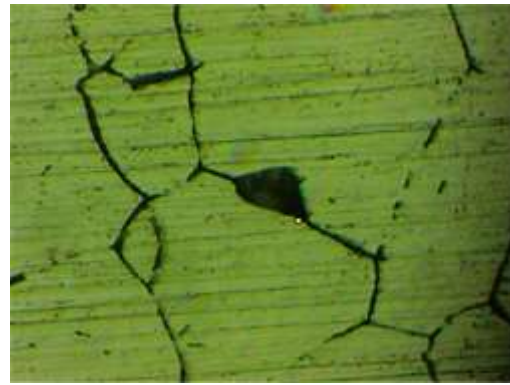


(b)

Figure 46 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 800°C, attaqué avec de l'eau régale, 24 heures après la trempe.



(a)



(b)

Figure 47 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 800°C, attaqué avec de l'eau régale, 48 heures après la trempe.

Lors d'un traitement thermique, lorsqu'on augmente la température du traitement, on favorise l'augmentation de la taille des grains. Ceci est également favorisé par le phénomène de coalescence qui permet le passage de ces précipités à d'autres plus stables et plus grossiers.

Cependant la croissance de ces grains est généralement favorisée par la diminution de l'énergie libre des joints des grains permettant ainsi la réduction de la surface et de la zone frontière totale des joints de grains. Cette réduction qui peut être également liée à la précipitation des carbures qui s'opposent au développement de la surface des joints des grains et par conséquent à leur énergie globale [131].

Sur la figure 48, on visualise la formation de carbures intergranulaires et intragranulaires après 29 jours de trempe, qui sont généralement de forme globulaire, avec l'apparition des précipitations discontinues à l'intérieur des grains. Cette précipitation discontinue des carbures entraîne souvent un appauvrissement local en Cr du joint de grain de la matrice avoisinante sensibilisant ainsi le joint de grains à l'oxydation intergranulaire [132].

Au bout de 38 jours après la trempe de l'acier Hastelloy C2000, subissant un traitement thermique à 800°C, on remarque que la matrice est recouverte de très larges zones de précipitation des carbures sous différentes morphologies (figure 49). Ces zones sont également entourées par un mouvement des fronts de ces précipités qui est observé également dans d'autres alliages à base de nickel traités à la même température [133]. En outre sur la même figure on constate l'apparition d'une nouvelle forme de précipitation qui est la forme carrée après 38 jours de trempe (figure 49, c).

On remarque également que pour des temps importants de vieillissement de l'acier inoxydable Hastelloy C2000, nous avons un développement d'un nombre important de piqûres qui se caractérisent par des cercles de couleur arc en ciel. Au fur et à mesure que ces cercles se propagent, la piqûre se développe sur la matrice.

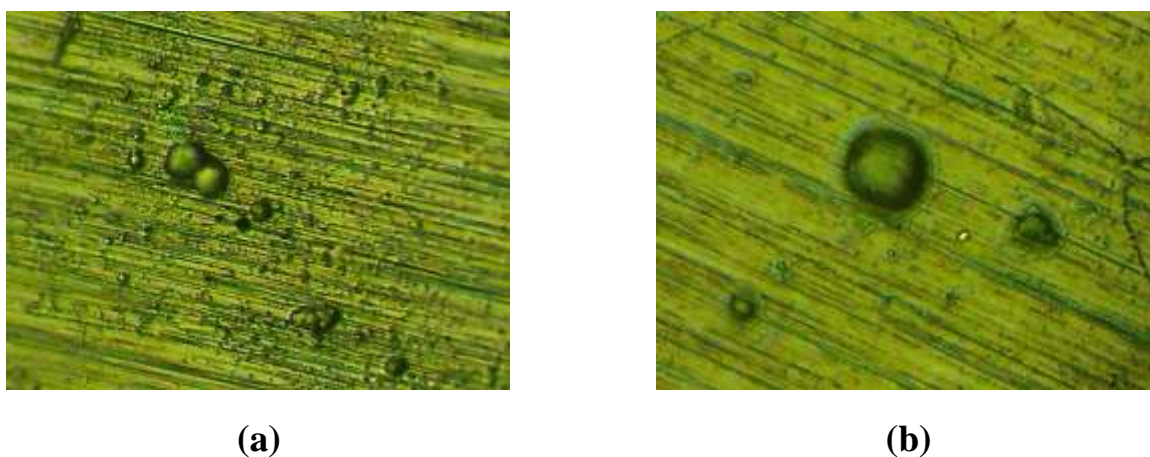


Figure 48 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 800°C, attaqué avec de l'eau régale, 29 jours après la trempe.

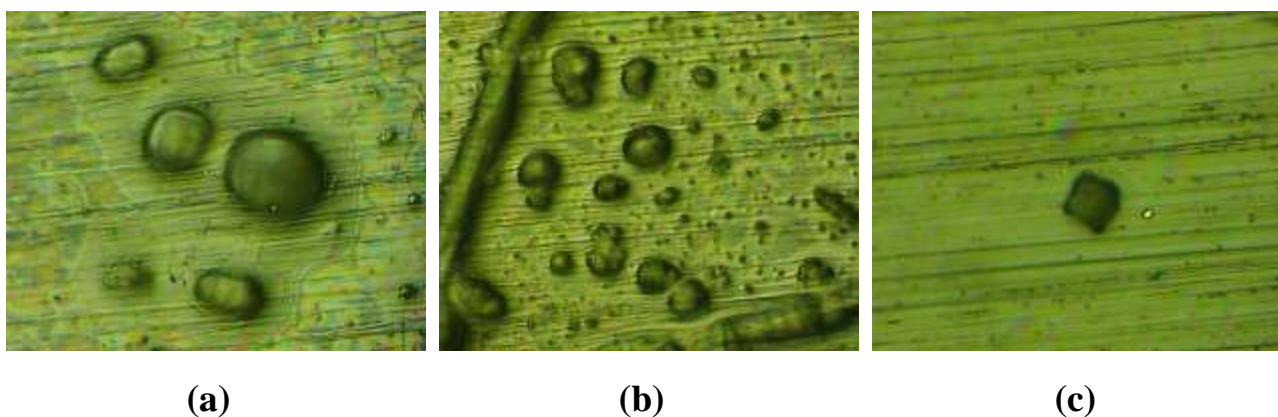


Figure 49 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 800°C, attaqué avec de l'eau régale, 38 jours après la trempe.

III - 4 Microstructure et état de surface de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 900°C

L'analyse de la microstructure de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 900°C a été faite tout en respectant les mêmes intervalles du temps utilisés pour le même alliage traité à 700°C et 800°C de telle façon d'avoir une sorte de comparaison sur l'effet de la température du traitement thermique sur la microstructure de cet alliage.

La figure 50 montre la micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 900°C et 48 heures après la trempe. En analysant cette figure on remarque la présence de plusieurs particules de forme globulaire dispersées au niveau de la matrice. On note également le phénomène de coalescence entre ces particules.

En comparant ces figures avec celles obtenues pour le même alliage traité à 700°C et 800°C et après la même durée de trempe, on peut dire qu'une augmentation de la température favorise la formation des précipités et leur agglomération.

L'analyse microstructurale de cet alliage, 7 jours après la trempe (figure 51), a montré la présence des précipitations primaires au niveau des joints grains tout en formant un film continu plus marqué par rapport au même alliage traité à 700°C et 800°C, ainsi que des fines particules dispersées à l'intérieur de la matrice. On constate également sur la même figure, l'apparition des précipitations intragranulaires sous forme des auréolaires dispersés à l'intérieur de la matrice (figure 51, b). Ce type de précipité caractérise cet alliage traité à des températures élevées pour un temps de maintien important et il est rencontré également au niveau de l'alliage G35 à base de nickel traité à la même température [134].

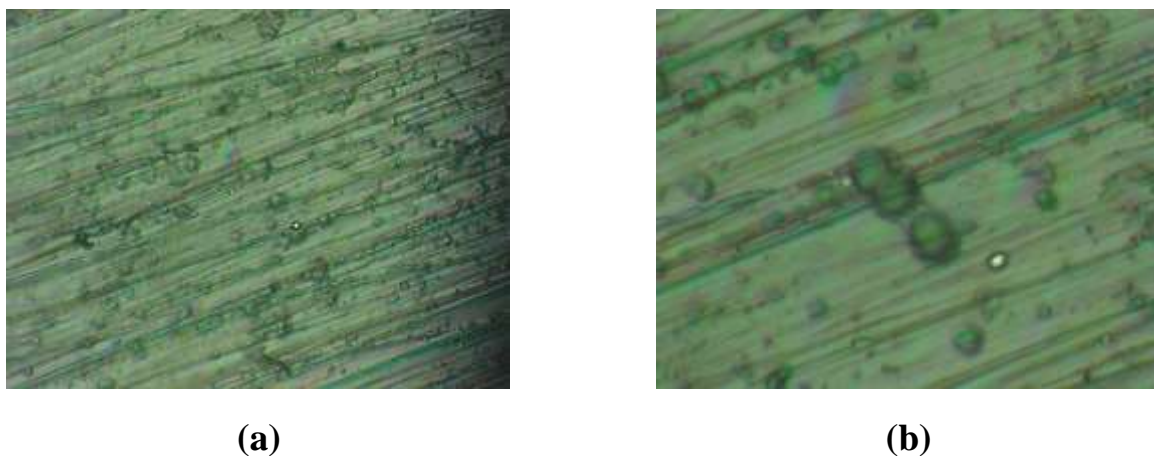


Figure 50 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 900°C, attaqué avec de l'eau régale, 48 heures après la trempe.

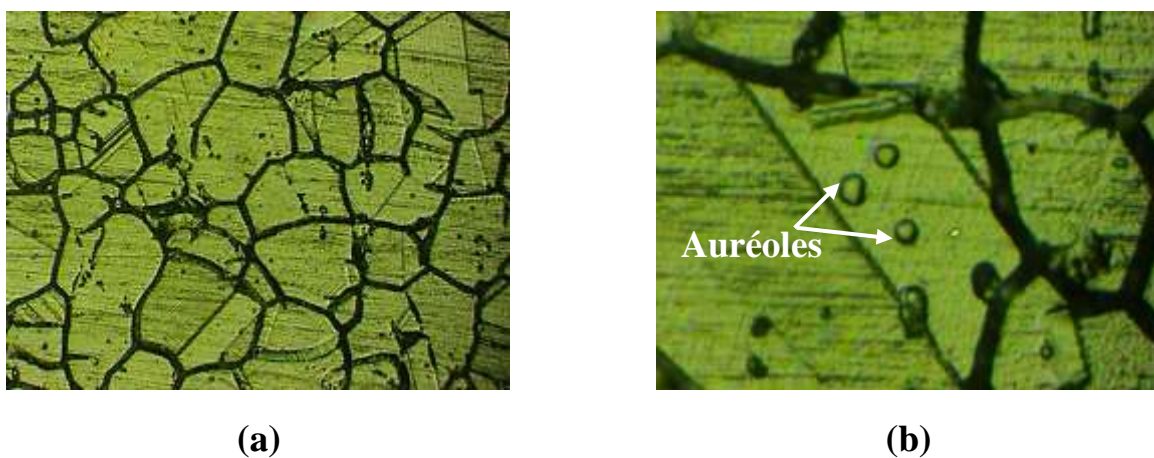


Figure 51 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 900°C, attaqué avec de l'eau régale, 7 jours après la trempe.

Lors du survieillissement de l'alliage, pour une évolution plus importante dans le temps et comme visualisé pour les autres températures du traitement, on a la croissance des grains intragranulaires et intergranulaires sous forme de carbures de taille plus importante (figure 52). Ces précipités continuent à s'enrichir à l'intérieur des grains et dans les joints de grains pour former des agrégats plus riches en Cr et en Mo tout en appauvrissant les zones qui les entourent en Ni et en Cr.

Ainsi on remarque la présence des zones transformées par le grossissement discontinu et qui se manifeste par un mécanisme de réaction discontinue avec précipitation lamellaire grossière et incomplète. En général, cette réaction est caractérisée par une texture lamellaire localisée au voisinage des joints de grains [135].

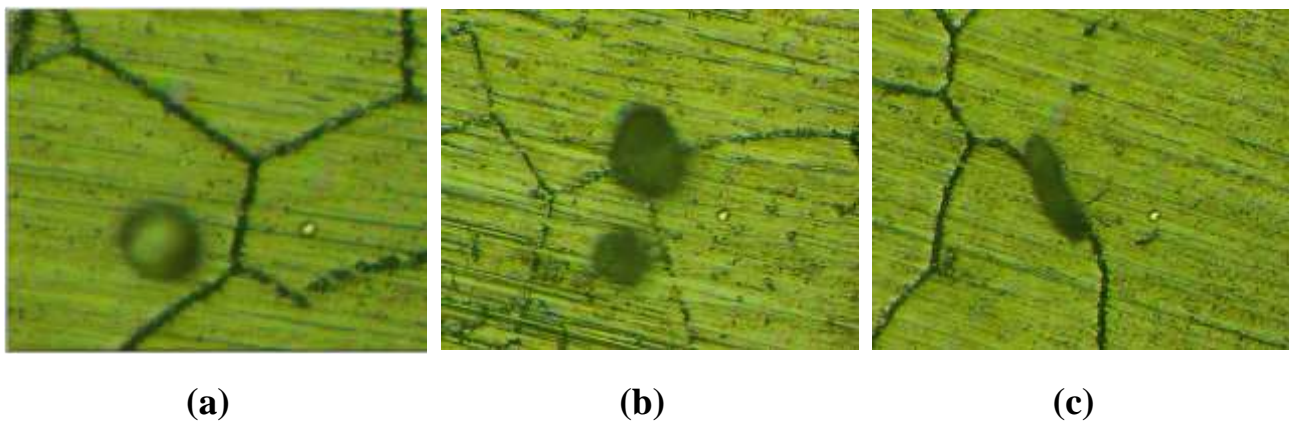
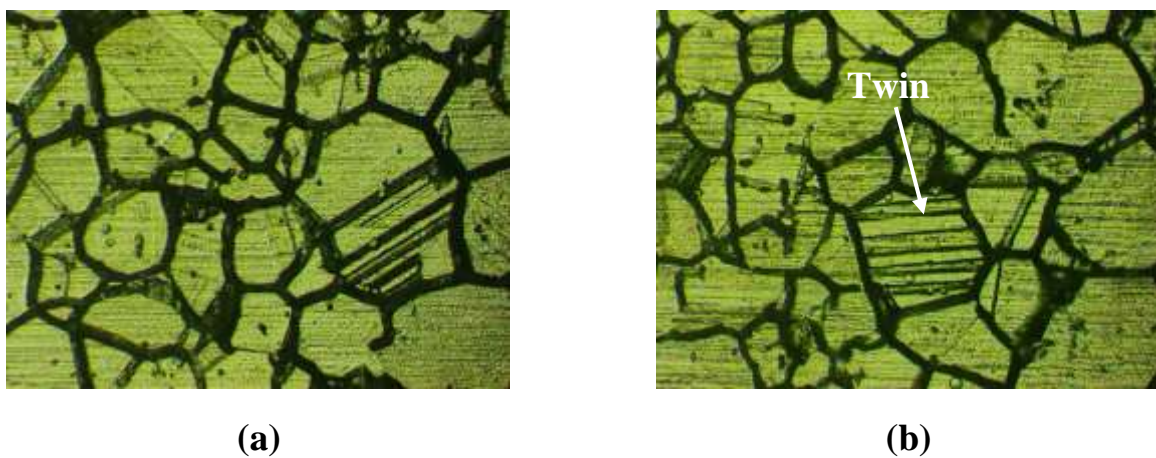


Figure 52 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 900°C, attaqué avec de l'eau régale, 17 jours après la trempe.

On note également la présence de la forme « Twin » comme étant l'une des types des déformations par dislocation, qui affectent de nombreuses propriétés comme l'anti-corrosion et l'anti-fatigue dans une grande variété de matériaux, y compris un tel matériel technologiquement important qui est un superalliage [136].





(c)



(d)

Figure 53 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 900°C, attaqué avec de l'eau régale, 29 jours après la trempe.

III - 5 Microstructure et état de surface de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 1000°C

Pour l'acier Hastelloy C2000, traité à 1000°C, on remarque que les précipités sont en excès au niveau des joints de grains dès les premières minutes du vieillissement (figure 54, a). Il faut noter qu'à des températures plus élevées, le chrome et le carbone diffusent préférentiellement dans les joints de grains pour former des carbures plus riches en chrome. Or, la teneur élevée en chrome dans ces zones peut provoquer une corrosion intergranulaire dans les autres zones adjacentes à faibles teneurs en chrome.

Au cours du vieillissement, et après presque 24 heures, on a la présence des précipitations intragranulaires, accompagnées par des larges zones de transformations (figure 54, b).

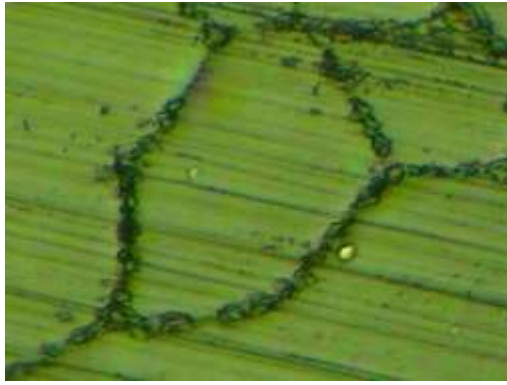
Les photos visualisées au microscope optique après 7 jours de trempe (figure 55), montrent la présence des grains de taille plus importante par rapport à celle visualisée auparavant avec des morphologies différentes : globulaire et polyédrique. Aussi sur la même figure, on observe des zones de précipitations discontinues caractérisées par la présence des polyèdres visualisés également pour d'autres alliages à base de nickel traités à des températures élevées [134].

Ceci montre également la phase du survieillissement de l'alliage ce qui concorde avec les résultats de la dureté.

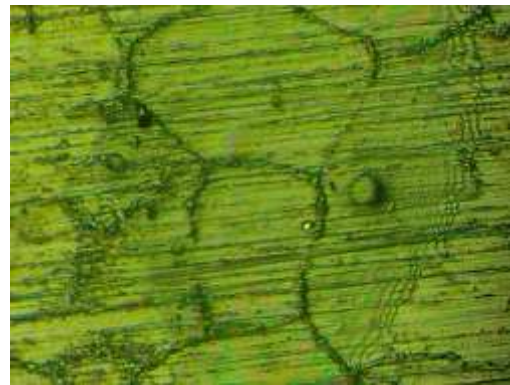
Après 20 jours de trempe (figure 56), on observe que les grains continuent à croître et à se propager tout au long de la matrice avec des précipitations intergranulaires et intragranulaires. Ceci est favorisé par le phénomène de coalescence entre les grains globulaires et polyédriques qui va conduire à des précipitations plus étendues sur l'ensemble de la matrice.

Cependant, il faut bien noter que la taille des grains influe beaucoup sur les propriétés des alliages, car une structure à grains fins est plus résiliente qu'une structure à gros grains, qui n'est pas favorable pour des sollicitations mécaniques [137].

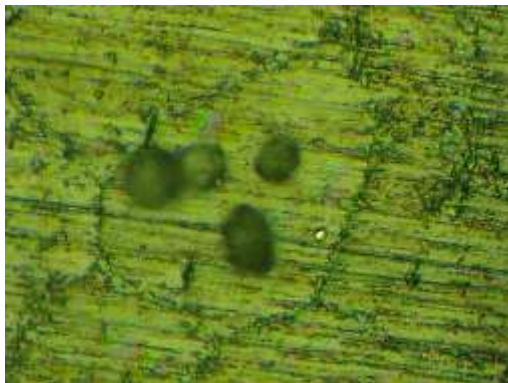
Il faut noter également que la croissance des grains ainsi que leur grossissement après traitement thermique, pour des temps plus importants de vieillissement, est moins significative lors du traitement thermique à 1000°C par rapport aux autres températures du traitement. On remarque également pour cette température du traitement, la diminution des dislocations contenues dans la matrice.



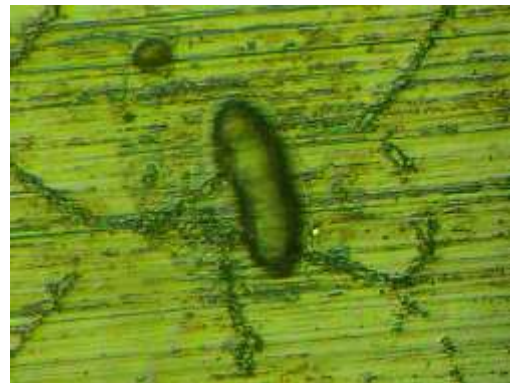
(a)



(b)

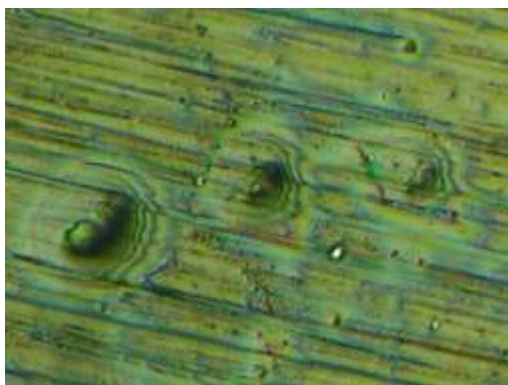


(c)



(d)

Figure 54 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 1000°C, attaqué avec de l'eau régale, 100 minutes (a) et 24 heures (b, c et d) après la trempe.



(a)



(b)

Figure 55 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 1000°C, attaqué avec de l'eau régale, 7 jours après la trempe.



(c)



(d)

Figure 56 - Micrographie optique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 1000°C, attaqué avec de l'eau régale, 20 jours après la trempe.

IV Analyse par Microscopie Electronique à Balayage de la microstructure de l'acier inoxydable Hastelloy C2000

Pour approfondir les résultats trouvés par microscopie optique, nous avons fait une analyse par microscopie électronique à balayage de la microstructure de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 avant et après traitement thermique.

IV - 1 Analyse de la microstructure de l'acier Hastelloy C2000 à l'état brut

L'analyse par microscope électronique à balayage (MEB) de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 à l'état de réception a permis de mettre en évidence sa microstructure représentée sur la figure 57. Il s'agit d'une structure homogène et austénitique qui ne présente pas des macles. Comme le montre la figure 57 (a), il s'agit de la présence de deux matrices, l'une sombre et l'autre est claire.

Afin de mettre en évidence les résultats obtenus par analyse microscopique à balayage de l'acier étudié avant traitement thermique, des microanalyses ponctuelles sur l'échantillon ont été effectuées. Nous avons choisi de cibler les trois zones illustrées dans la figure 57 (b et d) : zone 1 comme mentionnée sous le nom de matrice 1, zone 2 sous le nom de matrice 2 et les précipités illustrés dans l'image (d) de la même figure.

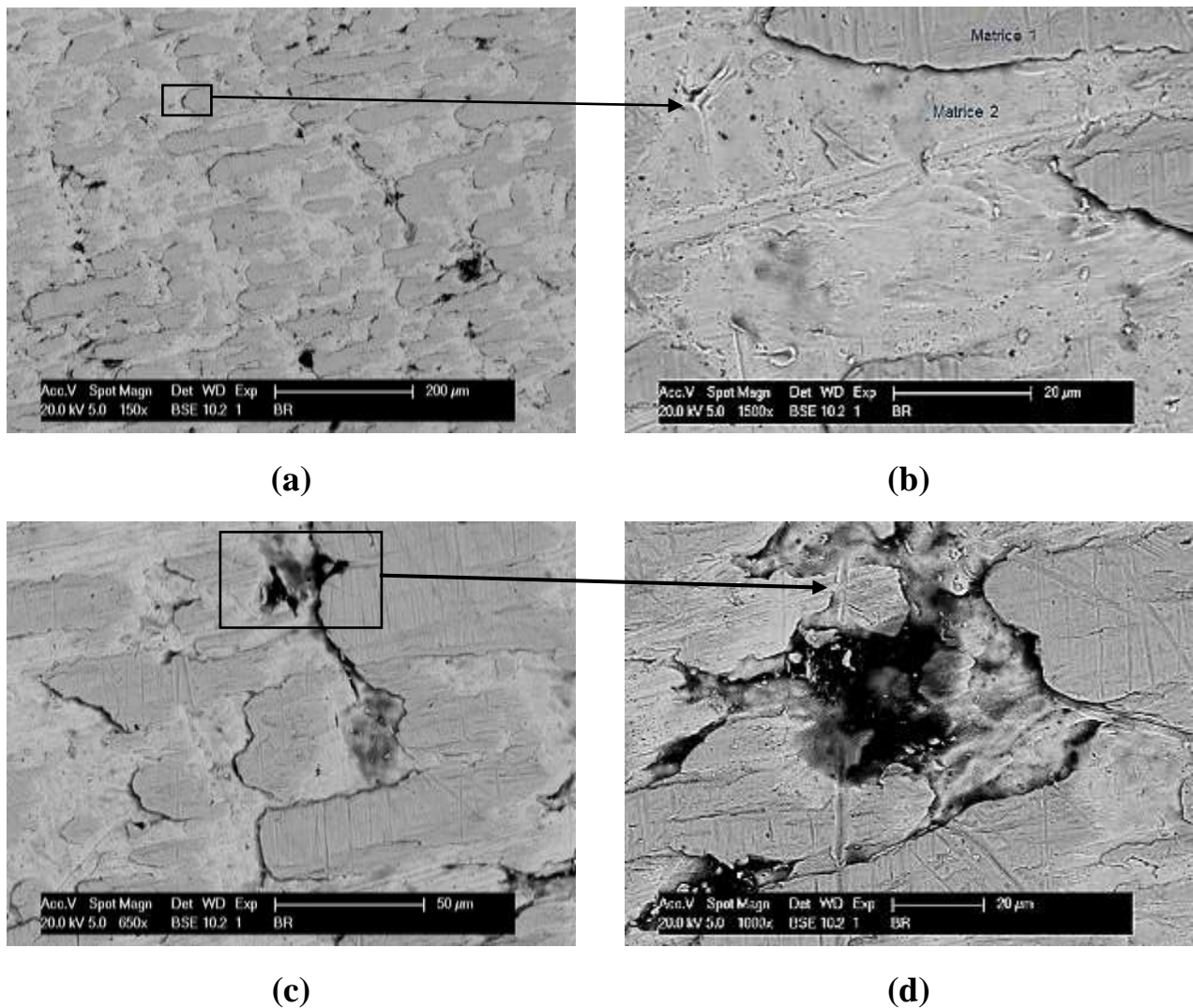


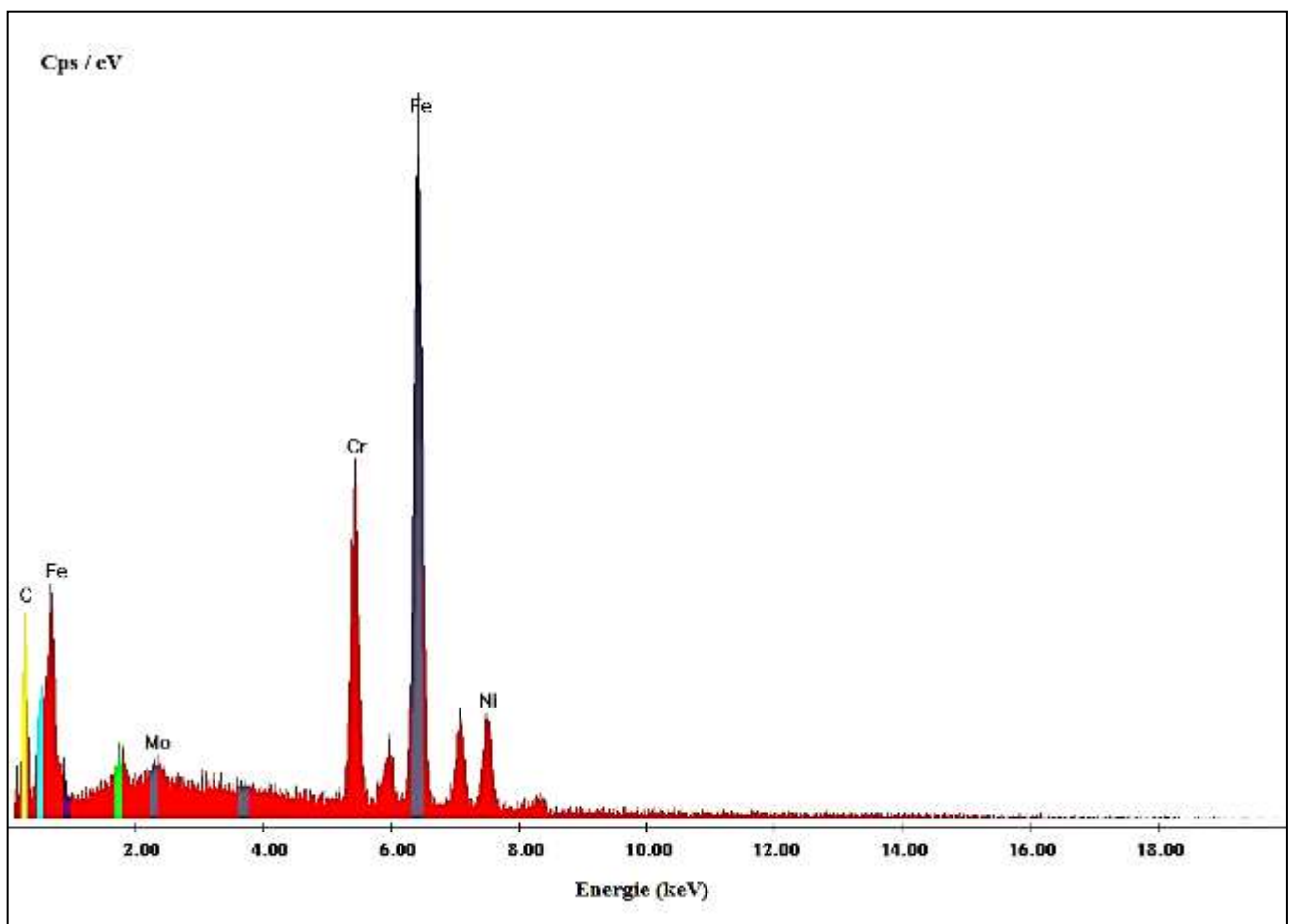
Figure 57 - Morphologie de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 à l'état brut par microscopie électronique à balayage.

La répartition des éléments composants chaque zone de la microstructure est présentée dans la figure 58. Les teneurs correspondantes de chaque élément aux trois points choisis pour l'analyse de la microstructure de l'échantillon sont regroupées dans le tableau 12.

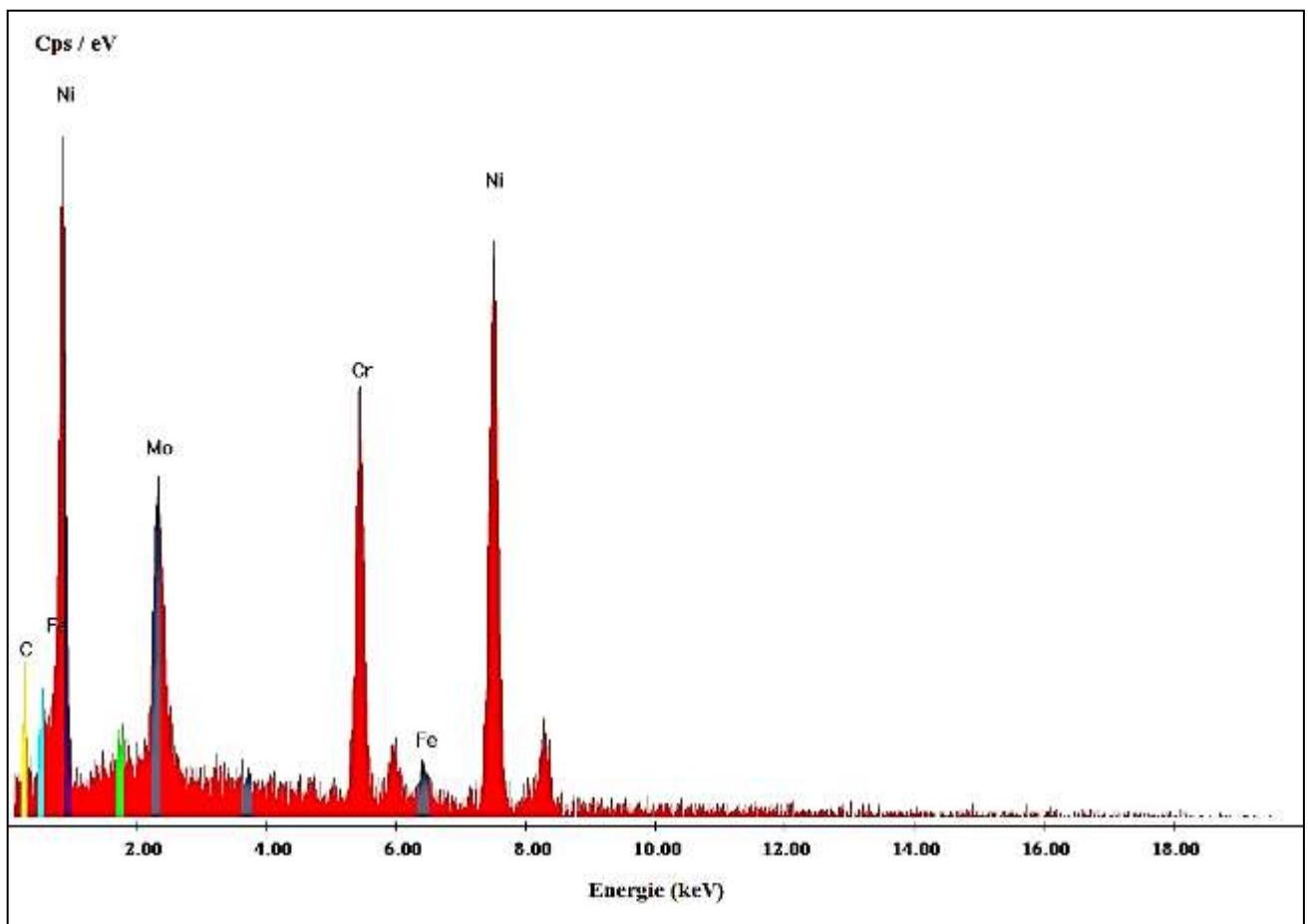
La quantification par spectroscopie à sélection d'énergie (EDS-X) indique que la première matrice est riche en Fe (42,52 %) avec des concentrations de 12,34 % du Cr et du 1,61 % du Mo. Ces éléments qui caractérisent bien la composition de l'austénite.

Pour la matrice 2, elle est riche en Ni mais avec une teneur qui reste inférieure à la quantité du nickel contenue dans la composition initiale de l'acier Hastelloy C2000 avec la présence d'une teneur importante du carbone comme étant un élément gammagène qui joue un rôle important dans la stabilisation de l'austénite.

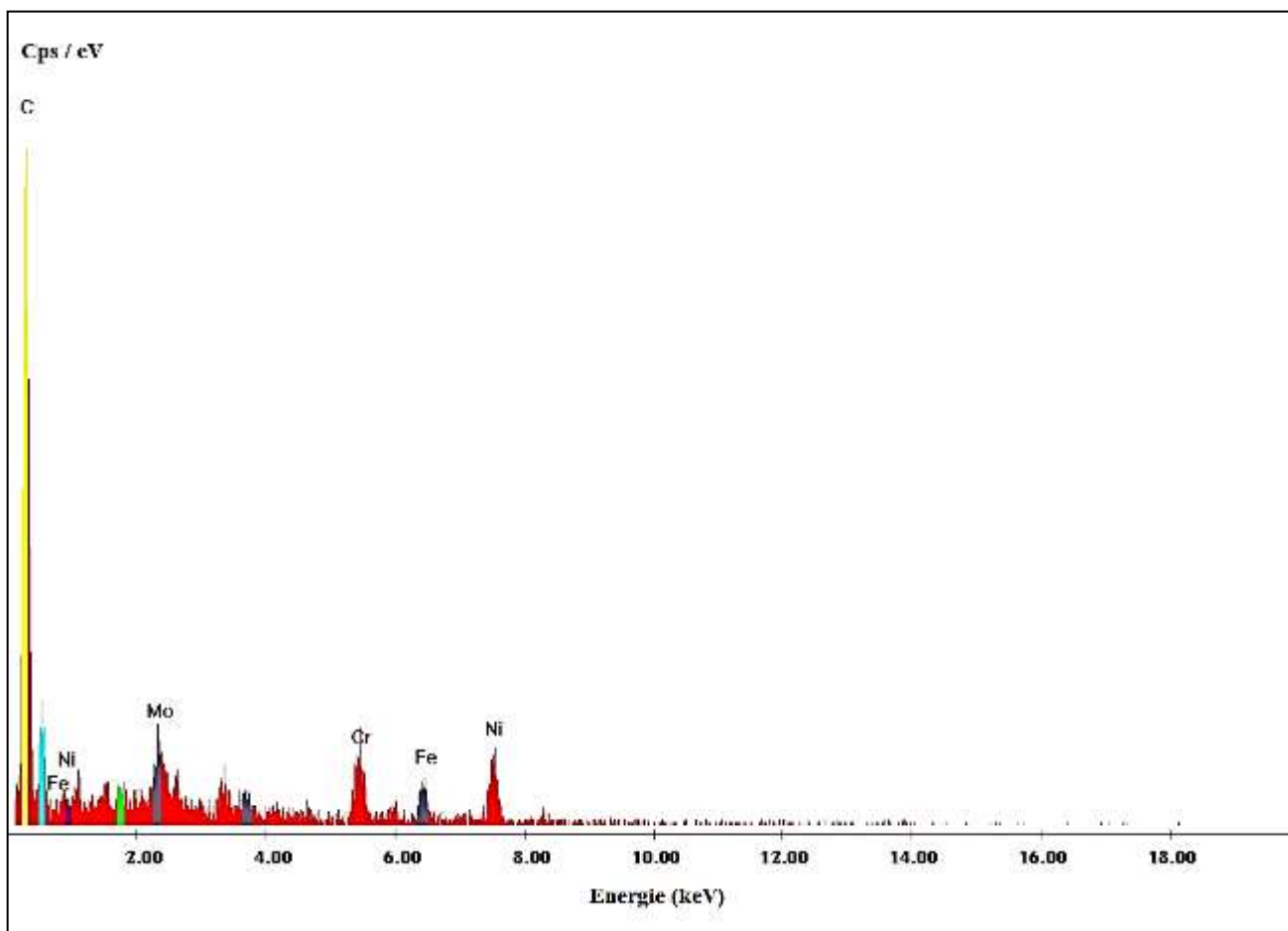
Tandis que pour l'analyse de la composition du précipité, elle a montré la présence d'une teneur élevée du carbone (85,77 %) avec la présence des faibles teneurs du Nickel, Chrome et molybdène. La présence de cette teneur élevée en carbone dans la microstructure de l'alliage peut favoriser la précipitation des phases secondaires sous forme de carbures.



(a)



(b)



(c)

Figure 58 - Microanalyses EDS-X de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 à l'état brut.

Tableau 12 - Composition chimique des zones ciblées par EDS-X de Hastelloy C2000 à l'état brut.

Zone/ Elément	C	Mo	Cr	Fe	Ni
	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %
Matrice 1	34,62	1,61	12,43	42,53	8,80
Matrice 2	27,38	14,72	15,22	0,77	41,91
Précipité	85,77	3,32	2,78	1,98	6,16

IV - 2 Analyse de la microstructure de l'acier Hastelloy C2000 après traitement thermique

Afin de compléter l'analyse de la microstructure de l'acier Hastelloy C2000, nous avons enregistré les morphologies de l'alliage par microscopie électronique à balayage pour chaque température du traitement et ceci après un temps de vieillissement d'un mois.

Les résultats de cette analyse sont regroupés dans la figure 59, qui représente la morphologie de l'acier Hastelloy C2000 pour une température du traitement de 900°C, et dans la figure 60, qui représente la microstructure cet alliage pour des températures du traitement de 700°C (a), 800°C (b) et 1000°C (c).

En comparant les morphologies de la structure de l'acier Hastelloy C2000, obtenues après traitement thermique pour les différentes températures, on remarque que celle de l'échantillon traité à 900°C contient des précipités contrairement à la morphologie des autres échantillons traités à 700°C, 800°C et 1000°C.

L'analyse des résultats obtenus par microscopie électronique à balayage pour l'échantillon traité à 900°C montre la présence de deux zones : une zone qui constitue la matrice de base de l'échantillon et les précipités (figure 59, b) qui se présentent sous forme d'agrégat issu de la croissance et la coalescence de plusieurs précipités jusqu'à l'obtention d'un précipité avec une taille plus importante. Ceci a été également trouvé par analyse microscopique de cet échantillon traité à 900°C.

L'analyse des précipités montre la présence de deux types de précipités : un plus sombre et un autre qui est plus clair. L'identification de la nature de ces précipités et de la matrice de base a été faite par spectroscopie à sélection d'énergie. La quantification de la composition de ces zones est présentée dans le tableau 13.

D'après les résultats de cette analyse de composition de l'échantillon traité à 900°C, on remarque que pour la matrice 1 qu'il s'agit bien de la phase austénitique qui est plus riche en élément gammagène comme le Ni par rapport aux autres zones. Pour les deux précipités, ils ont presque la même composition chimique sauf que pour le précipité clair, il est plus enrichi en Cr, Mo. La différence de couleur entre ces deux précipités provient de la différence de la concentration du carbone dans la composition de chacun.

L'analyse de la composition chimique de ces précipités montre qu'il s'agit bien de la précipitation des carbures de chrome. Ce type de précipité se présente dans les joints de grains et prend des tailles plus importantes pour des temps de vieillissement plus élevés. Cette identification concorde bien avec les résultats trouvés par microscopie optique et qui confirme également la précipitation sous cette forme pour cet alliage traité à 900°C.

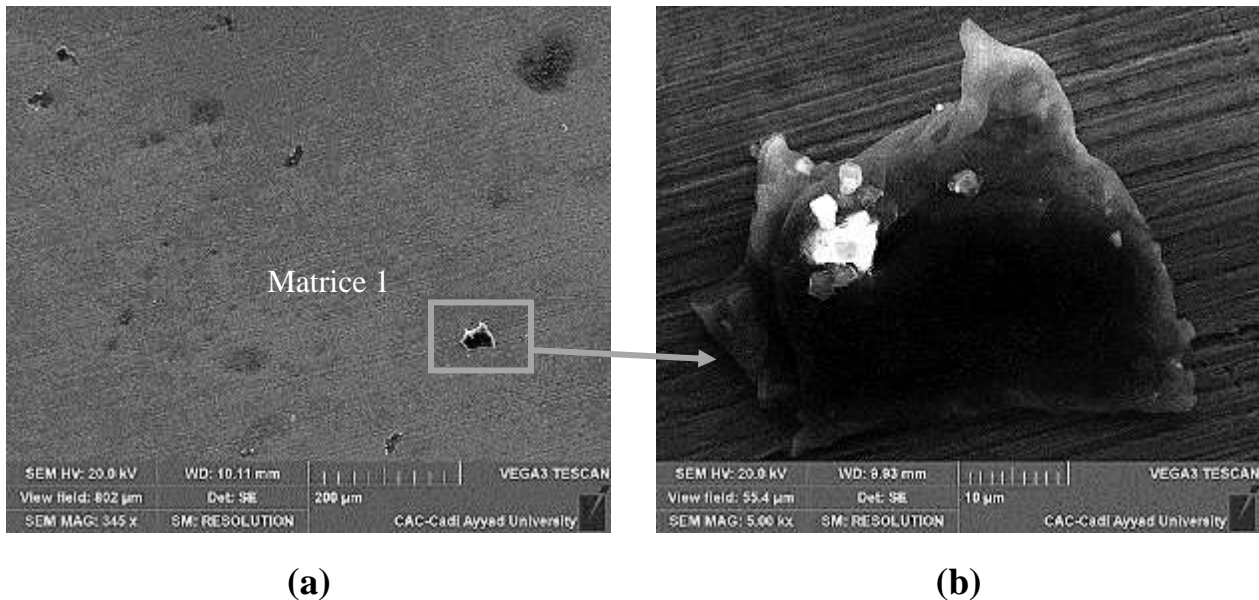


Figure 59 - Morphologie de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 900°C par microscopie électronique à balayage.

Tableau 13 - Composition chimique des zones ciblées par EDS-X de Hastelloy C2000 après traitement thermique à 900°C.

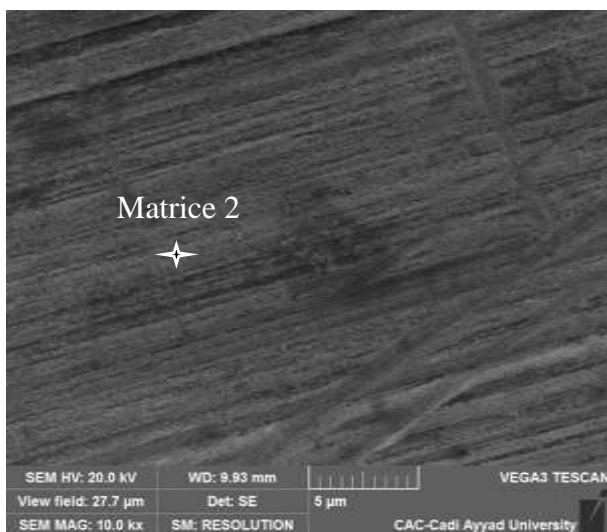
Zone/ Élément	Fe	Cr	Mo	Ni	C
	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %
Matrice 1	62,59	21,30	3,21	9,43	3,47
Précipité sombre	4,14	66,73	1,54	6,78	20,81
Précipité clair	4,89	68,34	2,21	7,33	17,23

Les résultats de l'analyse de la composition par EDS-X des différentes matrices représentatifs de chaque température du traitement sont présentées dans le tableau 14.

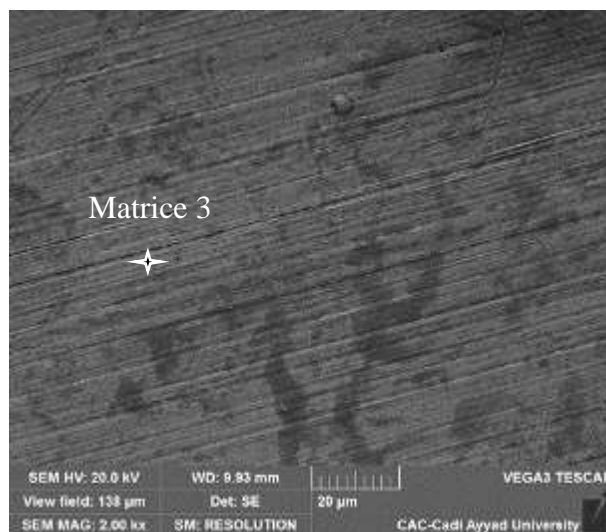
D'après ces résultats, on remarque que la composition chimique de l'austénite reste assez stable avec l'élévation de la température du traitement thermique.

On remarque la présence de certaines transformations visualisées dans la matrice pour ces trois températures de traitement visualisées également par microscopie optique.

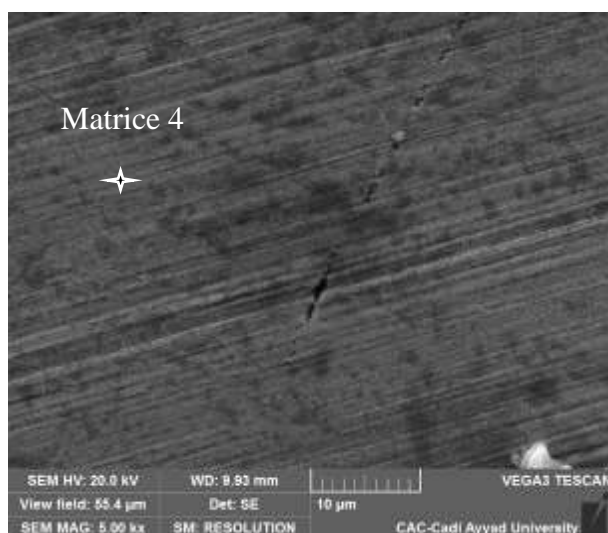
Il faut noter que certains travaux ont montré que la précipitation des carbures de chrome est affectée avec l'élévation de la température du traitement surtout pour le traitement thermique à 1000°C qui conduit généralement à une disparition totale de ce type de précipité.



(a)



(b)



(c)

Figure 60 - Morphologie de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à 700°C (a), 800°C (b) et 1000°C (c) par microscopie électronique à balayage.

Tableau 14 - Composition chimique des zones ciblées par EDS-X de Hastelloy C2000 après traitement thermique à 700°C, 800°C et 1000°C.

Zone/ Élément	Fe	Cr	Mo	Ni	C
	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %
Matrice 2	62,59	21,30	3,21	9,43	3,47
Matrice 3	63,21	20,45	3,09	9,12	4,13
Matrice 4	64,25	19,89	3,11	9,33	3,42

V Analyse par Diffraction de Rayons X de la microstructure de l'acier inoxydable Hastelloy C2000

V - 1 Analyse de la microstructure de l'acier Hastelloy C2000 à l'état brut

En diffraction des rayons X, les informations de base que l'on traite essentiellement sont les raies de diffraction. L'analyse fine de raies nous permet d'accéder à deux catégories d'informations : la position et l'intensité (aire de la raie de diffraction).

La figure 61 représente le diffractogramme obtenu avant traitement de l'alliage Hastelloy C2000. D'après le diffractogramme on remarque que la structure de l'alliage est caractérisée par les plans (111), (200), (220), (311) et (222) déterminés à partir des fiches ASTM. Nous notons également que les pics situés au niveau des différentes positions, correspondent à la précipitation de la phase austénitique.

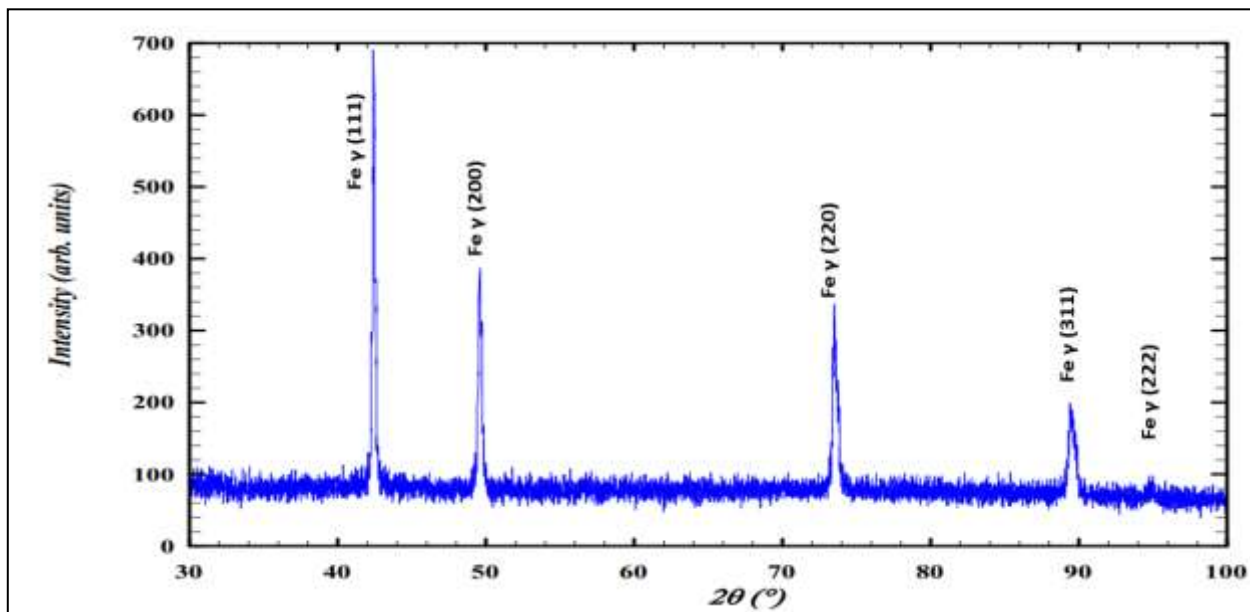


Figure 61 - Diffractogramme de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 avant traitement thermique.

Le tableau 15 regroupe les résultats obtenus, à l'aide du logiciel WINPLOTR, pour l'alliage Hastelloy C2000 avant traitement.

La comparaison du paramètre de la maille a trouvé qui vaut 3,5727 Å avec celui de la phase austénitique donné par les fiches ASTM qui est de l'ordre de 3,6, permet de déterminer la structure austénitique de cet alliage. Ceci concorde bien avec les résultats trouvés par le diagramme de Schaffer et avec l'analyse par microscope électronique à balayage à travers la composition chimique de la phase austénitique.

Tableau 15 - Paramètres de la maille de l'alliage Hastelloy C2000 avant traitement.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	α	β	γ
3,5727	2,6633	2,5531	24,25	90	90	90

V - 2 Analyse de la microstructure de l'acier Hastelloy C2000 après traitement thermique

Pour approfondir et compléter l'analyse de la microstructure de l'acier Hastelloy C2000 et l'étude de la variation de la température du traitement thermique sur cette dernière, nous avons enregistré les spectres de diffraction de rayons X, pour les quatre échantillons traités à 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C.

La figure 62 montre que les spectres de diffraction des rayons X des quatre pièces traitées sont similaires. Donc la structure de cet alliage traité à ces quatre températures reste monophasique. D'après les fiches ASTM on peut déduire que cette structure est caractérisée par les plans (111), (200), (220), (311) et (222) trouvés également pour le même type d'alliage étudié par Huang [138]. L'apparition des nouveaux pics aux positions (c), (d), (e) et à la position (b) pour l'alliage traité à 700°C correspondent à la précipitation sous forme des carbures de chrome. Ce qui concorde bien avec les résultats trouvés par microscopie électronique à balayage de l'alliage après traitement thermique.

L'analyse microscopique a montré qu'au cours du vieillissement des alliages, les précipités s'amorcent sous différentes morphologies et se coalescent pour former d'autres de plus grandes tailles. Ceci est cohérent avec l'augmentation de l'intensité des pics et du nombre de pics à chaque position par rapport au spectre de l'alliage avant traitement.

On remarque également que lorsqu'on augmente la température du traitement, l'intensité des pics augmente et ceci est dû à des réarrangements des positions d'atomes et peut être également dû à la morphologie des grains qui change de manière significative en fonction du temps. Ce phénomène qui été rencontré également pour un autre type d'acier inoxydable [44].

Il faut noter également que l'intensité des pics de Bragg est directement proportionnelle à l'augmentation de la fraction volumique de la phase en cours de croissance [139] et ceci concorde bien avec les résultats trouvés pour les paramètres de la maille en fonction de la température du traitement thermique.

Pour le spectre de diffraction qui correspond à l'alliage traité à 1000°C, on constate qu'il a un déplacement de pic à la position (a) par rapport au pic de l'alliage non traité. Ce déplacement peut être attribué à une transition de phase dans le réseau cristallin. En effet, les déformations du réseau cristallin sont liées aux ongles de diffraction par la relation de Bragg [140].

La figure 63 correspond aux spectres de diffraction des rayons X des quatre pièces traitées à 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C obtenus deux mois après la trempe. On remarque que les pics reprennent leur position initiale ce qui montre la stabilité de la microstructure de l'acier Hastelloy C2000 après traitement thermique.

L'analyse de la composition chimique de la microstructure par microscopie électronique à balayage, un mois après la trempe, a montré que la matrice des pièces traitées à 700°C, 800°C et 1000°C reste austénitique avec l'absence des carbures sauf pour la pièce traitée à 900°C. La non identification des carbures de chrome par microscopie électronique à balayage est généralement liée à la fraction volumique de cette phase qui change considérablement avec l'élévation de la température du traitement.

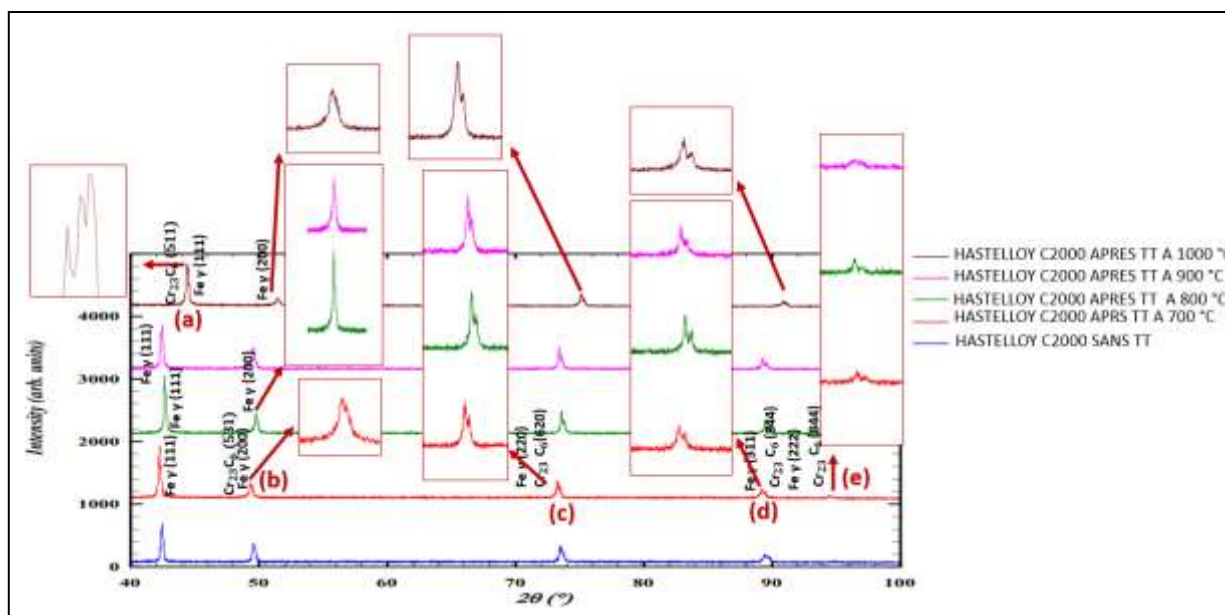


Figure 62 - Diffraction des rayons X de l'alliage C2000 des pièces traitées à 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C, après 11 jours de trempe.

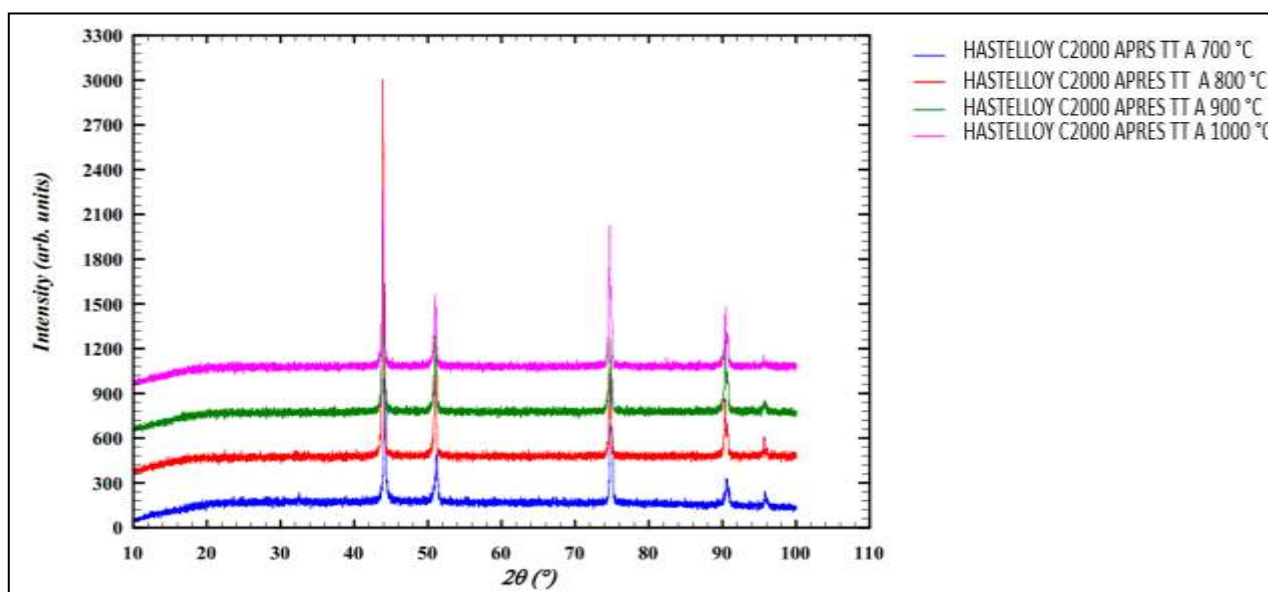


Figure 63 - Diffraction des rayons X de l'alliage C2000 des pièces traitées à 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C, après 2 mois de trempe.

Le tableau 16 regroupe les paramètres cristallographiques de l'alliage Hastelloy C2000, pour les températures du traitement 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C. D'après le tableau, on remarque que les valeurs moyennes trouvées du paramètre a sont proches pour les différentes températures du traitement. La valeur moyenne des résultats trouvés du paramètre a est de l'ordre de 3,5835 Å.

Tableau 16 - Paramètres cristallographiques de l'alliage HASTELLOY C2000 traité à 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C.

T=700°C			T=800°C		
d(hkl) en (Å)	hkl	a en (Å)	d(hkl) en (Å)	hkl	a en (Å)
2,0506	111	3,5517	2,065	111	3,5767
1,7827	200	3,5654	1,7897	200	3,5794
1,267	220	3,5836	1,2697	220	3,5913
1,0928	311	3,6244	1,0853	311	3,5995
1,0343	222	3,5829	1,0259	222	3,5538
Moyenne de a en (Å)		3,5816	Moyenne de a en (Å)		3,5801
T=900°C			T=1000°C		
d(hkl) en (Å)	hkl	a en (Å)	d(hkl) en (Å)	hkl	a en (Å)
2,0589	111	3,5661	2,0583	111	3,5651
1,7881	200	3,5762	1,79	200	3,58
1,2691	220	3,5896	1,2698	220	3,5915
1,0851	311	3,5989	1,085	311	3,5985
1,0426	222	3,6117	1,0343	222	3,5829
Moyenne de a en (Å)		3,5885	Moyenne de a en (Å)		3,5836

L'analyse de la variation des paramètres cristallographiques en fonction des températures de traitement thermique révèle une augmentation du paramètre a et du volume de la maille (figures 64 et 65). L'effet de la taille déjà observé dans des études antérieures [9, 10, 11] est donc fortement corrélé à une modification des paramètres cristallins. Pour la structure, elle reste orthorhombique pour les différentes températures du traitement.

En effet, pour la température du traitement 1000°C, le taux d'augmentation du volume de la maille est de l'ordre de 36,37 %.

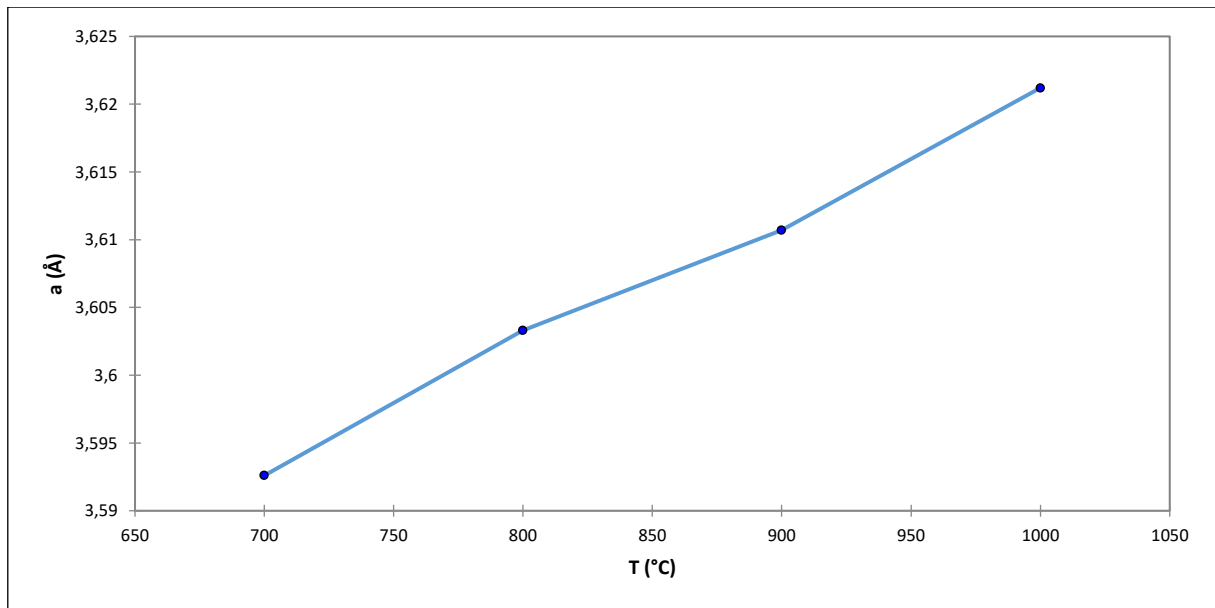


Figure 64 - Variation du volume de la maille a de l'alliage Hastelloy C2000 en fonction de la température du traitement thermique.

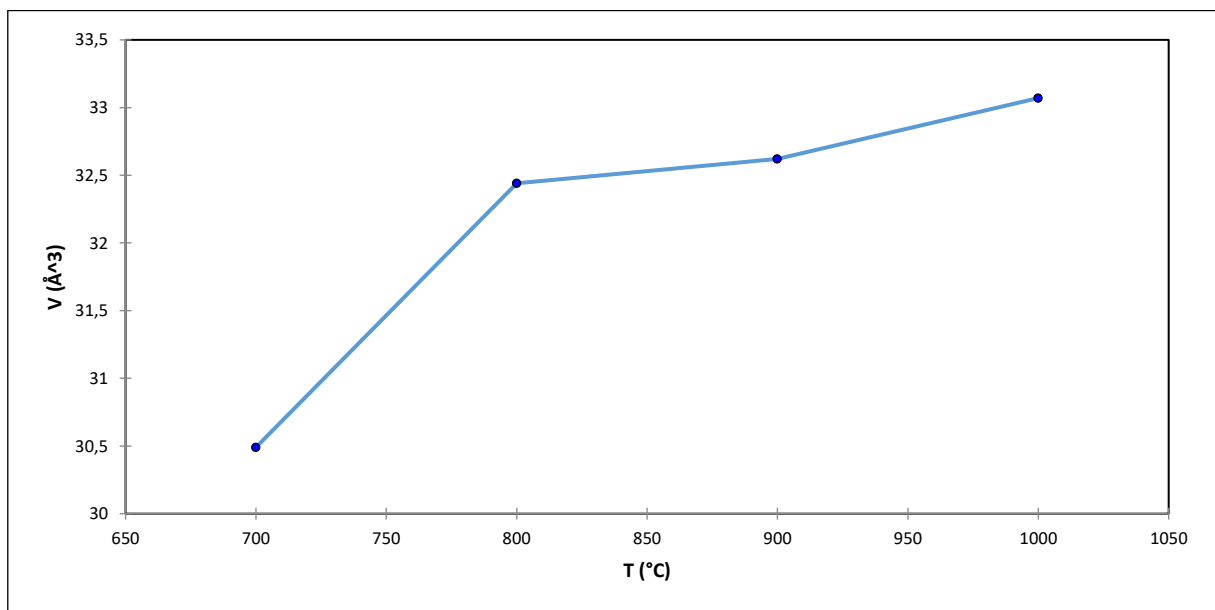


Figure 65 - Variation du paramètre de la maille a de l'alliage Hastelloy C2000 en fonction de la température du traitement thermique.

VI Etude de la cinétique de la transformation de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 au cours du surveillissement

Les transformations observées dans la microstructure des aciers inoxydables, dont l'acier Hastelloy C2000 fait partie, ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche faisant appel à différents modèles décrivant ces transformations de phase.

Parmi ces modèles les plus utilisés, on a le modèle de Kolmogrov- Johnson – Mehl – Avrami (KJMA).

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'application de ce modèle pour étudier la cinétique de transformation au cours du vieillissement de l'alliage Hastelloy C2000 pour les quatre températures du traitement : 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C.

VI - 1 Application de la Théorie de Kolmogorov- Johnson – Mehl – Avrami (KJMA)

Dans cette partie, nous avons étudié la cinétique de la transformation de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique à partir des mesures de la dureté obtenues pendant deux mois.

L'utilisation de l'équation de Johnson-Mehl-Avrami [141] va nous permettre de déterminer les facteurs cinétiques qui sont le facteur d'Avrami n et la constante de vitesse K .

Le taux de matière transformée au cours du temps à une température donnée après intégration est donné par l'équation. L'obtention de cette équation est détaillée dans le premier chapitre.

$$\ln(-\ln(1-y)) = n \ln(t) + \ln(K) \quad (\text{Eq.50})$$

Le degré d'avancement X en fonction du temps est calculé à partir de la relation suivante :

$$X = \frac{\text{HRF}(t) - \text{HRF}(0)}{\text{HRF}(\infty) - \text{HRF}(0)} \quad (\text{Eq.51})$$

Avec : $\text{HRF}(t)$: la dureté à l'instant t ;

$\text{HRF}(0)$: la dureté maximale ;

$\text{HRF}(\infty)$: la dureté finale.

L'analyse de la variation du degré d'avancement X en fonction du temps a montré que plus le temps du vieillissement de l'acier augmente, la fraction X augmente et plus il y a la formation de nouveaux grains. Et ceci concorde bien avec les résultats obtenus par analyse microstructurale qui confirme la croissance et l'apparition des nouveaux grains avec l'évolution du temps.

Pour déterminer les constantes n et K , nous avons tracé $\ln(-\ln(1-x))$ en fonction de $\ln(t)$ pour chaque température du traitement thermique (figure 66). Les courbes tracées montrent que la plupart des points expérimentaux sont presque en accord avec la ligne droite du modèle KJMA avec un coefficient qui dépasse 0,9. Et donc à travers la régression linéaire des points obtenus qui donne une ligne droite, on peut déterminer les coefficients n et K avec la pente qui correspond à n et l'ordonnée à l'origine qui exprime $\ln(K)$. Le tableau 17 donne les valeurs de l'exposant n et de la constante de vitesse K pour les différentes températures.

Les deux paramètres n et K sont empiriques et permettent d'avoir une description précise de la cinétique des transformations au cours du vieillissement de l'alliage sous l'effet du traitement thermique.

D'après ces résultats, on remarque que la constante de vitesse K augmente avec l'augmentation de la température du traitement thermique. Donc on peut déduire que la vitesse des transformations lors du vieillissement est accélérée avec l'élévation de la température du traitement thermique. Ceci est expliqué également par la croissance des précipités qui rentrent en concurrence entre eux, lors de ces

transformations, pour former des zones plus étendues de précipitation. Il faut noter également que si $K > 1 \text{ s}^{-1}$, la réaction est trop rapide pour être suivie expérimentalement [66].

Pour l'indice n , il prend des valeurs proches qui varient entre 0,42 et 0,47. L'obtention de ces valeurs montre que la croissance des précipités au cours de cette phase de survieissement est similaire pour les différentes températures de traitement thermique et qu'il s'agit d'une réaction simple. Ceci est confirmé également par les différentes évolutions visualisées dans la microstructure en termes de morphologie des grains, leur taille et leur composition chimique.

Cependant la faible différence entre les différentes températures peut être due à la vitesse de diffusion de certains atomes comme le molybdène et le chrome dans la matrice et la capture de ces atomes pour les différents précipités formés au cours du survieissement [44]. Il faut noter également que plus le paramètre n est proche de 1, plus la diffusion des atomes est favorisée.

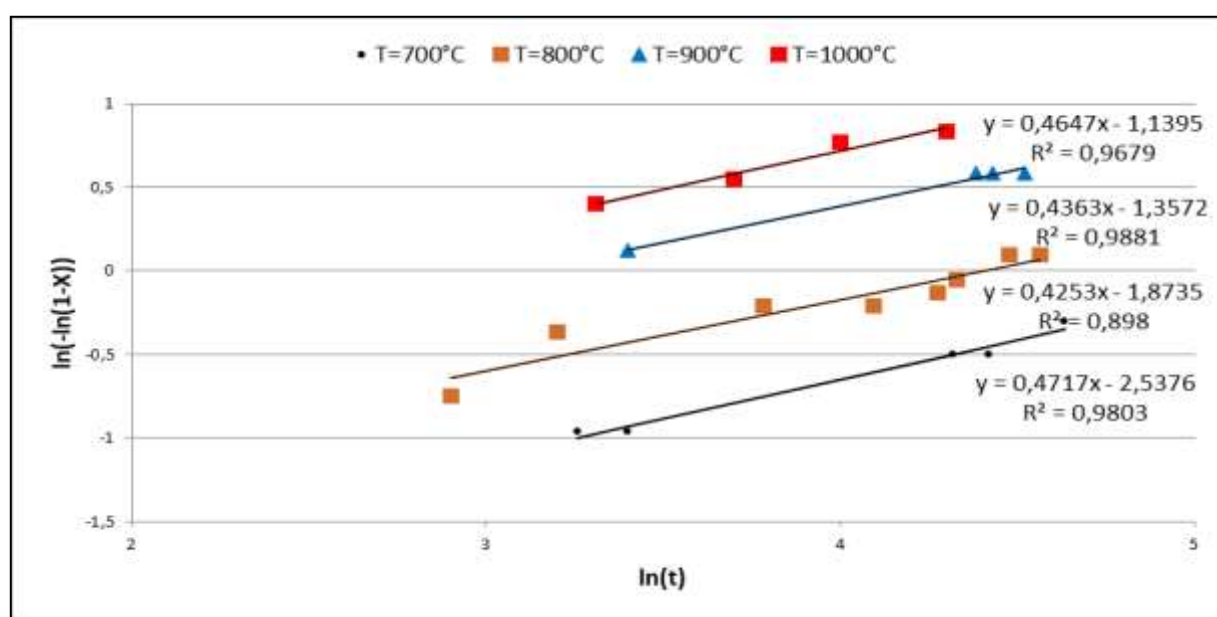


Figure 66 - Représentation de $\ln(-\ln(1-x))$ en fonction de $\ln(t)$ relative à la transformation au cours du survieissement de l'alliage HASTELLOY C2000 traité à 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C.

Tableau 17 - Coefficients de l'équation de Johnson et Mehl-Avrami de l'alliage HASTELLOY C2000 traité pendant 3 heures à 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C et trempé à l'eau.

T (°C)	n	K (min ⁻¹)
700	0,47	0,08
800	0,42	0,15
900	0,43	0,26
1000	0,46	0,32

VII Détermination de l'énergie d'activation

VII - 1 Application de l'approximation de Bruke

Pour déterminer l'énergie d'activation apparente E_a , nous avons fait appel à la méthode de BRUKE [141]. Cette méthode consiste à tracer pour différentes valeurs de l'avancement X , $\ln(t)$ en fonction de $1/T$ (chapitre 1) qui donne une ligne droite de pente E_a/R avec R est la constante des gaz parfait et qui vaut $8,32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Le tracé de $\ln(t)$ en fonction de $1/T$ est représenté dans la figure 67. Les énergies d'activation déterminées à partir des pentes des courbes tracées sont très proches comme il est montré dans le tableau 18. La valeur moyenne des valeurs obtenues pour chaque degré d'avancement est de l'ordre de **54,15 (kJ/mol)**.

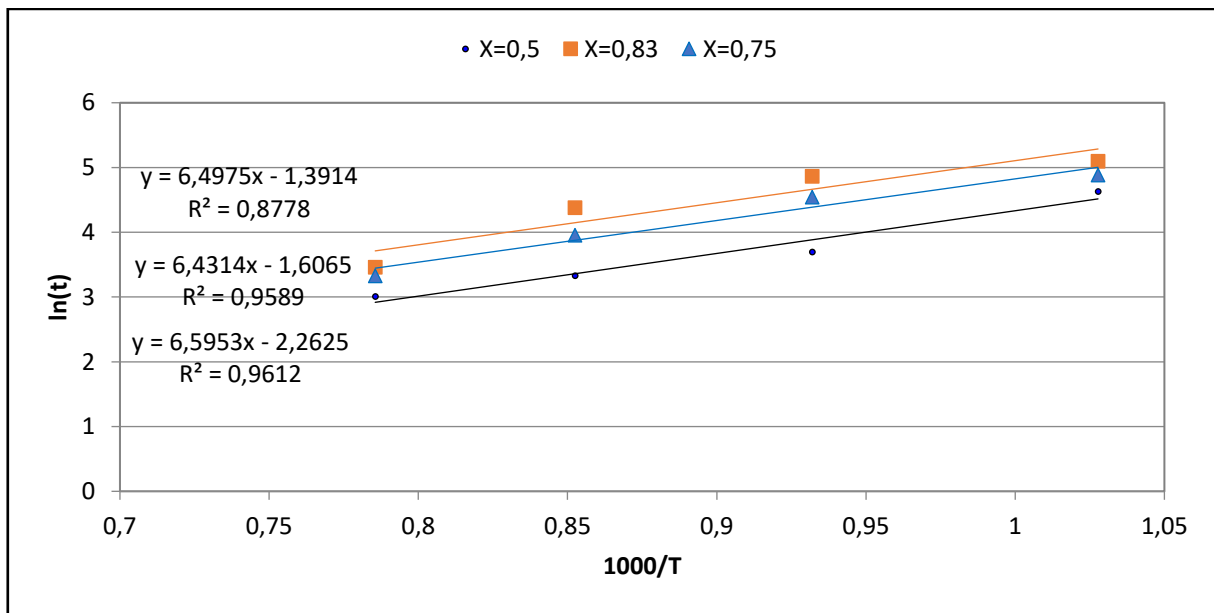


Figure 67 - Représentation de $\ln(t)$ en fonction de $1000/T(K)$ de l'alliage HASTELLOY C2000 traité à 700°C , 800°C , 900°C et 1000°C .

Tableau 18 - Valeurs de l'énergie d'activation apparente E_a pour différentes valeurs de l'avancement X .

X	Energie d'activation apparente E_a en (kJ/mol)
0,5	$54,87 \pm 0,02$
0,83	$54,03 \pm 0,02$
0,75	$53,51 \pm 0,02$

VII - 2 Application de l'équation d'Arrhenius

Pour vérifier la valeur de l'énergie d'activation apparente E_a , trouvée par la méthode de Bruke, nous allons utiliser les valeurs trouvées précédemment de K , pour recalculer la valeur de E_a en se basant sur la loi d'Arrhenius (voir chapitre 1), sous la forme suivante :

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (\text{Eq 52})$$

Le tableau 19 regroupe les valeurs de l'énergie d'activation apparente trouvées par la loi d'Arrhenius. La moyenne de l'énergie d'activation apparente trouvée par cette méthode est de l'ordre de **53,26 kJ/mol**.

En comparant les deux valeurs moyennes trouvées par la méthode de Bruke et par la loi d'Arrhenius, on trouve qu'elles sont très proches.

Tableau 19 - Valeurs de l'énergie d'activation apparente à partir de la loi d'Arrhenius.

T1 (°C)	T2 (°C)	Ea (kJ/mol)
700	800	57,68 ± 0,16
800	900	54,06 ± 0,16
700	1000	48,03 ± 0,16

VIII Synthèse des résultats expérimentaux

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus lors de l'étude mécanique et microstructurale des différents mécanismes et changements mis en jeu après traitement thermique de l'acier inoxydable austénitique Hastelloy C2000 dans une gamme de températures : 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C.

Le suivi de la dureté en fonction du temps pour les quatre échantillons, représentatifs de chaque température du traitement, a montré que les traitements thermiques ont conduit à une dureté finale similaire qui est 47. Cette valeur qui reste inférieure à sa dureté initiale avant traitement thermique, ce qui montre l'effet défavorable de ce type de traitement sur la dureté de l'acier Hastelloy C2000.

L'analyse microstructurale par microscopie optique de cet alliage, pour chaque température de traitement, a montré que dès les premières minutes du vieillissement, on a la présence des précipitations intragranulaires sous différentes morphologies et intergranulaires. Or, la présence de cette forme de précipitation provoque la dégradation des propriétés mécaniques de ce type d'alliage en particulier sa dureté. Ce qui confirme également la chute de la dureté visualisée lors de l'analyse mécanique.

Pour une évolution importante dans le temps de vieillissement, il a été observé que plus le temps de vieillissement augmente, les précipités continuent à se coalescer et à croître pour former des agrégats plus riches en Cr et en Mo, ce qui provoque par conséquent un appauvrissement dans les zones qui entourent ces précipités et conduit donc à une corrosion intergranulaire caractérisée par l'apparition d'un nombre important de piqûres qui se développent dans toute la matrice.

Les traitements thermiques de cet alliage ont montré également que plus on augmente la température du traitement thermique, on favorise la présence des précipités ainsi que leur agglomération.

Cependant il faut bien noter que la taille des grains formés a aussi une influence très importante sur la résilience de l'alliage et la présence des dislocations dans sa structure. Le traitement thermique de l'acier Hastelloy C2000 à 900°C a montré qu'à cette température, cet alliage est plus sensible à ces dislocations sous forme de Twin. Cependant, il a été observé que la croissance et le grossissement des grains à 1000°C a été moins significatif par rapport aux autres températures du traitement. Ceci a été également confirmé par microscopie électronique à balayage.

L'analyse par microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à sélection d'énergie (EDS-X) a montré que pour ces précipités, il s'agit bien de la précipitation des carbures de chrome. Ce type de précipité se présente dans les joints de grains et prend des tailles plus importantes pour des temps de vieillissement plus élevés. Cette identification concorde bien avec les résultats trouvés par microscopie optique et qui confirment également la précipitation sous cette forme pour cet alliage traité à 900°C. Alors que pour la composition chimique de l'austénite, elle reste assez stable avec l'élévation de la température du traitement thermique. Ceci a été également confirmé par diffraction de rayons X. Cependant, après un temps plus important de vieillissement des échantillons traités, cette dernière a confirmé la dissolution des carbures présents dans la microstructure de l'échantillon traité à 900°C déjà observé par EDS-X.

L'application de l'équation de JOHNSON-MEHL-Avrami, a montré que les transformations structurales sont effectuées avec une cinétique globale d'ordre 0,45 et nécessitent une moyenne d'énergie d'activation moyenne, déterminée par la méthode de Bruke et par la relation d'Arrhenius, de l'ordre de **53,70 kJ/mol**.

IX Références

- [123] S. Chollet, *Étude des modifications microstructurales de superalliages à base nickel induites par nitruration assistée plasma*, Université de Poitier, SIMMEA - Sciences et ingénierie en matériaux, mécanique, énergétique et aéronautique, 2014 ;
- [124] Baker et al, *J.Iron Steel Int*, vol. 192, p: 257 (1959) ;
- [125] J.Y. Guédou, M. Revaud, A. Devaux, A. Dumont, *Superalliages à base nickel : microstructures et propriétés mécaniques*, Centre des Matériaux, Evry, Séminaire 23 novembre 2012 ;
- [126] D. U. Furrer, *A review of U720 LI alloy and process development*, *Materials Design Approaches and Experiences*, p : 281-296 (2001) ;
- [127] R.R. Brooks, W. M. Rainforth, *The effect of microstructure on the morphology of fatigue cracks in Udimet 720*, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structure* 23, p : 725-736, 2000;
- [128] H. Monajati & al., *Materials Science & Engineering A373*, p: 286-293 (2004) ;
- [129] Gharehbaghi, A., *Precipitation Study in a High Temperature Austenitic Stainless Steel using Low Voltage Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, Master Degree Project, 2012;
- [130] ASM International Handbook Committee, *Nickel, Cobalt and Their Alloys*, ASM International, United States of America, 2000;
- [131] W.Q. Ju, A. Guillet, et L. Taleb, 17-19 September (Bremen, Germany),p :355–362 (2008) ;
- [132] B. Ter-Ovanessian, *Etude comparative de différents superalliages base Ni pour ressorts de systèmes de maintien*, 2011 ;
- [133] O. Benlenda, et all, *Journal of Science and Arts*, 4, 33, p: 351-362 (2015);
- [134] F. Sabir, et all, *Journal of Science and Arts*, 3(32), p: 269-284 (2015);
- [135] Zantalla et al, *Journal of Materials and Environment Science*. 7, 6, p :2094 – 2105 (2016);
- [136] M.A. Imam B.B. Rath and C.S. Pande. *Mater. Phys. Mech.*, 2000;
- [137] P.G.Schewmon, *Transformations in metals*, MC.Grow-Hill, New York, p.118, 1969;
- [138] E-Wen. Huang et al, *International Journal of Plasticity* 24, p: 1440–1456 (2008);
- [139] O. Isnard, *Diffusion, diffraction des neutrons en temps reel et études réalisées in situ*, *J. Phys. IV France* 103, p :153, 2003 ;
- [140] W.Huang, *Contribution à l’analyse par diffractométrie X des déformations et des contraintes à l’échelle des grains*, *Sciences de l’ingénieur, Arts et Métiers Paris Tech*, p : 18, 2007 ;
- [141] G. Fontana, *corrosion engineering*, 3ème édition, Mars 1988 ;

Chapitre IV :
Etude microstructurale
et mécanique de l'acier
SAF 2205

I Introduction

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques dits « duplex » sont des aciers biphasés constitués d'environ 50% d'austénite γ et 50% de ferrite α . Ils ont été développés à partir des années 1970 [142] pour apporter sur le marché une nuance d'acier 2205 combinant la ductilité des aciers inoxydables austénitiques et la résistance mécanique des aciers inoxydables ferritiques. Leur résistance à la corrosion sous contrainte ou par piqûres est comparable ou meilleure que celle des aciers inoxydables austénitiques, qui sont caractérisés par des coûts plus hauts [48].

Les aciers inoxydables duplex 2205 sont donc une alternative intéressante, compte tenu de leurs meilleures propriétés mécaniques, et un grand intérêt pour leur utilisation qui est largement répandue dans les différentes applications à savoir : industrie chimique et pétrochimique, cuves de stockage, échangeurs de chaleur, valves de pression ... [143].

Les propriétés optimales des aciers inoxydables duplex 2205 sont réalisées quand les proportions presque égales d'austénite et de ferrite sont présentes dans la microstructure. Or, la présence des différentes transformations dans la microstructure et la précipitation des phases et composés intermétalliques aux hautes températures, affectent sévèrement cet équilibre ferrite/austénite et influencent les propriétés mécaniques et microstructurales de ces aciers. D'où la compréhension et la maîtrise de ces mécanismes est d'une importance primordiale.

Pour répondre en partie à cette problématique, plusieurs travaux de recherche ont été achevés sur cet alliage comme l'étude des précipitations [66] et de l'évolution microstructurale dans les soudures [44]. Il y en a également ceux qui s'intéressent au comportement au vieillissement et à la restauration par traitement thermique des aciers inoxydables austéno-ferritique [144].

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence du traitement thermique aux hautes températures sur les propriétés mécaniques et microstructurales de l'acier inoxydable duplex 2205 et de mettre en évidence les différentes transformations de phase ainsi que l'étude de la cinétique de leur formation dans la phase du vieillissement.

Les méthodes d'investigations adoptées pour l'étude du comportement de cet acier sont : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage associée à la spectroscopie à sélection d'énergie (EDS-X), la diffraction des rayons X ainsi que les essais de dureté.

II Etude mécanique de l'acier inoxydable SAF 2205

Comme pour l'acier inoxydable Hastelloy C2000, l'étude mécanique de cet acier inoxydable SAF 2205 est faite sur la base du suivi de sa dureté en fonction du temps, après un traitement thermique à trois températures : 700°C, 800°C et 900°C.

Afin de visualiser et de comparer l'influence du traitement thermique sur la dureté de cet alliage, nous avons mesuré sa dureté initiale à l'état de réception. La moyenne des mesures effectuées donne une valeur de 53.

La figure 68 montre l'évolution de la dureté de l'acier duplex SAF 2205 traité aux températures : 700°C, 800°C et 900°C en fonction du temps. D'après cette figure on remarque pour les 3 pièces traitées aux différentes températures que la cinétique du vieillissement est rapide par rapport à celle du vieillissement.

Pour la pièce traitée à 700°C, on constate que la dureté augmente progressivement pour atteindre une valeur maximale qui est de l'ordre de 50 et ceci au bout de 44 minutes. La dureté diminue d'une manière linéaire jusqu'à la valeur de 49, puis elle se stabilise à la valeur 47 après un mois de vieillissement.

Pour la pièce traitée à 800°C, on note que la dureté reste constante pendant les 14 premières minutes avant d'augmenter d'une manière linéaire pour atteindre sa valeur maximale qui est 53 après 26 minutes de trempe. Puis elle diminue progressivement pour se stabiliser à la valeur finale qui est 47,5 et ceci 27 jours après la trempe.

Pour la pièce traitée à 900°C, on remarque que la dureté reste constante pendant les 24 premières minutes après la trempe, avant d'atteindre la valeur 51,5. Ensuite la dureté chute de sa valeur maximale pour se stabiliser à la valeur 47,5 après 27 jours.

L'analyse des résultats de l'évolution de la dureté en fonction du traitement thermique montre que l'allure des courbes tracées pour chaque température du traitement est similaire à celle obtenue pour l'acier inoxydable Hastelloy C2000 traité aux mêmes températures.

L'augmentation de la dureté dans les premières minutes du vieillissement peut être attribuée au grossissement du grain qui engendre un effet durcissant de la matrice de l'alliage. On note également que pour ce type d'alliage biphasique et pour des maintiens prolongés dans le temps à des températures élevées, cette augmentation de la dureté peut être expliquée par l'effet du partage de la phase ferritique en zones enrichies en Cr et en zones enrichies en Fe.

Cependant pour des temps plus importants du vieillissement, la chute de la dureté est généralement considérée comme la conséquence de la précipitation et la croissance des différentes phases secondaires.

Le tableau 20 regroupe les différentes valeurs de la dureté initiale, maximale et finale, enregistrées pour l'acier inoxydable duplex SAF 2205 en fonction de la température du traitement thermique. D'après ce tableau, on remarque que la dureté maximale atteinte pour cet alliage est de l'ordre de 53 correspondant au traitement thermique à 800°C. Alors que pour la dureté finale est la même pour les températures du traitement 800°C et 900°C. Ceci est attribué à la décomposition de la ferrite qui est plus rapide à 800°C ce qui provoque la précipitation accélérée de certaines phases durcissantes dans les premières minutes du vieillissement. Ce constat a été également visualisé pour le même alliage traité à la même température de 800°C [10].

La comparaison des valeurs finales de la dureté après stabilisation avec la valeur initiale de l'acier duplex SAF 2205 à la réception montre également qu'un traitement thermique à ces températures affecte sévèrement la dureté de cet alliage justifié par la chute de 53 jusqu'à 47.

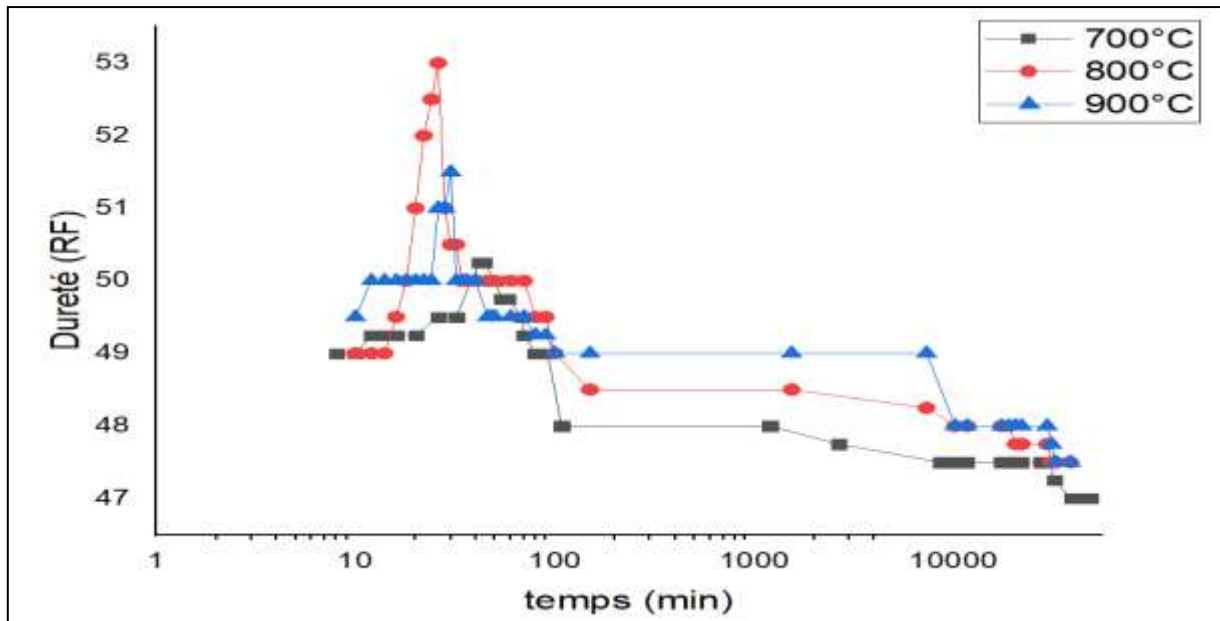


Figure 68 - Evolution de la dureté de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C, 800°C et 900°C en fonction du temps.

Tableau 20 - Les valeurs de la dureté initiale, maximale et finale pour les différentes températures.

Température (°C)	Dureté initiale	Dureté maximale	Dureté finale
700	49 ± 0,01	50 ± 0,01	47 ± 0,01
800	49 ± 0,01	53 ± 0,01	47,5 ± 0,01
900	49,5 ± 0,01	51,5 ± 0,01	47,5 ± 0,01

III Etude microscopique de la structure de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205

Comme pour l'étude de l'acier inoxydable Hastelloy C2000, plusieurs changements structuraux peuvent se produire dans la microstructure de l'acier inoxydable SAF 2205 suite au traitement thermique. Cette partie sera divisée en deux parties dans lesquelles on va présenter les visualisations enregistrées par analyse microscopique optique à l'état de réception ainsi qu'après traitement thermique pour chaque température.

III - 1 Microstructure de l'acier inoxydable duplex SAF 2205 à l'état brut

La microstructure de l'acier inoxydable duplex SAF 2205 à l'état de réception est observée par microscope optique après attaque chimique par de l'eau régale. Ces observations sont présentées dans la figure 69.

D'après cette figure on remarque qu'il s'agit d'une structure qui est homogène. Pour mieux connaître la nature et la composition chimique de la phase qui constitue la matrice ainsi que les précipités qui

apparaissent sur la matrice à l'état de réception, des analyses par microscopie électronique à balayage et par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS-X) ont été faites. Les résultats de ces analyses sont présentés dans l'analyse microstructurale de l'acier inoxydable SAF 2205 par microscopie électronique à balayage.

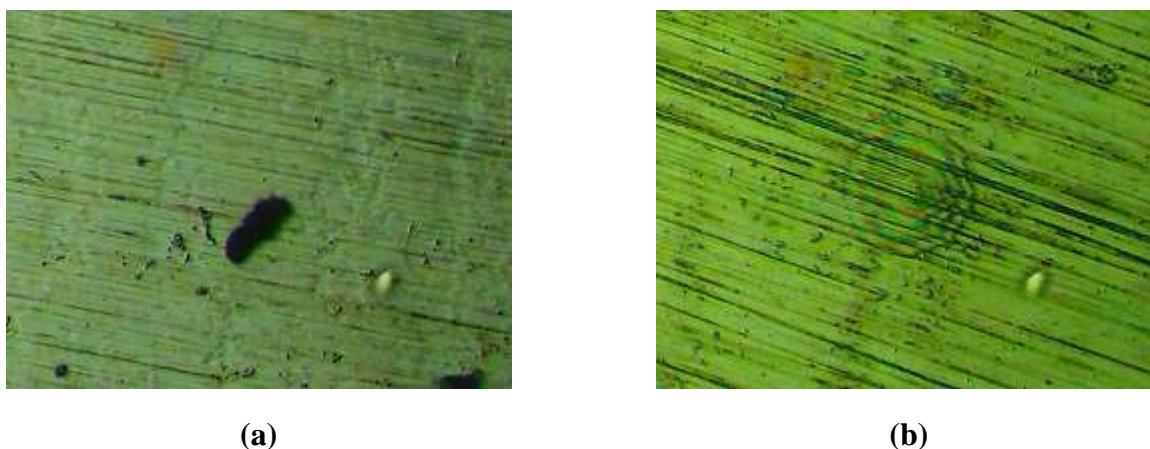


Figure 69 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 avant traitement thermique après attaque avec l'eau régale.

Le positionnement de la composition chimique de l'acier SAF 2205 sur le diagramme d'équilibre pseudo- binaire Fe-Cr-Ni avec 70% de Fe, 22,05% de Cr et 5,70 % de Ni, va nous permettre de déterminer la structure de cet alliage en fonction de la température. A travers la figure 70, on remarque qu'il s'agit d'une structure biphasique constituée d'austénite de structure cubique à faces centrées (C.F.C) et de ferrite de structure cubique centré (C.C) [144].

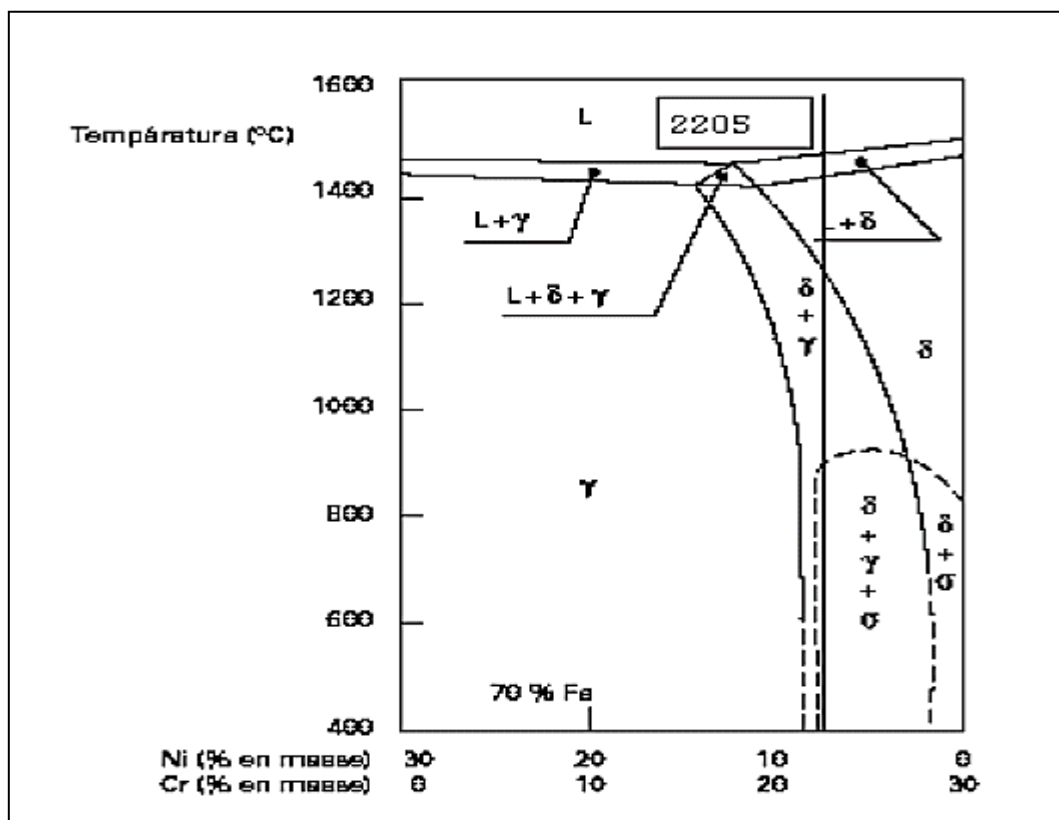


Figure 70 - Diagramme d'équilibre pseudo- binaire Fe-Cr-Ni avec 70% de Fe [144].

III - 2 Microstructure de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205 après traitement thermique à 700°C

Lors du traitement thermique de ce type d'acier austéno-ferritique, SAF 2205, il faut noter que les différentes transformations rencontrées dans la microstructure concernent généralement la phase ferritique à cause de la grande vitesse de diffusion des éléments dans cette phase et de la composition de la ferrite qui est riche en éléments primordiales dans la composition des phases secondaires comme le Cr et le Mo.

La structure de l'acier inoxydable SAF 2205, traité à 700°C, a été suivie par microscope optique. La microstructure de l'acier SAF 2205, 5 jours après la trempe est présentée dans la figure 71. D'après cette figure, on observe la présence des petits grains dispersés sur la matrice. Ces petits grains qui peuvent favoriser la précipitation de la phase sigma car plus on a des grains de petite taille plus on renforce leur précipitation sous la forme de cette phase [144]. Cette dernière qui s'amorce habituellement dès les premières minutes de vieillissement sur les différentes interfaces [44].

Après 8 jours de vieillissement (figure 72), on observe l'apparition des transformations discontinues qui caractérisent la phase du vieillissement de l'alliage. On remarque la présence des grains sous différentes morphologies : polyédrique et globulaire et avec différentes tailles.

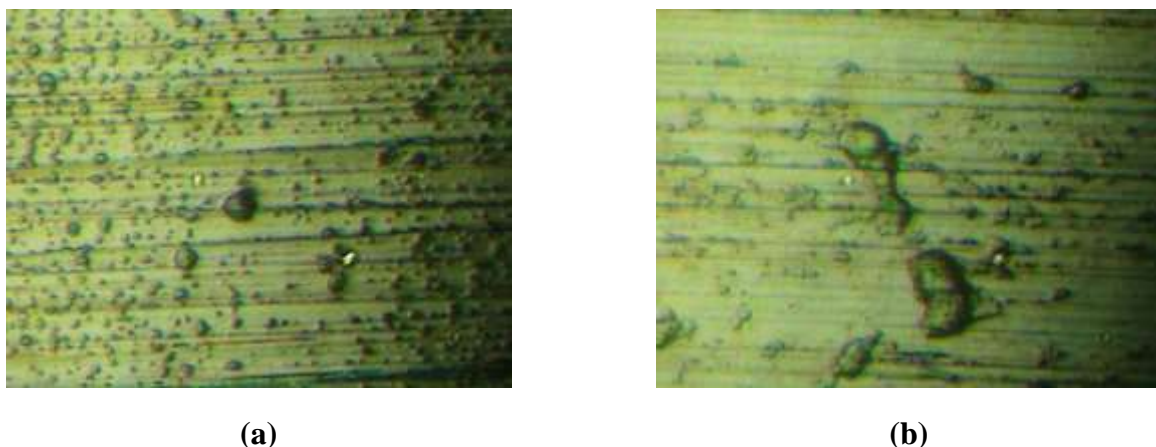


Figure 71 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C, attaqué avec l'eau régale, 5 jours après la trempe.

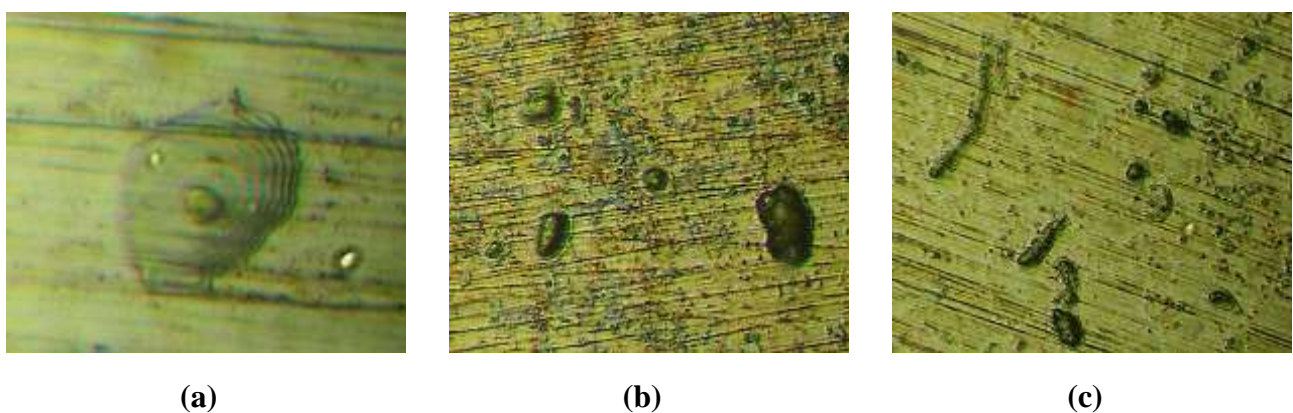


Figure 72 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C, attaqué avec l'eau régale, 8 jours après la trempe.

Après 15 jours de trempe, on visualise la précipitation sous la forme sphérique des grains, on a également l'agglomération des grains polyédriques pour former des zones plus larges de précipitation (figure 73).

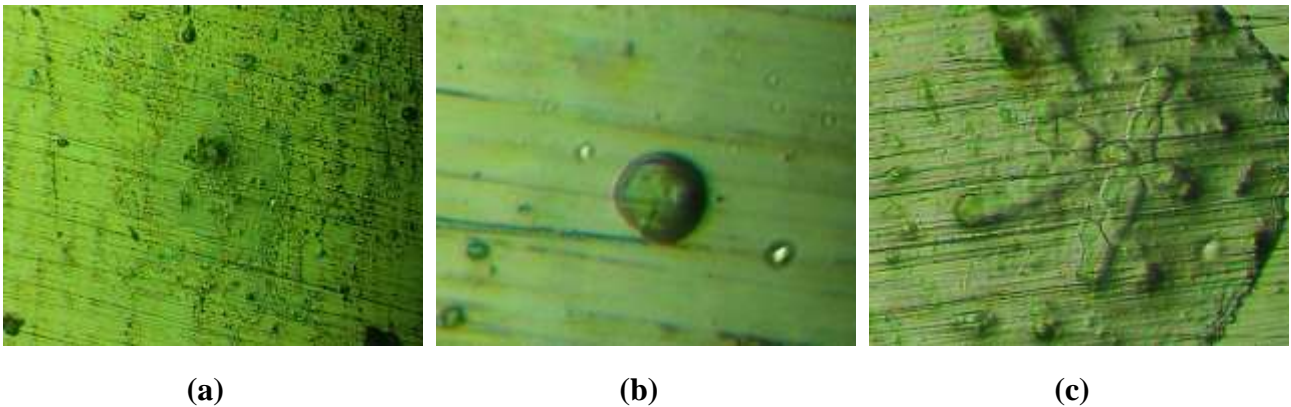


Figure 73 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C, attaqué avec l'eau régale, 15 jours après la trempe.

On note également, pour un temps de vieillissement de 20 jours (figure 74), l'apparition des précipités sous la forme carrée, dispersés sur l'ensemble de la matrice. Cette forme de précipitation, qui caractérise également les alliages à base de nickel de série Hastelloy, peut provoquer une augmentation de la fragilité du matériau. Elle a également une influence défavorable sur la contrainte de rupture et elle peut conduire à une diminution de la ductilité et de la limite d'élasticité de l'alliage [145]. Sur la même figure, on note le phénomène de coalescence entre les grains pour former des zones plus étendues de précipitation.

Pour ce type d'alliage, on visualise généralement la précipitation des carbures de chrome qui commence à partir de la température de 650°C et sur les joints de grains où la ferrite (phase très riche en chrome) est en contact direct avec l'austénite (phase très riche en carbone) [144]. Il a été rapporté également dans la littérature [44, 60, 66] que les carbures qui précipitent fréquemment dans l'acier inoxydable duplex 2205 sont du type $M_{23}C_6$. Ce type de précipitation a été également visualisé pour l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique au même intervalle de température. Cette précipitation des carbures s'accompagne par un mouvement des fronts qui conduit à des précipitations discontinues caractérisant la phase du survieillissement de l'alliage (figure 74 -b-). Ces précipitations peuvent être accompagnées également par la formation de la phase austénitique dans les zones déchromées [144]. Sur la même figure (figure 74 -c-), on a la présence de la précipitation sous la forme dendritique qui est spécifique à la solidification en austénite primaire [146].

L'enrichissement de la ferrite, en éléments favorisant la formation des phases intermétalliques lors d'une exposition à des températures relativement au voisinage de (700°C), favorise la formation de la phase χ . Cette phase influe sur la résistance à la corrosion par piqûres et la ténacité de ce type d'acier [144].

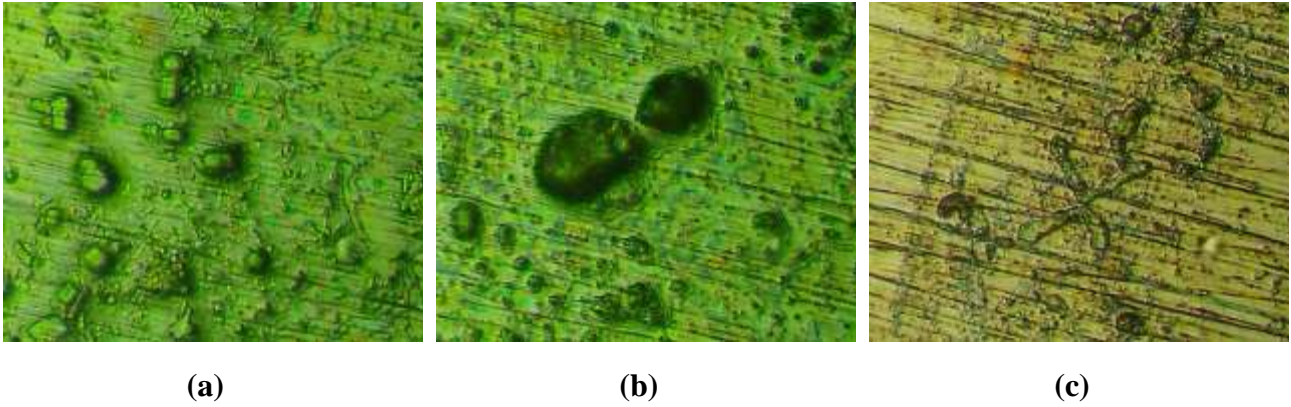


Figure 74 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C, attaqué avec l'eau régale, 20 jours après la trempe.

Pour des temps plus élevés de vieillissement, de l'ordre de 30 jours après le traitement thermique à 700°C, on observe des zones plus étendues de précipitation au niveau de la matrice, généralement sous forme globulaire (figure 75 -a-). Les carbures croissent continuellement à l'intérieur des grains ferritiques et évoluent vers des structures lamellaires (figure 75 -b-). Ces structures qui caractérisent principalement l'austénite secondaire [144]. Cette phase est qualifiée comme secondaire car sa composition chimique est différente de l'austénite primaire qui rentre dans la structure initiale de l'acier inoxydable SAF 2205. Il faut noter également que la précipitation de cette phase est généralement accompagnée par la précipitation des carbures de chrome qui rentrent en concurrence avec cette phase à cause de la diffusion des atomes du Cr, Ni et Mo.

On note également que parmi les facteurs qui favorisent la croissance des carbures, il y a la vitesse de diffusion des atomes de chrome. Sachant que cette dernière est plus élevée dans la ferrite que dans l'austénite, le flux des atomes de chrome vers le carbure est plus élevé dans la ferrite [147].

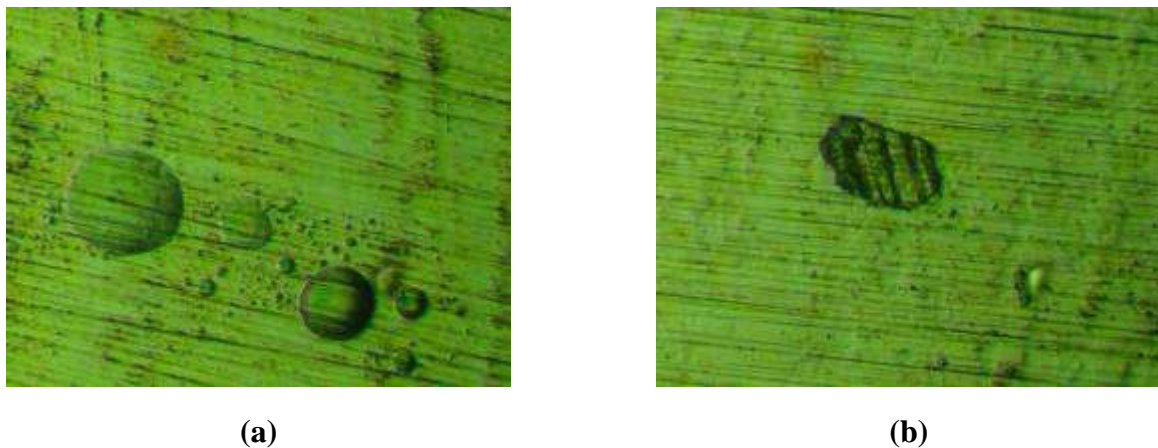


Figure 75 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C, attaqué avec l'eau régale, 30 jours après la trempe.

III - 3 Microstructure de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205 après traitement thermique à 800°C

La micrographie optique de l'acier inoxydable SAF 2205 après traitement thermique à 800°C, et plus précisément 100 minutes après la trempe, est présentée sur la figure 76. Cette figure montre la présence des fines particules dispersées tout au long de la matrice. On note également l'apparition des transformations discontinues dans certaines régions de la matrice caractérisant le vieillissement de l'alliage. Ceci a été également visualisé pour l'acier inoxydable Hastelloy C2000 traité à la même température.

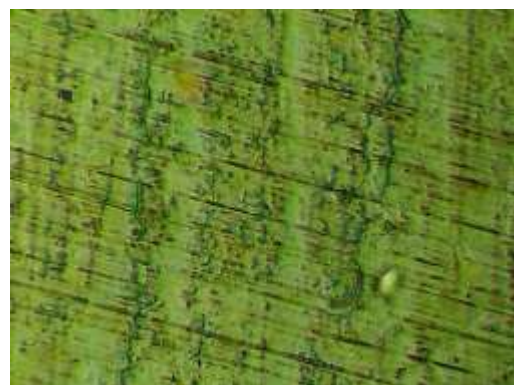
Comme identifié pour l'acier inoxydable SAF 2205 traité à 700°C, cette forme de précipitation est à l'origine de la présence de la phase sigma, observée également pour le même type d'acier traité à 850°C [144]. Or la précipitation de cette phase dans l'acier duplex 2205 entraîne une forte détérioration de ses propriétés mécaniques [44], et engendre une perte dramatique de la ténacité des aciers inoxydables [148]. Il faut noter également que les interfaces austénite/ferrite constituent des sites préférentiels de la précipitation de la phase sigma. Certains travaux ont montré que les transformations métallurgiques qui se produisent dans l'acier inoxydable duplex SAF 2205 suite aux traitements de vieillissement, pour des températures inférieures à 1000°C, sont attribuées à la décomposition de la ferrite dans la phase sigma qui est riche en Cr et en Mo et à l'épuisement du Cr et du Molybdène de la phase austénitique [149].

Au fur et à mesure que le temps de vieillissement augmente, les grains commencent à croître et à prendre une forme qui est généralement globulaire (figure 77).

Alors que pour des maintiens plus prolongés dans le temps (figure 78), on remarque des larges zones de précipitations qui continuent à se propager et à se coalescer pour former des agrégats plus étendus et plus riches sur l'ensemble de la matrice. On a également la précipitation sous la forme sphérique, rencontrée préalablement pour le même alliage après le même temps de vieillissement à la température du traitement thermique de 700°C.

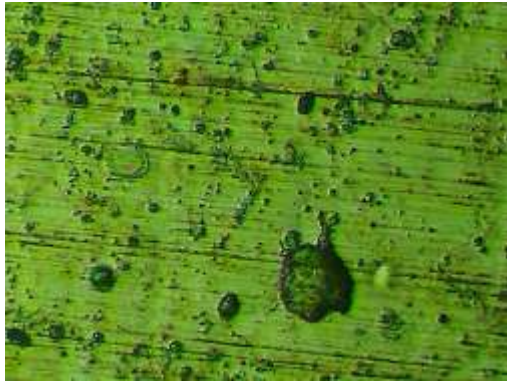


(a)

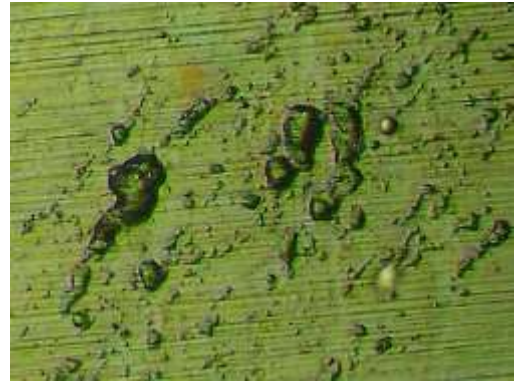


(b)

Figure 76 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 800°C, attaqué avec l'eau régale, 100 minutes après la trempe.

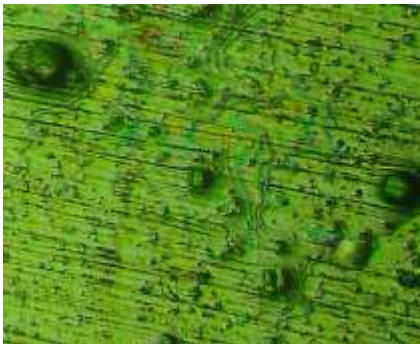


(a)

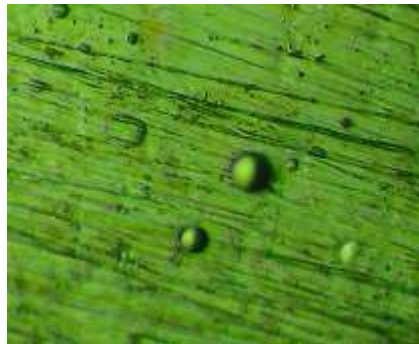


(b)

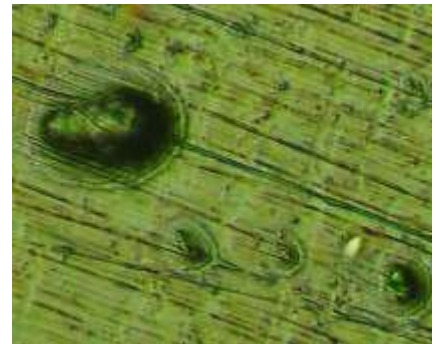
Figure 77 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 800°C, attaqué avec l'eau régale, 5 jours après la trempe.



(a)



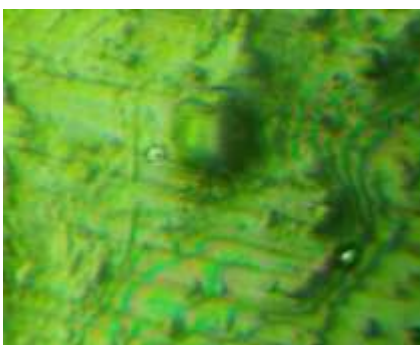
(b)



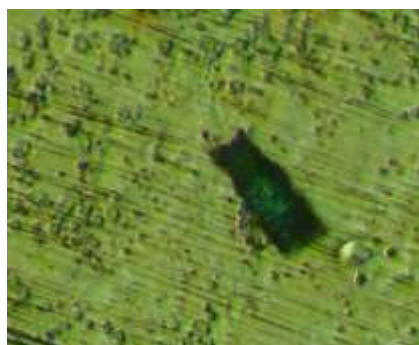
(c)

Figure 78 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 800°C, attaqué avec l'eau régale, 15 jours après la trempe.

Au cours de 30 jours après la trempe (figure 79), on a la précipitation sous la forme carrée et de la forme lamellaire caractérisant la présence de l'austénite secondaire visualisée également à la température du traitement de 700°C.



(a)



(b)



(c)

Figure 79 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 800°C, attaqué avec l'eau régale, 30 jours après la trempe.

III - 4 Microstructure de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205 après traitement thermique à 900°C

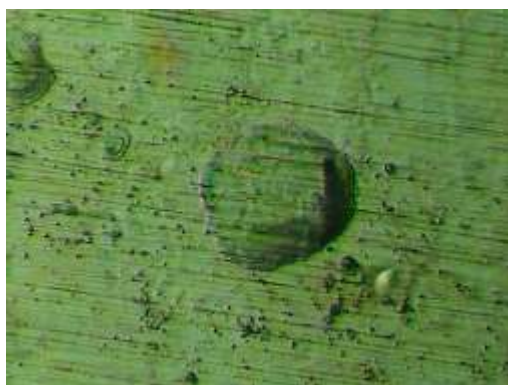
L'analyse de la microstructure de l'acier duplex SAF 2205, après trempe et attaque chimique, a montré que les phénomènes de précipitations sont similaires par rapport à ceux observés pour le même alliage traité à 700°C et à 800°C. Cependant, il faut noter que plus la température du traitement thermique augmente, la taille des précipités formés dans les premières minutes de précipitation est importante. Ceci est visualisé sur la figure 80 qui montre la présence des précipités ainsi que l'apparition des transformations caractérisant le phénomène de vieillissement de l'alliage.

Après un temps de 7 jours après la trempe (figure 81), on remarque le phénomène de coalescence entre les précipités de forme globulaire pour former d'autres de plus grande taille. On a également la présence des précipités sous forme sphérique et lamellaire.

Pour des temps plus importants, 30 jours après la trempe, et comme visualisé sur la figure 82, les carbures formés continuent de s'agglomérer et à se propager pour former des agrégats plus riches en chrome et en fer. Or la croissance de ces carbures appauvrit fortement les zones qui les entourent en chrome et cause une diminution de leur résistance à la corrosion.

Dans des températures au voisinage de 900°C, la précipitation des différentes phases intermétalliques provoque une diminution de la ductilité et de la résilience et conduit par la suite à une fragilisation de ce type d'acier.

L'identification des différentes phases, visualisées par microscopie optique dans cet alliage après le traitement thermique à 700°C, 800°C et 900°C, sera plus détaillée dans les analyses effectuées par microscopie électronique à balayage et par diffraction de rayons X pour chaque température du traitement thermique.

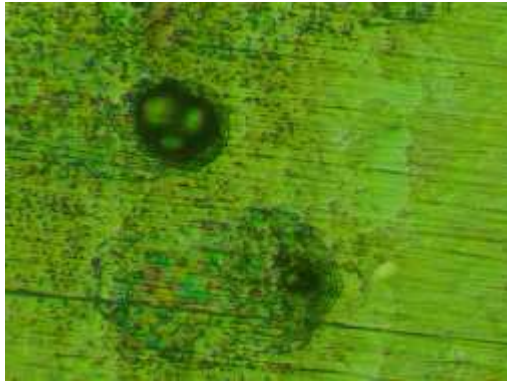


(a)

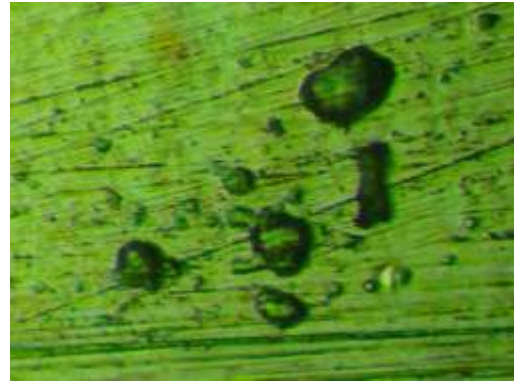


(b)

Figure 80 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 900°C, attaqué avec l'eau régale, 100 minutes après la trempe.

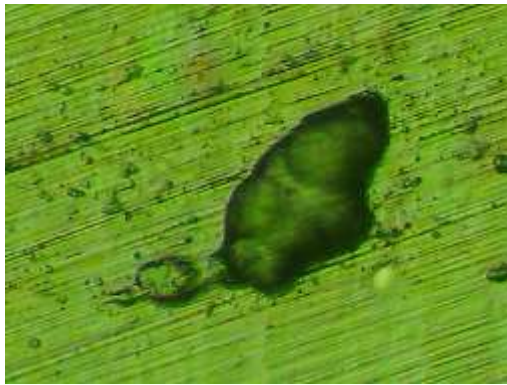


(a)

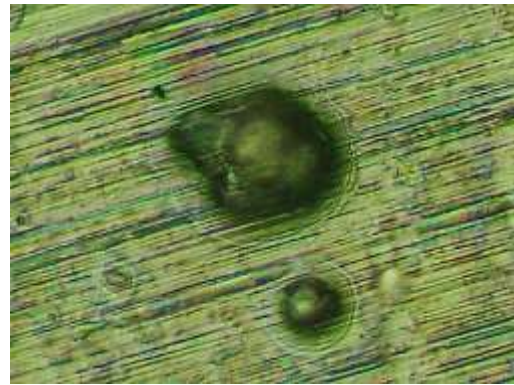


(b)

Figure 81 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 900°C, attaqué avec l'eau régale, 7 jours après la trempe.



(a)



(b)

Figure 82 - Visualisation de la structure de l'alliage SAF 2205 traité à 900°C, attaqué avec l'eau régale, 30 jours après la trempe.

IV Analyse par Microscopie Electronique à Balayage de la microstructure de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205

Pour mieux identifier les différentes phases précipitées dans la microstructure de l'acier Duplex SAF 2205, nous avons fait appel à la microscopie électronique à balayage qui permettra de déceler la composition des phases existantes dans la microstructure avant et après traitement thermique.

IV - 1 Analyse de la microstructure de l'acier Duplex SAF 2205 à l'état brut

L'analyse par microscopie électronique à balayage de l'acier inoxydable duplex SAF 2205 à l'état de réception a permis de mettre en évidence sa microstructure comme présenté sur la figure 83.

Pour mieux identifier et comprendre les différents composants et phases de la matrice de cet alliage avant le traitement thermique, des microanalyses ponctuelles EDS-X sur l'échantillon ont été effectuées.

Nous avons choisi de cibler trois zones (a), (b) et (c) représentées sur la figure 83. Les spectres d'énergie caractéristiques de chaque zone sont représentés dans la figure 84. Les teneurs des éléments présents dans chaque zone sont regroupées dans le tableau 21.

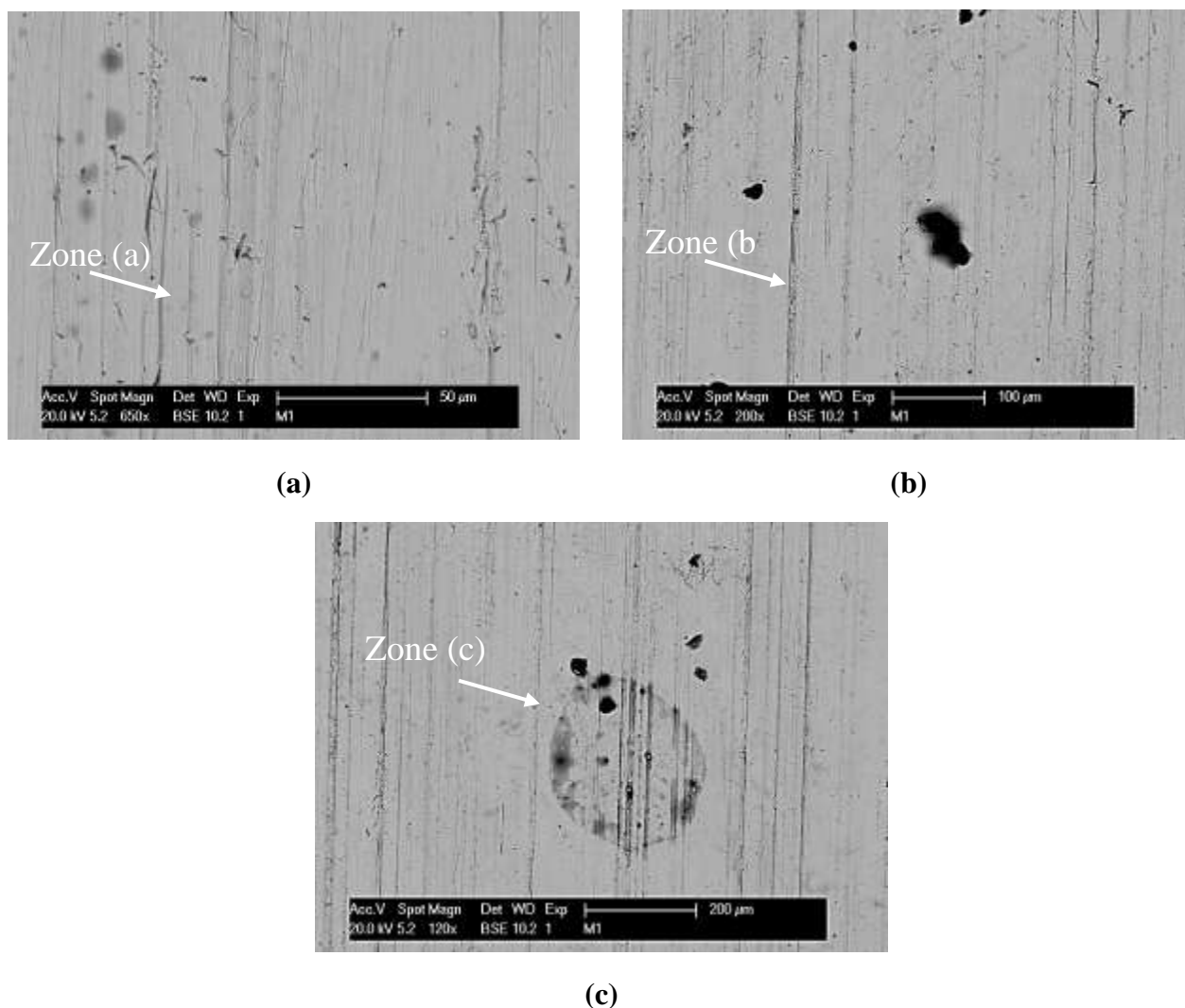


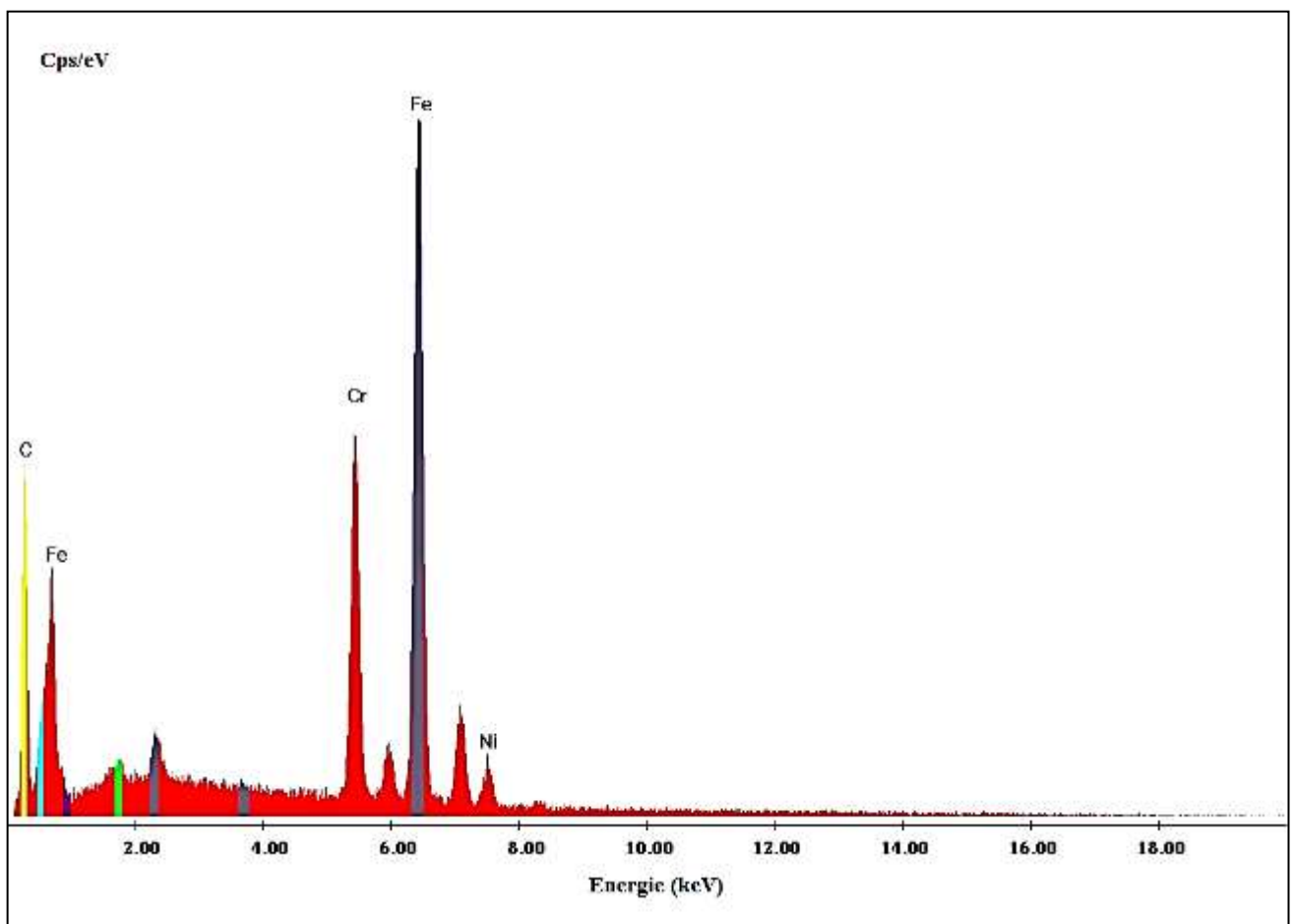
Figure 83 - Morphologie de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205 à l'état brut par microscopie électronique à balayage.

La quantification par spectroscopie à sélection d'énergie (EDS-X) pour chaque zone montre que pour les zones (a) et (b), elles sont riches en Fe et en Carbone. Les teneurs de chaque élément dans chaque zone sont respectivement : zone (a) (48,67% en C et 36,45% en Fe) et zone (b) (33,67% en C et 49,60% en Fe).

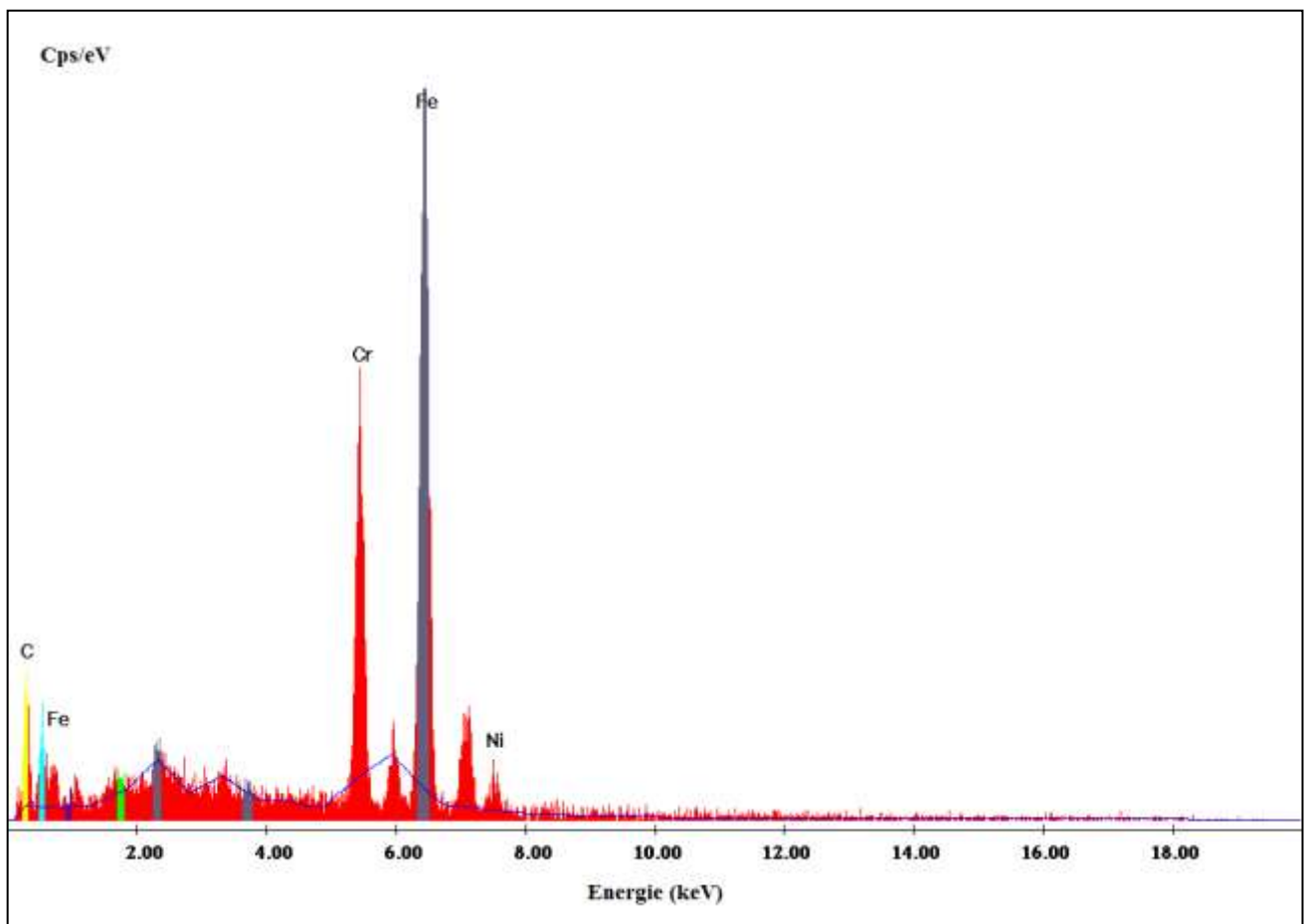
La comparaison des teneurs du chrome (élément alphagène) et le nickel (élément gammagène) contenues dans chaque zone permet d'identifier la nature de chaque phase. Pour la deuxième zone comme étant une phase qui a un pourcentage en Chrome supérieur (14,70% en Cr) par rapport à la zone (a) (11,79%), on peut dire que pour la zone (b), il s'agit bien de la ferrite, alors que pour la zone (a), c'est la phase austénitique. Ceci est également confirmé par le pourcentage du nickel contenu dans chaque phase.

Ces deux phases constituent clairement la microstructure typique de l'acier biphasique SAF 2205.

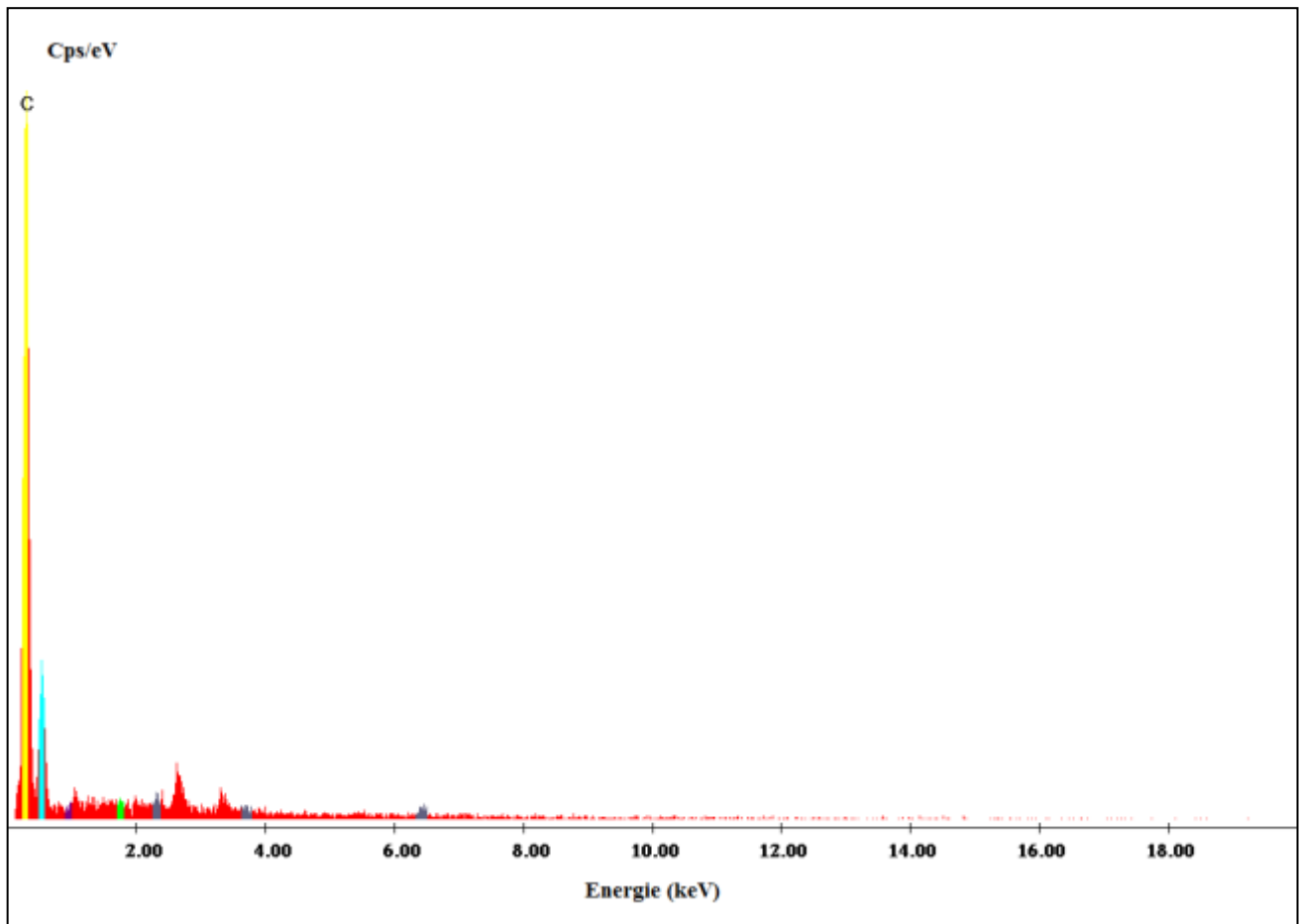
L'analyse de la composition de la zone (c) a montré qu'elle contient uniquement du carbone qui peut être à l'origine de la précipitation de plusieurs phases secondaires et plus particulièrement sous forme de carbures. Cependant, aucune détection de présence de précipité dans la matrice n'est identifiée.



(a)



(b)



(c)

Figure 84 - Microanalyses EDS-X des zones (a), (b) et (c) de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205 à l'état brut

Tableau 21 - Composition chimique des zones ciblées par EDS-X de l'acier SAF 2205 à l'état brut.

Zone/Élément	C	Cr	Fe	Ni
	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %
Zone a	48,67	11,79	36,45	3,09
Zone b	33,67	14,7	49,6	2,04
Zone c	100	-	-	-

IV - 2 Analyse de la microstructure de l'acier Duplex SAF 2205 après traitement thermique

Afin de compléter l'analyse microstructurale de l'acier inoxydable SAF 2205 après traitement thermique, nous avons enregistré les micrographies électroniques à balayage pour chaque température du traitement après un temps de vieillissement d'un mois. Ces micrographies sont représentées respectivement pour les températures 700°C, 800°C et 900°C dans les figures 85, 86 et 87.

Comme a montré l'étude microscopique, le traitement thermique de ce type d'alliage dans l'intervalle de température 700°C - 900°C a engendré la précipitation de plusieurs phases secondaires. La comparaison de la micrographie de cet alliage avant et après traitement thermique confirme la précipitation de ces phases.

Pour mieux identifier les différentes phases qui précipitent dans la microstructure de l'acier SAF 2205 après traitement thermique à 700°C, nous avons ciblés 5 points : a, b, c, d et e.

Des microanalyses par EDS-X sont effectuées pour chaque point afin de déterminer les concentrations de chaque élément contenu dans chaque point.

Le tableau 22 regroupe la composition chimique de chaque point ciblé pour l'acier inoxydable SAF 2205 traité à 700°C.

L'analyse des résultats de la composition chimique montre que pour les points a et b, ils correspondent à la précipitation de la ferrite et de l'austénite qui constituent la structure biphasique de cet alliage.

En comparant la répartition des éléments d'alliage entre ces deux phases, on remarque que pour le Cr, Mo et Si (éléments alphagènes), ils présentent des fortes teneurs dans le point (a) par rapport au point (b) contrairement à la teneur en Ni et en Mn (éléments gammagènes) qui est plus faible dans le point (a) par rapport au point (b). Ceci montre que pour le point (a) correspond bien à la précipitation de la ferrite, alors que pour le point (b), il correspond à l'austénite.

Il faut noter que pour des températures inférieures à 1000°C, la ferrite est considérée comme une phase métastable qui présente une faible compacité dans son réseau cristallin cubique centré. Ceci permet à la diffusion de certains éléments, comme le Cr et le Mo, d'être plus facile et plus rapide dans la ferrite que dans l'austénite d'où la teneur élevée de ces éléments dans cette phase.

L'analyse de la composition des autres point (c, d et e) de la matrice montre qu'il s'agit bien de la précipitation de la phase sigma (point c), une phase qui est beaucoup plus riche en Cr et en Mo. Cette phase qui précipite dans les interfaces ferrite/ ferrite et ferrite/austénite. Pour les points d en e, ils correspondent à la précipitation de la phase χ (point d) et des carbures de chrome (point e). Ceci confirme les résultats trouvés par analyse microscopique de cet alliage traité à 700°C.

Machado et al, ont également identifié la précipitation de la phase χ pour ce même alliage SAF 2205, après traitement thermique [150]. On note également que pour les précipitations de la phase sigma et des carbures de chrome, elles peuvent être attribuées comme étant le résultat de la décomposition eutectoïde de la ferrite [144].

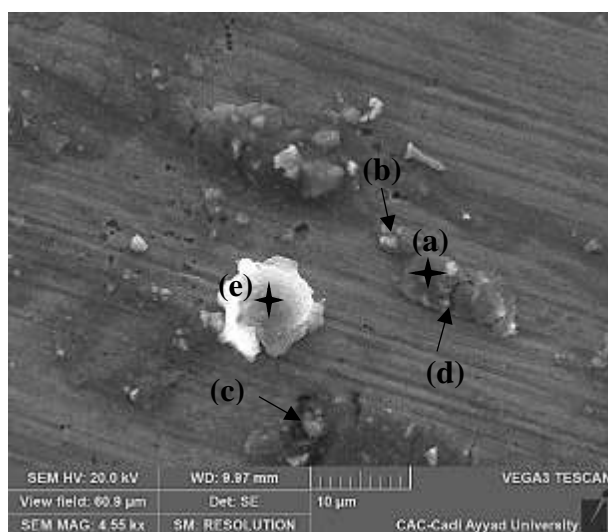


Figure 85 - Morphologie de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205, après traitement thermique à 700°C, par microscopie électronique à balayage.

Tableau 22 - Composition chimique des points ciblés par EDS-X de l'acier SAF 2205 après traitement thermique à 700°C.

Point/ Élément	Fe	Ni	Cr	Mo	Mn	Si	C	O
	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %
Point a	55,23	3,83	20,27	2,19	0,39	0,53	13,16	4,4
Point b	54,27	5,06	18,11	2,13	0,78	0,37	14,2	5,08
Point c	51,61	4,06	24,58	6,05	0,25	0,73	10,29	2,43
Point d	52,13	2,26	20,21	11,73	0,23	0,43	11,09	1,92
Point e	3,64	2,35	65,83	3,04	-	-	25,14	-

Comme pour l'acier SAF 2205 traité à 700°C, la figure 86 regroupe les micrographies enregistrées pour cet acier après traitement thermique à 800°C. Nous avons ciblé 5 points de la matrice et nous avons également effectué des microanalyses par EDS-X pour chaque point afin de déterminer les concentrations de chaque élément contenu dans chaque point.

Le tableau 23 regroupe la composition chimique de chaque point ciblé pour l'acier inoxydable SAF 2205 traité à 800°C. L'analyse de la composition chimique des teneurs des éléments contenus dans chaque point, et comme pour le même alliage traité à 700°C, confirme la présence de la ferrite (point a), de l'austénite (point b), de la phase sigma (point c), de la phase χ (point d) et des carbures de chrome (point e). Ceci est en cohérence avec les résultats trouvés par analyse microscopique de cet alliage traité à 800°C.

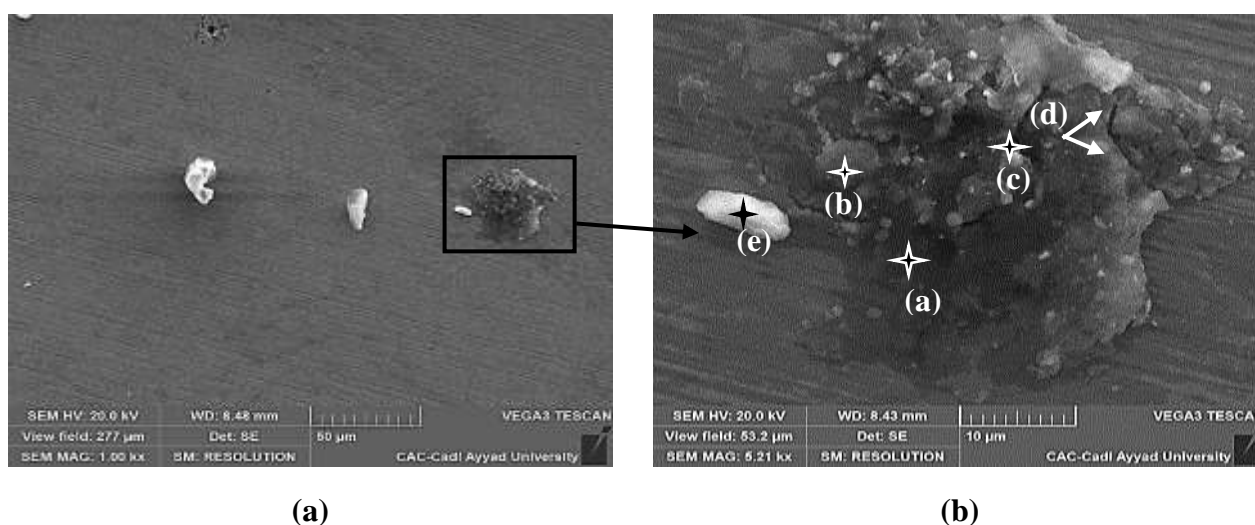


Figure 86 - Morphologie de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205, après traitement thermique à 800°C, par microscopie électronique à balayage.

Tableau 23 - Composition chimique des points ciblés par EDS-X de l'acier SAF 2205 après traitement thermique à 800°C.

Point/ Élément	Fe	Ni	Cr	Mo	Mn	Si	C	O
	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %
Point a	55,73	4,43	19,07	1,89	0,51	0,4	12,99	4,98
Point b	54,65	5,14	18,08	1,63	0,89	0,31	15,07	4,23
Point c	51,43	4,82	22,38	5,51	0,35	0,63	12,08	2,8
Point d	52,09	2,13	20,89	12,53	0,32	0,41	10,19	1,44
Point e	3,87	3,35	67,53	3,34	-	-	21,91	-

La figure 87 correspond à la micrographie enregistrée pour l'acier SAF 2205, après traitement thermique à 900°C. Nous avons ciblé 3 points dont la composition de chacun est représentée dans le tableau 24.

L'analyse des résultats de la composition chimique à chaque point montre que pour le point (a), il correspond à la ferrite et pour le point (b), il correspond à l'austénite. Tandis pour le point (c), il correspond à la précipitation des carbures de chrome qui prennent des formes plus grossières avec l'élévation de la température du traitement. Cette identification des phases concorde bien avec les résultats trouvés par analyse microscopique.

La disparition de certaines phases intermétalliques dans la microstructure de l'acier SAF 2205 après traitement thermique à 900°C par rapport au même alliage traité à 700°C et 800°C est généralement liée à la dissolution de ces précipités jusqu'à leur disparition complète [10]. Ceci a été également confirmé par plusieurs auteurs, qui ont pu suivre la variation de la fraction de certaines phases comme la phase sigma en fonction de l'élévation de la température du vieillissement du même acier traité aux mêmes températures. Ces travaux ont montré que la fraction de la phase sigma augmente avec l'augmentation de la température du traitement suite à l'élévation des sites de germination de cette phase qui sont favorisés au-delà de 700°C. Or, à partir de la température de 850°C, qui correspond à la fraction maximale obtenue de cette phase, cette dernière diminue graduellement jusqu'à annulation [44].

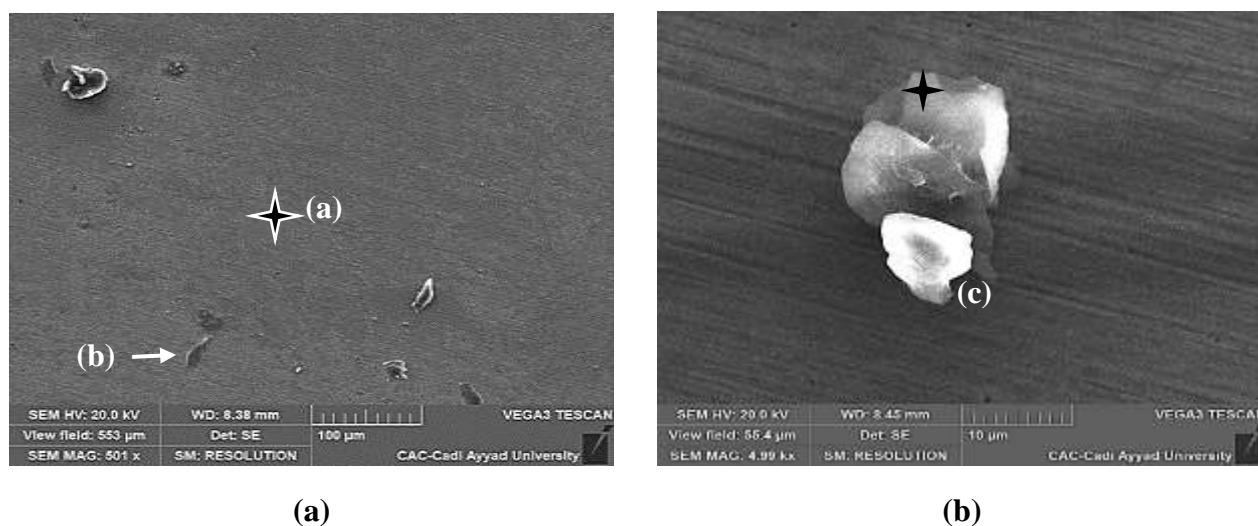


Figure 87 - Morphologie de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205, après traitement thermique à 900°C, par microscopie électronique à balayage.

Tableau 24 - Composition chimique des points ciblés par EDS-X de l'acier SAF 2205 après traitement thermique à 900°C.

Point/ Elément	Fe	Ni	Cr	Mo	Mn	Si	C	O
	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %
Point a	55,87	5,82	18,13	1,56	0,69	0,33	12,09	3,51
Point b	54,74	5,91	17,91	1,52	1,02	0,27	14,2	4,43
Point e	3,89	4,14	67,83	3,45	-	-	20,69	-

Plusieurs travaux ont montré également que l'influence du traitement thermique sur l'acier inoxydable SAF 2205 se traduit généralement par la variation de la fraction de la ferrite et de l'austénite en fonction de la température du traitement thermique. Cependant, il faut noter que cette variation est accompagnée par un changement de la composition chimique dans chaque phase.

En se basant sur l'analyse quantitative de la phase ferritique et austénitique donnée par analyse EDS-X pour chaque température du traitement, on remarque que la composition de l'austénite reste assez stable avec l'élévation de la température du traitement contrairement à la composition de la ferrite qui change considérablement. Ce changement concerne plus particulièrement les teneurs en Ni, Cr et Mo.

Pour mieux visualiser l'influence de la température du traitement sur la variation de la composition chimique de la ferrite, nous avons tracé la variation du pourcentage massique contenu dans la ferrite pour le Cr, Ni et Mo en fonction des trois températures du traitement thermique 700°C, 800°C et 900°C (figure 88).

L'analyse de la figure 96, montre que la teneur de la ferrite en Cr et en Mo diminue alors que celle du Ni augmente en fonction de la température du traitement thermique. A travers la courbe de variation de chaque élément, on peut déduire une relation empirique caractérisant la variation de chaque élément en fonction de la température de la forme suivante :

$$Y = aT + b \quad (\text{Eq.53})$$

Avec : Y correspond au pourcentage massique de chaque élément contenu dans la ferrite ;

T correspond à la température du traitement thermique (en °C).

Les formules qui caractérisent la variation de chaque élément sont données comme suite :

$$\% \text{ Cr} = -0,0107 T + 27,717 \quad (\text{Eq.54})$$

$$\% \text{ Ni} = 0,0239 T - 13,163 \quad (\text{Eq.55})$$

$$\% \text{ Mo} = -0,0032 T + 4,313 \quad (\text{Eq.56})$$

En analysant ces valeurs trouvées avec d'autres obtenues à travers plusieurs études menées par plusieurs auteurs sur le même alliage [44, 60, 151, 152], on trouve qu'elles sont très proches.

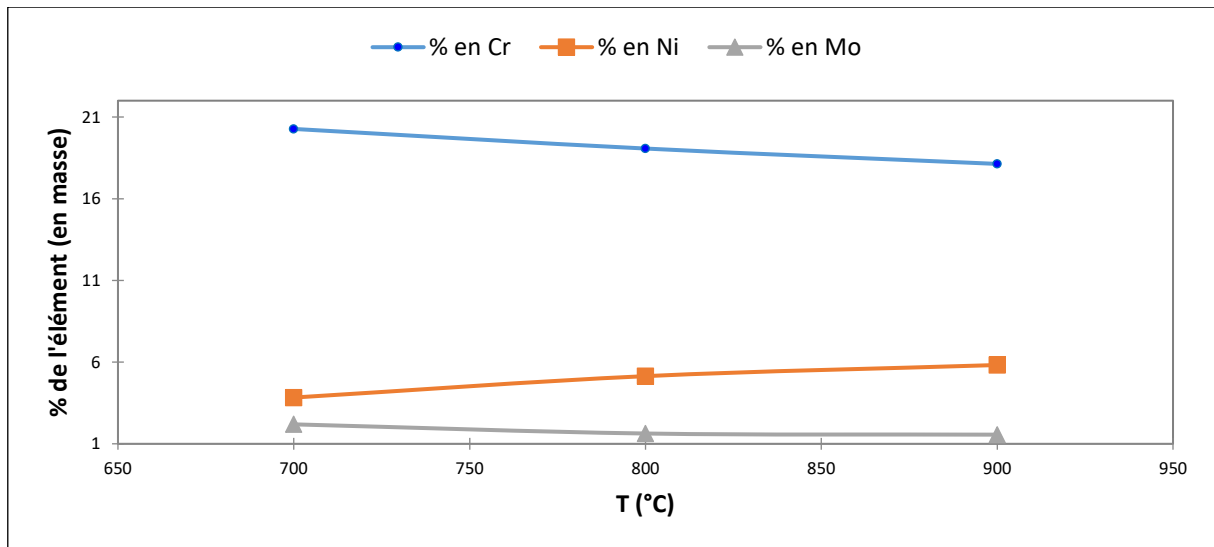


Figure 88 - Variation de la composition chimique de la ferrite contenue dans l'acier inoxydable Duplex SAF 2205, en fonction de la température du traitement thermique.

V Analyse par Diffraction de Rayons X de la microstructure de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205

Comme pour l'acier inoxydable Hastelloy C2000, et afin de comparer les différents résultats obtenus par les différentes analyses microscopiques, nous avons enregistré les différents spectres de diffraction de rayons X de l'acier inoxydable SAF 2205 avant et après traitement thermique pour chaque température.

V - 1 Analyse de la microstructure de l'acier SAF 2205 à l'état brut

La figure 89 représente le diffractogramme obtenu avant traitement de l'acier SAF 2205. Comme son nom l'indique il s'agit d'une structure biphasique et plus particulièrement austéno-ferritique. En se basant sur les fiches ASTM de l'austénite, de la ferrite, on peut noter que la structure de cet alliage est caractérisée par les plans (111), (200), (220), (211) et (311). D'après ces mêmes fiches, on peut déduire que pour les positions (a), (c), (e) et (g), elles correspondent à la phase austénitique. Pour les positions (b), (d) et (f), elles caractérisent la phase ferritique.

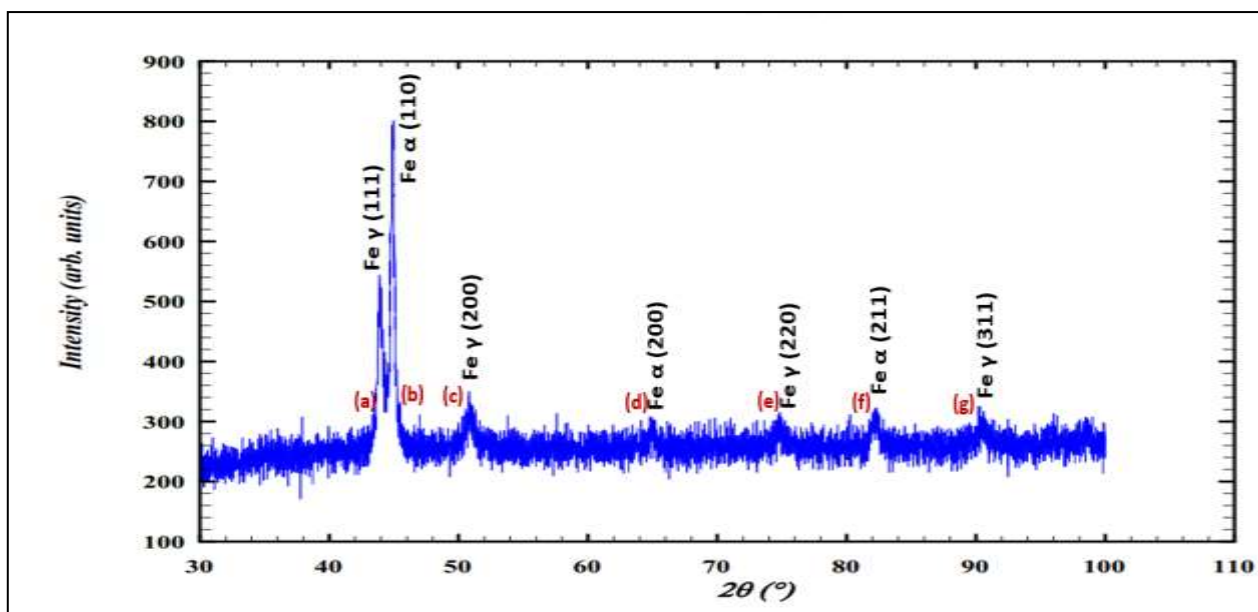


Figure 89 - Diffractogramme de l'acier SAF 2205 avant traitement thermique.

Le tableau 25 regroupe les résultats obtenus, à l'aide du logiciel WINPLOTR, pour l'alliage SAF 2205 avant traitement thermique.

Tableau 25 - Paramètres de la maille de l'acier SAF 2205 avant traitement thermique.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	α	β	γ
4,1289	4,0474	4,0079	66,98	90	90	90

V - 2 Analyse de la microstructure de l'acier SAF 2205 après traitement thermique

Afin de compléter l'étude de l'influence du traitement thermique sur la microstructure de l'acier SAF 2205, nous avons examiné la microstructure de cet acier par diffraction de rayons X tout en enregistrant les différents spectres obtenus pour chaque température du traitement thermique. La figure 90 regroupe les diffractogrammes obtenus par l'analyse de diffraction de rayons X avant et après traitement thermique aux trois températures : 700°C, 800°C et 900°C.

Comme pour l'analyse de la structure de cet acier avant traitement thermique, celle-ci après traitement thermique est caractérisée par les mêmes plans (111), (200), (220), (211) et (311) (fiches ASTM). Ces plans qui correspondent bien évidemment à la phase d'austénite et de la ferrite.

En analysant ces diffractogrammes, On remarque qu'il y a l'apparition des nouveaux pics qui correspondent à la précipitation des carbures de chrome à la position (f) pour les quatre températures du traitement et l'apparition des phases secondaires sous forme de la phase sigma et la phase χ surtout pour une température du traitement de 800°C. Ceci a été également confirmé par analyse microscopique électronique à balayage qui a confirmé la présence et l'absence des différentes phases aux mêmes températures du traitement thermique.

L'analyse microscopique a montré également que l'augmentation de la température du traitement au cours du vieillissement de cet acier, favorise le grossissement des grains et peut être à l'origine de plusieurs changements morphologiques que les grains subissent avec l'élévation de la température.

On note également qu'il y a une diminution des intensités des pics qui correspondent à la précipitation de la phase ferritique à la position (b) et une disparition totale des pics qui correspondent à la précipitation de la même phase à la position (d). Ceci est généralement attribué à la ferrite qui n'est pas stable par rapport à l'austénite qui se caractérisent par des pics plus larges aux hautes températures. Ceci a été également confirmé par analyse par microscopie électronique à balayage qui a montré que la composition chimique de la ferrite change considérablement avec l'élévation de la température du traitement thermique.

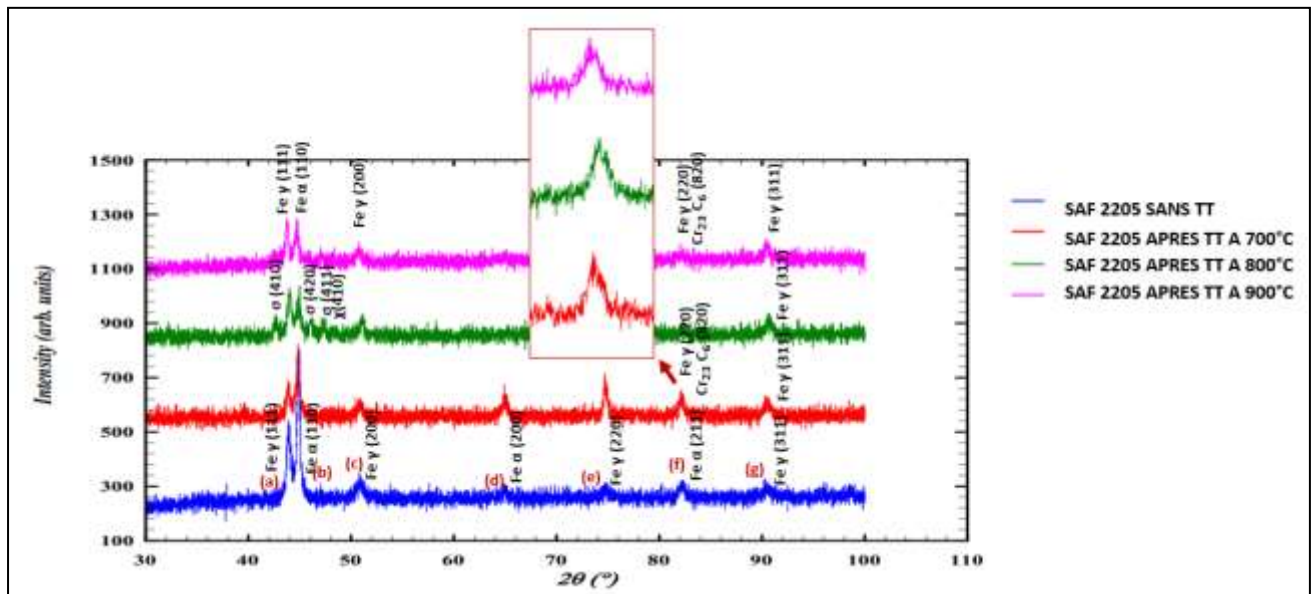


Figure 90 - Diffractogrammes de l'acier SAF 2205 avant traitement thermique et après traitement thermique à 700°C, 800°C et 900°C.

Le tableau 26 regroupe les résultats obtenus du paramètre cristallographique a pour les températures de traitement 700°C, 800°C et 900°C. Les tableaux 27 et 28 regroupent les valeurs du paramètre a des phases primaires et secondaires données par les fiches ASTM [66]. En comparant les valeurs du paramètre a calculées, pour chaque température du traitement, avec celles données dans les tableaux 28 et 29, on peut déduire que pour les phases primaires, il s'agit bien de la phase austénitique et ferritique et ceci concorde avec la structure biphasique de l'alliage. Alors que pour les phases secondaires, on a la présence des carbures sous forme $M_{23}C_6$ et M_6C , de la phase sigma et de la phase χ .

Ces résultats trouvés concordent bien avec l'analyse microscopique qui a révélé la présence de ces phases pour les différentes températures du traitement.

L'analyse par microscopie électronique à balayage associée à l'analyse quantitative EDS-X, a montré la présence des mêmes phases, sauf pour la précipitation des carbures de chrome sous forme de M_6C qu'elle n'a pas pu être identifiée.

Tableau 26 - Paramètres cristallographiques de l'acier duplex 2205 traité à 700°C, 800°C et 900°C.

T=700°C			T=800°C			T=900°C		
d(hkl) en (Å)	hkl	a (Å)	d(hkl) en (Å)	hkl	a (Å)	d(hkl) en (Å)	hkl	a (Å)
3,2196	311	10,6782	3,2077	311	10,6389	3,1959	311	10,5998
3,1726	222	10,9904	3,127	222	10,8324	3,1611	222	10,9504
2,7792	400	11,117	2,7617	400	11,0471	2,788	400	11,152
2,4481	331	10,6713	2,4414	331	10,642	2,4549	331	10,7007
2,37	420	10,5989	2,3701	420	10,599	2,3763	420	10,6271
2,1747	422	10,654	2,1799	422	10,679	2,1799	422	10,6792
2,1488	410	8,8601	2,1425	410	8,839	2,1437	410	8,839
2,099	330	8,9055	2,0139	330	8,9262	2,0942	330	8,885
2,0696	111	3,5847	2,0703	111	3,5859	2,0609	111	3,5696
2,0243	111	3,5061	2,0379	111	3,5297	2,0198	111	3,4985
1,9805	420	8,8571	1,9848	420	8,8763	1,989	420	8,8956
1,7994	200	3,5988	1,7959	200	3,5918	1,799	200	3,598
1,6925	511	8,7944	1,6925	511	8,8105	1,6956	511	8,8105
1,6601	431	8,4646	1,6687	431	8,5091	1,6687	431	8,5091
1,6179	511	8,4069	1,64	511	8,5216	1,6401	511	8,5216
1,4353	200	2,8706	1,4312	200	2,8624	1,4491	200	2,8983
1,3955	620	8,8259	1,3955	620	8,8259	1,3916	620	8,8016
1,2705	220	3,5935	1,2736	220	3,6023	1,279	220	3,6176
1,1883	840	10,6284	1,1833	840	10,5838	1,1909	840	10,652
1,1733	211	2,874	1,1708	211	2,8679	1,1708	211	2,8679
1,1684	911	10,6451	1,1733	911	10,6897	1,1721	911	10,6785
1,1107	931	10,5954	1,1096	931	10,5854	1,1096	931	10,5854
1,0852	311	3,5992	1,08626	311	3,6027	1,0843	311	3,5962
1,0803	844	10,5856	1,0872	844	1,6528	1,0882	844	10,6625
1,0471	1020	10,6786	1,0489	1020	1,6967	1,0462	1020	10,6696

1,0193	1022	10,5931	1,0201	1022	10,6016	1,0184	1022	10,5847
--------	------	---------	--------	------	---------	--------	------	---------

**Tableau 27 -
Paramètre cristallographique a des phases primaires donné par les fiches ASTM.**

Phase	Paramètre a (Å)
Austénite	3,6000
Ferrite	2,8864

**Tableau 28 -
Paramètre cristallographique à des phases secondaires donné par les fiches ASTM [74].**

Phase	Type	Intervalle de température (°C)	Paramètre a (Å)
Carbures de chrome	M23C6	600 – 950	10,59 - 10,68
Carbures de chrome	M6C	700 – 950	10,93 - 11,28
Sigma	AB	550 - 1050	8,79
Chi χ	A48B10	600 – 900	8,86 - 8,92

Le tableau 29 regroupe les différents paramètres de la maille obtenus, par le logiciel WINPLOTR, pour chaque température de traitement. L'analyse de ces résultats montre qu'en augmentant la température de traitement, on favorise l'augmentation du paramètre a. Ceci peut être expliqué par la précipitation des phases intermétalliques qui atteint son maximum à partir de la température de 850°C et ceci concorde bien avec les résultats trouvés par analyse de microscopie optique et microscopie électronique à balayage.

Tableau 29 - Paramètres de la maille de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C, 800°C et 900°C.

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	α	β	γ	Paramètres
700	4,688	4,1221	3,996	77,22	90	90	90	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma$
800	4,7974	4,0293	4,0046	77,41	90	90	90	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma$
900	4,8944	4,4603	3,8037	83,04	90	90	90	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma$

Les variations du paramètre de la maille a ainsi que son volume en fonction de la température du traitement thermique sont représentées dans les figures 91 et 92. L'analyse de la variation du volume de la maille avant et après traitement thermique à 900°C permet de calculer le taux d'augmentation de ce paramètre qui est de l'ordre de 23,97 %.

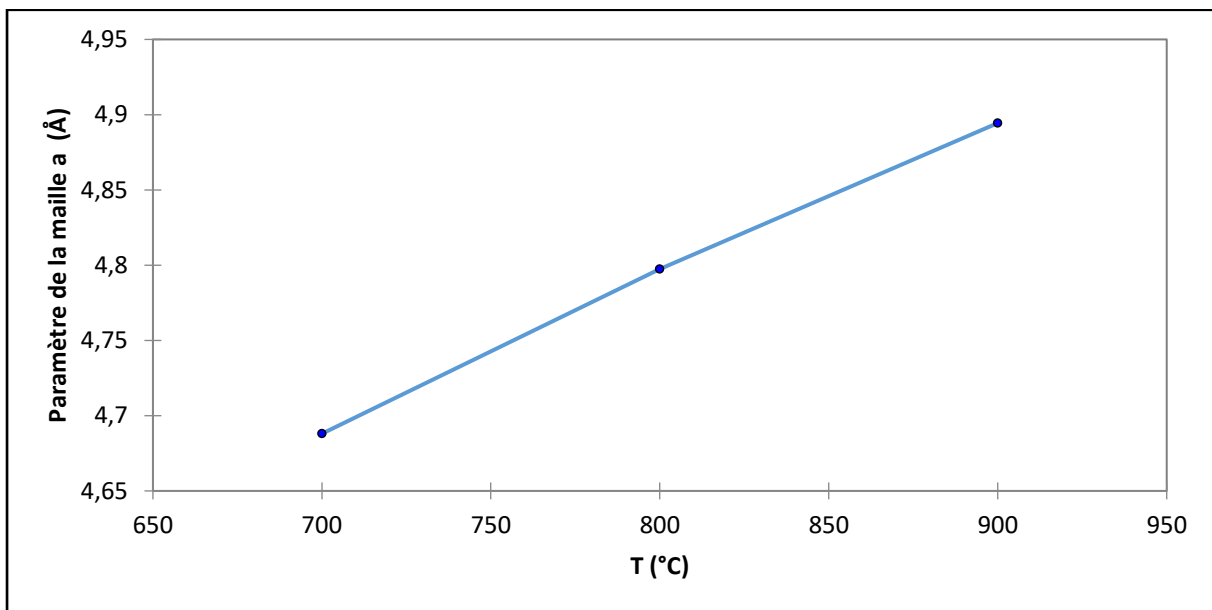


Figure 91 - Représentation graphique du paramètre de la maille a en fonction des températures du traitement thermique 700°C, 800°C et 900°C.

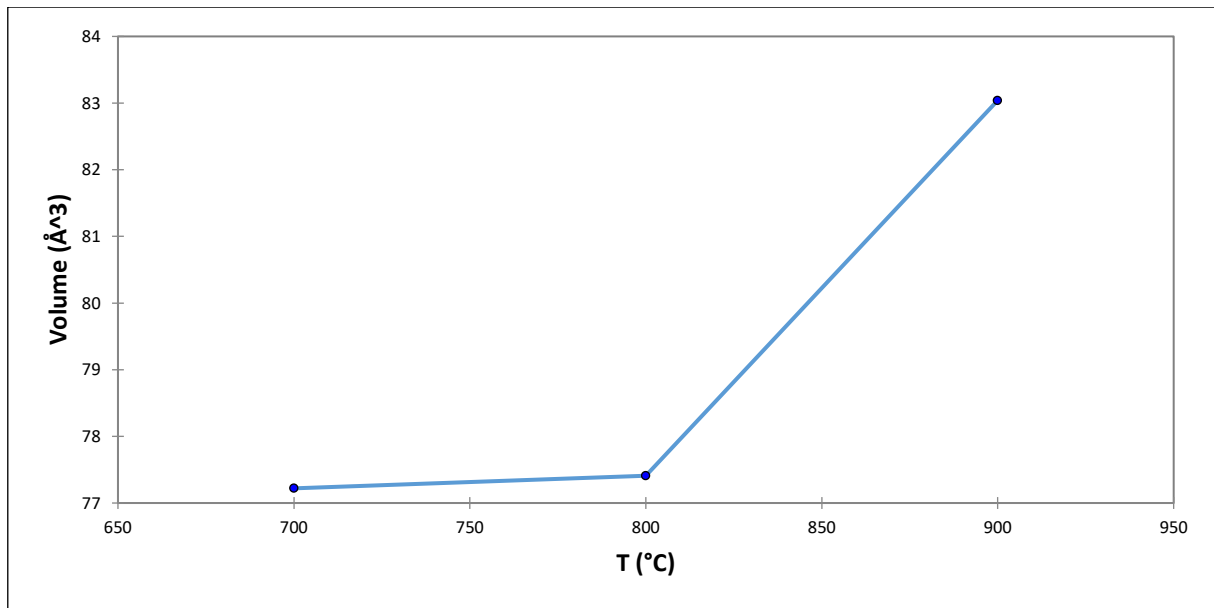


Figure 92 - Représentation graphique du volume de la maille a en fonction des températures du traitement thermique 700°C, 800°C et 900°C.

VI Etude de la cinétique de la transformation de l'acier inoxydable Duplex SAF 2205 au cours du vieillissement

A cause de leur effet déterminant sur les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion sous l'effet du traitement thermique, l'étude de la précipitation des phases au cours du vieillissement de l'acier inoxydable SAF 2205 a fait l'objet de plusieurs travaux.

Dans cette partie on s'est intéressé à l'application du modèle de Kolmogorov- Johnson – Mehl – Avrami (KJMA), comme étant le plus utilisé, pour étudier la cinétique de la transformation au cours du vieillissement de l'alliage SAF 2205 pour les trois températures du traitement : 700°C, 800°C et 900°C.

VI - 1 Application de la Théorie de Kolmogorov- Johnson – Mehl – Avrami (KJMA)

Comme pour l'étude précédente de l'acier inoxydable Hastelloy C2000, cette étude sera basée sur les différents résultats de suivi de la dureté pour les températures 700°C, 800°C et 900°C.

L'utilisation de l'équation de Johnson-Mehl-Avrami [90] va nous permettre de déterminer les facteurs cinétiques qui sont le facteur d'Avrami n et la constante de vitesse K .

Le calcul du degré d'avancement en fonction du temps, calculé sur la base des résultats de la variation de la dureté, va nous permettre de tracer $\ln(-\ln(1-x))$ en fonction de $\ln(t)$ pour chaque température du traitement thermique (figure 93).

Les courbes tracées montrent que la plupart des points expérimentaux sont en accord avec la ligne droite du modèle KJMA avec un coefficient qui dépasse 0,98 pour les trois températures. Et donc à travers la régression linéaire des points obtenus qui donne une ligne droite, on peut déterminer les coefficients n et K avec la pente qui correspond à n et l'ordonnée à l'origine qui exprime $\ln(K)$.

Le tableau 30 donne les valeurs de l'exposant n et de la constante de vitesse K pour les différentes températures.

Plusieurs travaux de recherche [152, 153], menés sur le même alliage, ont montré que la cinétique des transformations dans la phase de sur-vieillessement suit le modèle classique de KJMA et la valeur de l'exposant n d'Avrami varie de 0,2 à 0,8.

L'analyse des paramètres n et K en fonction de la température montre que pour l'exposant n , il donne presque la même valeur, qui reste aux alentours de 0,20, avec l'augmentation de la température du traitement thermique, alors que pour l'indice K , il a tendance à augmenter avec l'élévation de la température.

L'obtention d'une valeur qui est presque égale pour les trois températures du traitement 700°C, 800°C et 900°C, montre que le mécanisme de la croissance et la précipitation des grains au cours de la phase du survieillessement est identique malgré les évolutions rencontrées dans la microstructure au niveau de la morphologie et la taille des précipités.

Ce même constat a été également confirmé par une étude menée sur le même alliage et dans les mêmes conditions du traitement thermique [44].

L'augmentation de l'indice K en fonction de la température permet de déduire que la vitesse des transformations est accélérée avec l'élévation de la température du traitement thermique. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la teneur en ferrite qui est favorisée par l'augmentation de la température et qui joue un rôle très important dans l'enrichissement des précipités ainsi que leur grossissement. Ceci est également confirmé à travers les différentes visualisations menées par microscopie optique, par diffraction de rayons X et par microscopie électronique à balayage.

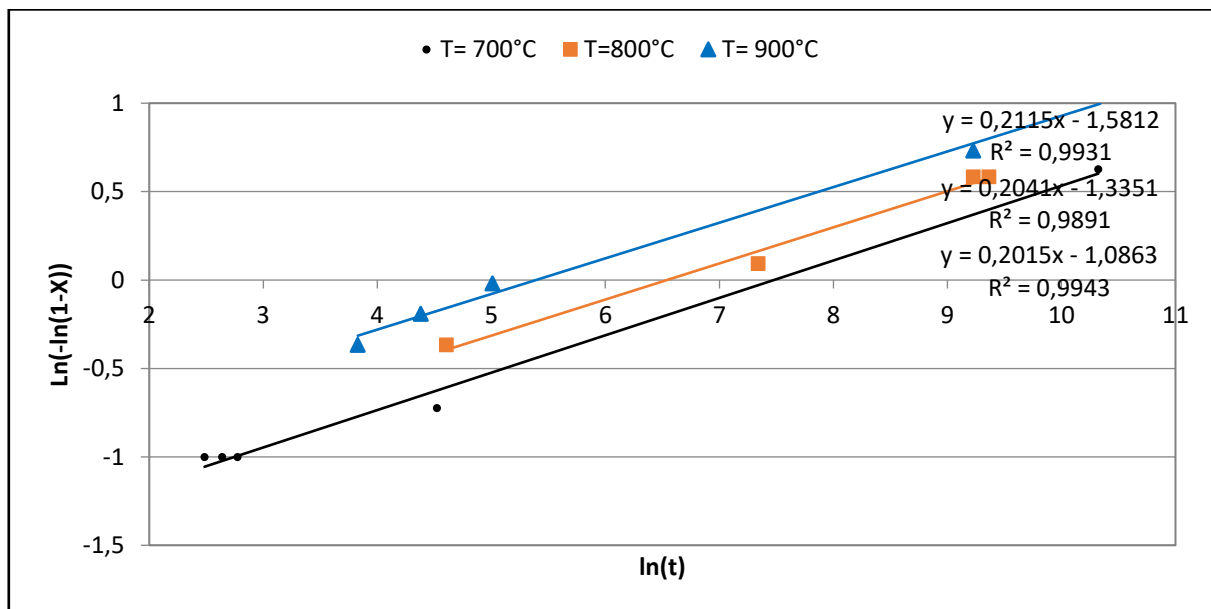


Figure 93 - Représentation de $\ln(-\ln(1-x))$ en fonction de $\ln(t)$ relative à la transformation au cours du survieillessement de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C, 800°C et 900°C.

Tableau 30 - Coefficients de l'équation de Johnson et Mehl-Avrami de l'alliage SAF 2205 traité pendant 3 heures à 700°C, 800°C et 900°C et trempé à l'eau.

T (°C)	n	K (min ⁻¹)
700	0,21	0,20
800	0,20	0,26
900	0,20	0,34

VII Détermination de l'énergie d'activation

VII - 1 Application de l'approximation de Bruke

Comme pour l'acier inoxydable Hastelloy C2000, nous avons fait appel à la méthode de Bruke pour la détermination de l'énergie d'activation apparente tout en traçant $\ln(t)$ en fonction de $1/T$.

Le tracé de $\ln(t)$ en fonction de $1/T$ pour chaque taux d'avancement est présenté dans la figure 94. La détermination de la droite qui exprime E_a/R , va nous permettre de calculer l'énergie d'activation avec R est la constante des gaz parfait et qui vaut $8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Les énergies d'activation déterminées à partir des pentes des courbes tracées sont représentées dans le tableau 31. La valeur moyenne des valeurs obtenues pour $X= 0,3$, $X=0,5$, $X=0,7$ et $X=0,85$ est de l'ordre de **25,50 kJ/mol**.

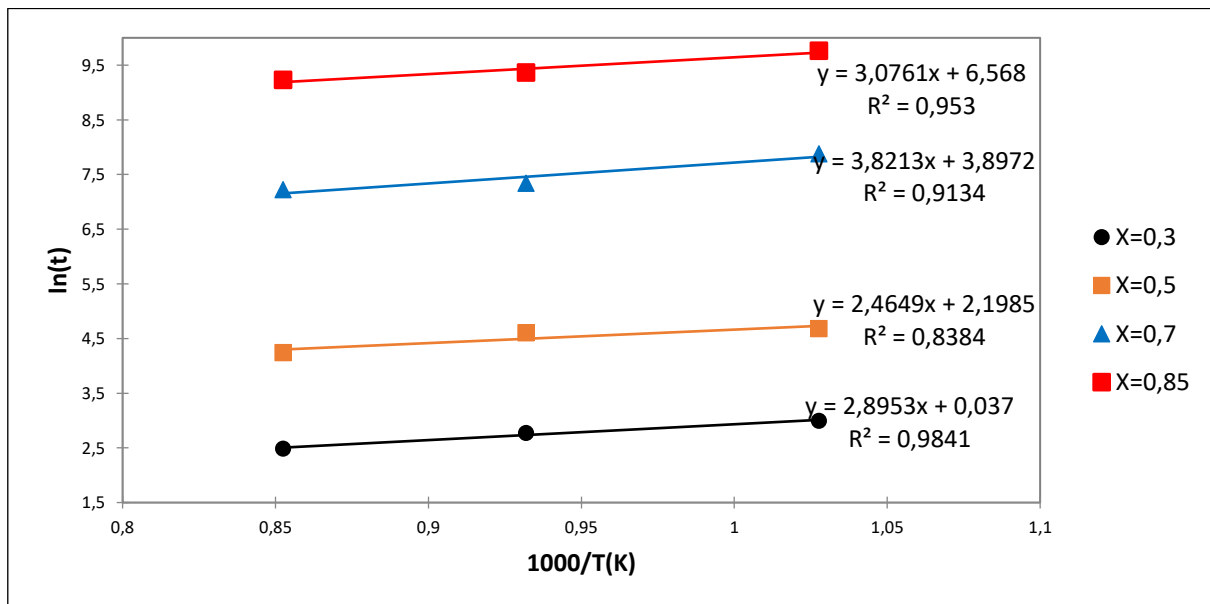


Figure 94 - Représentation de $\ln(t)$ en fonction de $1000/T(K)$ de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C, 800°C et 900°C.

Tableau 31 - Valeurs de l'énergie d'activation apparente E_a pour différentes valeurs de l'avancement X.

X	Energie d'activation apparente E_a en (kJ/mol)
0,3	$24,01 \pm 0,35$
0,5	$20,51 \pm 0,35$
0,75	$31,80 \pm 0,35$
0,85	$25,60 \pm 0,35$

VII - 2 Application de l'équation d'Arrhenius

Pour vérifier la valeur de l'énergie d'activation apparente E_a , trouvée par la méthode de Bruke, nous allons utiliser les valeurs trouvées précédemment de K, pour recalculer la valeur de E_a en se basant sur la loi d'Arrhenius.

Le tableau 32 regroupe les valeurs de l'énergie d'activation apparente trouvées par la loi d'Arrhenius. La moyenne de l'énergie d'activation apparente trouvée par cette méthode est de l'ordre de **23,64 kJ/mol**.

En comparant les deux valeurs moyennes trouvées par la méthode de Bruke et par la loi d'Arrhenius, on trouve qu'elles sont très proches.

Tableau 32 - Valeurs de l'énergie d'activation apparente à partir de la loi d'Arrhenius.

T1 (°C)	T2 (°C)	E_a (kJ/mol)
700	800	$21,38 \pm 0,17$
800	900	$26,05 \pm 0,17$
700	1000	$23,50 \pm 0,17$

VIII Synthèse des résultats expérimentaux

Dans ce chapitre, nous avons évalué et analysé le comportement mécanique et microstructurale de l'acier inoxydable duplex SAF 2205, en suivant particulièrement sa dureté et ses évolutions microstructurales après traitement thermique à trois températures : 700°C, 800°C et 900°C.

Le suivi de la dureté de cet alliage, pour chaque température du traitement, a montré qu'au cours du vieillissement que la dureté maximale atteinte pour cet alliage est de l'ordre de 53 correspondant au traitement thermique à 800°C.

Pour les traitements thermiques, ils ont conduit à une dureté finale de 47 pour l'alliage traité à 700°C et à une dureté similaire, de l'ordre de 47,5, pour les échantillons traités à 800°C et 900°C.

Or, la comparaison de ces valeurs finales de la dureté après stabilisation avec la valeur initiale de l'acier duplex SAF 2205 à la réception montre également qu'un traitement thermique à ces températures affecte sévèrement la dureté de cet alliage justifié par la chute de sa valeur initiale qui est de 53 jusqu'à 47.

L'analyse microstructurale par microscopie optique a révélé l'apparition du phénomène de précipitation des grains dès les premières minutes du vieillissement. Ces précipités qui se présentent sous différentes morphologies à savoir : globulaire, sphérique, polyédrique, carrée, lamellaire et dendritique. La structure est caractérisée par la présence des carbures de chrome de type $M_{23}C_6$ qui caractérisent ce type d'acier et qui commencent habituellement à partir de $650^{\circ}C$. On a également la présence des phases intermétalliques comme la phase sigma, qui s'amorce dès les premières minutes du vieillissement, ainsi que l'austénite secondaire et la phase χ , qui influent significativement sur la résistance à la corrosion par piqûres et la ténacité de ce type d'acier.

Ces phénomènes de précipitation dans la microstructure de l'acier SAF 2205 ont été similaires pour les différentes températures du traitement. Cependant, il faut noter que plus la température du traitement thermique augmente, la taille des précipités formés dans les premières minutes de précipitations est importante.

L'analyse par microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à sélection d'énergie (EDS-X) a confirmé la présence des différentes phases primaires et secondaires visualisées par microscopie optique sous forme de phase sigma, phase χ et des carbures de chrome. Cependant cette analyse a montré la disparition de certaines phases intermétalliques dans la microstructure de l'acier SAF 2205 après traitement thermique à $900^{\circ}C$ par rapport au même alliage traité à $700^{\circ}C$ et $800^{\circ}C$. Ceci est généralement lié à la dissolution de ces précipités jusqu'à leur disparition complète.

Les spectres de diffraction des rayons X obtenus après le traitement thermique ont montré que la structure est biphasique. Elle est constituée principalement de l'austénite et de la ferrite. Ceci concorde bien avec les résultats trouvés du paramètre de la maille et qui correspondent effectivement à la présence de la phase austénite et de la ferrite. On constate également qu'en augmentant la température du traitement, on favorise la précipitation des phases intermétalliques.

Le calcul du paramètre cristallin a , à partir de la distance interréticulaire et des plans réticulaires des pics, montre la présence des phases primaires austénitiques et ferritiques et des phases secondaires (les carbures sous forme de $M_{23}C_6$ et M_6C , la phase sigma et la phase χ). Ceci concorde bien avec les résultats obtenus par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage.

L'application de l'équation de JOHNSON-MEHL-AVRAMI, a montré que les transformations structurales sont effectuées avec une cinétique globale d'ordre 0,20 et nécessitent une moyenne d'énergie d'activation moyenne déterminée par la méthode de Bruke et la relation d'Arrhenius de l'ordre de **24,5693 kJ/mol**.

IX Références

- [142] *Guide pratique pour le travail des aciers inoxydables duplex*, TMR Stainless, première édition, International Molybdenum Association IMOIA, 2011, p : 5 ;
- [143] D. Salazar, *Etude du partage de la plasticité cyclique d'un acier duplex par microscopie à force atomique*, Ecole Doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement, 2008, p : 13 ;
- [144] N. Ouali, *Comportement au vieillissement et à la restauration par traitement thermique de l'acier inoxydable austeno-ferritique SAF 2205*, Université Saad Dahlab de Blida, 2012, p : 35, 36, 37, 46,61, 65, 66 ;
- [145] S. Petronic, *Heat Treatment Effect on Multicomponent Nickel Alloys Structure*, FME Transactions, 35, 2007, 189-193;
- [146] Y. Kchaou, *Etude comparative de la tenue mécanique des joints soudés des réservoirs sous pression de deux aciers inoxydables super austénitique et duplex*, Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique, 2015, p :39 ;
- [147] C. F. Willis, Metallurgical Transactions A, Volume 22, Issue 12, p :2889–2902 (1991);
- [148] S. S. M. Tavares, Journal of Alloys and Compounds 313, p: 168-173 (2000);
- [149] A. Gregori, and J. O. Nilson, *Decomposition of ferrite in commercial super duplex stainless steel weld metals; Microstructural transformation above 700°C*, Metallurgical Transactions, 33A, 2002, 1009-1018;
- [150] 1980-5373-mr-1980-5373-MR-2016-0023;
- [151] J. K. L. Lai, K. W. Wong, D. J. Li, Mater. Sci. Eng. A203, p :356-364 (1995);
- [152] K. H. Lo, J. K. L. Lai, C. H. Shek, D. J. Li, Mater. Sci. Eng. A 452 453, p :78-86 (2007);
- [153] V. S. Raghunathan, *The influence of post weld heat treatments on the structure, composition and the amount of ferrite in type 316 stainless steel welds*, Metall Trans, 10A ,1979, 1683-1689.

**Chapitre V : Etude
électrochimique des
aciers inoxydables
Hastelloy C2000 et SAF
2205**

I Introduction

L'utilisation des aciers inoxydables dans plusieurs domaines réside dans leurs nombreuses caractéristiques de résistance mécanique et de résistance à la corrosion. Cependant, certains aciers peuvent être sensibles à une forme particulière de la corrosion telle que la corrosion par piqûres [154]. D'où vient l'importance de la détection de ce type de corrosion qui permettra de prévenir les risques industriels sur plusieurs plans à savoir économique, sécuritaire et environnemental.

Lors de la production de l'acide phosphorique et sulfurique, les aciers inoxydables constituent une part importante des matériaux de constitution des différentes installations (agitateurs, pompes, réservoirs, tuyaux) [155,156]. Cependant la présence de certaines impuretés telles que les fluorures et les chlorures peut causer une chute dramatique de leur résistance à la corrosion surtout lorsqu'ils sont combinés avec d'autres contraintes thermiques et mécaniques [157,158].

Dans cette optique, plusieurs études ont été menées sur plusieurs types d'acier inoxydable pour mieux comprendre et maîtriser le comportement électrochimique de chacun en contact avec les différents milieux agressifs. Ces études ont montré que dans des conditions d'acide plus corrosif avec des concentrations plus importantes du chlorure, ce sont les aciers super austénitiques fortement alliés, comme la nuance X1NiCrMoCu25-20-5, qui résistent bien à ces conditions. Alors que pour les installations qui nécessitent un fonctionnement à des températures élevées, les aciers inoxydables austénitiques à haute teneur en chrome et en molybdène sont des sélections préférées pour ces conditions de fonctionnement. Parmi ces alliages, on cite l'alliage de nuance X1NiCrMoCu32-287, l'alliage NiCr21Mo, NiCr30FeMo, NiCr35FeMo et NiMo16Cr15W [159,160].

Une étude comparative dans un milieu d'acide phosphorique, en présence et en absence des ions chlorures, entre l'acier X1CrNiMoCuN20-18-6 et NiMo16Cr15W a montré que ces alliages présentent la même résistance à la corrosion [161]. Escrivà-Cerdán [162,163] a révélé que la stabilité du film formé sur l'acier de nuance X1NiCrMoCu32-28-7 diminue avec l'augmentation de la concentration de l'acide phosphorique pollué par des ions sulfates. Shoemaker [164] a constaté également que l'acier X2CrNiMoN25-7-3 se corrodait beaucoup plus rapidement que l'acier inoxydable super austénitique et les alliages de nickel dans une solution de désulfuration des gaz d'échappement agressive contenant 60% de H₂SO₄ + 0,5% de HCl + 0,1% de HF + 0,1% de HNO₃.

Plusieurs études ont été intéressées également à l'effet des ions SO₄²⁻ sur la tenue à la corrosion de plusieurs types d'acier. Parmi ces études, on a le travail de L.J. Yang, et al. [165], qui ont trouvé que les ions SO₄²⁻ ont un effet inhibiteur sur la corrosion par piqûres. Une autre étude par Y.L. Chou et al [166], qui s'est intéressée à l'étude de la combinaison des ions SO₄²⁻ et Cl⁻, a montré que lorsque le rapport [SO₄²⁻] / [Cl⁻] est supérieur à 0,5, les ions SO₄²⁻ ont un effet inhibiteur sur la corrosion par piqûres.

Alors que pour Z.P. Zhu et ses collaborateurs [167], ils ont découvert que les ions SO₄²⁻ peuvent induire à la corrosion par piqûres de l'acier au carbone. Ceci a été également confirmé par S.H. Xiong et ses collaborateurs [168], qui ont également confirmé que SO₄²⁻ accélère la corrosion par piqûres des tubes de paroi d'eau de chaudière.

Il est bien connu que divers carbures se précipitent à la fois dans les joints de grains et dans les grains, et leur évolution a été largement rapportée dans la plage de température de 650 ~ 900 °C dans les littératures [169, 170].

L'influence de la précipitation de ces phases aux hautes températures, dans l'acier inoxydable Hastelloy C2000 et SAF 2205, et l'influence de la température du traitement thermique sur les propriétés structurales et mécaniques ont déjà fait l'objet d'une étude préliminaire pour ces deux aciers dans les chapitres précédents.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le comportement électrochimique des deux aciers Hastelloy C2000 et SAF 2205 en milieu d'acide phosphorique de concentration 1M, comme étant un produit chimique qui a de nombreux usages industriels, et d'élucider l'effet de la température du traitement thermique sur la tenue à la corrosion de ces alliages.

Une deuxième partie de ce chapitre s'intéresse également à étudier l'influence de l'ajout des ions SO_4^{2-} en milieu électrolytique sur les propriétés électrochimiques des deux aciers.

II Etude électrochimique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000

II - 1 Polarisation potentiodynamique

Afin d'examiner et de comparer le comportement électrochimique après traitement thermique de l'acier Hastelloy C2000 à 700°C et à 900°C, dans un milieu d'acide phosphorique à 25°C, nous avons tracé les courbes de polarisation de Tafel pour chaque température du traitement thermique (figure 95). Les paramètres de corrosion notamment le potentiel de la corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion ainsi que la résistance de polarisation obtenus à partir des courbes de Tafel sont regroupés dans le tableau 33.

Dans le cas des aciers inoxydables, il faut noter que la composition du film formé est directement liée à la composition chimique de l'acier. La présence des promoteurs de passivité dans la composition chimique comme le chrome provoque la formation des liaisons de faibles énergies avec les atomes métalliques et influe généralement sur le potentiel.

Plusieurs études ont montré que le film d'oxyde déposé entre l'interface des deux électrodes et l'électrolyte est constitué essentiellement d'un oxyde de Mo, Cr et de Ni, avec Cr étant présent sous la forme de Cr (III) et Mo présent sous forme de plusieurs états d'oxydation (comme Mo(II), Mo(IV), Mo(VI)...). Selon Lloyd et al, il s'est avéré que pour cet alliage, le film a seulement quelques nanomètres dans les solutions acides (< 5nm) et que l'épaisseur de ce film augmente avec l'augmentation du potentiel dans la région passive [171, 172].

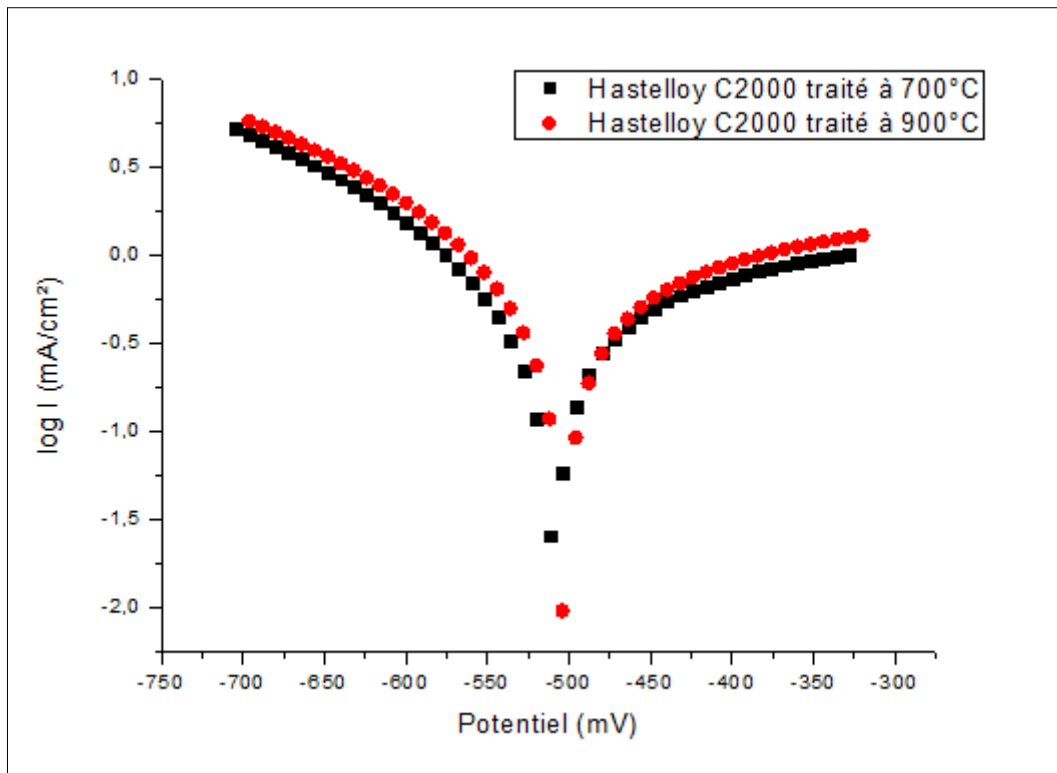


Figure 95 - Courbes de polarisation de Tafel enregistrés pour l'acier Hastelloy C2000 traité à 700°C et 900°C, en milieu 1M H₃PO₄, à 100 mV/ s.

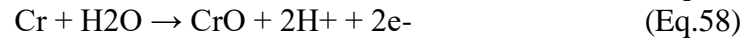
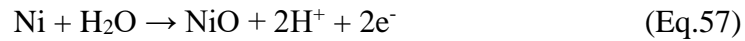
Tableau 33 - Résumé des paramètres électrochimiques pour les électrodes étudiées de l'acier Hastelloy C2000.

Électrodes	E_{corr}	R_p	i_{corr}
	mV vs. Ag/AgCl	ohm.cm ²	mA/cm ²
Hastelloy C2000 traité à 700°C	-510,00	109,44	310,10
Hastelloy C2000 traité à 900°C	-504,80	88,24	371,00

Nous constatons, d'après ces résultats, que la vitesse de corrosion en présence de l'acide phosphorique (1 M), augmente en fonction de l'élévation de la température du traitement thermique de l'acier Hastelloy C2000. Le taux de cette augmentation est de 19,64 % par rapport à l'alliage traité à 700°C. Pour le potentiel de corrosion (E_{corr}), il se déplace vers des valeurs plus positives et la résistance de polarisation diminue en fonction de l'augmentation de la température du traitement thermique. Cette diminution provoque généralement un amincissement pour les films passifs formés sur l'électrode, ce qui les rend plus poreux tout en présentant une structure moins protectrice [173].

Pour les aciers inoxydables, la composition du film passif est directement liée à la composition initiale de l'acier. Les éléments d'alliage tels que le Cr, Mo et Ni jouent un rôle important dans la composition et la structure des films passifs protecteurs [174, 175].

L'acier Hastelloy C2000 est un alliage qui est riche en Ni et en Cr. Aux potentiels anodiques, la formation des oxydes de Cr et de Ni peut se présenter selon les équations suivantes :



Huabing Li et al ont montré également [176], que la forte teneur en Nickel et en Chrome, dans des milieux d'acides phosphoriques, conduit à la formation de l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) et de l'oxyde de nickel (NiO) qui se produisent généralement dans la couche interne du film, tout en formant une couche compacte permettant d'augmenter la résistance à la corrosion de l'alliage.

Une autre étude sur l'acier inoxydable X1NiCrMoCu25-20-5, de structure austénitique, a également montré que la résistance à la corrosion de ce type d'acier est supérieure dans des milieux d'acide phosphorique par rapport aux autres types et ceci est directement lié aux caractéristiques du film passif ainsi formé à leur surface [177, 178].

II - 2 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) a été utilisée pour déterminer le comportement électrochimique de l'alliage Hastelloy C2000 dans un milieu d'acide phosphorique de concentration 1M après traitement thermique à 700°C et 900°C et d'évaluer les propriétés diélectriques de la couche passive et ceci aide également à expliquer le processus électrochimique qui se développe à travers cette dernière.

Les spectres obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique sont représentés dans le plan de Nyquist sur la figure 96. Les résultats de simulation des circuits électriques équivalents sont présentés dans le tableau 34.

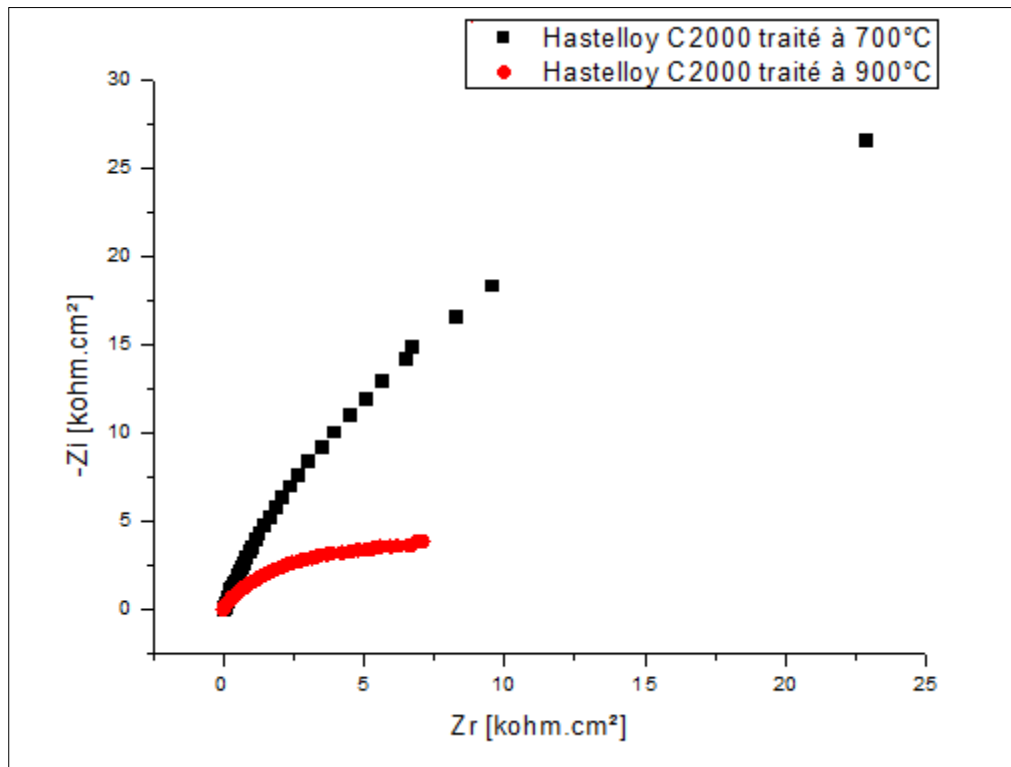


Figure 96 - Diagrammes d'Impédance Electrochimique dans le plan de Nyquist enregistrés pour l'acier Hastelloy C2000 traité à 700°C et 900°C , en milieu 1M H_3PO_4 , à 100 mV/ s.

Tableau 34 - Paramètres diélectriques caractérisant l'acier Hastelloy C2000 dans H₃PO₄ de concentration 1M après traitement thermiques à 700°C et 900°C.

Électrodes	Diamètre	R _{tc}	C _{dc}
	Kohm.cm ²	ohm.cm ²	μF/cm ²
Hastelloy C2000 traité à 700°C	75,21	72,39	19,36
Hastelloy C2000 traité à 900°C	13,45	11,91	84,44

L'analyse des diagrammes de Nyquist, représentés sur la figure 96, montre qu'ils présentent une boucle capacitive de large diamètre caractéristique d'une couche passive. Ces diagrammes ont également la forme d'un demi-cercle ce qui signifie que le transfert de charge est le principal mécanisme de la réaction au niveau de l'interface/électrolyte [179,180]. On note également qu'en augmentant la température du traitement thermique de l'acier Hastelloy C2000, le diamètre du demi-cercle diminue, ce qui montre la dégradation de la couche passive sur l'électrode [181] et traduit le caractère moins protecteur de la couche d'oxydes ainsi formée, et la cinétique de dissolution du métal [182]. En analysant également les résultats présentés sur le tableau 34, on note que la résistance du transfert de charge (R_{tc}) diminue avec l'élévation de la température du traitement avec un taux de 83,55%. Tandis que pour la capacité de la double couche électrique (C_{dc}), elle augmente. Ceci peut également confirmer la diminution de l'épaisseur de la couche passive avec l'augmentation de la température du traitement de l'alliage et ceci concorde bien avec les résultats trouvés précédemment.

D'après la littérature, la destruction de la passivité permet le transport de Ni à travers le film et sa dissolution à l'interface oxyde/solution. De plus, dans ce cas, le pourcentage de Mo (VI) augmente nettement, indiquant sa conversion depuis des états d'oxydation du Mo inférieurs dans les régions internes du film passif à des états d'oxydation plus élevés dans les régions extérieures. Une analyse par spectroscopie de photoélectrons X de ce même alliage dans un milieu acide a montré également l'oxydation de Mo (IV) à des niveaux d'oxydation plus élevés qui a été lieu dans la couche interne du film [183].

II - 3 Etude de la corrosion par piqûration

La figure 97 regroupe les différents voltamogrammes enregistrés pour les deux alliages de l'acier Hastelloy C2000 traité à 700°C et 900°C en vue de l'étude de la résistance à la corrosion par piqûres dans le milieu d'acide phosphorique.

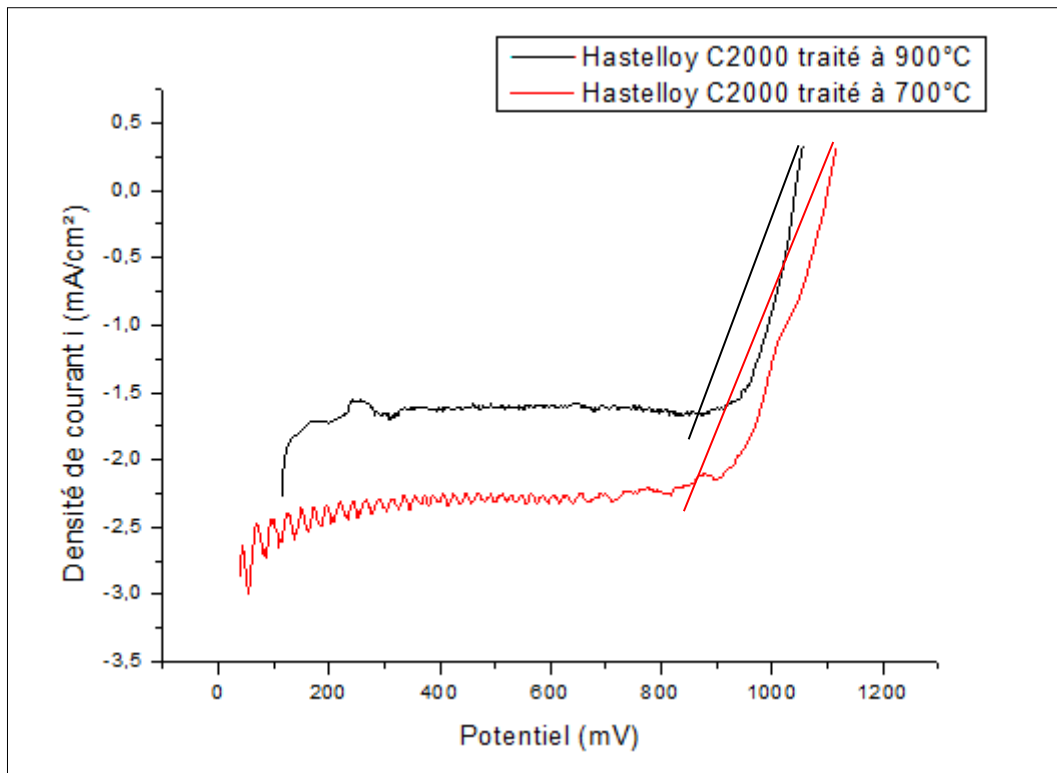


Figure 97 - Voltammogrammes de la corrosion par piqûre enregistrés pour l'acier Hastelloy C2000 traité à 700°C et 900°C, en milieu 1M H₃PO₄.

Pour les aciers inoxydables austénitiques, comme le cas de l'acier Hastelloy C2000, le potentiel de la corrosion par piqûres (E_{pitt}) se produit au point où le courant augmente brusquement dû aux piqûres stables indiquant une corrosion localisée soutenue [184]. Dans le cas de ce type de corrosion, on note que les deux électrodes ont le même comportement électrochimique dans ce milieu d'acide phosphorique.

L'analyse de ces voltammogrammes montre que les deux alliages présentent le même comportement électrochimique. On remarque également qu'à des potentiels plus positifs, on a la présence des oscillations de l'intensité de courant. Ce constat a été également observé par Pagetti [185] pour un acier inoxydable en solution saturée KCl – NaCl et qui a expliqué ces oscillations comme étant l'expression d'un équilibre entre la destruction locale du film protecteur qui augmente l'intensité d'une part et sa reconstitution qui la diminue d'autre part.

D'après la même figure 97, on peut noter également que le potentiel de piqûration de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 est de l'ordre de 909,25 mV pour l'alliage traité à 900°C et de l'ordre de 924,5 mV pour l'alliage traité à 700°C. Ces valeurs du potentiel de piqûration montrent que plus la température du traitement thermique augmente, le potentiel de piqûration diminue. Cette comparaison du potentiel montre que l'électrode traitée à 900°C est plus disposée à ce type de corrosion car plus la valeur de ce potentiel est élevée, plus l'alliage a des chances de résister correctement à la corrosion par piqûres [186].

On note également que l'étude structurale et mécanique de ce type d'alliage, pour l'électrode traitée à 900°C, a montré qu'après le traitement thermique, il y a la croissance des grains sous la forme Twin.

Cette forme qui caractérise une déformation par dislocation affectant ainsi la résistance à la corrosion par piqûres de cet alliage en raison de la vitesse de diffusion élevée des éléments d'alliage et de l'oxygène dans les zones défectueuses [187]. Ceci concorde bien avec les résultats trouvés à partir de l'étude de la corrosion par piqûres de l'électrode traitée à 900°C. Cette même étude a prouvé également la précipitation des carbures au niveau des joints de grains ce qui provoque un appauvrissement local en Cr et qui peut engendrer généralement une corrosion localisée dans ces zones à faibles teneur en Cr.

II - 4 Influence des ions sulfates sur le comportement électrochimique de l'acier Hastelloy C2000

Les figures 98 et 99 regroupent les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier Hastelloy C2000 traité à 700°C et 900°C dans un milieu H₃PO₄ en présence des ions sulfates avec une concentration allant de 0,1 à 0,7 g/l. Les courbes ont été enregistrées après un temps de maintien de l'électrode de travail au potentiel de corrosion pendant 5 minutes. Différents paramètres électrochimiques incluant le potentiel de corrosion (E_{corr}), l'intensité de courant de corrosion (i_{corr}) et la résistance de polarisation ont été obtenus en extrapolant la courbe de polarisation. Tous ces paramètres sont listés dans le tableau 35 pour chaque type d'acier et en fonction de la concentration de SO₄²⁻.

Le calcul de l'efficacité inhibitrice par rapport à l'intensité de courant de corrosion lors de l'ajout des ions sulfates, a été calculée par la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{(i_{corr}' - i_{corr})}{i_{corr}} \times 100 \quad (\text{Eq. 59})$$

Avec :

i_{corr}' est l'intensité de courant de corrosion sans ajout des ions sulfates ;

i_{corr} est l'intensité de courant de corrosion avec ajout des ions sulfates.

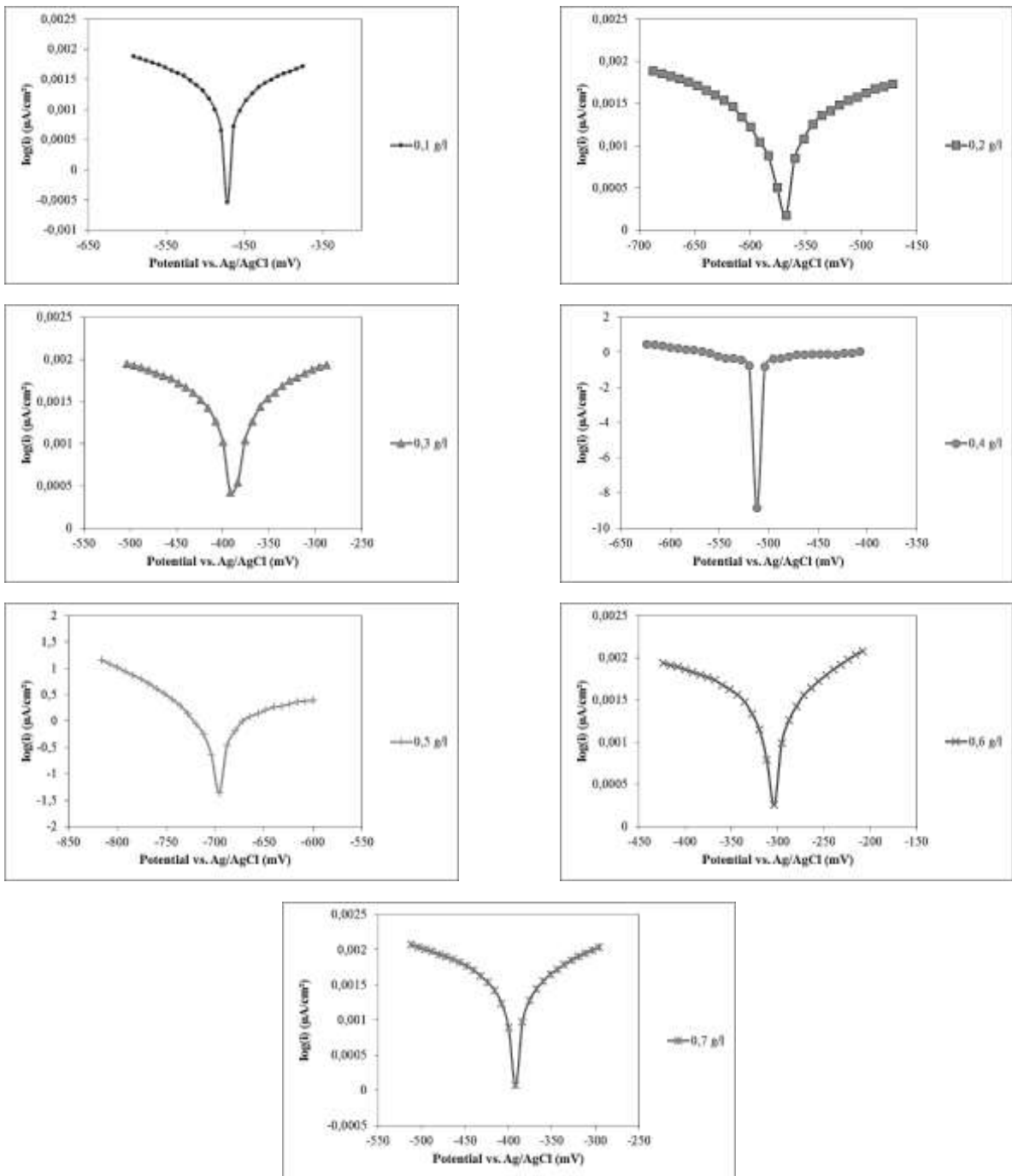


Figure 98 - Courbes de polarisations enregistrées pour l'alliage Hastelloy C2000 traité à 700°C en milieu $1\text{M H}_3\text{PO}_4$ contenant SO_4^{2-} .

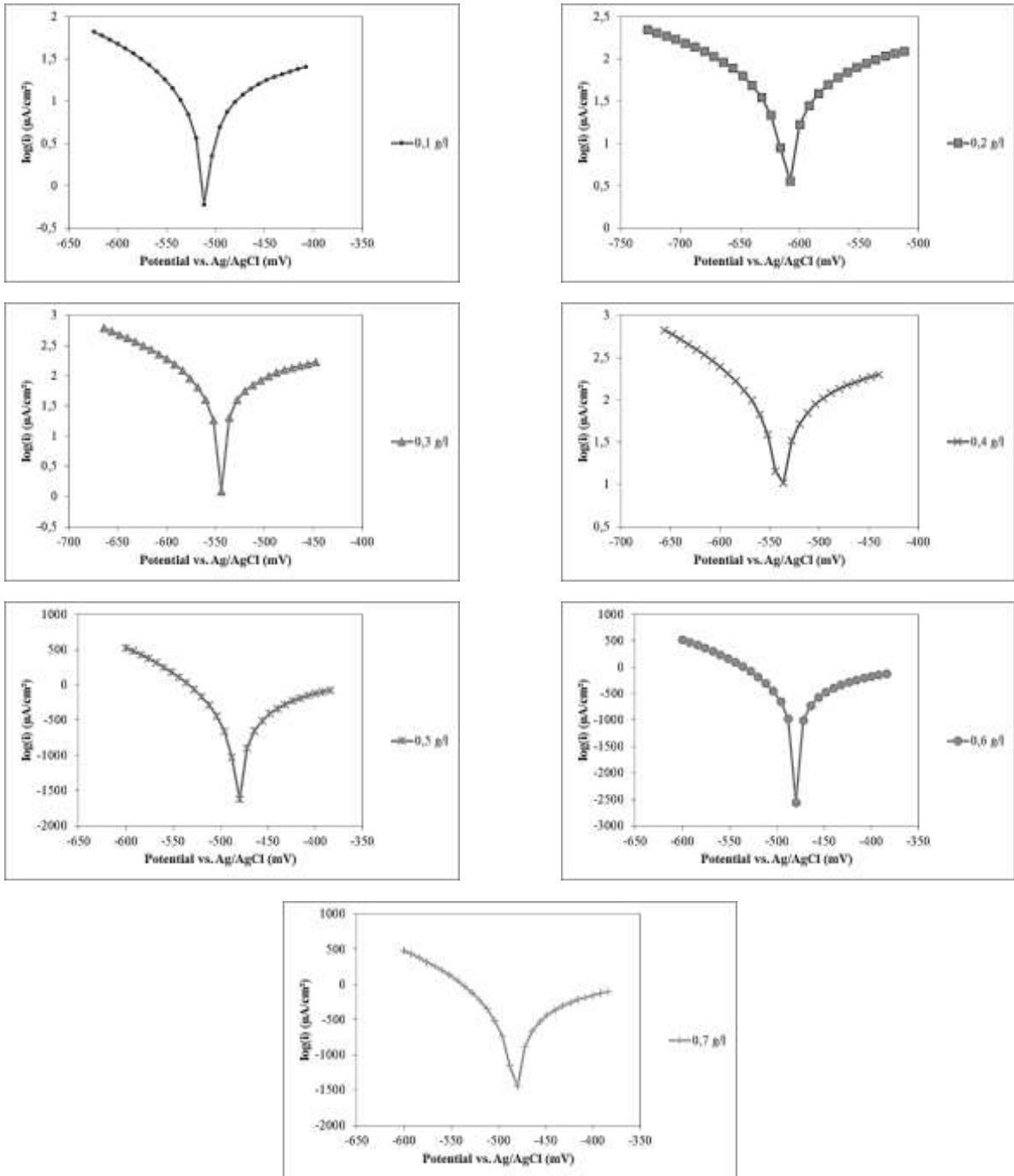


Figure 99 - Courbes de polarisations enregistrées pour l'alliage Hastelloy C2000 traité à 900°C en milieu $1\text{M H}_3\text{PO}_4$ contenant SO_4^{2-} .

Tableau 35 - Les paramètres électrochimiques de l'acier Hastelloy C2000 traité à 700°C et à 900°C en milieu 1M H3PO4 contenant Na2SO4.

Température du traitement thermique	[SO4 ²⁻]	Ecorr	Rp	icorr	Efficacité Inhibitrice EI (icorr)
°C	g/l	mV vs. Ag/AgCl	ohm.cm ²	µA/cm ²	%
700°C	0	-5,10×10 ²	1,09×10 ²	3,10×10 ²	0
	0,1	-4,71×10 ²	1,74×10 ⁶	1,92×10 ⁻²	99,99
	0,2	-5,72×10 ²	1,68×10 ⁶	1,92×10 ⁻²	99,99
	0,3	-3,87×10 ²	1,18×10 ⁶	2,84×10 ⁻²	99,99
	0,4	-5,01×10 ²	4,79×10 ⁴	3,31×10 ⁻²	99,89
	0,5	-6,93×10 ²	2,98×10 ⁴	9,18×10 ⁻²	99,70
	0,6	-3,03×10 ²	1,12×10 ⁶	2,98×10 ⁻²	99,99
	0,7	-3,91×10 ²	9,61×10 ²	3,31×10 ⁻²	99,98
900°C	0	-5,04×10 ²	8,82×10 ¹	3,71×10 ²	0
	0,1	-5,12×10 ²	5,17×10 ¹	6,60×10 ²	0
	0,2	-4,98×10 ²	6,67×10 ¹	5,27×10 ²	0
	0,3	-4,84×10 ²	7,48×10 ¹	4,95×10 ²	0
	0,4	-4,99×10 ²	1,17×10 ²	2,79×10 ²	24,87
	0,5	-4,77×10 ²	1,12×10 ²	2,91×10 ²	21,64
	0,6	-4,75×10 ²	9,66×10 ¹	3,59×10 ²	8,68
	0,7	-4,79×10 ²	9,66×10 ¹	3,55×10 ²	8,66

Au vu des résultats obtenus nous pouvons remarquer que pour l'électrode relative à l'acier Hastelloy C2000 traité à 700°C :

- Le potentiel de corrosion varie avec l'augmentation de la concentration des ions SO₄²⁻.
- L'intensité de courant de corrosion, pour cet alliage, diminue de sa valeur initiale qui est 310,10 (µA/cm²), dans un milieu contenant que de l'acide phosphorique, pour atteindre la valeur de 192×10⁻² (mA/cm²) dès le premier ajout des sulfates puis il atteint son maximum pour la concentration de 0,5 g/l de SO₄²⁻.

- La résistance de polarisation augmente considérablement de sa valeur qui est 109 (ohm.cm²) pour atteindre la valeur de 1740000 (ohm.cm²) après l'ajout des ions sulfates à la solution d'acide phosphorique, ensuite elle commence à diminuer avec l'augmentation des ions sulfates jusqu'à la valeur 961 (ohm.cm²) pour une concentration de 0,7 g/l de SO₄²⁻. Cette valeur qui reste largement supérieure à celle trouvée dans les résultats précédents dans le milieu d'acide phosphorique uniquement.

Alors que pour l'électrode relative à l'acier Hastelloy C2000 traité à 900°C :

- Le potentiel de corrosion varie avec l'augmentation de la concentration des ions SO₄²⁻.
- La résistance de polarisation diminue de sa valeur initiale qui est 88,2 (ohm.cm²) pour atteindre la valeur 51,7 (ohm.cm²) dès le premier l'ajout des ions sulfates à la solution d'acide phosphorique 1M, puis elle continue à augmenter jusqu'à atteindre son maximum 117 (ohm.cm²) à la concentration 0,4 g/l de SO₄²⁻. Ensuite elle diminue et se stabilise à la valeur 96,6 (ohm.cm²).
- L'intensité de courant de corrosion diminue de sa valeur initiale qui est 371(μA/cm²) pour atteindre la valeur 660 (μA/cm²) à partir du premier ajout des sulfates puis elle diminue jusqu'à se stabiliser à la valeur 355 (μA/cm²), une valeur qui est proche de celle trouvée sans ajout de SO₄²⁻.

Afin de mieux comprendre l'effet de l'ajout des ions sulfates sur le comportement des alliages de l'acier Hastelloy C2000 après traitement thermique à 700°C et 900°C, nous avons tracé la variation de l'efficacité inhibitrice de l'intensité de courant de corrosion en fonction de la concentration de SO₄²⁻ pour chaque alliage.

La figure 100 montre la variation de l'efficacité inhibitrice de l'acier Hastelloy C2000 en fonction de la concentration des ions SO₄²⁻ contenus dans la solution électrolytique.

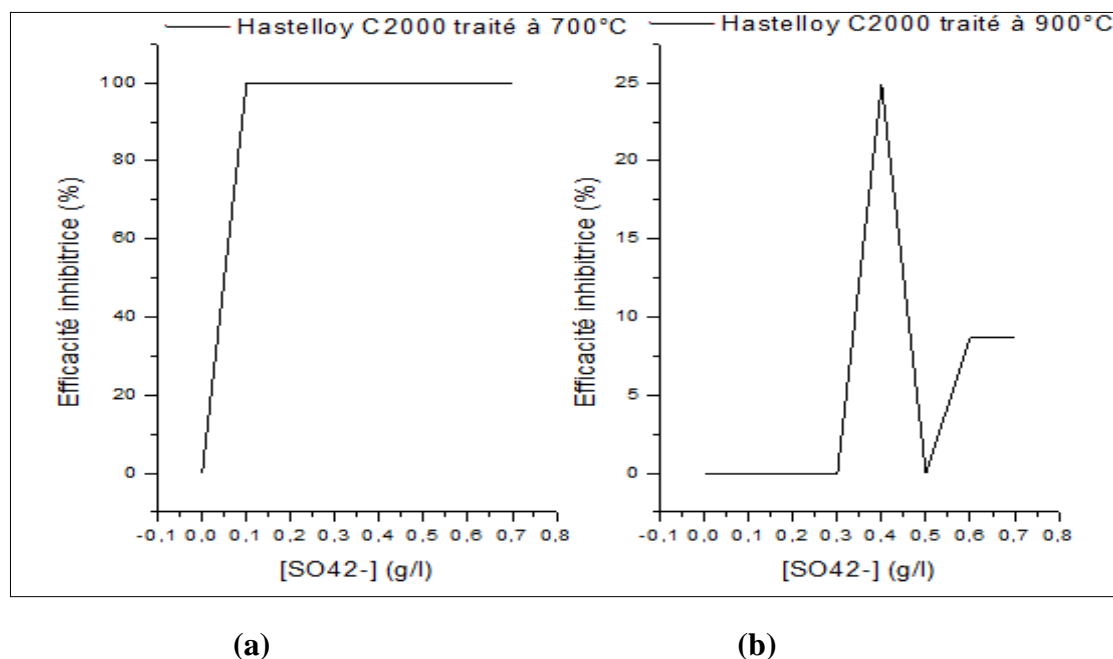


Figure 100 - Variation de l'efficacité inhibitrice de l'alliage Hastelloy C2000 traité à 700°C (a) et 900°C (b), en fonction de la concentration de SO₄²⁻.

Les essais de caractérisation du comportement électrochimique de l'acier inoxydable Hastelloy C2000, en milieu contenant des ions sulfates, ont montré une grande différence de sensibilité, pour les deux alliages subissant un traitement thermique à 700°C et à 900°C, par rapport à un milieu contenant que de l'acide phosphorique. La comparaison du comportement de celui traité à 700°C et à 900°C de l'acier Hastelloy C2000 montre que pour une concentration de 0,1 g/l de SO_4^{2-} , on a une diminution de 42,05% de la résistance de polarisation de l'acier Hastelloy C2000 traité à 900°C par rapport à un milieu contenant que de l'acide phosphorique. Alors que pour le même acier traité à 700°C, il a présenté une augmentation élevée de la résistance de polarisation qui est associée à une grande capacité de prévention contre la corrosion [188]. Cette élévation qui correspond à une efficacité inhibitrice qui est aux alentours de 99% pour les différentes concentrations de SO_4^{2-} pour l'acier Hastelloy C2000 traité à 700°C. On peut remarquer également que dès l'ajout de 0,1 g/l des ions sulfates, on a une inhibition de la corrosion de 99,99%. Ce qui laisse suggérer qu'une concentration de 0,1 g/l SO_4^{2-} est très suffisante pour atteindre une meilleure inhibition contre la corrosion pour l'acier Hastelloy C2000 traité à 700°C. Tandis que pour le même acier traité à 900°C, il atteint son maximum pour une concentration de 0,4 g/l en SO_4^{2-} avec une efficacité de 24,87% par rapport à un milieu contenant que de l'acide phosphorique. Cette efficacité qui diminue avec l'élévation de la concentration des ions sulfates pour atteindre une valeur de 8,66% pour une concentration de 0,7 g/l de SO_4^{2-} .

L'analyse du comportement des deux alliages de l'acier Hastelloy C2000, à travers leur intensité de courant de corrosion, montre que l'alliage traité à 700°C présente une meilleure résistance à la corrosion par rapport au même acier traité à 900°C dans un milieu contenant des ions sulfates. Ce même constat a été visualisé dans un milieu contenant que de l'acide phosphorique.

Une étude sur l'acier inoxydable X2CrNi18-10 a montré que l'ajout des ions sulfates à la solution électrolytique augmente le domaine de passivité et déplace le potentiel de piqûration dans la direction la plus noble ce qui traduit le rôle bénéfique et l'effet inhibiteur des ions SO_4^{2-} contre les ions chlorures [189, 190]. Ceci a été également confirmé par une autre étude menée sur le même alliage dans un milieu contenant de l'acide sulfurique en présence des ions chlorures [191]. Ces différentes études montrent clairement l'effet de l'ajout des ions sulfates contenus dans la solution électrolytique comme étant un inhibiteur de corrosion. Ce qui concorde bien avec l'étude menée sur le comportement de l'acier Hastelloy C2000 traité à 700°C dans un milieu contenant les ions sulfates.

Ceci a été observé également pour l'acier inoxydable austénitique 304L étudié dans un milieu contenant des ions SO_4^{2-} , et il a été démontré que l'élévation de la résistance de polarisation dans le domaine passif peut être expliqué par le comportement isolant du matériau dans ce domaine et qui est attribué, par les auteurs, à la présence de chromine dans la couche [192].

A travers ces observations, on peut déduire alors qu'une élévation de la température du traitement thermique affecte sévèrement les propriétés électrochimiques de l'alliage et accélère sa vitesse de corrosion en milieu contenant de l'acide phosphorique et les ions sulfates.

III Etude électrochimique de l'acier inoxydable SAF 2205

III - 1 Polarisation potentiodynamique

Comme pour l'acier inoxydable Hastelloy C2000, afin de comparer le comportement électrochimique après traitement thermique de l'acier Hastelloy C2000 à 700°C et à 900°C, dans un milieu d'acide phosphorique à 25°C, nous avons tracé les courbes de polarisation de Tafel pour chaque température du traitement thermique. La figure 101 illustre les courbes de polarisation enregistrées pour les deux électrodes.

Les paramètres de corrosion notamment le potentiel de la corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion et les constantes de Tafel (β_a et β_c) obtenus à partir des courbes de Tafel sont regroupés dans le tableau 36.

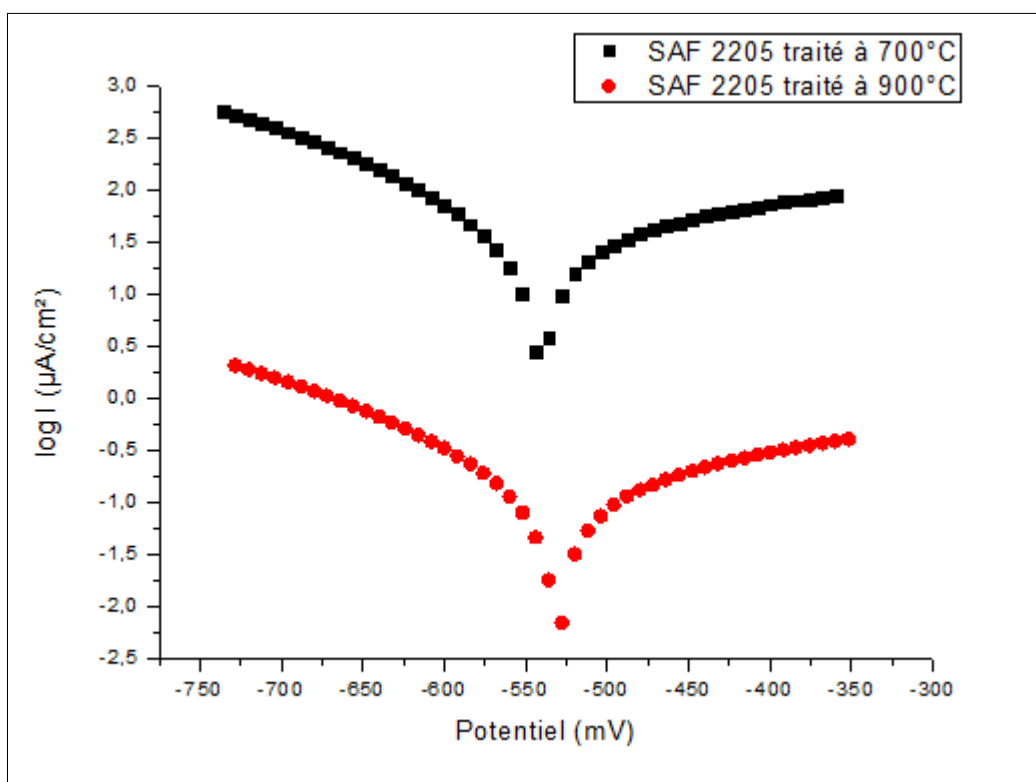


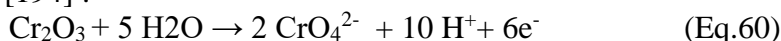
Figure 101 - Courbes de polarisation de Tafel enregistrés pour l'acier SAF 2205 traité à 700°C et 900°C, en milieu 1M H₃PO₄, à 100 mV/ s.

Tableau 36 - Résumé des paramètres électrochimiques pour les électrodes étudiées.

Électrodes	E_{corr}	R_p	i_{corr}
	mV	ohm.cm ²	mA/cm ²
SAF 2205 traité à 700°C	-541,1	1380	0,02106
SAF 2205 traité à 900°C	-531,1	328,35	84,772

Nous constatons, d'après ces résultats, que pour les pentes anodiques et cathodiques, elles varient dans le même sens. On note également que pour le potentiel de corrosion, il se déplace vers les valeurs les plus positives avec l'augmentation de la température du traitement, cela implique que les films passifs formés à des températures plus élevées sont plus défectueux et sensibles à la rupture.

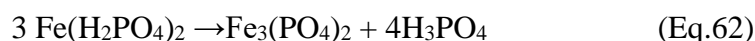
La dissolution transpassive d'alliages peut être illustrée par la formation d'espèces chimiques dans un état de valence supérieur à celui du film passif primaire formé sur le matériau [193]. Pour les aciers inoxydables duplex, ce processus est supposé être dû à la dissolution oxydative de l'oxyde chromique à travers la réaction [194] :



On note également que la vitesse de corrosion en présence de l'acide phosphorique (1 M), augmente en fonction de l'élévation de la température du traitement de l'acier SAF 2205. Dans le cas d'un milieu fortement acide, la phase ferritique se corrode activement par rapport à la phase austénitique. Ceci montre que les teneurs supérieures en Cr et en Mo en phase ferritique par rapport à celles en phase austénitique, normalement responsables de la haute résistance à la corrosion de ces aciers, n'attribuent pas une meilleure résistance à la corrosion à la ferrite et l'austénite en solutions d'acide fort [195].

Généralement, le film passif formé sur l'acier inoxydable duplex est principalement composé d'une couche externe hautement hydratée d'oxyhydroxydes de Fe et d'une couche interne d'oxydes mixtes Fe-Cr [196], avec la couche externe qui est facile à dissoudre dans une solution acide [197]. On trouve également que pour le Cr, il présente une forte affinité avec l'oxygène et forme des liaisons de faibles énergies avec les atomes métalliques ce qui a pour effet de rendre la valeur du potentiel plus anodique [198,199].

Plusieurs études ont montré [200, 201], que dans des milieux d'acide phosphorique et dans le cas des aciers inoxydables contenant une teneur importante de Fe (le cas de l'acier inoxydable SAF 2205), il peut y avoir la précipitation des phosphates de fer qui se caractérisent par une faible solubilité. Cette forme de précipitation a eu lieu dans la couche externe du film et elle se produit selon les équations 61 et 62 [201] :



D'après la littérature [202], il a été noté que dans ces solutions d'acide phosphorique, la couche externe est constituée de composé soluble tel que le $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ et d'autres composés insolubles comme le FeHPO_4 et $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Or la présence de ce composé $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ conduit à la formation d'un film poreux de couche externe du film passif.

III - 2 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

En raison de sa propriété non destructive adaptée à la surveillance de la corrosion du film [203], la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) a été principalement utilisée pour étudier les propriétés électrochimiques du film passif des deux électrodes traitées thermiquement à 700°C et 900°C et dans un milieu d'acide phosphorique de concentration 1 M.

Les spectres obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique sont représentés dans le plan de Nyquist sur la figure 102. Les résultats de simulation des circuits électriques équivalents sont présentés dans le tableau 37.

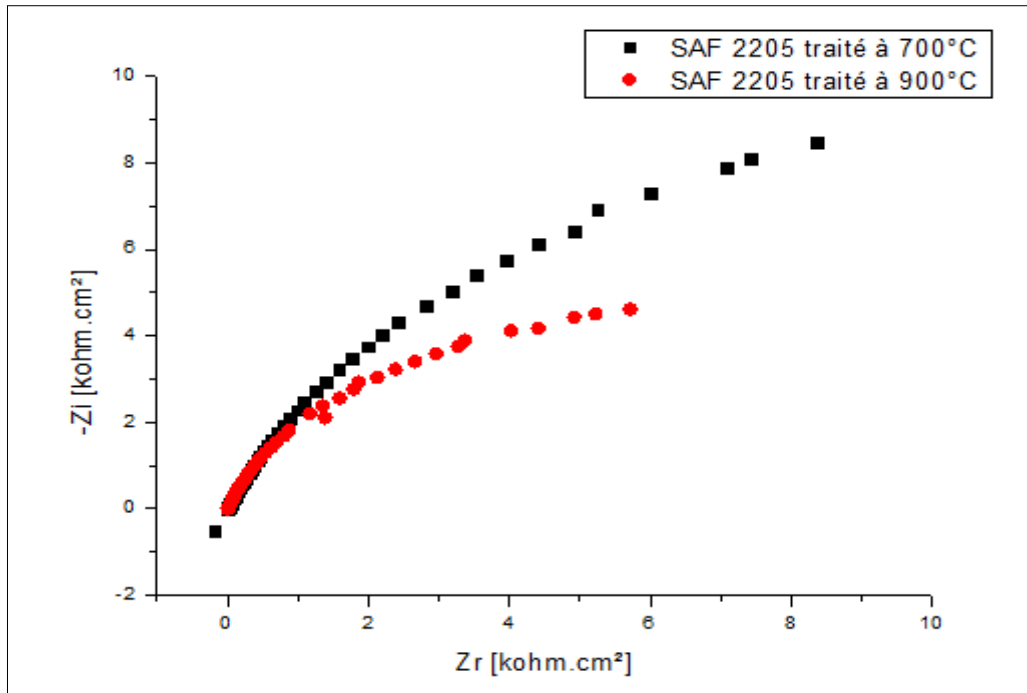


Figure 102 - Diagrammes d'Impédance Electrochimique dans le plan de Nyquist enregistrés pour l'acier SAF 2205 traité à 700°C et 900°C, en milieu 1M H₃PO₄, à 100 mV/ s.

Tableau 37 - Paramètres diélectriques caractérisant l'acier SAF 2205 dans H₃PO₄ de concentration 1M après traitement thermiques à 700°C et 900°C.

Électrodes	Diamètre	R _{tc}	C _{dc}
	Kohm.cm ²	ohm.cm ²	μF/cm ²
SAF 2205 traité à 700°C	27,06	25,60	62,16
SAF 2205 traité à 900°C	13,17	12,51	127,1

Les diagrammes de Nyquist, représentés sur la figure 103, sont caractérisés par un arc de demi-cercle capacitif pour les deux électrodes avec un rayon différent, qui est attribué au processus du transfert de charge lié à l'état de la surface du film. Cette similarité de la forme peut être expliquée par le fait que les deux électrodes ont le même mécanisme de corrosion. Aux hautes fréquences, les demi-cercles sont généralement liés au transfert de charges dans la double couche électrique à l'interface électrode/électrolyte [204].

Sur la même figure, on remarque qu'en augmentant la température du traitement thermique de l'acier duplex SAF 2205, le diamètre du demi-cercle diminue. Ce qui reflète la faible résistance du film passif déposé sur l'électrode traité à 900°C [205,206]. En analysant également les résultats présentés sur le tableau 38, on note que la résistance du transfert de charges (R_{tc}) diminue avec l'élévation de la température du traitement, tandis que pour la capacité de la double couche électrique (C_{dc}), elle augmente. Ceci peut également confirmer la diminution de l'épaisseur de la couche passive avec l'augmentation de la température du traitement de l'alliage et ceci concorde bien avec les résultats trouvés précédemment.

III - 3 Etude de la corrosion par piqûration

La figure 103 regroupe les différents voltamogrammes enregistrés pour les deux alliages de l'acier SAF 2205 traité à 700°C et 900°C en vue de l'étude de la résistance à la corrosion par piqûre dans le milieu d'acide phosphorique.

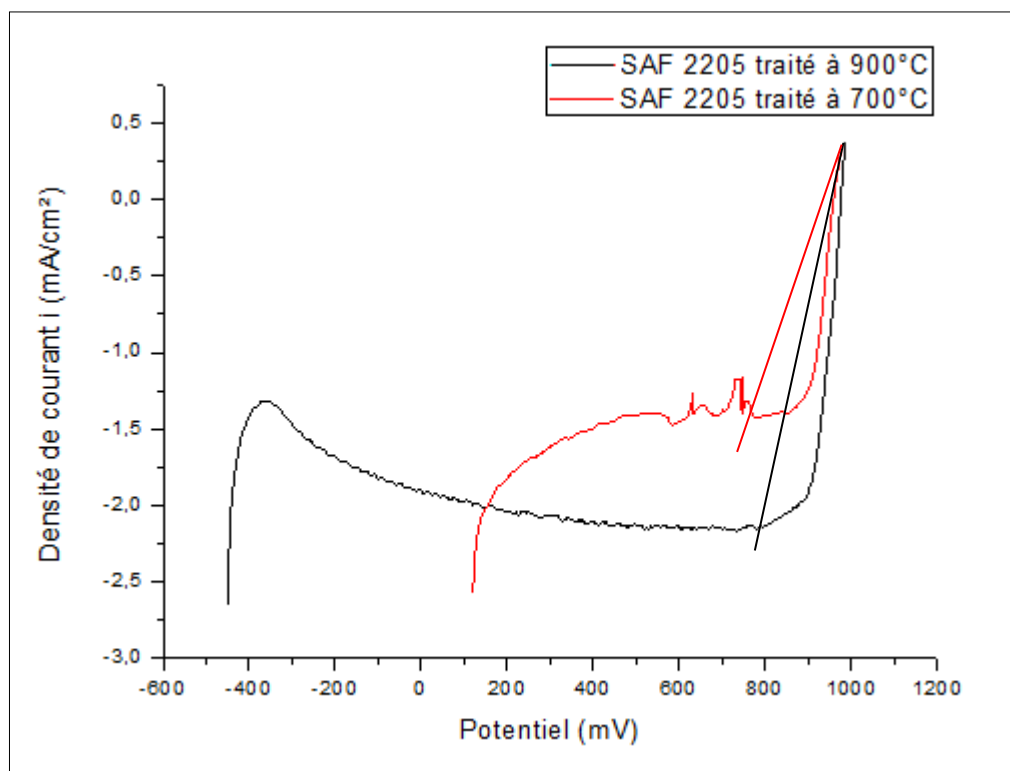


Figure 103 - Voltamogrammes de la corrosion par piqûre enregistrés pour l'acier SAF 2205 traité à 700°C et 900°C, en milieu 1M H₃PO₄.

D'après la figure 103, on peut noter que le potentiel de piqûration de l'acier inoxydable SAF 2205 est de l'ordre de 829,25 mV pour l'alliage traité à 900°C et de 875,5 mV pour l'alliage traité à 700°C. Ces valeurs du potentiel de piqûration montrent que plus la température du traitement thermique augmente, le potentiel de piqûration diminue. Cette comparaison du potentiel montre que l'électrode traitée à 900°C est plus disposée à ce type de corrosion.

Il a été montré que, dans le cas de ce type d'acier, les deux phases austénitiques et ferritiques peuvent avoir des comportements différents, et en particulier des épaisseurs de couche de passivation différentes. On note également que dans des milieux très agressifs, tel que l'acide phosphorique, il peut également se produire une dissolution préférentielle de l'une de ces phases et peut aussi conduire à un affaiblissement de la résistance à la corrosion généralisée qui est directement lié aux propriétés intrinsèques du matériau à résister aux mécanismes de la corrosion rencontrée dans le milieu en question [10].

Ceci a été également visualisé lors de l'analyse microstructurale et mécanique de cet acier réalisée préalablement que pour ce type d'acier, lors d'une exposition à des températures relativement au voisinage de (700°C), on favorise la formation de la phase χ . Cette phase influe sur la résistance à la corrosion par piqûres [149]. Cette précipitation est accompagnée également par la présence de plusieurs phases intermétalliques telles que le carbure $M_{23}C_6$, la phase SIGMA et l'austénite secondaire.

Ces phases qui détériorent les propriétés de l'acier en raison de la distribution inégale des éléments d'alliage et de leur déplétion dans les régions adjacentes [207, 208, 209, 210]. On note également que la formation de sigma (phase riche en Cr) par la décomposition de la phase de ferrite, par exemple, provoque généralement une déplétion en Cr dans les régions sous-jacentes, ce qui les rend plus sensibles à la corrosion [211,212].

III - 4 Influence des ions sulfates sur le comportement électrochimique de l'acier SAF 2205

Les figures 104 et 105 regroupent les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier SAF 2205 traité à 700°C et 900°C dans un milieu H₃PO₄ en présence des ions sulfates avec une concentration allant de 0,1 à 0,7 g/l. Les courbes ont été enregistrées après un temps de maintien de l'électrode de travail au potentiel de corrosion pendant 5 minutes. Différents paramètres électrochimiques incluant le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}) et la résistance de polarisation ont été obtenu en extrapolant la courbe de polarisation. Tous ces paramètres sont listés dans le tableau 38 pour chaque type d'acier et en fonction de la concentration en SO₄²⁻.

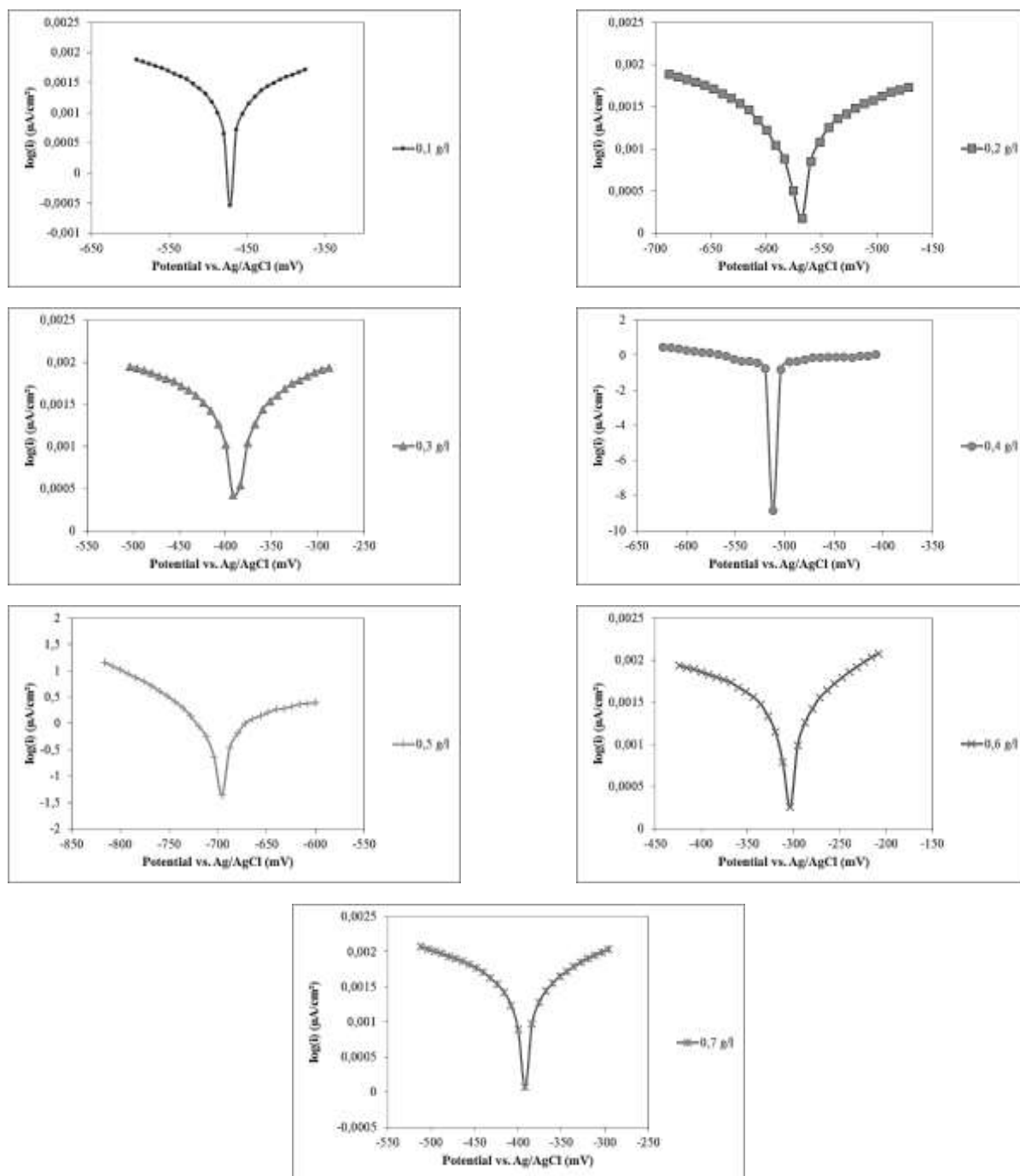


Figure 104 - Courbes de polarisations enregistrées pour l'alliage SAF 2205 traité à 700°C en milieu $1\text{M H}_3\text{PO}_4$ contenant SO_4^{2-} .

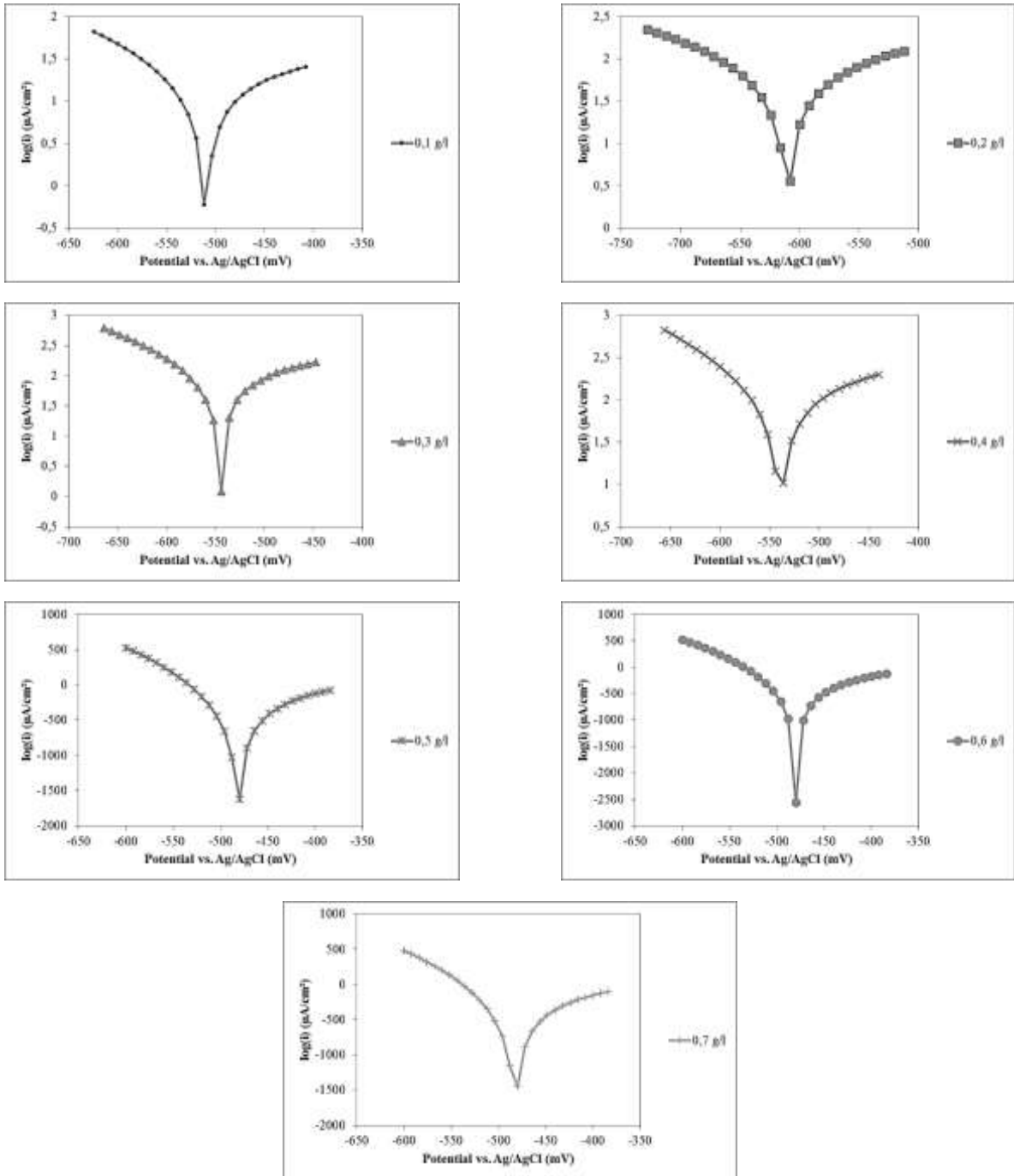


Figure 105 - Courbes de polarisations enregistrées pour l'alliage SAF 2205 traité à 900°C en milieu $1\text{M H}_3\text{PO}_4$ contenant SO_4^{2-} .

Tableau 38 - Les paramètres électrochimiques de l'acier SAF 2205 traité à 700°C et à 900°C en milieu 1M H3PO4 contenant Na2SO4.

Température du traitement thermique	[SO ₄ ²⁻]	E _{corr}	R _p	i _{corr}	Efficacité Inhibitrice EI (i _{corr})
°C	g/l	mV vs. Ag/AgCl	ohm.cm ²	µA/cm ²	%
700°C	0	-5,41×10 ²	1,38×10 ³	2,10×10 ¹	0
	0,1	-5,43×10 ²	5,36×10 ²	6,31×10 ¹	0
	0,2	-5,22×10 ²	7,09×10 ²	3,26×10 ⁴	0
	0,3	-5,26×10 ²	8,07×10 ²	3,80×10 ⁴	0
	0,4	-4,29×10 ²	5,67×10 ⁴	4,50×10 ⁻¹	97,56
	0,5	-1,29×10 ²	3,11×10 ⁴	8,4×10 ⁻¹	95,57
	0,6	-1,95×10 ²	2,29×10 ⁴	1,15	93,97
	0,7	-4,98×10 ²	9,63×10 ²	2,83×10 ⁴	0
900°C	0	-5,31×10 ²	3,28×10 ²	8,47×10 ⁴	0
	0,1	-5,09×10 ²	3,17×10 ²	9,99×10 ¹	89,64
	0,2	-6,09×10 ²	3,67×10 ²	4,6×10 ¹	91,06
	0,3	-5,41×10 ²	4,54×10 ²	6,77×10 ⁴	27,72
	0,4	-5,37×10 ²	3,92×10 ²	7,66×10 ⁴	16,25
	0,5	-5,40×10 ²	3,91×10 ²	7,65×10 ⁴	16,15
	0,6	-5,43×10 ²	3,90×10 ²	7,72×10 ⁴	15,81
	0,7	-5,40×10 ²	3,81×10 ²	7,73×10 ⁴	13,98

Au vu des résultats obtenus nous pouvons remarquer que pour l'électrode relative à l'acier SAF 2205 traité à 700°C :

- Le potentiel de corrosion varie avec l'augmentation de la concentration des ions SO₄²⁻ ;
- L'intensité de courant de corrosion augmente de sa valeur initiale qui est 21,10 (µA/cm²) pour atteindre la valeur de 63,10 (µA/cm²) dès le premier ajout des sulfates puis elle augmente considérablement pour les concentrations de 0,2 ; 0,3 et 0,7 g/l de SO₄²⁻.
- La résistance de polarisation diminue considérablement de sa valeur qui est 1380 (ohm.cm²) pour atteindre la valeur de 536 (ohm.cm²) après l'ajout des ions sulfates sur le milieu électrolytique. Ensuite, elle commence à augmenter avec l'augmentation de la concentration des ions sulfates jusqu'à la valeur 56700 (ohm.cm²) pour la concentration 0,4 g/l de SO₄²⁻ et se stabilise à la valeur 963 (ohm.cm²) à la concentration 0,7 g/l de SO₄²⁻, une valeur qui est proche de celle trouvée sans ajout des sulfates.

Alors que pour l'électrode relative à l'acier SAF 2205 traité à 900°C :

- Le potentiel de corrosion varie avec l'augmentation de la concentration des ions SO_4^{2-} .
- L'intensité de courant de corrosion diminue de sa valeur initiale qui est $84772 \text{ } (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ pour atteindre la valeur $99,90 \text{ } (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ à partir du premier ajout des sulfates, puis elle continue à diminuer pour atteindre son minimum à la concentration $0,2 \text{ g/l}$ de SO_4^{2-} avant qu'elle se stabilise à la valeur $77300 \text{ } (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ à la concentration de $0,7 \text{ g/l}$ de SO_4^{2-} .
- La résistance de polarisation augmente de sa valeur initiale qui est $328 \text{ } (\text{ohm}\cdot\text{cm}^2)$ pour atteindre la valeur $3170 \text{ } (\text{ohm}\cdot\text{cm}^2)$ avec l'ajout des ions sulfates à la solution d'acide phosphorique, puis elle atteint son maximum à la concentration $0,2 \text{ g/l}$ de SO_4^{2-} et continue à diminuer jusqu'à atteindre la valeur $381 \text{ } (\text{ohm}\cdot\text{cm}^2)$ à la concentration $0,7 \text{ g/l}$ de SO_4^{2-} .

Afin de mieux comprendre l'effet de l'ajout des ions sulfates sur le comportement des alliages de l'acier SAF 2205 après traitement thermique à 700°C et 900°C , nous avons tracé la variation de l'efficacité inhibitrice de l'intensité de courant de corrosion en fonction de la concentration de SO_4^{2-} pour chaque alliage.

La figure 106 montre la variation de l'efficacité inhibitrice de l'acier SAF 2205 en fonction de la concentration des ions SO_4^{2-} contenus dans la solution électrolytique.

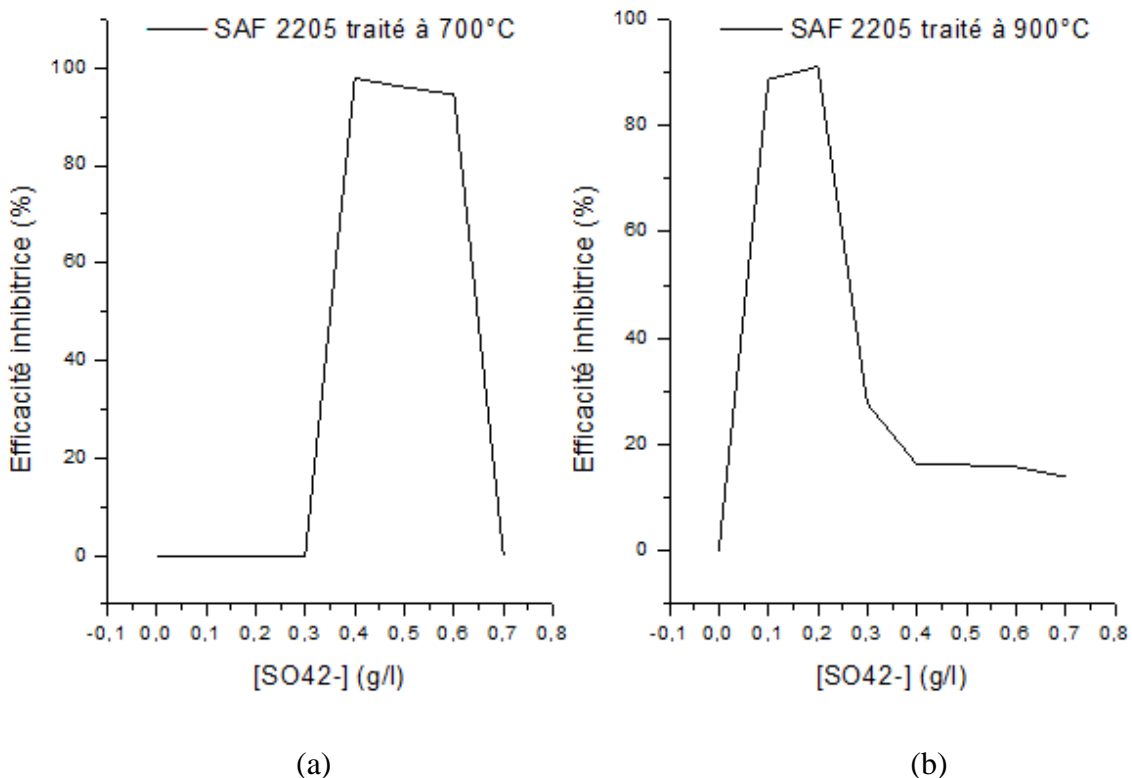


Figure 106 - Variation de l'efficacité inhibitrice de l'alliage SAF 2205 traité à 700°C (a) et 900°C (b), en fonction de la concentration de SO_4^{2-} .

La comparaison du comportement électrochimique des deux alliages de l'acier SAF 2205 traités à 700°C et à 900°C montre que pour la figure (b), qui correspond à l'acier inoxydable SAF 2205 traité à 900°C, pour une concentration de 0,1 g/l de SO_4^{2-} , on a une efficacité inhibitrice de 89,64 % par rapport à un milieu d'acide phosphorique. Cette efficacité qui atteint un maximum de 91,06 % pour une concentration de 0,2 g/l de SO_4^{2-} . Cependant, pour des concentrations plus élevées en SO_4^{2-} , le pouvoir inhibiteur des ions sulfates diminue progressivement jusqu'à la valeur de 13,98 % pour une concentration de 0,7 g/l de SO_4^{2-} . Alors que pour le même acier traité à 700°C, on remarque que l'effet inhibiteur des ions SO_4^{2-} n'est remarquable qu'à la concentration 0,4 g/l de SO_4^{2-} et qui se traduit par une efficacité inhibitrice de 97,56 %. Cependant, à des concentrations plus élevées, cette efficacité diminue pour atteindre un taux de 95,57 % et de 93,97 % pour les concentrations 0,5 g/l et 0,6 g/l de SO_4^{2-} .

Plusieurs études [213, 214] ont également montré l'influence non négligeable des ions sulfates sur le comportement à la corrosion des aciers qui se traduit par son influence sur la nature, la composition et l'épaisseur de la couche d'oxydes ainsi formée. De plus, il a été démontré, que pour certains aciers, que lorsque la concentration en sulfates est importante, la couche d'oxyde a tendance de devenir faiblement protectrice [214,215]. Ce qui traduit le comportement de l'acier SAF 2205 en fonction de l'augmentation de la concentration en sulfates.

Une autre étude a montré que la résistance à la corrosion est assurée par un très mince film invisible d'oxyde sur la surface, qui est formé par le métal réagissant avec l'environnement ambiant. Bien que normalement ces films sont exempts de pores, leur stabilité peut être affaiblie localement dans un environnement contenant des anions agressifs tel que les sulfates et surtout dans le cas des aciers inoxydables duplex [216]. Ceci peut expliquer les grandes valeurs de l'intensité de courant de corrosion obtenues surtout pour les concentrations 0,2 ; 0,3 et 0,7g/l pour l'alliage traité à 700°C.

IV Comparaison du comportement électrochimique des aciers Hastelloy C2000 et SAF 2205 après traitement thermique

La comparaison du comportement électrochimique des deux aciers Hastelloy C2000 et SAF 2205, après traitement thermiques à 700°C et 900°C est faite sur la base des différents résultats obtenus pour chaque type acier et pour chaque analyse électrochimique.

L'analyse des différents paramètres de corrosion notamment le potentiel de la corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion ainsi que la résistance de polarisation obtenus à partir des courbes de Tafel, pour chaque type d'acier et dans un milieu d'acide phosphorique de concentration 1 M, montre que l'intensité de courant de corrosion de l'acier SAF 2205, traité à 900°C, est largement supérieure par rapport à l'acier Hastelloy C2000 traité à la même température. Tandis que pour la résistance de polarisation, elle diminue avec l'augmentation de la température du traitement du même acier. Ceci se traduit avec un taux plus important pour l'acier SAF 2205, qui est de 76,21 %, en comparaison de l'acier Hastelloy C2000, qui représente une diminution de 19,37 %.

Il faut noter que la composition chimique de l'acier joue un rôle très important sur son comportement à la corrosion. Une étude, qui a été menée sur plusieurs types d'acier avec différentes teneurs en molybdène, a démontré que l'acier inoxydable super austénitique X1CrNiMoCuN20-18-6 contenant 6 % du molybdène est nettement plus résistant que les types X2CrNiMo17-12-2 et X1NiCrMoCu25-20-5 ; il a relativement la même résistance à la corrosion que l'acier NiMo16Cr15W en milieu d'acide phosphorique en l'absence et en présence d'ions chlorures [161].

Ceci est en cohérence avec les résultats trouvés préalablement dans le cas de nos alliages qui présentent un pourcentage différent en molybdène dans leur composition chimique.

Une autre étude qui a été menée sur l'acier inoxydable Hastelloy C2000 et d'autres types d'acier (l'alliage 625 et 825), dans un milieu d'acide phosphorique, a montré que suite à sa teneur élevée en Ni et en Cu, l'acier Hastelloy C2000 a présenté un meilleur comportement à la corrosion par rapport aux autres aciers [217]. Ceci explique bien la variation de l'intensité de courant de corrosion entre les deux aciers, dans le milieu d'acide phosphorique, qui a montré que la résistante à la corrosion de l'acier inoxydable SAF 2205 est plus affectée par rapport à celle de l'acier inoxydable Hastelloy C2000. Ce même comportement a été observé pour un superalliage à base de nickel de nuance NiCr23Mo16Al dans le même milieu électrolytique [218].

Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique effectués pour chaque type d'acier ont montré que la résistance du transfert de charge (R_{tc}) de l'acier Hastelloy C2000 est supérieure à celle de l'acier SAF 2205 pour un traitement à 700°C alors qu'elle tend vers presque les mêmes valeurs pour un traitement à 900°C. Tandis que pour la capacité de la double couche électrique (C_{dc}) de l'acier SAF 2205, elle reste toujours supérieure à celle de l'acier Hastelloy C2000. Ceci montre les propriétés protectrices du film formé sur l'acier inoxydable Hastelloy C2000 ce qui concorde bien avec les résultats trouvés précédemment.

L'analyse de la variation de l'intensité de courant de corrosion en fonction du potentiel a montré également que le potentiel de piqûration de l'acier inoxydable SAF 2205, est supérieur à celui de l'acier Hastelloy C2000, avec un taux de 5,30 % pour un traitement à 700°C et de 8,79 % pour 900°C. Ceci montre bien que l'acier inoxydable SAF 2205 est plus disposé à ce type de corrosion par rapport à l'acier Hastelloy C2000. Cette différence peut être liée aux différents résultats, visualisés lors de l'analyse microstructurale de l'acier SAF 2205, et qui ont montré la présence de plusieurs phases intermétalliques telles que le carbure $M_{23}C_6$, la phase SIGMA et l'austénite secondaire. Ces phases qui détériorent les propriétés de l'acier en raison de la distribution inégale des éléments d'alliage et rendent l'alliage plus sensible à la corrosion.

Les essais de caractérisation du comportement électrochimique des deux aciers, en milieu contenant des ions sulfates, ont montré une grande différence de sensibilité à la corrosion de l'acier Hastelloy C2000 par rapport à un milieu contenant que de l'acide phosphorique.

L'analyse de l'effet de l'ajout des ions sulfates au milieu électrolytique montre que l'acier Hastelloy C2000 traité à 700°C présente une meilleure résistance par rapport à l'acier SAF 2205 traité à la même température. Cependant ce même acier traité à 900°C présente une meilleure résistance à la corrosion par rapport à l'acier Hastelloy C2000 traité à la même température. Il faut noter également que l'effet inhibiteur des ions sulfates a été très remarquable pour l'acier Hastelloy C2000 traité à 700°C. Alors que pour les autres alliages de l'acier Hastelloy C2000 traité à 900°C et l'acier SAF 2205 traité à 700°C, il a été plus significatif qu'à partir de 0,4 g/l de SO_4^{2-} .

Yang, et al. [219], ont également étudié l'effet des ions SO_4^{2-} sur la tenue à la corrosion de plusieurs types d'aciers et ils ont trouvé que les ions SO_4^{2-} ont un effet inhibiteur sur la corrosion par piqûres. Une autre étude par Chou, et al [220], qui s'est intéressée à l'étude de la combinaison des ions SO_4^{2-} et Cl^- , a montré que lorsque le rapport $[SO_4^{2-}] / [Cl^-]$ est supérieur à 0,5, les ions SO_4^{2-} ont un effet inhibiteur sur la corrosion par piqûres.

Alors que pour Zhu et ses collaborateurs [221], ils ont découvert que les ions SO_4^{2-} peuvent induire à la corrosion par piqûres de l'acier au carbone.

Ceci a été également confirmé par Xiong et ses collaborateurs [222], qui ont également confirmé que SO_4^{2-} accélère la corrosion par piqûres des tubes de paroi d'eau de chaudière.

Ces différentes études montrent clairement l'effet mixte que peut avoir les ions sulfate comme étant des inhibiteurs ou des accélérateurs de corrosion.

V Synthèse des résultats expérimentaux

L'étude électrochimique des deux aciers Hastelloy C2000 et SAF 2205 par analyse des différents paramètres extrapolés à partir des courbes de Tafel, en milieu d'acide phosphorique de concentration 1 M, a montré que la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable SAF 2205 est plus affectée par rapport à celle de l'acier inoxydable Hastelloy C2000. Ceci se traduit par une augmentation de 19,63 % de l'intensité de courant de corrosion et une diminution de 19,37 % de la résistance de polarisation de l'acier Hastelloy C2000 et une diminution plus importante qui est de 76,21 % pour l'acier SAF 2205 avec l'augmentation de la température du traitement thermique.

La spectroscopie d'impédance électrochimique montre que l'élévation de la température du traitement thermique du même acier, provoque une diminution de la résistance, avec un taux de 83,55 % pour l'acier Hastelloy C2000 et de 51,13 % pour l'acier SAF 2205. Ceci se traduit également par la diminution du diamètre du demi-cercle ce qui reflète la faible résistance du film passif déposé sur l'électrode traitée à 900°C. On note également que la résistance du transfert de charges (R_{ct}) diminue avec l'élévation de la température du traitement, tandis que pour la capacité de la double couche électrique (C_{dc}), elle augmente. Ceci peut également confirmer la diminution de l'épaisseur de la couche passive avec l'augmentation de la température du traitement de l'alliage et ceci concorde bien avec les résultats trouvés précédemment. Cette même analyse a montré que le transfert de charges est le principal mécanisme de la réaction au niveau de l'interface/électrolyte.

L'analyse des différents résultats de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 et SAF 2205, dans un milieu d'acide phosphorique montre que la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable SAF 2205 est plus affectée par rapport à celle de l'acier inoxydable Hastelloy C2000.

L'analyse de la variation de l'intensité de courant de corrosion en fonction du potentiel a montré également que le potentiel de piqûration de l'acier inoxydable SAF 2205, est supérieur à celui de l'acier Hastelloy C2000, avec un taux de 5,30% pour un traitement à 700°C et de 8,79% pour 900°C.

Les essais de caractérisation du comportement électrochimique des deux aciers, en milieu contenant des ions sulfates, ont montré une grande différence de sensibilité à la corrosion de l'acier Hastelloy C2000 par rapport à un milieu contenant que de l'acide phosphorique, ce qui montre l'effet inhibiteur des ions sulfates.

L'analyse du comportement des deux alliages de l'acier Hastelloy C2000, à travers leur intensité de courant de corrosion, montre que l'alliage traité à 700°C présente une meilleure résistance à la corrosion, qui se traduit par une efficacité inhibitrice qui reste aux alentours de 99% par rapport au même acier traité à 900°C dans un milieu contenant des ions sulfates. Ce même constat a été visualisé dans un milieu contenant que de l'acide phosphorique.

La comparaison du comportement électrochimique des deux alliages de l'acier SAF 2205 traités à 700°C et à 900°C montre que l'alliage traité à 900°C présente une efficacité inhibitrice de 89,64 % par rapport à un milieu d'acide phosphorique pour une concentration de 0,1 g/l de SO_4^{2-} .

Cependant, pour des concentrations plus élevées en SO_4^{2-} , le pouvoir inhibiteur des ions sulfates diminue progressivement. Alors que pour le même acier traité à 700°C , on remarque que l'effet inhibiteur des ions SO_4^{2-} n'est remarquable qu'à la concentration $0,4 \text{ g/l}$ de SO_4^{2-} .

VI Références

- [154] Y. Lazhar, Etude de la corrosion localisée par piqûres des aciers inoxydables 304L et 430: effet de la déformation à froid par traction et laminage, Thèse, (2013), Université Constantine, p :1 ;
- [155] A. Bellaouchou, A. Guenbour, A. Ben Bachir. Corrosion 49, p: 656-662 (1993);
- [156] T. Poornima, Jagannath Nayak, A. Nityananda Shetty, International Journal of Electrochemical Science , 5, p: 56-71 (2010);
- [157] A. Guenbour, J. Faucheu, A. Ben Bachir, F. Dabosi, N. Bui. Corrosion Journal. 23:4, p: 234-238 (1988);
- [158] A. Bellaouchou, B. Kabkab, A. Guenbour, A. Ben Bachir. Progress in Organic Coatings. 41, p: 127-132 (2001);
- [159] L. Huabing, J. Zhouhua, Jiang, H. Feng and all. International Journal of Electrochemical Science, 10 p : 4832 – 4848 (2015);
- [160] A. C. Hart. British Corroion Journal. 6, p : 205-210 (1971) ;
- [161] L. de Micheli, A. H. P. Andrade, C. A. Barbosa, S. M. L. Agostinho. British Corrosion Journal. 34, p : 67 -70 (1999) ;
- [162] C. Escrivà-Cerdána, E. Blasco-Tamarit, D. M. García-García, J. García-Antón, R. Akid, J. Walton. Electrochim Acta. 111, p: 552 – 561 (2013),
- [163] C. Escrivà-Cerdán, E. Blasco-Tamarit, D. M. García-García, J. García-Antón, A. Ben-Bachir. International Journal of Electrochemical Science. 7, p: 5754- 5764 (2012),
- [164] L. Shoemaker, J. Crum, D. Maitra, R. Muro, M. Neighbor, Recent experience with stainless steels in FGD air pollution control service, in: Corrosion 2011, NACE International, Houston, Texas, (2011), Paper No. 11167,
- [165] L.J. Yang, Y.Z. Xu, Y. Zhu, L. Liu, X.N. Wang and Y. Huang. International Journal of Electrochemical Science. 11, p: 6943- 6958 (2016);
- [166] Y.L.Chou, Y.C.Wang, J.W.Yeh and H.C.Shih. Corrosion Science. 52, p: 3481- 3491 (2010);
- [167] Z.P. Zhu, X.C. Jiao, X.Y. Tang and H.W. Lu, Anti-Corrosion Method, 62, p: 322 – 331 (2015) ;
- [168] S. Xiong, Z. Zhu, H. Zhang and L. Jing. Corrosion. 268, p :015001-1 (2012);
- [169] Kihara S, Newkirk J, Ohtomo A. Metallurgical and Materials Transactions A [J], , 6: 1019 (1980);
- [170] Zagal J M, López H F, Flores O. Corrosion Science [J], 50: 3371, (2008) ;
- [171] A.C. Lloyd, D.W. Shoesmith, N.S. McIntyre, J.J. Noël, Journal of the Electrochemical Society 150 B120, (2003);
- [172] A.C. Lloyd, J.J. Noël, N.S. McIntyre, D.W. Shoesmith, Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 57, 31 (2005);

- [173] R. Iuliano, Corrosion des métaux, Master of Engineering, p: 12 (2014),
- [174] Y. S. Zhang, X. M. Zhu, S. H. Zhong, Corrosion Science 46, p: 853 – 876 (2004) ;
- [175] C. O. A. Olsson, D. Landolt, Electrochimica Acta 48, p: 1093- 1104 (2003) ;
- [176] Huabing Li1 et al, International Journal of Electrochemical Science, 10, p: 4832 – 4848 (2015);
- [177] J. Pan, C. Leygraf, R. F. A. Jargelius-Pettersson, and J. Lindén, Oxidation of Metals, vol. 50, no. 5-6, p : 431–455 (1998);
- [178] M. J. Carmezim, A. M. Simões, M. F. Montemor, and M. Belo, Corrosion Science 47, 3, p: 581–591 (2005);
- [179] Larabi L, Harek Y, Traisnel M, et al. J Appl Electrochem, p : 34:833 (2004) ;
- [180] Li X, Deng S, Fu H., Corrosion Science, 52, p :2786 (2010);
- [181] Behpour M, Ghoreishi SM, Mohammadi N, et al., Corrosion Science. 52, p : 4046 (2010) ;
- [182] S.Chakri, *Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique*, p : 108 ;
- [183] Xiangrong Zhang, Dmitriy Zagidulina, David W. Shoesmith, Electrochimica Acta ,89 814 – 822, p: 815 (2013) ;
- [184] Tromans, D., Sato, A., Corrosion., 57, p :126 (2001) ;
- [185] Pagetti. J et Talbot. J, , C.R.Acad.Sc. Paris, 258,p : 4036-4038 (1964);
- [186] G. Daufin, J. Talbot, *Etude électrochimique de l'influence de la concentration en chlorure de sodium, de la température et de l'agitation de solutions diluées de chlorure de sodium sur la résistance à la corrosion par piqûres d'un acier inoxydable du type 18 p. 100 Cr - 10 p. 100 Ni*, 1971 , N 509-510 ;
- [187] Liang YUAN , Rui HU , Tie-bang ZHANG , Jin-shan LI , Xiao-qing ZHANG , Trans. Nonferrous Met. Soc. China 25, p : 354–362 (2015);
- [188] P. Gu,B. Arsenault,J.J. Beaudoin,J.-G. Legoux, B. Harvey,and J. Fournier, Polarization resistance of stainless steel-coated rebars, Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 3, p: 321–327 (1998);
- [189] R. M. Carranza and M. G. Alvarez, Corrosion Science, 38, p: 909 (1996);
- [190] H. P. Leckie and H. H. Uhlig, J. Electrochemical Society, 113, p: 12 (1966);
- [191] R.T. Loto, Pitting corrosion evaluation of austenitic stainless-steel type 304 in acid chloride media, J. Mater. Environ. Sci. 4 (4), p : 448-459 (2013) ;
- [192] Elsa Tcharkhtchi-Gillard, Passivité et rupture de passivité de l'acier 304L en milieu acide nitrique concentré et chaud, 2014, p : 27 ;
- [193] R.M. Fernández-Domene, E. Blasco-Tamarit, D.M. García-García, J. García-Antón, Electrochimica Acta 95, p: 1–11 (2013);
- [194] M. Cardoso, S. Amaral, E. Martini, Corrosion Science, 50, p : 2429–2436 (2008);

- [195] Tiziano Bellezze , Giampaolo Giuliani, Annamaria Viceré, Gabriella Roventi, *Corrosion Science*, 130,p : 12-21 (2018);
- [196] C.-O. Olsson, D. Landolt, *Electrochimica Acta* 48, p :1093–1104 (2003);
- [197] C. Della Rovere, J. Alano, R. Silva, P. Nascente, J. Otubo, S. Kuri, *Corrosion Science* 57, p: 154–161 (2012);
- [198] P. Marcus, *Corrosion Science* 36, p: 2155 (1994);
- [199] Y. Kobayshi, S. Virtanen, H. Böhni, *Electrochemical Society*, 147 , p: 155 (2000);
- [200] Reffass M., Sabot R., Jeannin M., Berziou C., Refait P., *Electrochimica Acta*, 54, p : 4389-4396 (2009) ;
- [201] Huabing Li1 et al, *International Journal of Electrochemical Science*, 10, p: 4832 – 4848 (2015);
- [202] R. Sánchez-Tovar, M.T. Montañés, J. García-Antón, A. Guenbour. *International Journal of Electrochemical Science* 6, p: 3656-3670 (2011);
- [203] D. Addari, B. Elsener, A. Rossi, *Electrochimica Acta*, 53, p: 8078 (2008);
- [204] Y. Wang, Y. Zuo, X. Zhao, S. Zha, *Appllied Surface Science*, 379, p: 98 (2016);
- [205] C.Q.Ye, R.G.Hu, S.G.Dong, X.J.Zhang, R.Q.Hou, R.G.Du, et al., *Electroanalytical Chemistry*, 688, p: 275 (2013);
- [206] Y. Wang, X. Cheng, X. Li, *Electrochemistry Commun*,57, p: 56 (2015);
- [207] Kashiwar A, Vennela NP, Kamath SL and Khatirkar RK. Effect of solution annealing temperature on precipitation in 2205 duplex stainless steel, *Materials Characterization*, 2012; 74:55-63;
- [208] Escriba DM, Materna-Morris E, Plaut RL and Padilha AF, Intermetallic phase precipitation in duplex stainless steels during high temperature exposition, *Materials Science Forum*. 636-637:478-484 (2010);
- [209] Sathirachinda N, Pettersson R and Pan J, *Corrosion Science*, 51(8), p: 1850-1860 (2009);
- [210] Tan H, Wang Z, Jiang Y, Han D, Hong J, Chen L, et al, *Corrosion Science*, 53(6) p: 2191-2200 (2011);
- [211] Leiva-García R, Fernandes JCS, Muñoz-Portero MJ and García-Antón J, *Corrosion Science*. 94, p :327-341 (2015);
- [212] Chandra K, Singhal R, Kain V et Raja VS, *Materials Science and Engineering*, 527(16-17) p: 3904-3912 (2010);
- [213] Abd El Haleem, S. M.; Abd El Wanees, S.; Abd El Aal, E. E.; Diab, A., *Corrosion Science*, 52 (2),p : 292-302 (2010);
- [214] Ghods, P.; Isgor, O. B.; McRae, G.; Miller, T., The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement. *Cement & Concrete Composites* 2009,31 (1), 2 -11
- [215] Abd El Haleem, S. M.; Abd El Wanees, S.; Bahgat, A., *Corrosion Science*, 75,p: 1-15 (2013);

- [216] A. Ismail, ARPN journal of Engineering and Applied Sciences, vol. 11, no. 18, september 2016.
- [217] N. Nassif, Surface Technology, 26, p: 189 – 198 (1985);
- [218] S.Bakour, International Journal of Electrochemical Science 7, p: 10530 – 10543 (2012);
- [219] L.J. Yang, Y.Z. Xu, Y. Zhu, L. Liu, X.N. Wang and Y. Huang, International Journal of Electrochemical Science, 11, p : 6943- 6958 (2016);
- [220] Y.L.Chou, Y.C.Wang, J.W.Yeh and H.C.Shih, Corrosion Science 52, p: 3481- 3491 (2010);
- [221] Z.P. Zhu, X.C. Jiao, X.Y. Tang and H.W. Lu, Anti-Corros Method. M, 62, p: 322 (2015);
- [222] S. Xiong, Z. Zhu, H. Zhang and L. Jing, Corros., 268, p : 015001-1 (2012);

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans cette thèse a pour objectif l'étude de l'évolution microstructurale des aciers inoxydables Hastelloy C2000 et SAF 2205 après traitement thermique dans la gamme de températures : 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C et l'étude de l'influence de ce traitement sur leur dureté et leurs propriétés électrochimiques. Dans ce cadre plusieurs méthodes d'analyse à plusieurs échelles ont été utilisées : microscopie optique, microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction de rayons X, polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique et analyse de la dureté.

L'analyse préliminaire de la variation de la dureté de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 en fonction du temps a montré que les traitements thermiques aux températures 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C ont conduit tous à une dureté finale qui est de l'ordre de 47. Cependant, la comparaison de cette valeur avec celle de l'acier inoxydable mesurée avant traitement thermique a montré que ce dernier engendre une diminution de la dureté et donc un effet défavorable sur l'acier Hastelloy C2000. Cette chute de la dureté peut être attribuée généralement à la formation des carbures et des précipités dans la microstructure de l'alliage et qui est favorisée dans cette gamme de température. L'analyse séparée de cet acier pour chaque température du traitement thermique a montré un comportement particulier pour les alliages traités à 700°C et 900°C. Ce comportement est caractérisé par une augmentation rapide de la dureté dans les premières minutes du vieillissement qui peut être le résultat des réarrangements dans la structure de l'alliage et au grossissement des grains dans les courtes durées du vieillissement.

Ce constat a été également confirmé par analyse microscopique, qui a montré la présence des précipitations intragranulaires et intergranulaires qui provoquent généralement une dégradation des propriétés mécaniques de cet alliage et plus particulièrement sa dureté.

Cette même analyse par microscopie optique, sur les différents alliages traités préalablement dans les quatre températures, a montré qu'une évolution importante dans le temps de vieillissement de l'acier inoxydable Hastelloy C2000 provoque un grossissement important des grains sous l'effet de la coalescence et contribue à la formation des agrégats plus riches en Cr et en Mo. Cependant la teneur élevée en ces éléments provoque un appauvrissement local dans les zones qui les entourent et conduit à l'apparition d'un grand nombre de piqûres caractérisant une corrosion de ces zones.

La comparaison du comportement de chaque alliage, en fonction de la température du traitement thermique, a montré que plus on augmente la température du traitement thermique, plus on favorise le nombre de précipités ainsi formés ainsi que leur agglomération. Ceci a été plus significatif pour l'acier Hastelloy C2000 traité à 900°C qui a montré une grande sensibilité traduite par la formation des dislocations, particulièrement sous la forme Twin.

L'analyse par microscopie électronique à balayage couplé à la spectroscopie à sélection d'énergie (EDS-X) a permis d'identifier les précipités présents dans la microstructure de l'alliage dans les différentes températures du traitement et qui se présentent sous forme de carbures de chrome qui se positionnent dans les joints de grains et prennent des formes plus importantes de précipitation. Ceci confirme bien les différents résultats obtenus par microscopie optique. L'analyse quantitative a montré également que la composition chimique de l'austénite reste assez stable en fonction de l'élévation de la température du traitement thermique. Ceci a été également par analyse de diffraction de rayons X.

L'application du modèle de cinétique de transformation de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) a montré une meilleure corrélation entre les résultats expérimentaux et la droite théorique du modèle. A travers ce modèle, on a pu déterminer le facteur d'Avrami qui est de l'ordre de 0,45. Il a été également constaté que la valeur de la constante de la vitesse K augmente avec l'élévation de la température du traitement thermique. Généralement l'élévation de K est attribuée à une augmentation du taux de déformation. Le calcul de l'énergie d'activation par la méthode de Brucke et la relation d'Arrhenius a permis de déterminer une valeur moyenne calculée par les deux relations qui est de l'ordre de 53,7031 kJ/mol.

Le comportement de l'acier inoxydable SAF 2205 a été également évalué après traitement thermique à trois températures : 700°C, 800°C et 900°C.

L'analyse de la variation de la dureté de l'acier SAF 2205 en fonction du temps, pour chaque température du traitement, a montré une élévation importante de la dureté dans les premières minutes du vieillissement, ce qui traduit généralement le grossissement des grains dans cette phase, observé également pour l'acier inoxydable Hastelloy C2000. Alors que pour des maintiens plus importants dans le temps, la dureté de l'acier SAF 2205 diminue progressivement suite à la précipitation et la croissance des différentes phases secondaires.

Cependant la comparaison de la valeur de la dureté après stabilisation, pour les différentes températures du traitement, confirme l'effet défavorable de ce type de traitement sur la dureté de l'acier SAF 2205. Ce même effet a été trouvé pour l'acier inoxydable Hastelloy C2000 après traitement thermique aux mêmes températures.

L'analyse microstructurale de l'acier SAF 2205 par microscopie optique a permis d'illustrer les différentes formes de précipitation dès les premières minutes du vieillissement : globulaire, sphérique, polyédrique, carrée, lamellaire et dendritique.

L'analyse de ces précipitations montre que ces dernières caractérisent la présence des différentes phases sous forme de carbures de chrome de type $M_{23}C_6$ et de phases intermétalliques comme la phase sigma, l'austénite secondaire et la phase χ . Ces phases qui influent significativement la résistance à la corrosion par piqûres et la ténacité de ce type d'acier.

La comparaison des phénomènes de précipitation, pour les différentes températures du traitement, a montré qu'ils sont similaires. Cependant, il a été remarqué que l'augmentation de la température du traitement thermique favorise l'augmentation de la taille des précipités ainsi formés.

L'analyse par microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à sélection d'énergie (EDS-X) a confirmé également la présence des différentes phases primaires et secondaires visualisées par microscopie optique pour l'acier inoxydable SAF 2205 traité à 700°C et à 800°C. Cependant pour des temps de vieillissement plus importants de l'acier SAF 2205 traité à 900°C, cette analyse a montré la disparition de certaines phases suite à leur dissolution progressive jusqu'à leur disparition complète.

L'analyse par diffraction de rayons X a confirmé la présence des phases primaires sous forme d'austénite et de ferrite constituant ainsi la structure biphasique de l'acier SAF 2205. Cette même analyse a confirmé également la présence des phases secondaires ainsi trouvées par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage.

L'application du modèle de cinétique de transformation de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) a montré une meilleure corrélation entre les résultats expérimentaux et la droite théorique du modèle. A travers ce modèle, on a pu déterminer le facteur d'Avrami qui est de l'ordre de 0,2. Il a été également constaté qu'une augmentation de la température du traitement thermique provoque une augmentation de la constante de vitesse K ce qui montre que la vitesse des transformations est accélérée avec l'élévation de la température du traitement thermique. Ceci peut être expliqué par un enrichissement important des précipités ainsi que leur grossissement. Ceci est également confirmé par analyse de diffraction de rayons X et par microscopie électronique à balayage.

Le calcul de l'énergie d'activation par la méthode de Bruke et la relation d'Arrhenius a permis de déterminer une valeur moyenne calculée par les deux relations qui est de l'ordre de 25,4958 KJ/mol.

L'étude du comportement électrochimique des deux aciers inoxydables Hastelloy C200 et SAF 2205 est faite dans un premier temps dans un milieu contenant que de l'acide phosphorique de concentration 1 M.

L'analyse des résultats obtenus par exploitation des courbes de polarisation de chaque acier, en fonction de la température du traitement thermique, a montré une augmentation de 19,63 % de l'intensité de courant de corrosion et une diminution de 19,37 % de la résistance de polarisation de l'acier Hastelloy C2000. Tandis que pour l'acier SAF 2205, on a une diminution plus importante qui est de 76,21% avec l'augmentation de la température du traitement thermique. Cette comparaison du comportement de chaque acier a montré que la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable SAF 2205 est plus affectée par rapport à l'acier Hastelloy C2000. Ceci a été également confirmé à travers l'étude microstructurale de l'acier SAF 2205, qui a montré la présence des différentes phases intermétalliques dans la microstructure de l'alliage conduisant à la diminution de sa résistance à la corrosion en raison de la distribution inégale des éléments d'alliage.

Cette même analyse, sur les deux aciers Hastelloy C2000 et SAF 2205, a montré que plus la température du traitement thermique augmente, plus le potentiel de piqûration diminue. Cette diminution du potentiel montre que la corrosion par piqûration sera plus rencontrée pour les alliages subissant un traitement thermique à une température élevée. Ceci a été confirmé par analyse microstructurale de l'acier Hastelloy C2000 et SAF 2205.

L'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique pour les deux aciers a montré qu'une élévation de la température du traitement thermique provoque une diminution de l'épaisseur de la couche passive ainsi formée sur l'alliage. Ce qui concorde bien avec les résultats trouvés précédemment.

L'analyse du comportement des deux alliages de l'acier Hastelloy C2000, à travers leur intensité de courant de corrosion, montre que l'alliage traité à 700°C présente une meilleure résistance à la corrosion, qui se traduit par une efficacité inhibitrice qui reste aux alentours de 99% par rapport au même acier traité à 900°C dans un milieu contenant des ions sulfates. Ce même constat a été visualisé dans un milieu contenant que de l'acide phosphorique.

La comparaison du comportement électrochimique des deux alliages de l'acier SAF 2205 traités à 700°C et à 900°C montre que l'alliage traité à 900°C présente une efficacité inhibitrice de 89,64 % par rapport à un milieu d'acide phosphorique pour une concentration de 0,1 g/l de SO_4^{2-} . Cependant, pour des concentrations plus élevées en SO_4^{2-} , le pouvoir inhibiteur des ions sulfates diminue progressivement. Alors que pour le même acier traité à 700°C, on remarque que l'effet inhibiteur des ions SO_4^{2-} n'est remarquable qu'à la concentration 0,4 g/l de SO_4^{2-} .

Ce travail peut être approfondi et complété, notamment dans les axes suivants :

- La réalisation des essais mécaniques (résilience, test de traction, tenue à l'usure...) aux hautes températures (supérieures à 700°) et à température ambiante afin d'étendre la description du comportement mécanique des aciers inoxydables Hastelloy C2000 et SAF 2205 après traitement thermique.
- Des études peuvent également approfondir et optimiser la caractérisation microstructurale des aciers inoxydables Hastelloy C2000 et SAF 2205 par l'application d'autres méthodes d'analyse.
- Alors que pour d'autres études, elles peuvent concerner la détermination de l'effet d'autres milieux électrolytiques sur la tenue à la corrosion des aciers Hastelloy C2000 et SAF 2205 et la comparaison de leurs comportements dans les différents milieux.

Annexes

Annexe A : Phases secondaires

Phase	Symbole	Type	Formule	Intervalle de température (°C)	Réseau cristallin	Paramètres cristallins
Carbure de Chrome	—	M ₇ C ₃	(Cr,Fe,Mo) ₇ C ₃	950 – 1050	Orthorhombique	a=4.52, b=6.69, c=12.11
Carbure de Chrome	—	M ₂₃ C ₆	(Cr,Fe,Mo) ₂₃ C ₆	600 – 950	Cubique	a=10.59 – 10.68
Carbure de Chrome	—	M ₆ C	(Cr,Fe,Mo) ₆ C	700 – 950	Cubique	a=10.93 – 11.28
Nitride de Chrome	—	M ₂ N	(Cr,Fe) ₂ N	650 – 950	Hexagonal	a=2.77, c=4.46
Nitride de Chrome	—	MN	CrN	—	Cubique	—
Nitride de Chrome	—	M ₃ N	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	550 – 600	—	a=6.47
Sigma	σ	AB	(Fe,Cr,Mo,Ni)	550 – 1050	Tétragonal	a=8.79, c=4.54
Chi	χ	A ₄₈ B ₁₀	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀ (FeNi) ₁₆ Cr ₁₈ (TiMo) ₄	600 – 900	Cubique	a=8.86 – 8.92
Alpha prime	α'	—	CrFe	350 – 550	Cubique	a=2.877
Laves	η	A ₂ B	(FeCr) ₂ (Mo,Nb,Ti,Si)	550 – 900	Hexagonal	a=4.73 – 4.82, c=7.26 – 7.85
R	R	—	(Fe,Mo,Cr,Ni)	550 – 650	Rhombohedral	a=10.903, c=19.347
Tau	τ	—	—	550 – 650	Orthorhombique	a=4.05, b=4.84, c=2.86
G	G	—	≥14% Si	300 – 400	—	—
Austénite secondaire	γ ₂	—	Type1 Type2 Type3	< 650 650 – 850 700 – 900	CFC — —	— — —
Pi	π	—	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	550 – 600	Cubique	a=6.47
Epsilon	ε	—	—	—	—	—

Annexe B : Fiche ASTM Austénite

<p>(Fe, C)</p> <p>Iron austenite</p>	<p>Lattice : Face-centered cubic</p> <p>S.G. : Fm$\bar{3}$m (225)</p> <p>a = 3.60000</p>		<p>Mol. weight = 562.87</p> <p>Volume [CC] = 46.86</p> <p>Dx = 7.730</p>	<p>Z = 0</p>	<p>GENERAL COMMENTS : Density 8.0 was calculated for 0.75 wt.% C.</p> <p>GENERAL COMMENTS : Material: 13M12 type of stainless steel.</p> <p>GENERAL COMMENTS : The lattice-dimension allows for variations observed.</p> <p>GENERAL COMMENTS : Approximately correct for austenite in most stainless steels.</p> <p>ADDITIONAL PATTERN : To replace Z3-296.</p> <p>DELETED AND REJECTED BY : Delete: 33-397 is better, VJFM 11/88.</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>20h</th> <th>l</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>43.473</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>50.874</td> <td>80</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>74.879</td> <td>50</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>90.876</td> <td>80</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>95.844</td> <td>50</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>117.716</td> <td>30</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table>	20h	l	h	k	l	43.473	1	1	1	1	50.874	80	2	0	0	74.879	50	2	2	0	90.876	80	3	1	1	95.844	50	2	2	2	117.716	30	4	0	0
	20h	l	h				k	l																																	
43.473	1	1	1	1																																					
50.874	80	2	0	0																																					
74.879	50	2	2	0																																					
90.876	80	3	1	1																																					
95.844	50	2	2	2																																					
117.716	30	4	0	0																																					
<p>*Metallurgia, volume 40, page 103, (1949) primary reference :</p>																																									

Annexe C : Fiche ASTM Ferrite

<p>Fé</p> <p>Iron, bcc / Iron ferrite</p>	<p>Lattice : Body-centered cubic</p> <p>S.G. : Im$\bar{3}m$ (228)</p> <p>a = 2.86640</p> <p>Z = 2</p> <p>Mol. weight = 55.85</p> <p>Volume [CC] = 23.55</p> <p>Dx = 7.875</p>	<p>COLOR : Gray, light gray metallic</p> <p>GENERAL COMMENTS : Total impurities of sample <0.013% each metals and non-metals.</p> <p>TEMP. OF DATA COLLECTION : Pattern taken at 25 C.</p> <p>SAMPLE PREPARATION : The iron used was an exceptionally pure rolled sheet prepared at the MBS, Gaithersburg, MD, USA, [Moore, G. J. Met., 5 1443 (1953)]. It was annealed in an H₂ atmosphere for 3 days at 1100 C and slowly cooled in a He atmosphere.</p> <p>GENERAL COMMENTS : gamma-Fe (fcc) = (1300 C) delta-Fe (bcc).</p> <p>GENERAL COMMENTS : Opaque mineral optical data on specimen from Meteorite: RR256 = 57.7 Disp. = 16, VHN = 158 (mean at 100 200, 300), Color values = 311, 316, 57.9, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy CDF.</p>	<p>CAS: 7439-89-6</p> <p>*Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 639, volume 0, page 3, (1955) primary reference :</p>																																			
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Z01</th> <th>I</th> <th>M</th> <th>K</th> <th>T</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>44.674</td> <td>100</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>65.023</td> <td>20</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>82.335</td> <td>30</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>98.949</td> <td>10</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>116.390</td> <td>12</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>137.144</td> <td>6</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>2</td> </tr> </tbody> </table>	Z01	I	M	K	T	44.674	100	1	1	0	65.023	20	2	0	0	82.335	30	2	1	1	98.949	10	2	2	0	116.390	12	3	1	0	137.144	6	2	2	2	
Z01	I	M	K	T																																		
44.674	100	1	1	0																																		
65.023	20	2	0	0																																		
82.335	30	2	1	1																																		
98.949	10	2	2	0																																		
116.390	12	3	1	0																																		
137.144	6	2	2	2																																		

Annexe D : Fiche ASTM Cr₂₃C₆

<p>Cr₂₃C₆ Chromium Carbide</p>	<p>Lattice : Face-centered cubic S.G. : Fm3m (Z25) # = 10 65590 MoL weight = 1267.97 Volume [CD] = 1211.32 Dx = 6.953</p>	<p>Z = 4</p> <p>SAMPLE SOURCE OR LOCALITY : The sample was obtained from CERAC, Incorporated, Milwaukee, WI, SAMPLE SOURCE OR LOCALITY : USA ANALYSIS : Spectrographic analysis (wt.%, CERAC, Incorporated); Al, Fe, Si 0.1; Mn 0.08; Mg 0.07; V 0.01; Ti 0.008; Ni 0.003; Ca, Cu 0.002 TEMP. OF DATA COLLECTION : The mean temperature of data collection was 24.0 C. ADDITIONAL PATTERN : To replace 14-407. COLOR : Gray</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>I</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>14.385</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>27.737</td><td>1</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>28.903</td><td>1</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>33.591</td><td>4</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>36.724</td><td>1</td><td>3</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>37.718</td><td>23</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>41.461</td><td>24</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>44.097</td><td>100</td><td>5</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>48.205</td><td>20</td><td>4</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>50.625</td><td>22</td><td>5</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>51.388</td><td>12</td><td>6</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>54.382</td><td>2</td><td>6</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>56.552</td><td>2</td><td>5</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>57.295</td><td>6</td><td>6</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>62.120</td><td>1</td><td>5</td><td>5</td><td>1</td></tr> <tr><td>62.786</td><td>1</td><td>6</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>70.622</td><td>2</td><td>8</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>73.145</td><td>2</td><td>8</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>75.654</td><td>12</td><td>8</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>77.490</td><td>6</td><td>7</td><td>5</td><td>1</td></tr> <tr><td>78.096</td><td>15</td><td>6</td><td>6</td><td>2</td></tr> <tr><td>80.516</td><td>2</td><td>8</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>82.367</td><td>4</td><td>9</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>87.160</td><td>1</td><td>9</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>90.157</td><td>6</td><td>8</td><td>4</td><td>4</td></tr> <tr><td>91.959</td><td>3</td><td>7</td><td>7</td><td>1</td></tr> <tr><td>94.945</td><td>1</td><td>10</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>97.322</td><td>1</td><td>10</td><td>2</td><td>2</td></tr> </tbody> </table>	2 θ	I	h	k	l	14.385	1	1	1	1	27.737	1	3	1	1	28.903	1	2	2	2	33.591	4	4	0	0	36.724	1	3	3	3	37.718	23	4	2	0	41.461	24	4	2	2	44.097	100	5	1	1	48.205	20	4	4	0	50.625	22	5	3	1	51.388	12	6	0	0	54.382	2	6	2	0	56.552	2	5	3	3	57.295	6	6	2	2	62.120	1	5	5	1	62.786	1	6	4	0	70.622	2	8	0	0	73.145	2	8	2	0	75.654	12	8	2	2	77.490	6	7	5	1	78.096	15	6	6	2	80.516	2	8	4	0	82.367	4	9	1	1	87.160	1	9	3	1	90.157	6	8	4	4	91.959	3	7	7	1	94.945	1	10	2	0	97.322	1	10	2	2
2 θ	I	h	k	l																																																																																																																																																
14.385	1	1	1	1																																																																																																																																																
27.737	1	3	1	1																																																																																																																																																
28.903	1	2	2	2																																																																																																																																																
33.591	4	4	0	0																																																																																																																																																
36.724	1	3	3	3																																																																																																																																																
37.718	23	4	2	0																																																																																																																																																
41.461	24	4	2	2																																																																																																																																																
44.097	100	5	1	1																																																																																																																																																
48.205	20	4	4	0																																																																																																																																																
50.625	22	5	3	1																																																																																																																																																
51.388	12	6	0	0																																																																																																																																																
54.382	2	6	2	0																																																																																																																																																
56.552	2	5	3	3																																																																																																																																																
57.295	6	6	2	2																																																																																																																																																
62.120	1	5	5	1																																																																																																																																																
62.786	1	6	4	0																																																																																																																																																
70.622	2	8	0	0																																																																																																																																																
73.145	2	8	2	0																																																																																																																																																
75.654	12	8	2	2																																																																																																																																																
77.490	6	7	5	1																																																																																																																																																
78.096	15	6	6	2																																																																																																																																																
80.516	2	8	4	0																																																																																																																																																
82.367	4	9	1	1																																																																																																																																																
87.160	1	9	3	1																																																																																																																																																
90.157	6	8	4	4																																																																																																																																																
91.959	3	7	7	1																																																																																																																																																
94.945	1	10	2	0																																																																																																																																																
97.322	1	10	2	2																																																																																																																																																
<p>CAS: 12105-81-6</p>	<p>*Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 21, page 62, (1984) primary reference :</p>																																																																																																																																																			

Annexe E : Fiche ASTM Sigma

Pattern : 5-703		Radiation = 15.40620		Quality : Not Indexed	
Fe Cr		2 θ	I	h	k
Chromium Ion		39.833	10	0	1
		42.441	100	1	0
		43.649	90	3	0
		44.950	50	2	0
		46.184	50	4	0
		47.058	100	4	1
		48.459	50	3	3
		49.786	10	2	2
		52.070	10	4	3
		55.15	1	3	2
		56.101	1	4	3
		57.129	1	5	1
		67.307	1	6	2
		70.905	1	5	2
		75.515	10	5	3
		76.817	10	5	5
		77.103	40	4	1
		78.00	20	3	3
		79.157	40	7	0
		79.950	10	5	5
		81.007	10	6	2
		81.757	10	5	4
		82.438	40	7	2
		85.202	40	5	1
		100.212	20	8	3
		102.027	5	8	3
		103.197	20	8	4
		106.339	10	5	5
		111.123	5	7	6
		121.936	1	6	2
		132.950	1	9	5
		136.618	20	10	3
		138.510	20	8	6
		141.058	10	10	4
		142.696	20	9	6
		148.171	40	9	6
		150.255	40	11	1
		156.351	60	10	5
		157.789	60	4	4
		162.853	50	5	3
		167.373	40		
Lattice : Tetragonal		Mol. weight = 107.84			
S.G. : P42/mmm (136)		Volume [CC] = 351.85			
a = 8.78950		D _x = 7.634			
c = 4.54420		Z = 15			
FOOTNOTE FOR D-SPACINGS AND INTENSITIES : 1 A1-A2 doublet resolved.					
*Private Communication, primary reference : Bergman, G., California Institute of Technology, Pasadena, California, USA.					

