



Département de Génie Mécanique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de :

MASTER

En Génie Mécanique

Option : Construction mécanique

Présenté par :

SAAD Moustafa & ABDELLAOUI Abdelkader

Thème

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CORROSION SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DE L'ACIER

Devant le jury composé de :

NOM et Prénom	Grade	Qualité
Menasri Noureddine	MCA	Président
Bechane Leila	MCB	Encadreur
Mechta Ahlem	Dr	Examineur

Année Universitaire : 2021 / 2022

N° d'ordre : GM/...../2022

Remerciements

Nous remercions Dieu qui nous a donné le pouvoir et nous a aidé à terminer ce modeste travail, et nos très chers parents Qu'ALLAH les protèges. Qui nous ont soutenus avec tous les moyens pour assurer notre réussite. N'oublies pas nos chers amis et collègues Et particulièrement le plus intime

Nous remercions les plus sincères vont à notre encadreur, Mme L. BECHANE pour avoir bien voulu nous encadrer et pour ses précieux conseils et orientations. Nous le remercions d'avoir su partager son expérience et sa passion notamment dans le domaine mécanique.

Nous remercions chaleureusement les membres du jury qui nous ferons l'honneur d'examiner notre travail.

A tous les professeurs et les étudiants du département de Génie Mécanique. A tous, nous disons merci !

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à

-Mon père et ma mère ;

-Mes chers frères et sœurs ;

-Toute la famille cousins, cousines, tante et oncle ;

-Mes amis (es).

SAAD Moustafa

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à toutes les personnes qui me reconnaissent et qui m'ont aidé et contribué à la réalisation de ce travail 'surtou mes très chère parents qu'Allah

les protégé, à mon fils ISHAK,

ma famille et mes amis

ABDELLAOUI Abdelkad

Sommaire

Sommaire

Listes des figures

Listes des tableaux

Introduction général2

CHAPITRE I Généralité sur la corrosion de l'acier

I.1. Définition de la corrosion4

I.2. Différents modes de corrosion4

I.2.1. corrosion chimique.....4

I.2.2. Corrosion bactérienne4

I.2.4. Corrosion en présence d'une sollicitation mécanique.....5

I.3. Morphologie de la corrosion5

I.3.1. Corrosion uniforme ou généralisée5

I.3.2. Corrosion localisée.....5

I.4. Facteurs de corrosion9

I.4.1. Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque9

I.4.2. Facteurs Métallurgiques9

I.4.3. Facteurs définissant les conditions d'emploi10

I.4.4. Facteurs dépendants du temps.....10

I.5. Corrosion de l'acier dans le béton10

I.5.1. Les phases de dégradation du béton10

I.5.3. Natures des produits de corrosion14

I.5.4. Les facteurs influents sur la corrosion des armatures du béton.....15

CHAPITRE II Généralités sur les aciers inoxydables

II.1. Introduction20

II.2. Historique des aciers inoxydables20

II.3. Propriétés et applications.....	21
II.3.1 Propriétés de mise en forme	22
II.4. Composition et structure des aciers inoxydables	23
II.5. Fabrication des aciers inoxydables.....	23
II.6. Les diagrammes de phases	23
II.6.1. Phases de référence.....	23
II.6.2. Diagramme Fe-Cr.....	24
II.6.3. Le système Fe-Cr-Ni	26
II.6.4. Le système Fe-C-Cr	29
II.7. Influence des éléments d'addition.....	29
II.7.1. Les éléments alpha gènes	30
II.7.2. Les éléments gamma gènes	31
II.8. Les notions de chrome et de nickel équivalents.....	32
II.8.1. Diagramme de Schaeffler	32
II.8.2. Diagramme de Pryce et Andrew	34
II.9. Classification des aciers inoxydables	35
II.9.1. Aciers inoxydables ferritiques.....	35
II.9.2. Les aciers inoxydables martensitiques	36
II.9.3. Les aciers inoxydables austénitiques.....	36
II.9.4. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques.....	37
II.9.5. Aciers inoxydables à durcissement par précipitation.....	38
II.10. Désignation des aciers inoxydables.....	38
II.11. Traitements thermiques des aciers inoxydables.....	38
II.12. La passivation des aciers inoxydables.....	39
II.12.1. Le film d'oxyde	39
II.12.2. Stabilité du film passif.....	39
II.12.3. Propriétés des films passifs sur les aciers inoxydables	40

II.13. Les aciers inoxydables austénitiques.....	40
II.13.1. Composition chimique et additions	40
II.13.2. Propriétés des aciers inoxydables austénitiques.....	41
II.13.3. Classement des aciers inoxydables austénitiques	42
II.13.4. La nuance de base des aciers inoxydables (X5CrNi18-10).....	42
II.13.5. Traitements thermiques des aciers inoxydables austénitiques	43
II.13.6. Propriétés des films passifs sur les aciers inoxydables austénitiques.....	44

CHAPITRE III La lutte contre la corrosion

III.1. Introduction	47
III.2. La protection des métaux	47
III.2.1.Introduction :	47
III.2.2. La prévention par une forme adaptée de la pièce	47
III.2.3. Remède au couplage galvanique	47
III.2.4. Protection par revêtements	47
III.2.5. Protection contre la corrosion par courant vagabond	48
III.2.6. Protection cathodique	48
III.2.7. Protection anodique.....	48
III.2.8. Les inhibiteurs	49
III.2.8. 2. Définition.....	49
III.2.8. 3. Propriétés.....	49
III.3. La réparation des métaux	52
III.3.1. Réparation des structures par patch en composite.....	52
III.3.2. Autres Méthodes de réparations des structures métalliques	57

CHAPITRE IV Techniques expérimentales et résultats

IV.1. Introduction.....	60
IV.2. Acier utilisé.....	60
IV.2.1. Composition chimique	60

IV.2.2. Emplois	61
IV.3. Présentation des éprouvettes	61
IV.3.1. Découpage des échantillons bruts	61
IV.3.2. Usinage des éprouvettes	62
IV.4. La microstructure	62
IV.4.1. Préparation des échantillons.....	62
IV.4.2. Attaque chimique	62
IV.4.3. Observation microscopique.....	63
IV.5. Préparation des solutions	63
IV.5.1. Solutions électrolytiques	63
IV.5.2. Caractéristiques de l'inhibiteur à tester.....	63
IV.6. Techniques expérimentales (potentiostatique).....	63
IV.6.1. Description et principe de fonctionnement de l'appareillage	63
IV.6.2. Détermination de i_{corr} par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel.....	64
IV.6.3. Corrélation entre i_{corr} et la vitesse de corrosion.....	64
IV.6.4. Manipulation de la technique potentiostatique.....	65
IV.7. Résultats et interprétation.....	66
IV.7.1. Conclusion.....	69
Conclusion générale	71
Bibliographie.....	73

Listes des figures

Figure I.1 : Cellule électrochimique.....	5
Figure I.2 : Types de Corrosion (a) Corrosion localisée et (b) Corrosion uniforme d'un métal [3].	6
Figure I.3 : Les différentes formes de la corrosion localisée [5].....	6
Figure I.4: Corrosion sous contrainte (a) Corrosion intergranulaire, (b) Corrosion transgranulaire [10].	9
Figure I.5: Dégradation due à la corrosion [13].	11
Figure I.6: Expansion de la rouille selon le degré d'oxydation du fer [16].	13
Figure I.8: Mécanisme de carbonatation du béton [20].	15
Figure II.1: Variétés allotropiques du fer pur.	24
Figure II.2: Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome, d'après Bain et Aborn [34]. ..	24
Figure II.3: Système Fe Cr [37].	25
Figure II.4: Diagramme d'équilibre fer-chrome à des températures inférieures à 850 °C, d'après Williams [34]	26
Figure II.5 : Diagramme Fe-Ni [38].	27
Figure II.6 : Coupes de diagramme de phases ternaire Fe-Cr-Ni. [34].....	28
Figure II.7: Section à 1000°C du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni.....	28
Figure II.8 : Coupes du diagramme ternaire Fe-C-Cr [36]	29
Figure II.9: Diagramme Fer-Chrome – Influence de l'addition d'éléments gammagènes	30
Figure II.10: Diagramme de Schaeffler [49].	33
Figure II.11: Limite de la phase austénitique dans des aciers riches en Mn, Cr, Mo et N [51].....	34
Figure II.12: Diagramme de Pryce et Andrews donnant la structure des aciers inoxydables [36]. ..	34
Figure II.13: Structure d'un acier inoxydable austénitique.	37
Figure II.14: La structure d'un acier inoxydable duplex.	37

Figure II.15: Principaux types d'aciers inoxydables austénitiques au chrome- nickel (molybdène) dérivés de la nuance de base X5CrNi18-10(AISI 304).....	43
Figure II.16 : Micrographie d'un acier inoxydable 304 oxydé à 1000°C pendant 100h [61].	45
Figure III.22: (a) Installation de la moitié de la coquille du composite en carbone, (b) réparation finale encomposite	54
Figure III.23: processus de réparation extérieur d'une pipe utilisant remplissage et enveloppe souple [90].	56
(a)Remplissage défaut avec du mastic (b)enveloppement époxy tissu de carbone mouillé autour du défaut.	56
Figure III.24: Méthode de meulage, (a) défaut de fissure, (b) réparation par meulage, (c) structure après réparation	57
Figure III.25: perçage au fond de la fissure.....	58
Figure III.26: Dimensions géométrique de la fissure et trou de réparation.	58
Figure IV.4. Courbe de polarisation $i=f(v)$ de l'acier 42CD4 dans un milieu acide HCl	66
Figure IV.5. Courbe de Tafel de l'acier 42CD4.	67
Figure IV.6. Variation courant de corrosion (i_{corr}) en fonction de temps d'immersion	68
Figure IV.7. Suivi du potentiel de corrosion (E_{corr}) en fonction du temps.....	69

Listes des tableaux

Tableau I.1 potentiel de dissolution dans l'eau de mer (mV) à 25°C [6].....	7
Tableau II.1: Caractéristiques des traitements thermiques des aciers inoxydables [53].....	38
Tableau II.2 : Composition de l'acier inoxydable austénitique AISI 304.....	41
Tableau IV.1 : désignation de l'acier selon quelques normes.	60
Tableau IV.2 : composition chimique de l'acier 42CD4.	60
Tableau IV.1. Les valeurs I_{corr} et E_{corr} de l'acier en HCL	66

Introduction général

Introduction général

La corrosion est le phénomène dans lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état d'origine d'oxyde, carbonate, plus au mi stable par et rap et à rapport dégradé de leurs propriétés.

Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable, étant donnée l'utilisation de plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne.

L'étude de la corrosion se situe à croisée de divers domaines : Electrochimie, physique du solide, métallurgie, chimie, physique, thermodynamique... outre son intérêt scientifique interdisciplinaire, elle répond à un enjeu industriel important.

La majorité des métaux et alliages trouvés dans différents environnements sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion régulière ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont locales. Par conséquent, il est nécessaire d'adopter des mesures préventives contre la corrosion et d'utiliser des anticorrosifs ou remplacer par d'autres acier anticorrosion adaptées, pour protéger les métaux.

Ce mémoire est composé de 4 chapitres :

Le premier chapitre traite de la définition et des caractéristiques du phénomène d'érosion

Dans le **deuxième chapitre**, nous présentons des informations sur les Généralités sur les aciers inoxydables

Le chapitre trois présente des moyens de lutte contre l'érosion

Le quatrième chapitre vise à présenter les techniques expérimentales utilisées dans cette thèse pour décrire notre acier 42 CD4, ainsi que les résultats expérimentaux les plus importants obtenus et étudiés.

La conclusion générale confirme les résultats obtenus à partir de cette étude.

CHAPITRE I

Généralité sur la corrosion de l'acier

I.1. Définition de la corrosion

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer. En effet, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés (physicochimiques, mécaniques, etc.) par interaction chimique avec le milieu environnant.

I.2. Différents modes de corrosion

I.2.1. corrosion chimique

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase liquide ou gazeuse. Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche. Si le réactif est liquide, il est en général accompagné d'une corrosion électrochimique. L'attaque d'un métal par un autre métal liquide, par un sel fondu ou par une solution non aqueuse peut être considérée comme une corrosion chimique. Donc on peut dire que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides [1].

I.2.2. Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. Elles consomment donc ces sulfates et les rejettent sous la forme réduite de sulfure H_2S . La pollution locale du milieu corrosif en H_2S et son effet connu sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries [2].

I.2.3. Corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique fait appelle à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur (H_2O , O_2 , H_2 , etc.), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire. La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydo-réduction, dont :

- la réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction «anodique»,
- la réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction «cathodique».

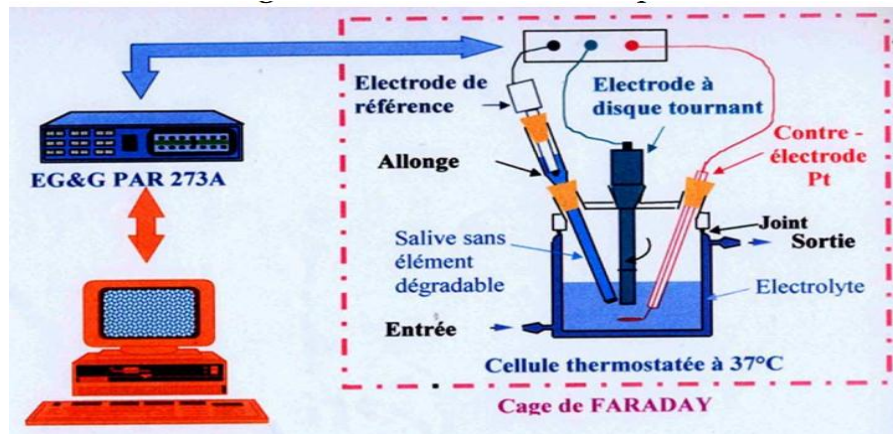


Figure I.1 : Cellule électrochimique.

I.2.4. Corrosion en présence d'une sollicitation mécanique

Des phénomènes de corrosion ont parfois lieu en présence d'une sollicitation mécanique externe ou interne telle que : les frottements, l'érosion, l'abrasion, les vibrations, etc [3].

Ce type de corrosion est très dangereux car il peut aboutir à des ruptures catastrophiques (atteinte à la sécurité des biens et des personnes).

I.3. Morphologie de la corrosion

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée [4].

I.3.1. Corrosion uniforme ou généralisée

C'est la forme la plus classique. Elle se manifeste avec la même vitesse et se traduit par une dissolution uniforme due à une réaction chimique ou électrochimique sur toute la surface du métal. Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent en contact avec l'agent agressif. Elle se traduit par une diminution d'épaisseur par unité de temps ou par perte en poids par unité de surface, et par unité de temps

I.3.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée découle toujours de la corrosion uniforme, par couplage galvanique entre les zones hétérogènes. Il suffit alors d'une petite anode et d'une grande cathode pour générer des vitesses de pénétration locales très importantes. Ces hétérogénéités locales peuvent être

préexistantes dans le métal ou dans le milieu corrosif. Contrairement à la corrosion uniforme [3], on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques figure I.2.

Ce type de corrosion ne peut être mesuré par la perte de poids ou de la diminution de l'épaisseur. Pour se faire on doit réaliser des observations métallographiques, et des mesures électrochimiques.

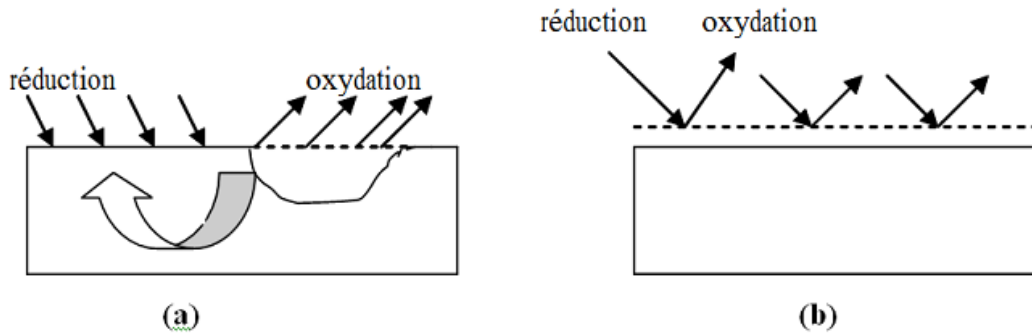


Figure I.2 : Types de Corrosion (a) Corrosion localisée et (b) Corrosion uniforme d'un métal [3].

Nous distinguons plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser comme suit :

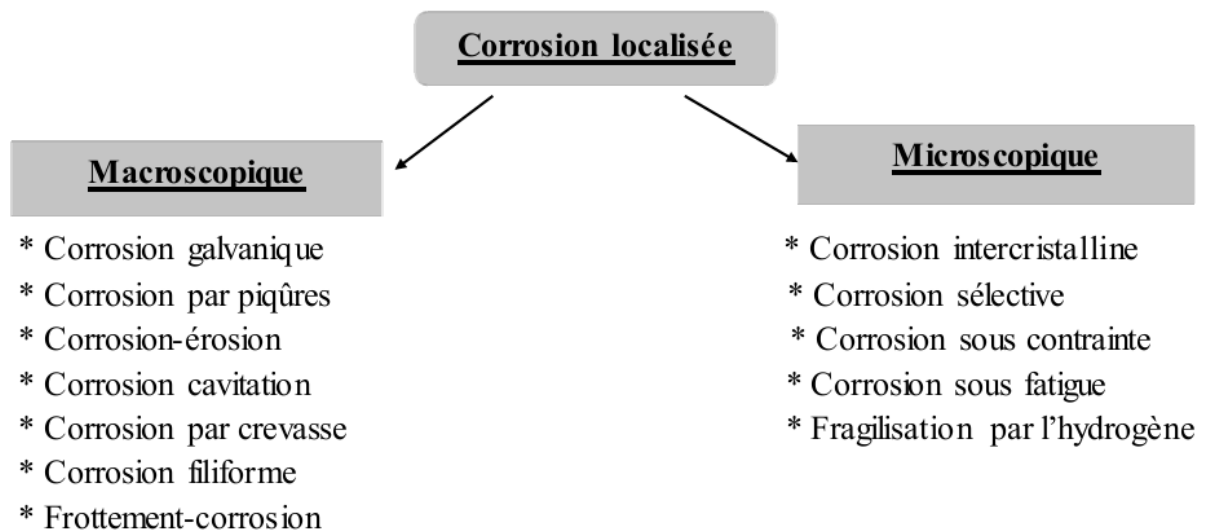


Figure I.3 : Les différentes formes de la corrosion localisée [5].

I.3.2.1. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres désigne une attaque locale d'une surface passive, elle nécessite la présence d'anions agressifs tels que Cl^- , Br^- , et I^- , et d'un oxydant. Elle se manifeste par la formation de petites cavités (piqûres), alors que la surface passive reste intacte. Le nombre et la forme de piqûres de corrosion varient selon les conditions expérimentales.

I.3.2.2. Corrosion par crevasse

La corrosion par crevasse ou corrosion cavernueuse est due, au moins au départ, à la formation d'une cellule d'aération différentielle. Elle se caractérise par une attaque intense, qui varie depuis la corrosion presque uniforme à l'attaque par piqûres.

I.3.2.3. Corrosion galvanique

Dans un assemblage de deux métaux différents, plongés dans un milieu aqueux, l'un va se dissoudre (métal actif) tandis que l'autre sera le siège d'une réaction d'oxydoréduction du milieu gazeux, mais, lui-même ne sera pas corrodé (métal noble) ; il y aura formation d'une pile dont le métal le plus noble est la cathode et le plus actif est l'anode.

Pour chaque solution, il est possible d'établir une « série galvanique » (classement des différents métaux et alliages en fonction de leur potentiel de corrosion mesuré).

Le tableau I.2 présente une classification des métaux et de quelques alliages en fonction de leur potentiel de dissolution dans l'eau de mer (les métaux sont classés ici par ordre croissant d'activité).

Tableau I.1 potentiel de dissolution dans l'eau de mer (mV) à 25°C [6].

Matériau protégé (cathodique ou plus noble)	
	Platine
	Or
	Graphite
	Hastelloy C
	Acier inoxydable
	Titane
	Argent
	Inconel base 600
	Nickel
	Alliages de cuivre
	Etain
	Bronze
	Laiton
	Cuivre
	Plomb
	Fer
	Acier bas carbone
	Alliages d'aluminium, série 2000
	Cadmium
	Aluminium, série 1000
	Alliages d'aluminium, séries 5000, 3000, 6000
	Acier galvanisé
	Zinc
	Magnésium et alliages de magnésium
↑ E _{CORR}	Matériau corrodé (anodique ou moins noble)

La vitesse de corrosion est fonction de la surface des deux électrodes formées. Plus la surface de la cathode est grande par rapport à l'anode plus la corrosion est rapide ; c'est pourquoi il est dangereux de réaliser des assemblages avec des matériaux moins nobles que la structure.

Si de tels assemblages doivent être faits, les éléments doivent être isolés électriquement. La loi de Faraday donne [7] :

$$\text{Perte de métal en g} = \frac{A \cdot I \cdot t}{n \cdot F} \quad (\text{I-1})$$

Où :

t : temps en secondes.

I : courant en Ampères.

n : valence du métal.

A : masse atomique g/mol.

F : constante de Faraday = 96485 c/mol.

I.3.2.4. Corrosion sélective

Dans les structures multiphasées, ce même type de corrosion galvanique peut dissoudre sélectivement l'une des phases. La corrosion feuilletant est une forme de corrosion sélective qui se propage suivant une multitude de plans parallèles à la direction du laminage ou du filage [8].

I.3.2.5. Fragilisation par l'hydrogène

L'hydrogène peut pénétrer dans le métal quand il est produit à l'interface métal- film d'oxyde lors d'une réduction liée à la corrosion. En fond de fissure, le métal est nu. Il réagit avec l'eau et libère de l'hydrogène naissant qui se concentre aux joints de grains et facilite une décohésion inter cristalline [8].

I.3.2.6. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte est le résultat de l'action simultanée d'un milieu corrosif et d'une contrainte mécanique [9]. Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif. Ce sont les contraintes de tension qui sont dangereuses ; les contraintes de compression exerçant au contraire une action protectrice. Les pertes en poids sont généralement très faibles et sans commune mesure avec l'ampleur des dégâts.

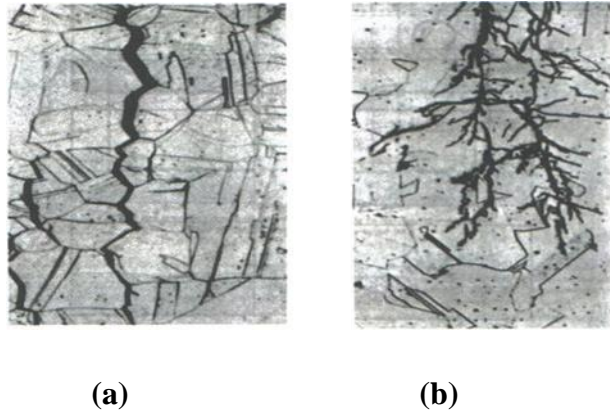


Figure I.4: Corrosion sous contrainte (a) Corrosion intergranulaire, (b) Corrosion transgranulaire [10].

I.3.2.7. Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est un mode de corrosion structurale qui se propage dans le métal en attaquant soit les joints de grains, soit les zones adjacentes aux joints de grains. Ce mode de corrosion résulte de la présence, aux joints de grains, d'une phase continue et anodique par rapport au cœur du grain.

I.4. Facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs, généralement en relation les uns avec les autres de manière complexe pouvant réagir avec un effet de synergie. Ces facteurs sont de deux types : externe et interne et sont résumés comme suit :

I.4.1. Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque

- Concentration du réactif.
- Teneur en Oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO_2 , NH_3 , H_2S ...).
- Acidité du milieu, salinité, résistivité.
- Température, pression.
- Présence de bactéries.

I.4.2. Facteurs Métallurgiques

- Composition d'alliage, hétérogénéités cristallines.
- Procédés d'élaboration.
- Impuretés dans l'alliage, inclusions.
- Traitements thermiques, mécaniques.
- Additions protectrices.

I.4.3. Facteurs définissant les conditions d'emploi

- Etat de surface, défauts de fabrication.
- Formes de pièces.
- Sollicitations mécaniques.
- Emploi d'inhibiteurs.
- Procédés d'assemblage (couples galvaniques, soudures, etc.).
- Croûte d'oxydes superficiels.
- Force électromotrice extérieure (électrolyse).

I.4.4. Facteurs dépendants du temps

- Vieillessement.
- Tensions mécaniques internes ou externes.
- Température
- modalité d'accès de l'oxygène ou autre gaz dissous.
- Modification des revêtements protecteurs.
- Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre).

I.5. Corrosion de l'acier dans le béton

Lorsque les aciers sont noyés dans le béton frais, la solution alcaline des pores du béton produit une oxydation rapide en surface de l'acier pour former une couche d'oxyde, appelé film passif. Ce phénomène, appelé passivation, n'arrête pas la réaction de corrosion, mais la limite à quelques microns par année [11].

Cependant, les structures sont soumises à des conditions environnementales qui impliquent la pénétration d'agents agressifs tels que les ions chlorures et sulfates [10,12].

La présence de ces ions, particulièrement les ions chlorures, au voisinage de l'armature compromet la stabilité du film passif et accélère la réaction de corrosion.

1.5.1. Les phases de dégradation du béton

La dégradation du béton armé comporte deux phases successives

- Une phase d'incubation : elle correspond à la durée pendant laquelle les agents agressifs (dioxyde de carbone, chlorures) pénètrent dans l'enrobage du béton, sans corroder les

armatures. Cette phase s'arrête lorsqu'au niveau de ces dernières, la teneur en agents agressifs atteint un certain seuil.

- Une phase de développement (dite parfois de croissance) des dégradations du matériau.
 - La phase de développement est celle où les dégradations sont visibles. A ce stade les réparations deviennent lourdes et coûteuses.
 - La figure (I.3) illustre ces stades de dégradation par corrosion due à des agents agressifs venant du milieu environnant.

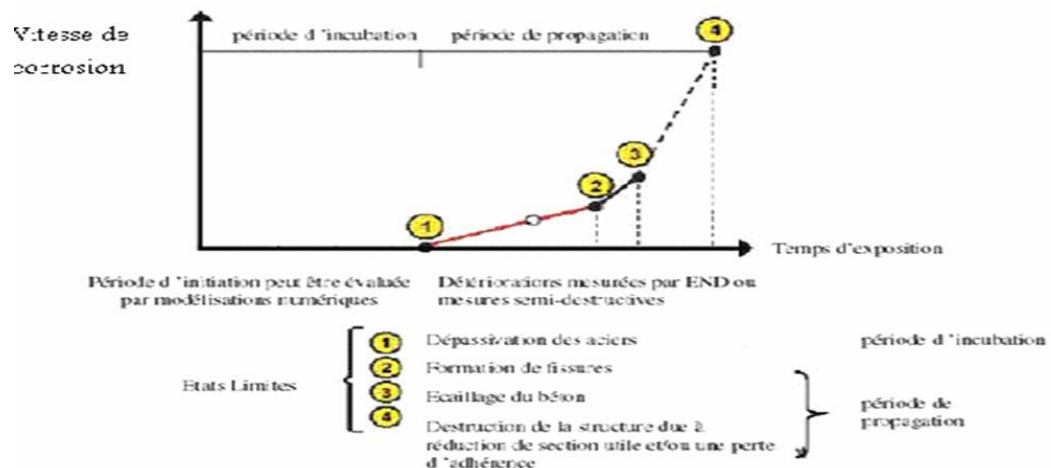


Figure I.5: Dégradation due à la corrosion [13].

Cette dégradation procède par étape : dans le béton sain (1), un agent agressif pénètre progressivement (2), lorsque sa teneur est assez forte, l'armature commence à se corroder (3) et la rouille peut faire éclater l'enrobage (4) [13].

I.5.2 Processus de corrosion

Le béton en général, assure la protection de l'acier contre la corrosion, cette protection est liée à deux processus:

- Chimique, par l'alcalinité produite lors de l'hydratation du ciment.
- Physique, par l'enrobage agissant comme une barrière vis-à-vis de l'environnement.

Immédiatement après sa mise en place, le béton jeune entourant les armatures constitue une barrière protectrice. Il se produit à la surface de l'acier une fine couche dite de passivation qui protège l'armature. Ce film protecteur est constitué d'oxyde ou d'hydroxyde. D'après les

diagrammes tension–pH fondamentaux la composition de cette pellicule protectrice comprend soit du $\text{Fe}(\text{OH})_2$, du $\text{Fe}(\text{OH})_3$, du Fe_3O_4 , Fe_2O_3 ou FeOOH selon les oxydes pris en compte.

En fait la nature exacte du film passif dépend du pH, du potentiel de l'acier et de la teneur en oxygène du milieu. Son épaisseur est très faible (quelques nanomètres) [14].

Une fois que la couche passive se décompose, les secteurs de la rouille commencent à apparaître sur la surface de l'acier. Les réactions chimiques sont identiques si la corrosion se produit par une attaque de chlorure ou par carbonatation. L'acier se dissout dans l'eau interstitielle suivant la réaction anodique (I-2) :

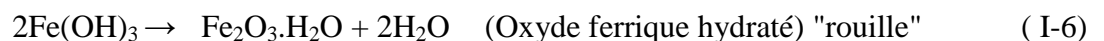
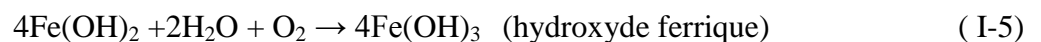
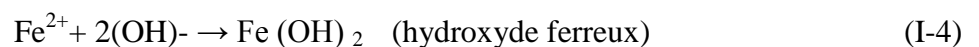


Les deux électrons libérés par la réaction anodique doivent être consommés ailleurs sur la surface d'acier pour préserver la neutralité électrique. En d'autres termes, il n'est pas possible que les grandes quantités de charge électrique s'accumulent à un endroit sur l'acier; une autre réaction chimique doit consommer les électrons. C'est une réaction qui consomme l'eau et l'oxygène (la réaction cathodique)



Noter que l'eau et l'oxygène sont nécessaires à la cathode pour que la corrosion se produise. La réaction anodique et cathodique (I-2 et I-3) sont les premières étapes pour créer la rouille. Plusieurs étapes doivent se produire. Ceci peut être exprimé en plusieurs manières.

Un exemple est montré ci-dessous où l'hydroxyde ferreux devient hydroxyde ferrique qui donne l'oxyde ferrique hydraté.



Fe_2O_3 ou rouille rouge, est le produit de corrosion dont le volume est approximativement quatre fois plus grand que le volume d'acier avec la même masse figure (I.5) [15,16].

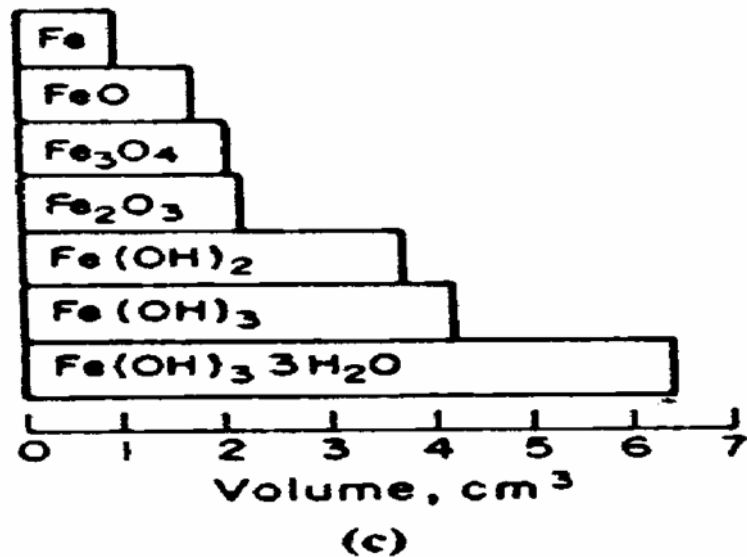


Figure I.6: Expansion de la rouille selon le degré d'oxydation du fer [16].

Bien que les réactions additionnelles autres que celles données dans les équations précédentes puissent avoir lieu pendant le procédé de corrosion, (par exemple l'évolution d'hydrogène due à la décomposition de l'eau aux endroits extrêmement actifs sur la surface d'acier, ou la formation de la rouille noire), la corrosion de l'acier dans le béton est définie par ces mêmes réactions. Le procédé de corrosion est illustré sur la figure (I.7).

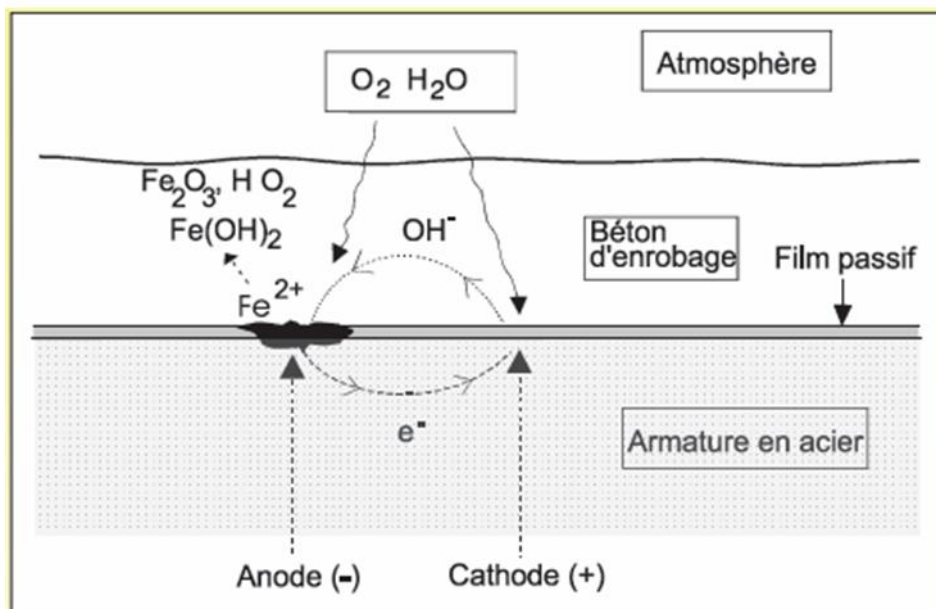


Figure I.7: Mécanisme de corrosion des aciers d'armatures [16].

I.5.3. Natures des produits de corrosion

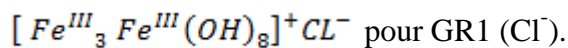
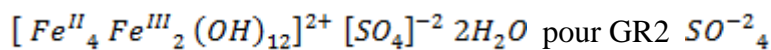
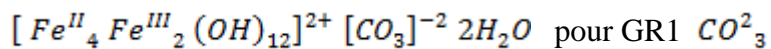
Deux méthodes sont principalement utilisées et très souvent couplées pour analyser la nature des oxydes formés sur des armatures enrobées de béton: les mesures électrochimiques et les analyses de surface.

Les conditions environnementales ont une grande influence sur la formation et la transformation des produits de corrosion.

Il est possible de répertorier les oxydes de fer selon la valence de l'atome de fer dans le réseau cristallin.

- Les oxydes de fer de valence II: selon la nature du milieu l'hydroxyde ferreux $[Fe(OH)_2]$ ou la sidérite ($FeCO_3$) sont identifiées.
- Les rouilles vertes (GR), oxyde de fer de valence II/I sont des espèces intermédiaires qui interviennent dans l'oxydation des oxydes de fer de valence II. Ces espèces sont synthétisées en solution de carbonate faiblement alcaline (pH 8 à 9) et désaérée.

Selon la nature des espèces en solution aqueuse, différentes rouilles verte (GR1 et GR2) carbonatées sulfatées peuvent se former:



Deux formes de rouille verte existent selon leur réseau de cristallisation : la rouille verte I (GR1) et la rouille verte II (GR2).

La stabilité de ces rouilles vertes dépend des concentrations relatives en ions chlorures, sulfates ou carbonates dans la solution. Les rouilles vertes sont très réactives et peuvent s'oxyder très facilement par l'oxygène à l'interface en oxyde de valence plus élevée, comme la magnétite (Fe_3O_4), maghémite ($\gamma-Fe_2O_3$), ou la goéthite ($\alpha-FeOOH$), selon les conditions de potentiel imposé.

La magnétite (Fe_3O_4) et les oxydes de fer de valence III sont les produits d'oxydation de rouille verte. La nature de l'oxyde formé sera principalement fonction du potentiel redox de la solution mais également des espèces aqueuses en solution, par exemple l'akaganeite ($\beta-FeOOH$) se forme de manière privilégiée dans les milieux chlorurés [17].

I.5.4. Les facteurs influents sur la corrosion des armatures du béton

I.5.4.1. influence de la carbonatation

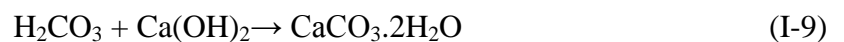
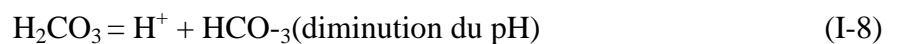
La carbonatation du béton désigne la neutralisation de l'eau dans les pores du béton. Elle est causée (à partir de la surface) par l'acide de l'air (CO_2) [18].

Pendant le durcissement du béton, de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se forme. Avec le temps, celle-ci associée au dioxyde de carbone crée du carbonate de calcium (CaCO_3).

Cette carbonatation a pour conséquence une modification lente de la structure du matériau et un changement de son comportement.

Le mécanisme de carbonatation suit les étapes suivantes :

L'eau chargée de gaz carbonique donne naissance à un acide faible (H_2CO_3)



Dès que $\text{Ca}(\text{OH})_2$ réagisse, le pH chute de 14,0 à 8,0 c'est pour cette raison que la protection des armatures devient moins bonne lorsque la couverture en béton se carbonate, le carbonate de calcium n'est plus protecteur [19,20].

Le mécanisme est illustré dans figure (I.8).

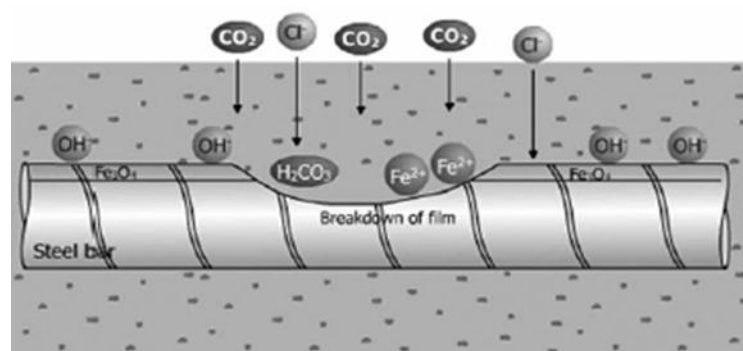


Figure I.8: Mécanisme de carbonatation du béton [20].

Bien que la carbonatation protège physiquement l'armature en réduisant la migration de l'humidité et de l'oxygène, cette transformation est néfaste du point de vue chimique car l'alcalinité du ciment est neutralisée.

Les principaux paramètres qui déterminent l'avancement du front de carbonatation sont :

- Au niveau du matériau : la porosité et la quantité de minéraux susceptible de réagir avec le CO_2
- Au niveau des conditions aux limites: la concentration en CO_2 dans l'atmosphère, l'humidité relative, la température.

L'humidité : La carbonatation procède plus rapidement en conditions humides comparées aux conditions sèches. Les taux de corrosion sont généralement inférieurs au –dessous de 75% en humidité relative.

La température : Le procédé de carbonatation se fait plus rapidement à température ambiante de 40-60 °C [21-22] .

I.5.4.2. Influence de la teneur en chlorures

Les chlorures présentés dans le béton peuvent être introduits soit lors du gâchage, soit provenir du milieu environnant [23].

Dans le cas de la corrosion induite par les chlorures, la réaction débute lorsque la concentration en chlorures près des armatures atteint un seuil critique. Cette concentration critique nécessaire pour initier la réaction de corrosion a été investiguée dans les dernières décennies. Dans la littérature, la concentration critique de chlorures est habituellement exprimée en pourcentage de masse du liant ou en pourcentage de la masse totale de béton.

Dans les deux cas, la masse de chlorures considérés dans les calculs correspond à la masse totale de chlorures trouvée dans le matériau. D'autres auteurs préfèrent exprimer la concentration limite comme un rapport entre la concentration en chlorure libre (trouvé dans la solution) et les ions hydroxydes (OH^-) [24]. Cette dernière méthode semble plus précise, considérant que la réaction de corrosion est sensible au pH de la solution des pores autour des armatures.

Les travaux récents suggèrent que la concentration critique est influencée par la qualité de l'acier (acier standard, acier avec époxy, acier inoxydable). De plus pour tout type d'acier, la concentration critique varie significativement selon les auteurs [25].

Les principaux effets de chlorures sur la corrosion d'acier sont :

- (a) Les chlorures sont adsorbés dans la couche protectrice d'oxyde.
- (b) Le fer oxydé réagit en complexe soluble



- (c) Le complexe réagit avec l'humidité pour former $\text{Fe}(\text{OH})_2$



Le pH est abaissé et la concentration du chlorure est augmentée. Le cycle répété impliquant la réaction de Fe^{2+} avec les ions Cl^- , la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et la libération des ions de H^+ et de Cl^- , continuent jusqu'à ce que la couche protectrice de Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 est complètement détruite. Une des formes principales de corrosion provoquées par l'ion chlorure est la corrosion par piqûres. La migration des ions chlorures vers le fond d'une piqure, sous l'effet du champ électrique augmente la concentration d'anions agressifs dans la cavité. C'est un phénomène autocatalytique, une fois formée, la piqûre crée des conditions favorables à sa croissance.

I.5.4.3. Influence de l'oxygène

L'oxygène est essentiel pour débiter la corrosion de l'acier. Les pores du béton contiennent l'eau, la vapeur d'eau et l'air. L'eau en contact avec l'air est saturée avec l'oxygène et le taux total de l'oxygène dépendrait de tous les solides dissous et de la solubilité de l'oxygène.

La solubilité de l'oxygène est une fonction de la température, de pression et des teneurs en sel dissous. La solubilité de l'oxygène diminue au delà de 80 °C avec une diminution du taux de corrosion. Les zones du béton non saturées en eau acquerraient une concentration d'oxygène plus élevée. La réduction cathodique de l'oxygène se produirait sur les emplacements couverts par le béton poreux qui offrent plus d'accès d'oxygène. Les différences de concentration de l'oxygène sont responsables de la formation des cellules d'aération différentielles qui favorisent la corrosion sur la surface en acier [16].

I.5.4.4. Influence des fissures

Les fissures jouent un rôle très important dans la cinétique de corrosion puisqu'elles facilitent la pénétration d'agent agressif. La fissuration transversale (fissure de flexion, de retrait ou de variation thermique) est le principal moteur pour l'initiation de la corrosion des armatures en formant un chemin privilégié favorisant le transport des ions chlorures. La rouille formée exerce alors une

pression sur le béton qui engendre une fissuration longitudinale. Cette fissuration donne aux agents agressifs un accès important aux armatures favorisant ainsi la propagation de la corrosion. Par ailleurs, certains auteurs [26-29] soutiennent que des bouchons de rouille peuvent se former en fond de fissures. Ces bouchons limitent la pénétration des agents agressifs et l'oxygène diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Toutefois, les chargements dynamiques semblent limiter la formation de ces bouchons [30,31]. Enfin, plusieurs hypothèses sont évoquées concernant l'influence des fissures sur la cinétique de corrosion, mais très peu de données quantitatives sont disponibles.

I.5.4.5. Influence de l'humidité

Les réactions de corrosion (dissolution métallique ou passivation) ne se produisent qu'en présence d'une solution qui est ici contenue dans les pores des ciments durcis. Cette solution peut s'évaporer puis rentrer dans le béton dans les zones proche de la surface. Par contre, au cœur (à une profondeur supérieur à 35 mm en général), le béton reste saturé d'eau.

Par ailleurs, la composition de cette solution dépend fortement des agents qui ont pu entrer dans le béton et l'altérer. La pénétration des gaz (dioxyde de carbone, etc.) est plus rapide si le béton n'est pas saturé de liquide (eau).

Ainsi, l'humidité du béton influe de deux façons sur la corrosion ou la passivation des armatures. En premier lieu, si l'humidité du béton est faible, la pénétration de certains gaz est facilitée. Par contre la corrosion des armatures ne se produit qu'en présence de liquide [32].

I.5.4.6. Différence de potentiel

En règle générale, plus la différence du potentiel entre deux emplacements sur une surface en métal est grande, plus la force d'entraînement de la corrosion est grande. Les différences de potentiel sur la surface métallique peuvent avoir des causes différentes :

- 1- contact de métaux différents.
- 2- structures différentes dans le métal.
- 3- états de surface différents (couches d'oxyde, couches passives).
- 4- différences dans la concentration en oxygène de l'électrolyte (élément de concentration en oxygène) [33].

CHAPITRE II

Généralités sur les aciers inoxydables

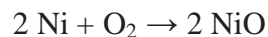
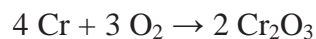
II.1. Introduction

Les aciers ont en général une mauvaise résistance à la corrosion. De nombreux essais ont été faits pour les protéger. Ils sont de deux types : ajout d'éléments à l'acier lors de la fusion ou dépôt d'une couche protectrice sur le produit fini.

Il a fallu trois millénaires après la découverte du fer pour apprendre à le rendre inaltérable, c'est la découverte des aciers inoxydables.

Ces aciers sont rendus résistants à la corrosion par la création naturelle d'une couche dite de passivation. Les matériaux les plus oxydables sont les plus corrodables, et les matériaux les plus corrodables sont les plus passivables. Ainsi le chrome, plus oxydable que le fer est l'additif majeur des aciers inoxydables. Allié au fer et au nickel, il provoque la formation sur leur surface un film d'oxyde ultra-fin et inerte, riche en chrome qui est capable de ralentir ou même d'arrêter totalement la corrosion.

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



Grace aux caractéristiques principales suivantes :

- excellente résistance à la corrosion dans un grand nombre de milieux
- résistance mécanique notablement plus élevée que celle des matériaux traditionnels
- mise en œuvre plus aisée, en particulier grâce aux progrès réalisés dans le soudage
- facilité d'entretien, qui compense le surcoût des investissements initiaux.

Ces aciers ont pénétré de nombreux domaines industriels (bâtiment, industrie chimique et agro-alimentaire, médical, transport, production d'énergie, etc.).

II.2. Historique des aciers inoxydables

L'histoire des aciers inoxydables est fortement liée à celle du chrome et aux travaux du chimiste

français Nicolas-Louis Vauquelin (1763-1889) qui a découvert ce métal en 1797.

Puis, Berthier, un autre français fait en 1821 les premières observations des propriétés «inoxydables» du fer allié au chrome [34].

En 1904, Léon Guillet puis Albert Portevin publièrent une série d'études relatives à la structure et aux propriétés des alliages fer-chrome couvrant les nuances martensitiques à 13 % de chrome et les nuances ferritiques à 17 % de chrome. En 1909, L. Guillet publia une étude sur les aciers inoxydables au chrome-nickel complétant ainsi ses études précédentes sur les alliages fer-chrome. À la même époque le métallurgiste allemand W. Giesen fit des recherches comparables. Les études de L. Guillet, A. Portevin et W. Giesen permirent ainsi, dès 1909, de classer les aciers inoxydables en fonction de leur structure et de définir les trois familles principales : martensitique, ferritique et austénitique [34].

Le passage au stade industriel est attribué à Harry Brearley pour les aciers inoxydables martensitiques. Il serait à l'origine de la première élaboration réalisée à Sheffield en 1913.

Un mérite analogue reviendrait aux allemands Benno Strauss et Eduard Maurer pour la production des aciers inoxydables austénitiques et aux américains Frederick Becket et Christian Dantsizen pour celle des aciers inoxydables ferritiques [34].

La première description de la passivité des aciers inoxydables est attribuée à l'allemand Philip Monnartz. Les recherches ultérieures ont porté sur le rôle des éléments d'alliage. Elles ont conduit à la mise au point des nuances à durcissement structural dont les propriétés aux températures élevées ont été mises en évidence par Pierre Chevenard. Au début des années 1930 J. Hochmann a découvert les nuances biphasées austénoferritiques appelées de nos jours duplex [34].

II.3. Propriétés et applications

Les aciers inoxydables présentent une grande variété de structures et donc de propriétés physiques, mécaniques et surtout chimiques. La principale propriété de ces aciers est leur excellente résistance à la corrosion, ce qui leur donne une durée de vie quasi exceptionnelle dans la très grande majorité des milieux. A cette propriété fondamentale, s'ajoutent les caractéristiques mécaniques élevées à hautes comme à basses températures (résistance mécanique, ductilité, ténacité...).

En raison de leur résistance à la corrosion et de leurs finis de surface de tout premier rang, les aciers inoxydables jouent un rôle prépondérant dans l'industrie aéronautique, chimique, pharmaceutique et agroalimentaire, les cuisines professionnelles, l'architecture et même la

bijouterie.

II.3.1 Propriétés de mise en forme

Les aciers inoxydables peuvent être fabriqués et transformés en utilisant un large éventail de technologies et sont entièrement «recyclables» à la fin de leur vie utile. Son usinage est beaucoup plus difficile que celui de certains matériaux, d'où un coût considérablement plus élevé.

II.3.1.1. Propriétés physiques

Ces aciers possèdent :

- Une masse volumique de l'ordre de $7\,850\text{ Kg/m}^3$.
- Une capacité thermique de $0.5\text{J/g.}^\circ\text{C}$ pour $T = 0^\circ\text{C}$ à 100°C
- Une conductivité thermique de 16.2W/m.K à 100°C
- Une conductivité thermique de 21.4W/m.K à 500°C

II.3.1.2. Propriétés mécaniques

Les aciers inoxydables représentent les propriétés mécaniques suivantes :

- La dureté, Rockwell B est : 79HRB ;
- La résistance à la traction est : 558Mpa ;
- L'allongement à la rupture est : 50% ;
- Le module de Young est : 2.10^5Mpa

II.3.1.3. Propriété électrique

La résistivité électrique des aciers inoxydables est : $7.4 \cdot 10^{-5}\text{ ohm.cm}$.

II.3.1.4. Propriétés magnétiques

Les aciers inoxydables ferritiques et martensitiques sont ferromagnétiques « 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) [35]. Certains aciers inoxydables austénitiques peuvent devenir légèrement ferromagnétiques après une déformation importante (frappe à froid, emboutissage). En effet, la déformation provoque une modification partielle de la structure austénitique en structure martensitique (formation de martensite d'écroissage) et devenir ainsi un peu magnétique.

II.4. Composition et structure des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables ont été mis au point pour résoudre les problèmes de corrosion humide posés par les alliages ferreux. Comme les autres aciers, ce sont des alliages métalliques à base de fer (alliage : fer-carbone) à teneur en carbone variant de 0,02 à 1% (pour éviter la précipitation de carbures aux joints de grains) et qui doivent contenir au moins 10,5% de chrome et contenant éventuellement d'autres éléments d'alliage soit de type interstitiel comme le carbone ou l'azote, soit de type métallique tels que le nickel, le molybdène, le titane... etc [36].

II.5. Fabrication des aciers inoxydables

La fabrication des aciers inoxydables comporte quatre étapes principales qui sont, par ordre chronologique :

- L'élaboration qui comprend elle-même une phase de fusion dans un four à arc suivie d'une opération d'affinage
- la coulée soit sous forme de lingots, soit de plus en plus par coulée continue
- la transformation à chaud le plus souvent par laminage et plus rarement par forgeage
- la transformation à froid par laminage pour les produits plats et par tréfilage pour les produits longs.

II.6. Les diagrammes de phases

Les aciers sont composés de plusieurs éléments dont chacun joue un rôle sur leurs structures et leurs propriétés. Etant donné le nombre important d'éléments qui interviennent dans la composition des aciers, il n'est pas possible d'établir des diagrammes de phases.

Toutefois, il est utile de connaître les diagrammes de phases binaires entre le fer et les autres éléments.

II.6.1. Phases de référence

Avant d'examiner les différents diagrammes d'équilibre, il est nécessaire de rappeler les variétés allotropiques du fer pur [34], schématisées sur la Figure I.1. Il possède trois variétés de structure cristalline entre 0° et la température de fusion. Entre l'ambiante et 910°C, le fer a une structure cubique centrée, c'est le fer α . A partir de 910 °C, il se transforme en fer γ dont la structure est cubique à faces centrées et une nouvelle transformation intervient à 1400 °C jusqu'à

1538°C pour donner le fer δ dont la structure est cubique centrée.

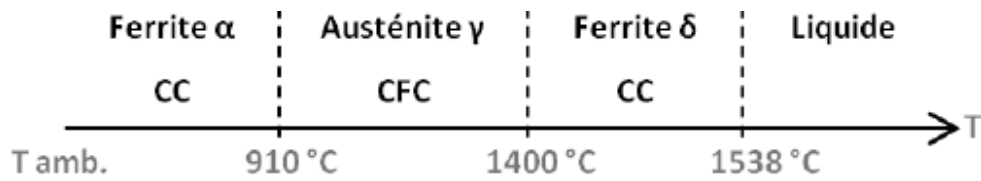


Figure II.1: Variétés allotropiques du fer pur.

II.6.2. Diagramme Fe-Cr

Les éléments d’alliage, et leurs proportions, peuvent modifier le diagramme d’équilibre Fer-carbone. Certains éléments, comme le chrome, tendent à favoriser la cristallisation en phase α , ils sont dits « alphasènes ». Comme le montre le diagramme fer - chrome (figure II.2) sur lequel le domaine α est très étendu. Le domaine γ est donc réduit à une zone fermée appelée « boucle γ ».

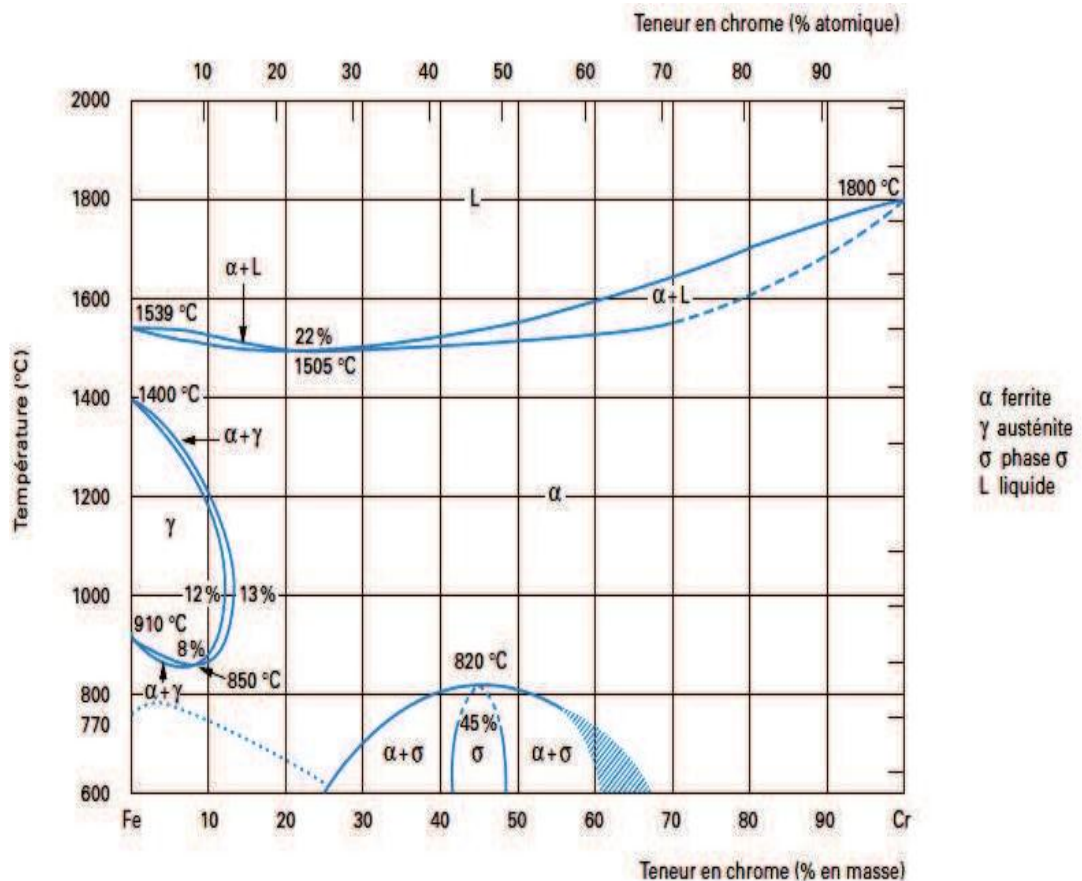


Figure II.2: Diagramme d’équilibre des alliages binaires fer-chrome,d’après Bain et Aborn [34].

On peut délimiter deux régions de teneur en chrome :

- ❖ **%Cr <13** : ces alliages ont la possibilité d'être austénites totalement ou partiellement et peuvent donc subir la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ par refroidissement lent ou rapide.
- ❖ **%Cr >13** : ces alliages toujours ferriques, ne peuvent pas subir de durcissement par trempe martensitique.

Pour des températures en dessous de 820°C, et pour des teneurs suffisantes en Cr, il y a possibilité d'apparition d'une phase intermédiaire dite phase σ fragilisant [34].

Une dernière transformation peut se produire entre 400 et 550 °C (figure II.3). Il s'agit d'une **démixtion** vers 475 °C de la phase α (une solution solide de substitution) en deux phases ferritiques dont l'une à teneur plus élevée en chrome 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 [34].

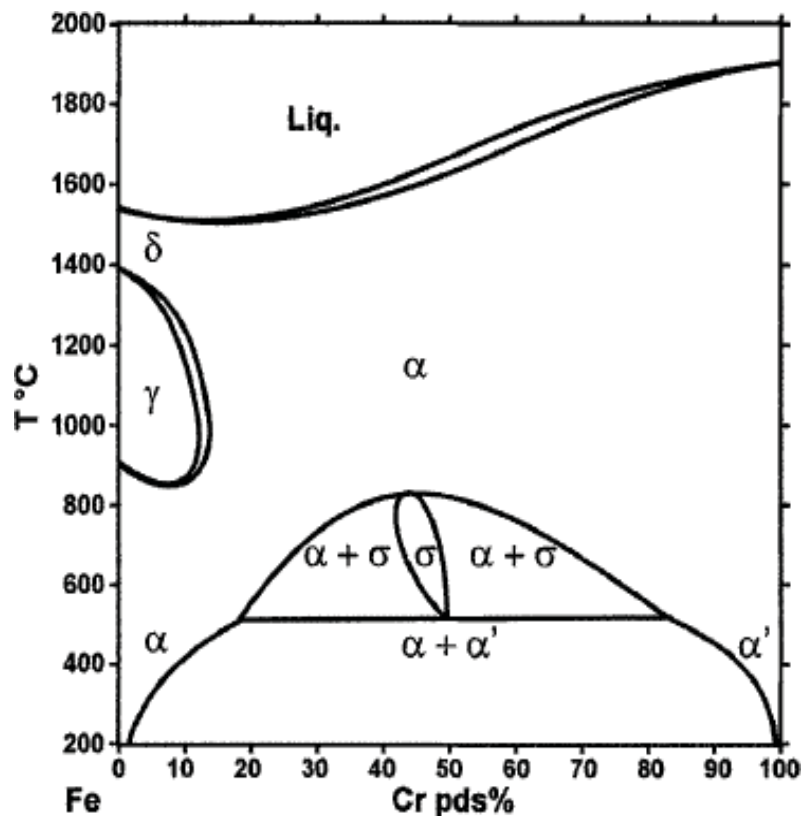


Figure II.3: Système Fe Cr [37].

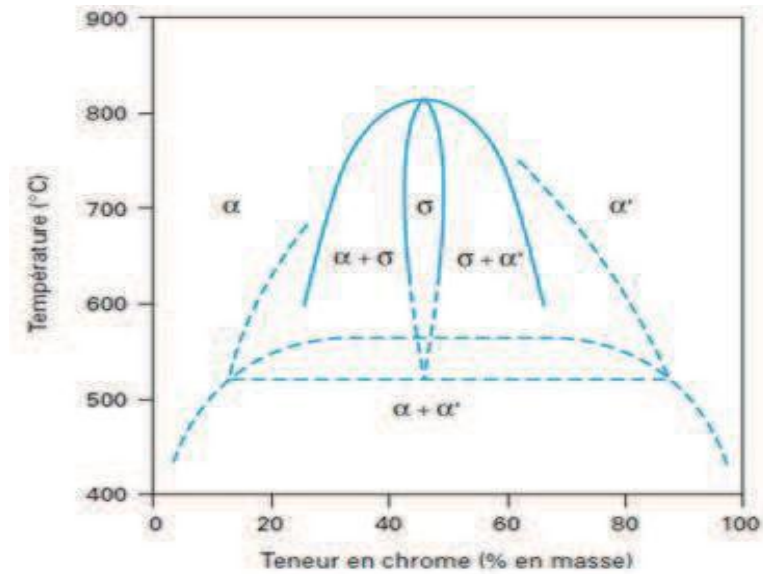


Figure II.4: Diagramme d'équilibre fer-chrome à des températures inférieures à 850 °C, d'après Williams [34]

II.6.3. Le système Fe-Cr-Ni

II.6.3.1. Diagramme Fe-Ni

Le diagramme Fe-Ni (figure II.5) montre que le domaine d'existence de la phase γ augmente avec la teneur en nickel. Le nickel est donc un élément gammagène de structure cubique à faces centrées, il favorise la phase austénitique pour des raisons d'isomorphisme.

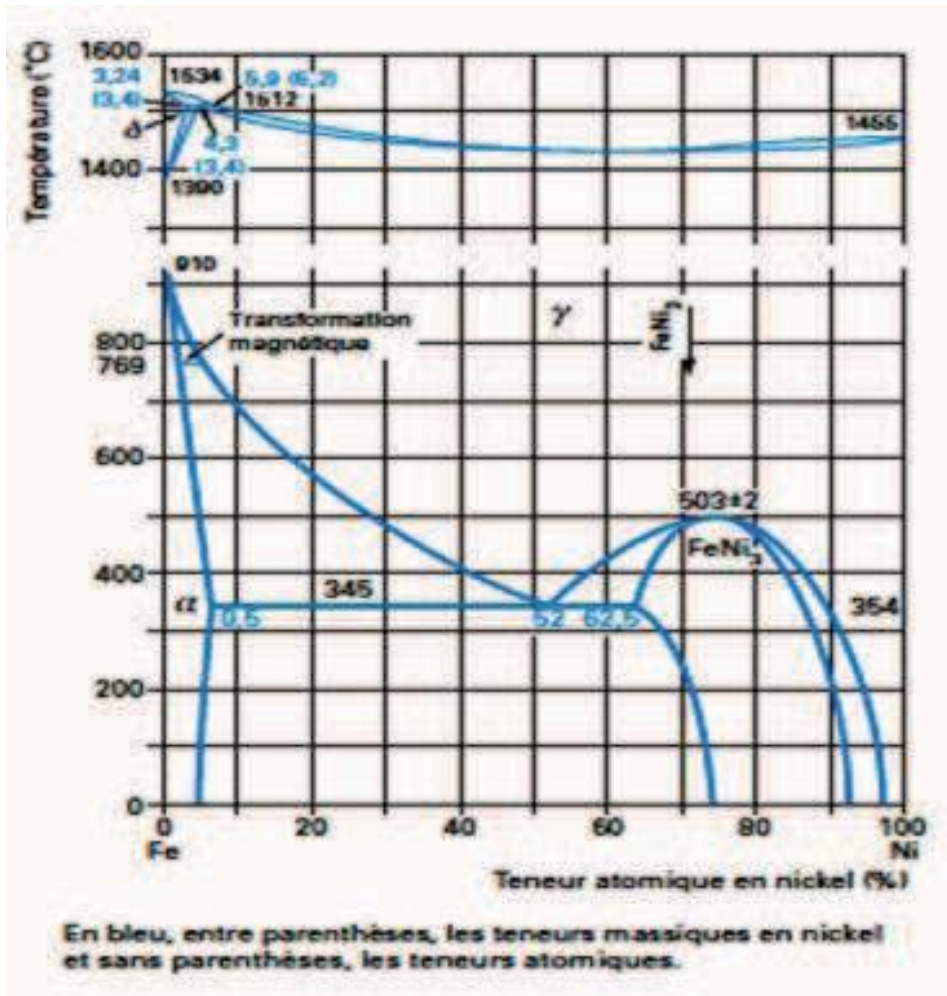


Figure II.5 : Diagramme Fe-Ni [38].

II.6.3.2. Diagramme Fe-Cr-Ni

L'addition du nickel conduit à augmenter la boucle γ des alliages fer-chrome.

La phase γ du système Fe-Cr est présente avec une large extension en composition et en température et participe à des équilibres bi et triphasés.

La figure II.6 qui est une coupe du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni montre clairement le déplacement de la boucle γ vers les teneurs élevées en chrome lorsqu'on augmente la teneur en nickel [34].

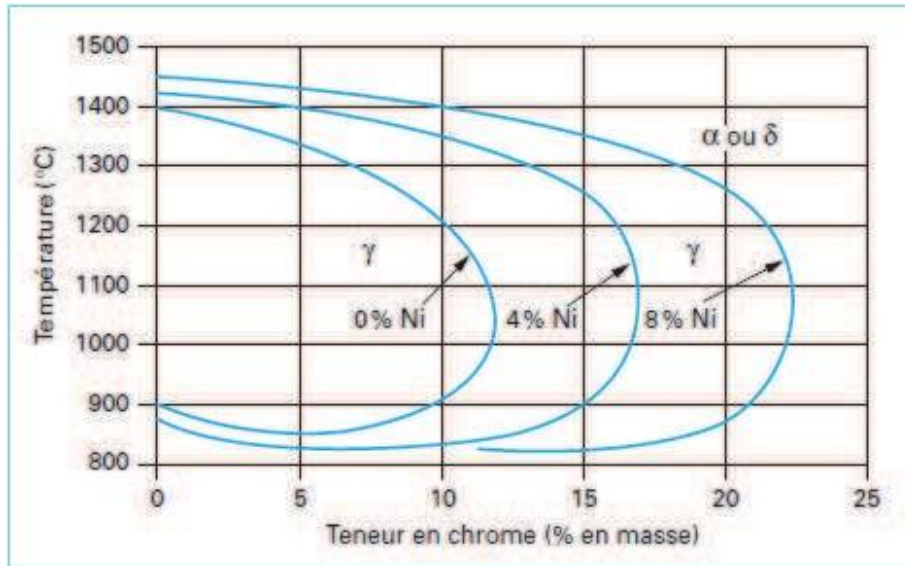


Figure II.6 : Coupes de diagramme de phases ternaire Fe-Cr-Ni. [34].

II.6.3.3. Section isotherme du diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni

La figure I.7 qui représente une section isotherme à 1000°C du diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni, montre que l'augmentation de la teneur en chrome (équivalent) d'un acier inoxydable austénitique (point a) fait apparaître une certaine proportion de la ferrite F (point b). L'augmentation de la teneur en nickel (équivalent) restitue ensuite la structure entièrement austénitique (point c).

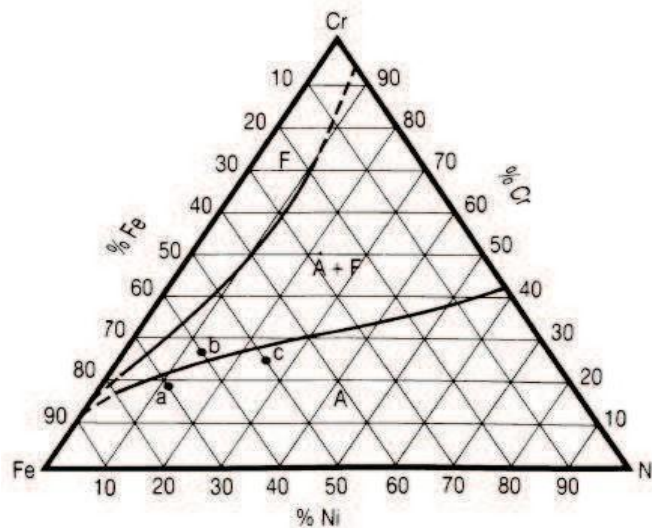


Figure II.7: Section à 1000°C du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni.

II.6.4. Le système Fr-C-Cr

Le carbone agit par son caractère nettement gammagène, et rentre ainsi avec le chrome, élément pseudo-binaire des ternaires Fr-C-Cr (figure I.8). Il a également une action stabilisatrice sur l'austénite formée à haute température [36].

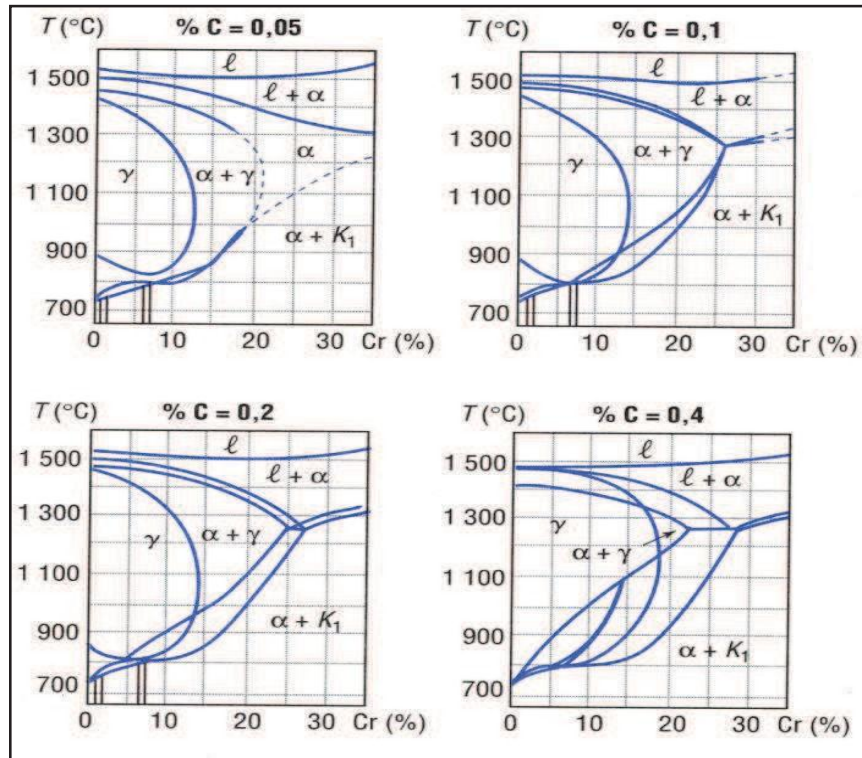


Figure II.8 : Coupes du diagramme ternaire Fe-C-Cr [36].

II.7. Influence des éléments d'addition

Les 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). Certains éléments ont des effets plus importants que d'autres, notamment l'azote et le carbone dont l'effet gammagène est environ trente fois plus puissant que celui du nickel.

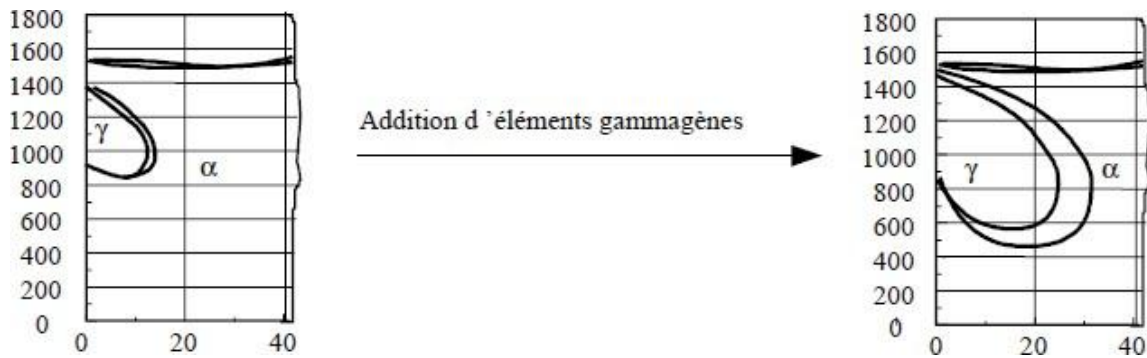


Figure II.9: Diagramme Fer-Chrome – Influence de l'addition d'éléments gammagènes.

II.7.1. Les éléments alphagènes

❖ Le chrome (Cr)

Élément de base de tous les aciers inoxydables qui offre la résistance à la corrosion par la formation d'un film passif en se combinant avec l'oxygène et augmente la résistance à la corrosion (sauf en milieu sulfurique) et la résistance à l'oxydation à chaud.

Lorsqu'il est associé avec le molybdène et le nickel, il confère de bonnes propriétés mécaniques à des températures allant jusqu'à 500°C.

❖ Le molybdène (Mo)

C'est un élément alphagène qui, ajouté à raison de quelques pourcents, améliore la qualité du film passif, en particulier en milieux chlorurés et acides, à l'exception des solutions nitriques bouillantes.

Le molybdène augmente la résistance au fluage des aciers au chrome. Il diminue la fragilité au revenu. Il améliore sensiblement la résistance à la corrosion intergranulaire et par piqure. Il confère une plus grande sensibilité à la décarburation et au phénomène d'oxydation pour des maintiens entre 1000 et 1100°C. De plus, il augmente la résistance mécanique à chaud.

M. K. AHN et al [39] ont étudié l'effet du Mo sur l'acier inoxydable ferritique et ont montré que la présence du Mo augmente la résistance à la corrosion par piqure et la résistance à la corrosion sous contrainte.

Les travaux de *Seok Joo Doh et al* [40] sur l'influence du Mo sur les aciers inoxydables type 430 et 444 ont montré que son addition améliore la passivation, qui est principalement due à la substitution de l'oxyde de Cr par l'oxyde de Mo dans le film passif.

❖ Le silicium (Si)

C'est un élément également alpha gène, il augmente la résistance à la corrosion et améliore les propriétés d'emploi à haute température ce qui lui confère une bonne résistance à l'oxydation à chaud dans le cas de l'acide nitrique mais diminue la résistance à la fissuration lors du soudage.

❖ Le vanadium (Va)

Il est un fort stabilisateur de ferrite. Avec la présence du nickel, il augmente la résistance mécanique [41].

❖ Le titane (Ti)

Doit être utilisé à une teneur qui dépasse le quadruple de la teneur en carbone. Il évite l'altération des structures métallurgiques lors du travail à chaud, en particulier lors des travaux de soudure.

❖ Le niobium (Nb)

C'est un élément alpha gène, il se combine avec le carbone dans les aciers inoxydables et forme les carbures pour s'opposer à la corrosion inter granulaire.

II.7.2. Les éléments gamma gènes**❖ Le nickel (Ni)**

Au-delà de 6 % à 8 %, sa présence se traduit par un effet gammagène et l'acier devient austénitique à toutes températures [42]. Il élargit ainsi le domaine d'existence de l'austénite. Il favorise la mise en œuvre par déformation plastique, améliore la résistance à la corrosion, en particulier la résistance à la corrosion sous tension, il affine le grain et améliore la ductilité.

Le nickel a une influence favorable sur la trempabilité, la résistance au choc et la ténacité des calamines.

❖ Le manganèse (Mn)

Bien que classé comme élément gammagène, a un rôle alphagène pour des teneurs supérieures à 7 %, rend ainsi difficile la transformation de l'austénite en martensite dans les aciers Cr-Ni et lors des sollicitations mécaniques aux basses températures.

❖ Le carbone (C)

Il stabilise la structure austénitique introduit pour accroître les propriétés mécaniques de l'acier (dureté, charge à la rupture, fluage...), particulièrement sous l'effet des traitements thermiques, le

carbone joue cependant un rôle néfaste vis-à-vis de la résistance à la corrosion (précipitation de carbures de chrome lorsque la teneur en carbone dépasse 0,030 % conduisant à la corrosion intergranulaire). Ceci a encouragé le développement de nuances d'aciers inoxydables à très faible teneur en carbone (inférieur à 0,03%) [42].

❖ L'azote (N)

Stabilisateur d'austénite, associé à une basse teneur de carbone, l'azote permet d'atteindre des limites d'élasticité élevées sans diminuer la résistance à la corrosion intergranulaire.

Il a une influence bénéfique sur la résistance à la corrosion par piqûres et la résistance à la corrosion par crevasse par précipitation du nitrure de chrome Cr_2N moins riche en chrome que Cr_{23}C_6 provoquant un moindre appauvrissement en chrome au voisinage des joints de grains [43,44, 45]. L'azote augmente aussi la résistance à la traction et diminue la ductilité des aciers inoxydables austénitiques [46].

❖ Le soufre (S)

À des teneurs de l'ordre de 0,2 %, il améliore considérablement l'usinabilité [47] (tournage, fraisage, perçage, etc.) mais cela se fait au détriment de la résistance à la corrosion par piqûres.

❖ Le cuivre (Cu)

Il est additionné aux aciers austénitiques dans des cas particuliers pour améliorer la résistance à la corrosion ou pour accroître l'aptitude à la frappe à froid, le cuivre aide aussi à la lutte contre la corrosion bactérienne [48]. En outre le cuivre améliore l'usinabilité des aciers inoxydables austénitiques [47].

II.8. Les notions de chrome et de nickel équivalents

II.8.1. Diagramme de Schaeffler

L'idée de distinguer entre éléments α gènes ou γ gènes a conduit Schaeffler en 1949 [49] à proposer un diagramme pour prédire la structure de l'acier en fonction du pourcentage en chrome (Cr) et nickel (Ni) équivalent (figure II.10).

Ces équivalents sont déterminés par des formules (équations II.1 et II.2) en fonction des différents éléments d'alliage. Chaque élément est affecté d'un coefficient qui représente son pouvoir α gène ou γ gène. Les coefficients d'équivalence sont définis par rapport au chrome et au nickel auxquels sont attribués arbitrairement le coefficient 1.

$$\text{Cr}_{\text{eq}} (\% \text{ massique}) = \% \text{ Cr} + 1,5\% \text{ Mo} + 0,48 \% \text{ Si} + 2,3 \% \text{ V} + 1,75 \% \text{ Nb} + 2,5 \% \text{ Al} \quad (\text{II.1})$$

$$Ni_{eq} (\% \text{ massique}) = \% Ni + \% Co + 0,1 \% Mn - 0,01 \% Mn^2 + 18\% N + 3 \quad (II.2)$$

Ces équivalents permettent de déterminer à la température ambiante la structure d'un acier inoxydable à l'aide de diagramme de Schaeffler, qui détermine les domaines de l'austénite, de la ferrite ou de la martensite.

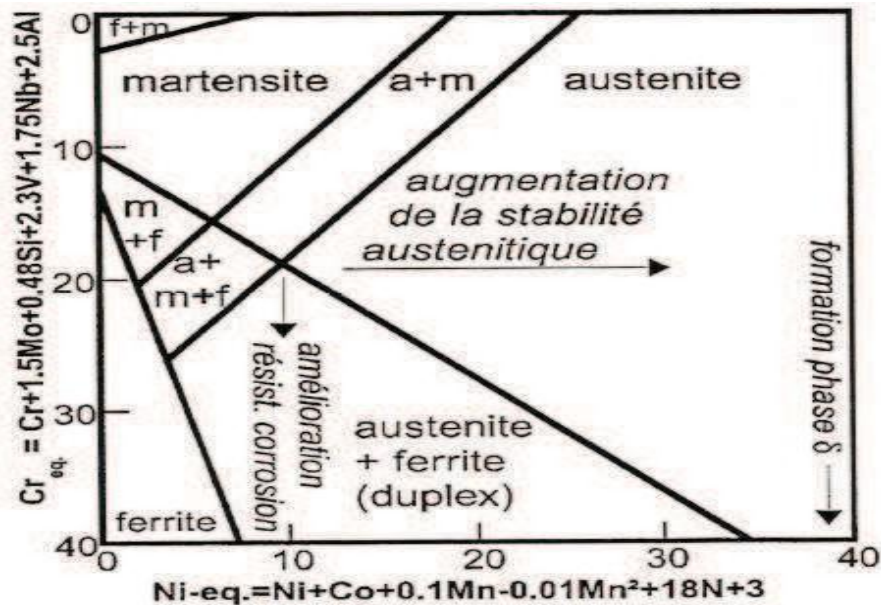


Figure II.10: Diagramme de Schaeffler [49].

Dans ce diagramme, en ordonnée, on porte l'équivalent chrome représentatif des éléments alphagènes, et en abscisse l'équivalent nickel, représentatif des éléments gammagènes. La position du point représentatif ainsi défini permet de prévoir la structure du métal déposé et sa teneur.

Le diagramme de Schaeffer, montre que pour un équivalent en nickel nettement supérieur à l'équivalent en chrome, l'alliage sera donc 100% austénitique et inversement, un équivalent en chrome prépondérant déterminera une structure 100% ferritique.

L'inconvénient majeur de ce diagramme est de ne pas tenir compte de tous les éléments d'addition, en particulier l'azote. D'autres diagrammes permettent de prédire de façon plus précise et pour une plus large gamme de nuances la teneur finale en ferrite.

D'ailleurs Spiedel et al [50] ont conclu expérimentalement que ce diagramme n'est pas valable pour des alliages riches en Cr, Mn, Mo et Ni à cause de l'effet α -gène du manganèse à hautes teneurs en chrome et manganèse. La figure (II.11) résume les observations effectuées concernant la limite de la phase austénitique [51] : le manganèse est un élément α -gène qui stabilise la ferrite, mais en même temps, il favorise la solubilité de l'azote qui augmente le Ni équivalent. Ainsi, l'utilisation combinée du manganèse et/ou du nickel avec des fortes teneurs en azote semble la plus

indiquée pour stabiliser la phase austénitique.

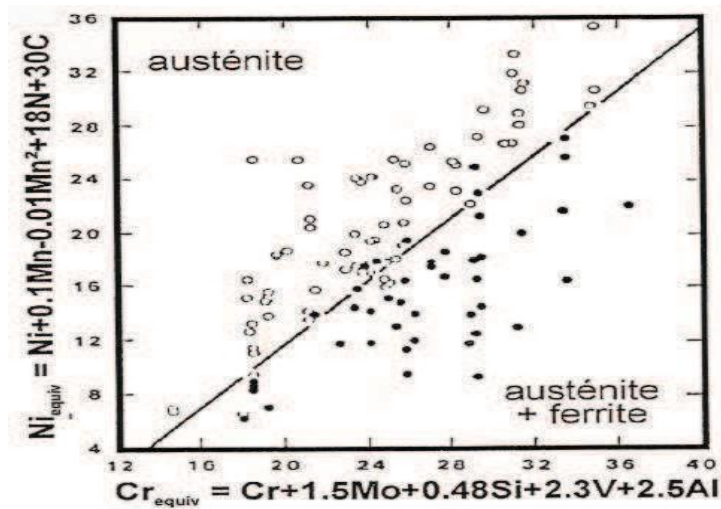


Figure II.11: Limite de la phase austénitique dans des aciers riches en Mn, Cr, Mo et N [51].

II.8.2. Diagramme de Pryce et Andrew

Pour les produits laminés, le modèle de Pryce et Andrew propose un diagramme pour prédire la structure de l'acier en fonction de sa composition chimique [36].

Chrome équivalent : $(Cr_{\text{éq}} = (\%Cr) + 3(\%Si) + (\%Mo))$

Nickel équivalent : $(Ni_{\text{éq}} = (\%Ni) + 0,5(\%Mn) + 21\%C + 11,5(\%N))$

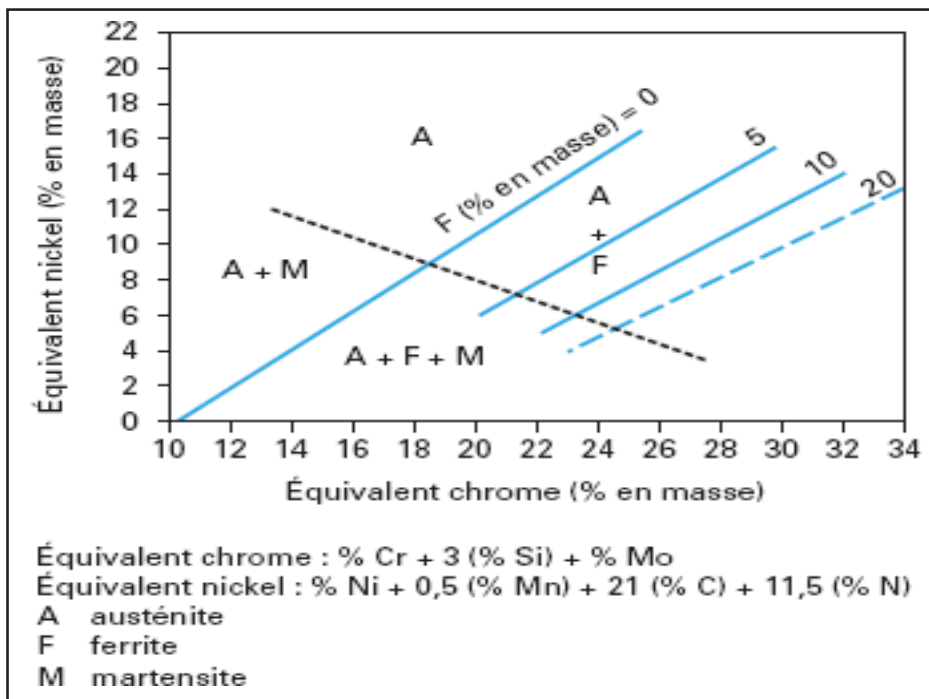


Figure II.12: Diagramme de Pryce et Andrews donnant la structure des aciers inoxydables [36].

II.9. Classification des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables constituent une grande famille d'alliages métalliques. Suivant leur teneur en chrome et les traitements thermiques qu'ils ont subis, ils présentent une large gamme de propriétés.

Il existe quatre classes d'aciers inoxydables (de structures cristallographiques différentes), dont l'emploi dépend des propriétés recherchées, ils sont obtenus à partir des différentes zones de ces diagrammes :

- Les aciers ferritiques sont obtenus par refroidissement ;
- Les aciers austénitiques sont obtenus par trempe à partir d'une composition située dans la boucle γ , la phase austénitique résultante étant thermodynamiquement métastable ;
- Les aciers martensitiques sont obtenus de la même manière que les aciers austénitiques, à la différence que dans ce cas l'austénite obtenue est très instable à cause de la présence du carbone et se transforme en martensite ;
- Les aciers austéno-ferritiques sont obtenus à partir d'une composition située sur la limite de la boucle γ .

II.9.1. Aciers inoxydables ferritiques

La proportion de chrome dans ces alliages varie de 11 à 17 % et peut atteindre jusqu'à 24 à 28 %. On parle alors d'aciers ferritiques à haute teneur en chrome ou encore d'aciers super-ferritiques. Ces derniers présentent une bonne résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses en milieux riches en chlorures.

Les aciers inoxydables ferritiques possèdent une structure cubique centrée (notée α) et ils sont caractérisés par une remontée de la température de transition α - δ du diagramme de phase, qui fait qu'en pratique leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température c'est-à-dire il y a l'absence de transformation structurale (ils sont à l'état d'équilibre).

Pour garantir une structure ferritique aux hautes températures, on rajoute des éléments d'alliage dits « stabilisants » (Ti, Nb, Zr) qui ont la propriété de piéger le carbone et l'azote, éléments hautement austénitiques [51].

Ces aciers ont une très bonne résistance à la corrosion mais des caractéristiques mécaniques faibles. Ils sont ainsi facilement mis en forme par emboutissage. Ils sont utilisés dans le domaine des ustensiles ménagers (cuillères, éviers...), dans le domaine alimentaire eten milieu très agressif

(eau de mer) [52].

II.9.2. Les aciers inoxydables martensitiques

Ces alliages comprennent de 12 à 18% de chrome et des teneurs en carbone pouvant atteindre environ 1% et ils peuvent contenir jusqu'à 7% de nickel, et jusqu'à 3% de molybdène. Ils présentent des propriétés intéressantes en termes de limite d'élasticité, de résistance à la corrosion et de dureté. Ils possèdent une structure martensitique (quadratique, notée α') obtenue après trempe de la phase austénitique. Cette transformation homogène se produit avec une augmentation de volume, responsable de fortes contraintes de compression et qui tend à stabiliser de l'austénite résiduelle. Ces aciers sont utilisés pour leur résistance mécanique élevée.

Ils sont utilisés comme matériaux de construction, outillage à main, coutellerie [52].

II.9.3. Les aciers inoxydables austénitiques

Les nuances les plus utilisées sont caractérisées par des teneurs en chrome et en nickel respectivement de 17 à 18 % et 8 à 14 %. L'addition de molybdène (de 2 à 3 %) leur confère une bonne tenue dans les milieux acides et ceux générateurs de piqûres ou de corrosion caverneuse.

La forte proportion de nickel sert à donner et à conserver la structure austénitique (γ) à ces aciers même à température ambiante, en plus d'augmenter leur résistance à la corrosion. Cette structure est thermodynamiquement instable à température ambiante. Elle est obtenue grâce à des trempes depuis 1000 ou 1150 °C. Les aciers austénitiques associent une bonne résistance à la corrosion à une résistance mécanique élevée, ils sont ductiles, résistants au choc et non-magnétiques; ils ne se trempent pas, mais peuvent acquérir une certaine dureté par déformation à froid. A l'état recuit, ils possèdent à ce moment une plus grande ductilité et une meilleure ténacité que les aciers ordinaires.

Même si leur teneur en carbone est relativement faible, ces aciers sont très sensibles à la corrosion inter-granulaire due à la précipitation de carbures. Ils sont utilisés dans les domaines de l'agro-alimentaire, du nucléaire, du bâtiment, des transports, de l'industrie chimique, de l'électroménager, etc [52].

La figure I.13 représente une microstructure d'un acier inoxydable austénitique consiste en des grains austénites qui peuvent montrer des macles.

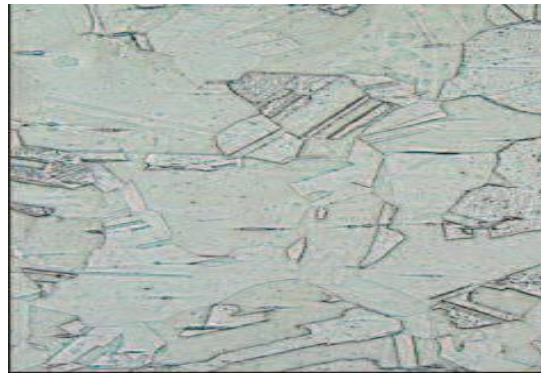


Figure II.13: Structure d'un acier inoxydable austénitique.

II.9.4. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques

Les aciers austéno-ferritiques sont des mélanges biphasés ferrite et austénite (d'où leur nom anglais de *duplex*), et contiennent des teneurs en chrome, molybdène et azote relativement élevées. Ils sont obtenus par trempe depuis une structure mixte austénite-ferrite. 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.

Alliant les bonnes propriétés de résistance à la corrosion des aciers ferritiques et les hautes résistances mécaniques des aciers austénitiques, ces aciers sont utilisés dans des conditions relativement agressives : industries chimique, pétrolière et maritime [52].

La microstructure de base de l'acier inoxydable duplex consiste de grains d'austénite dispersés dans une matrice ferritique, comme s'est montré sur la figure II.14.

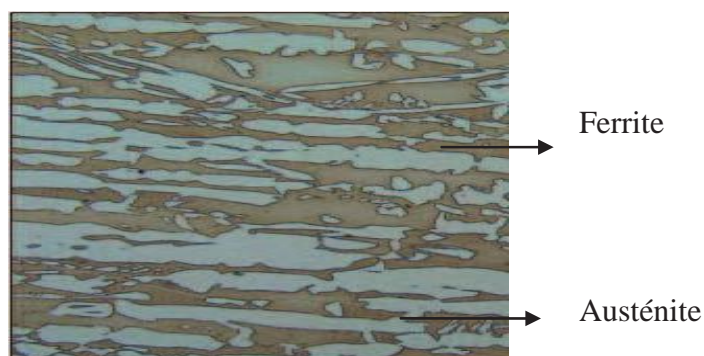


Figure II.14: La structure d'un acier inoxydable duplex.

En plus de ces quatre principaux catégories d'aciers inoxydables, on peu cité une autre famille de ces aciers, c'est les aciers inoxydables à durcissement par précipitation.

II.9.5. Aciers inoxydables à durcissement par précipitation

Les caractéristiques mécaniques de cette famille d'aciers sont obtenues à l'issue d'un traitement de durcissement secondaire afin d'améliorer des propriétés de résistance. Cette seconde phase est constituée par une fine précipitation de composés intermétalliques [36].

II.10. Désignation des aciers inoxydables

Les normes relatives à la classification des aciers inoxydables sont variables d'un pays à l'autre. Les nuances d'aciers inoxydables sont désignées en Europe par une série de chiffres de type 1.4000 (norme EN 10088) et aux États-Unis par trois chiffres (norme AISI : American Iron and Steel Institute). Par exemple, 1.4301 (ou AISI 304) correspond à un inox austénitique qui comprend 18 % de chrome et 10 % de nickel. En outre, la lettre L dans l'appellation américaine indique un très faible taux de carbone qui garantit une meilleure résistance à la corrosion, à l'instar de la nuance 316L (ou 1.4404). L'Euronorme indique aussi de manière plus détaillée la composition : par exemple X5CrNi18-10 (acier très allié désigné par la lettre X, la teneur en C multipliée par 10, les principaux éléments suivis de leur teneur en %).

II.11. Traitements thermiques des aciers inoxydables

Tous les types de traitements sur les aciers inoxydables assurant une bonne résistance à la corrosion ont pour but de rendre la répartition en chrome du métal la plus homogène possible en évitant toute précipitation de phases riches en chrome et donc toute diminution de la teneur en chrome dans les zones avoisinantes.

Dans le tableau II.1, nous présentons les principaux traitements types de traitements thermiques pour les aciers inoxydables.

Tableau II.1: Caractéristiques des traitements thermiques des aciers inoxydables [53].

Traitement thermique	Objectif	Processus métallurgique mis en œuvre
Homogénéisation	-diminuer l'ampleur des ségrégations. -obtenir une phase homogène.	Maintien à haute température (diffusion des éléments ségrégés, dissolution de précipités ou de phases intermétalliques).
Durcissement	Augmenter Les caractéristiques mécaniques.	- Austénitisation puis transformation martensitique. - Durcissement secondaire par précipitation.

Adoucissement	-augmenter la ductilité. -diminuer la fragilité.	- Elimination des dislocations par restauration ou recristallisation. -Coalescence et globalisation des précipitées -Grossissement de grain. -Transformation de phase.
Détente	Eliminer une partie des contraintes résiduelles.	-Par abaissement de la limite d'élasticité avec la température. -Par relaxation des contraintes.
Traitements Superficiels	Augmenter la dureté en surface.	Apport d'interstitiels.
Désensibilisation	Supprimer la sensibilité à la corrosion intergranulaire due aux carbures de chrome	Homogénéisation de la teneur en chrome autour des carbures (diffusion)

II.12. La passivation des aciers inoxydables

A l'exception des métaux nobles comme l'or, la surface des métaux est toujours oxydée. Si cette couche de corrosion est soluble dans le milieu aqueux environnant, le processus se propage progressivement jusqu'au cœur du matériau par un mécanisme de formation/dissolution de la couche d'oxydes. Au contraire, si la couche de corrosion est peu soluble et reste en surface sous forme solide, elle ralentit, voire inhibe, le phénomène de corrosion. Cette couche de corrosion est appelée « film passif » car l'alliage n'est plus réactif vis-à-vis du milieu extérieur.

II.12.1. Le film d'oxyde

Les aciers inoxydables se recouvrent d'un film d'oxyde protecteur, très mince à la surface de l'alliage métallique leur conférant une bonne résistance à la corrosion. Cette couche passive mesure 1 à 3 nanomètres d'épaisseur [54], elle se forme et se renouvelle seul en présence d'oxygène ou d'eau. Elle se compose d'un mélange d'oxyde de fer, oxyde de chrome et, si le molybdène est présent dans l'acier en bloc, on aura la présence d'un oxyde de molybdène [55].

II.12.2. Stabilité du film passif

La couche passive est stable, mais dans certaines conditions seulement.

Cependant, la stabilité et les propriétés protectrices des films d'oxydes relèvent plutôt de facteurs structuraux et cinétiques. Les éléments d'alliage comme le chrome améliorent la stabilité de ces films.

Quand un choc a lieu dans un milieu particulièrement agressif, l'acier inoxydable perd localement sa passivité, et dans ce cas, devient susceptible de se corroder.

II.12.3. Propriétés des films passifs sur les aciers inoxydables

Pour déterminer la plus ou moins grande résistance à la corrosion des aciers inoxydables, il faut connaître les caractéristiques physico-chimiques de ces couches d'oxydes. Les films passifs assurent la résistance à la corrosion par l'établissement d'une couche d'oxyde ou hydroxyde riche en chrome, qui constitue une barrière de diffusion qui réduit ainsi fortement la conductivité ionique. Le film passif, très adhérent au substrat métallique, empêche ou limite le contact entre l'alliage et les agents agressifs présents dans l'environnement et donc les phénomènes de corrosion.

II.13. Les aciers inoxydables austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques du type Fe-Cr-Ni représentent 80% du marché mondial des aciers inoxydables. Ceci est dû au fait que leur structure cristallographique de type cubique à faces centrées leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelles sur un très large domaine de température.

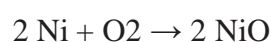
Ces aciers ont deux caractéristiques métallurgiques principales : ils contiennent suffisamment de chrome pour leur conférer un caractère inoxydable, et suffisamment d'éléments gammagènes, comme le nickel, pour leur conférer leur structure cubique à faces centrées.

II.13.1. Composition chimique et additions

Le chrome doit être supérieur à 16% pour assurer l'inoxidabilité et le nickel doit être supérieur à 8% pour obtenir la structure austénitique. Selon leur teneur en carbone, ces aciers peuvent être classés en trois catégories [42] :

- ❖ $C \leq 0,030 \%$: aciers dits à bas carbone
- ❖ $0,03 \% < C \leq 0,08 \%$: aciers dits à carbone moyen ;
- ❖ $C \geq 0,08 \%$: aciers dits à carbone élevé.

La présence de nickel dans ce type d'acier améliore les propriétés mécaniques du matériau, notamment sa ductilité (aptitude à la déformation), ainsi que la résistance à la corrosion, en participant à la formation de la couche passive d'oxyde de nickel [56], ce dernier s'oxyde par la réaction suivante :



D'autres éléments (molybdène, manganèse, silicium, titane, niobium, tungstène, vanadium) sont ajoutés dans le but d'améliorer les propriétés de l'acier austénitique, notamment leur résistance à la corrosion et leur stabilité à température élevée.

Ces aciers sont amagnétiques et sont formables et soudables. Le procédé d'écrouissage permet d'augmenter leur résistance mécanique, bien que cela rende parfois le métal légèrement magnétique et peut éventuellement réduire la résistance à la corrosion.

La nuance d'aciers inoxydables austénitiques la plus utilisée est le X5CrNi18-10 (avec une désignation américaine 304) dont la composition en masse est présentée dans le tableau

I.2. C'est un acier austénitique au Cr-Ni du type 18/10, non magnétique, acier tenace à froid, température de formation de calamine 850 °C.

Cette qualité est destinée aux appareils pour l'industrie d'alimentation et de boissons, aux appareils de ménage, aux armatures et pièces inoxydables de tout genre et ne peuvent donc pas durcir par trempe. Ils sont beaucoup moins sensibles au phénomène de grossissement de grain à haute température que les aciers ferritiques et, du fait de leur structure cubique à faces centrées, ils ne présentent pas de rupture par clivage (rupture fragile) ce qui minimise considérablement les conséquences du grossissement des grains et fait d'eux des matériaux de choix pour les applications cryogéniques.

Tableau II.2 : Composition de l'acier inoxydable austénitique AISI 304.

Fe	C	Cr	Ni	Si	Mn	P	S	N
Reste	max	17.0-	8.0-	≤ 1.0	≤ 2.0	≤	≤	≤
	0.07	19.5	10.5			0.045	0.015	0.110

II.13.2. Propriétés des aciers inoxydables austénitiques

La structure de ces aciers est une austénite γ (phase gamma amagnétique) avec présence éventuelle d'une phase ferritique δ (delta) résiduelle. L'austénite métastable peut se transformer en martensite par déformation plastique et/ou refroidissement à basse température. La stabilité de l'austénite peut être augmentée par addition d'éléments gammagènes : carbone, nickel, manganèse, azote, cuivre...

Les aciers austénitiques possèdent une bonne résistance à la corrosion en général. Ils ne présentent pas de durcissement après traitement thermique : leurs caractéristiques mécaniques peuvent être augmentées par addition d'azote ou par déformation à froid.

Ces aciers sont en général livrés à l'état hypertrempe : ils ont subi un réchauffage à environ 1050°C (mise en solution des carbures de chrome) puis un refroidissement rapide à l'air ou à l'eau (pour empêcher la précipitation des carbures de chrome) [57].

Ils sont caractérisés par une bonne soudabilité associée à une bonne résilience à basse

température, et une bonne sécurité vis-à-vis du risque de rupture fragile, ce qui justifie leur emploi dans le domaine des équipements sous pression.

En principe, voici les principales propriétés des aciers inoxydables austénitiques :

- ductilité et résilience importantes, y compris à basse température,
- acier facilement écrouissable sans fragilité,
- pas de limite élastique,
- léger fluage à température ambiante,
- bonne résistance mécanique à chaud,
- bonne soudabilité,
- faible conductivité thermique,
- coefficient de dilatation élevé.

II.13.3. Classement des aciers inoxydables austénitiques

Selon la teneur en carbone et les éléments d'addition, les aciers austénitiques se classent de la façon suivante :

❖ *aciers austénitiques sans molybdène* : ces nuances sont très utilisées car elles assurent un bon compromis coût - résistance à la corrosion,

❖ *aciers austénitiques au molybdène* : le molybdène améliore la résistance à la corrosion par piqûres (en présence de chlorures),

❖ *aciers austénitiques à très bas carbone* : une teneur en carbone inférieure à 0,03% permet d'éviter la corrosion intergranulaire car le carbone reste en solution solide et ne se combine pas avec le chrome pour former des carbures de chrome,

❖ *aciers austénitiques stabilisés* : l'addition de titane et/ou niobium empêche la précipitation des carbures de chrome consécutive à une opération de traitement thermique et/ou à des procédés de soudage. Ces aciers présentent en outre de bonnes caractéristiques mécaniques jusqu'à 600°C,

❖ *aciers super austénitiques* : des teneurs enrichies en nickel et azote procurent une structure entièrement austénitique à ces aciers initialement enrichis en chrome et molybdène, ce qui leur confère une excellente résistance à la corrosion dans un environnement agressif.

II.13.4. La nuance de base des aciers inoxydables (X5CrNi18-10)

La nuance de base X5CrNi18-10/1.4301 (AISI 304) contient 18% de chrome, 9,5% de nickel et 0,05% de carbone. La figure (II.15) présente les principaux types des nuances de cette famille.

Les développements de ces nuances sont basés sur l'influence isolée ou combinée des éléments d'alliage sur les propriétés de l'acier.

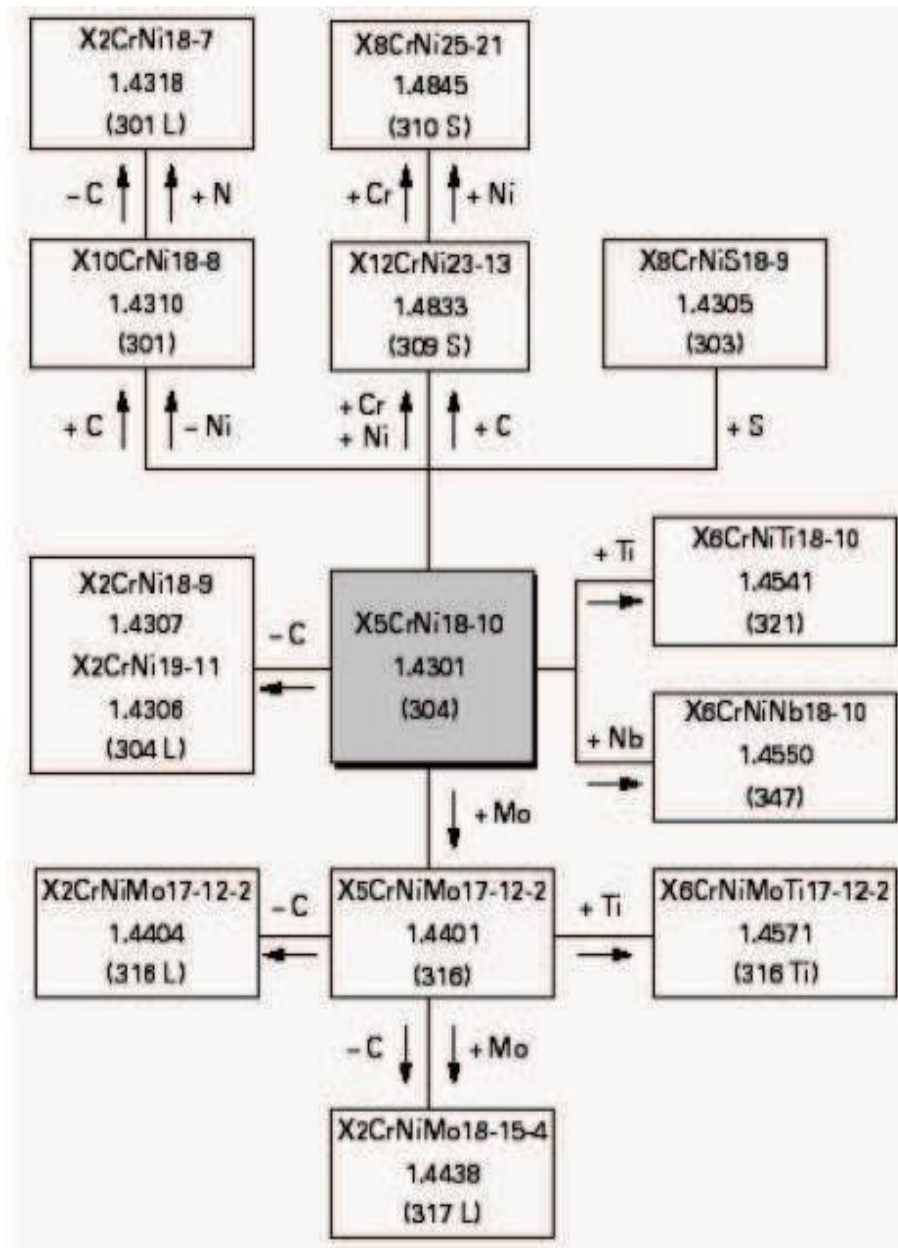


Figure II.15: Principaux types d'aciers inoxydables austénitiques au chrome- nickel (molybdène) dérivés de la nuance de base X5CrNi18-10(AISI 304).

II.13.5. Traitements thermiques des aciers inoxydables austénitiques

II.13.5.1. Traitement d'hypertrempe

Ce type de traitement peut être classé dans les traitements d'homogénéisation. Il consiste en un maintien à haute température (de 1000 à 1150°C) suivi d'un refroidissement rapide [58].

Ce traitement a pour but d'obtenir à température ambiante une phase austénitique homogène où tous les éléments se trouvent en solution solide.

Lors du chauffage de ces aciers permettant d'obtenir une phase homogène, on cherche à mettre en solution dans la matrice austénitique des précipitations telles que, par exemple, la ferrite, la phase σ , les carbures de chrome, la martensite d'écroissage, etc, qui auraient pu se produire pendant les opérations de formage à froid, à chaud et /ou de soudage [42].

Cette dissolution exige un couple temps-température minimal qui ne doit pas être franchi car cela pourrait générer une croissance des grains non souhaitable (il faut rappeler que les propriétés mécaniques à l'ambiante sont plus élevées pour les structures possédant des grains austénitiques plus fins).

Ce traitement permet aussi d'adoucir l'acier dans le cas où le traitement suit une opération de formage à froid, et, en plus, la recristallisation, si le formage à froid a entraîné un écroissage supérieur à 15 ou 20 % [42].

Le refroidissement suffisamment rapide du métal permet de garder la phase austénitique à l'ambiante. Pourtant cette phase n'est pas stable thermodynamiquement : l'austénite est dans un état dit métastable et peut se transformer en phase martensitique sous l'action d'une déformation plastique, et/ou d'un simple maintien à basse température [53,58].

II.13.5.2. Traitement antiferrite

Certaines nuances d'acier austénitique sont sujettes à une solidification partielle en phase ferritique. Le traitement antiferrite a pour but de limiter la teneur en ferrite hors équilibre due aux surconcentrations locales en éléments alphas, qui se manifestent pendant la solidification (ségrégation). Cette phase est généralement préjudiciable à la tenue à la corrosion et cause une fragilité de l'acier.

Pour éliminer ce type de ségrégation, on utilise un traitement d'homogénéisation à une température entre 1150 et 1200 °C pendant lequel la diffusion achève son activité, suivi d'un refroidissement suffisamment lent jusqu'à la température d'hypertrempe pour transformer en austénite toute la ferrite mise hors d'équilibre par la baisse de température [53,58].

II.13.5.3. Traitement thermomécanique

On peut augmenter les propriétés mécaniques à l'ambiante d'un acier inoxydable austénitique par laminage. Durant le laminage à chaud, on affine le grain par des cycles écroissage-recristallisation, ce qui permet d'augmenter la limite d'élasticité.

II.13.6. Propriétés des films passifs sur les aciers inoxydables austénitiques

Le film passif formé sur l'acier inoxydable austénitique est constitué de deux régions comme le

montre la figure (II.16). Une région interne en contact avec le substrat métallique (alliage) est constituée essentiellement de l'oxyde de chrome. Alors que la région externe est composée principalement d'oxyde de fer. L'oxyde de nickel en faible quantité se trouve dans la région externe où il est associé à l'oxyde de fer [59].

L'enrichissement de ces aciers en chrome est dû au fait que cet élément est le plus fortement oxydable. De plus, les oxydes de chrome sont moins solubles que les oxydes et hydroxydes de fer [60]. Enfin, la mobilité du chrome est plus faible, comparée à celle du fer. L'oxydation sélective du fer et du chrome provoque un enrichissement en nickel juste en dessous de l'interface métal/couche passive [60].

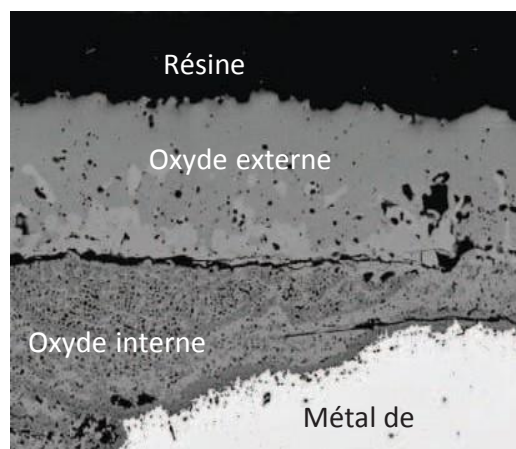


Figure II.16 : Micrographie d'un acier inoxydable 304 oxydé à 1000°C pendant 100h [61].

CHAPITRE III

La lutte contre la corrosion

III.1. Introduction

La corrosion est un phénomène qui dépend du matériau utilisé, de la conception de la pièce (Forme, traitement, assemblage) et de l'environnement.

Le processus de corrosion peut également être ralenti en agissant sur la réaction chimique en Elle-même. elle-même.

III.2. La protection des métaux

III.2.1.Introduction :

Il existe plusieurs forme de protection contre la corrosion ; comme il est possible d'agir sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact, sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), ou sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...).

III.2.2. La prévention par une forme adaptée de la pièce

Le fait de prévoir une forme particulière pour un objet, permet de réduire, voir éliminer les risques de corrosion éventuels.

III.2.3. Remède au couplage galvanique

On sait qu'une corrosion peut naître suite à un assemblage de métaux différents, à cause de leur différence de potentiels.

Pourtant, parfois dans l'industrie, pour des raisons de conception, on est dans l'obligation d'assembler des pièces de matériaux différents, par exemple c'est le cas des branchements des abonnées (conduite en cuivre) sur les réseaux de distribution de gaz (conduite en acier). Cela conduit les concepteurs à prévoir des solutions pour éviter la dégradation du métal le moins noble en utilisant soit un joint isolant ou une pièce de rechange.

III.2.4. Protection par revêtements

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, la protection par revêtements métalliques. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques :

- Ceux plus nobles que le substrat,
- Ceux moins nobles que le substrat.

Le chrome, le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier,

contrairement au zinc, au cadmium ou l'aluminium. Dans les deux cas, la couche forme une barrière entre le métal de base et le milieu corrosif. Par contre, la différence se remarque à partir des pores ou des défauts dans la couche de corrosion.

III.2.5. Protection contre la corrosion par courant vagabond

En général il est rarement possible d'intervenir sur les zones d'entrées des courants vagabonds dans une structure. C'est donc au niveau de la sortie de ce courant que l'on agit.

Le montage consiste à imposer le passage du courant dans un circuit préférentiel contrôlé et non plus à travers le terrain. Pour cela on établit une liaison polarisée entre la conduite et le chemin de fer (rail). Un système de régulation est ajouté au montage afin de limiter le courant. Ce dispositif s'appelle « drainage de courant ». Une installation de drainage doit également comporter un élément permettant le passage du courant dans un seul sens, notamment de la structure métallique vers le rail.

III.2.6. Protection cathodique

La protection cathodique doit fonctionner pendant la durée de vie de l'ouvrage et maintenir la totalité de la surface exposée à l'électrolyte au-delà d'un seuil d'immunité dépendant de la nature du métal. Par ailleurs le niveau de potentiel doit demeurer en deçà d'une limite pour éviter une dégradation des propriétés mécaniques (fragilisation par l'hydrogène d'un acier à haute résistance) ou du revêtement (décollement/alcalinisation).

L'analyse préalable des paramètres de l'électrolyte et de l'ouvrage est essentielle pour sa conception.

III.2.7. Protection anodique

Certains métaux tels que le fer et les aciers inoxydables peuvent aussi être protégé efficacement en les plaçant en anodes et en augmentant leur potentiel dans le domaine passif de la courbe de polarisation anodique.

Le potentiel est maintenu automatiquement, à l'aide d'un appareil électronique appelé potentiostat. L'application industrielle de la protection anodique et l'emploi de potentiostat à cette fin ont été suggérés pour la première fois par Edeleanu [62].

La protection anodique a trouvé une application dans la protection des réservoirs contenant en particulier de l'acide sulfurique, mais la méthode est applicable à d'autres acides, par exemple l'acide phosphorique et aux alcalises et certaines solutions salines.

III.2.8. Les inhibiteurs

III.2.8.1. Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [63], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers.... Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [64].

III.2.8. 2. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [65].

III.2.8. 3. Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,...

III.2.8.4. Conditions d'utilisation

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- soit comme protection permanente,
- soit comme temporaire, exemples : stockage, décapage, nettoyage, etc.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection, exemple : addition à un revêtement de surface tel que la peinture.

III.2.8.5. Fonctions essentielles

D'une manière générale un inhibiteur de corrosion doit :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique, par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide,
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier les oxydants,
- être stable aux températures d'utilisations,
- être efficace à faible concentration,
- être compatible avec les normes de non-toxicité,
- être peu onéreux.

Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans plusieurs domaines d'applications tels que :

- le traitement des eaux (sanitaires, industrielles, de chaudières, etc.),
- l'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage et transport),
- la protection temporaire des métaux (décapage acide et traitement des huiles de coupe),
- l'industrie des peintures.

III.2.8.6. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

III.2.8.7. Nature des molécules de l'inhibiteur

A) Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [66]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- la radicale *amine* ($-\text{NH}_2$),
- le radical *mercapto* ($-\text{SH}$),
- le radical *hydroxyle* ($-\text{OH}$),
- le radical *carboxyle* ($-\text{COOH}$).

A) L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosives sont toxiques vis-à-vis des êtres humains et de l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent notamment causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux, mais également des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. En conséquence, ces inconvénients ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages.

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelle, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables. La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques et les biocarburants. L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux

pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs [72-73]. Aujourd'hui, environ 4468 articles traitent des extraits naturels de plantes comme inhibiteur de corrosion.

B) Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{-n} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

III.3. La réparation des métaux

III.3.1. Réparation des structures par patch en composite

Des matériaux composites sont employés dans le but de la réparation et le renforcement des pipelines de transport de gaz ; dans ces dix dernières années. Des compagnies d'exploitation de pipelines, des organisations pour la recherche, et des concepteurs ; ce sont des facteurs qui ont accompagné ce type de réparation menés par un choix illimité d'analyse et de programmes d'essais.[74-77]

Pour réparer le phénomène de corrosion, les matériaux composites sont utilisés avec succès pour réparer des entailles, des courbures, des coudes et des canalisations offshore. Actuellement, la majorité des compagnies d'exploitation de pipelines ; emploient les matériaux composites dans les programmes de réhabilitation et de réparation. Cependant, l'origine de l'utilisation des matériaux composites était de pouvoir réparer les canalisations corrodées, dont le but de rétablir la force à la section endommagée de la canalisation.

Au cours des quinze dernières années, les matériaux composites en fibres de verre sont utilisés dans le renforcement des pipelines, la réparation des corrosions et des endommagements mécaniques des pipelines on shore où la charge primaire est la pression interne [78]. La maîtrise des techniques de réparation dans les pipes offshore telles que des canalisations verticales nécessite, de pression, une compréhension complète des profils complexes de charge, de tension, de recourbement, interne et externe significative.

«Développement des matériaux de fibres de verre pour le service de pipeline du gaz naturel» était le rapport final préparé par l'institut de technologie du gaz pour l'évaluation du système de réparation. La réalisation de ce document était durant la période de janvier 1987 à mars 1994 ; puis

il a été élargi vers la réparation des dommages mécaniques. Le démarrage du système Armor Plate Pipe Rap était en 1997. [79-80]. Ce système utilise un matériau de fibres de verre imprégné à matrice d'époxyde pour pouvoir résister à des conditions d'environnements particulières, y compris des applications sous-marines, des températures élevées et le temps froid.

L'augmentation de nombre de fabricants qui s'intéressent à cette technologie de réparation s'est marquée quand l'édition 2000 de l'Office of Pipeline Safety (OPS) a été publiée, par conséquent, l'élargissement de l'utilisation matériaux composites était considérable.

En 2000, on assiste au début du programme d'évaluation des possibilités de Perma-Wrap, qui est un système semblable au ressort d'horloge puisqu'il utilise une coque dure avec un adhésif installé entre les couches [84-85]. Plus tard, Black-Diamond Composite Wrap est développé. Bien que semblable en nature à Armor plate's Pipe Wrap, l'avantage de ce système est d'utiliser les fibres de carbone, qui ont en moyenne un module élastique qui est de l'ordre de deux fois le module élastique de la fibre de verre. D'autres travaux ont continué à développer des produits de réparation par matériaux composites.

Des chercheurs [81] ont travaillé sur des polymères renforcés par des fibres (PRF) pour réparer et la réhabiliter des pipelines. Ils ont développé un modèle théorique avec des expressions de contraintes et des courbes circulaires des contraintes. Cette étude s'est concentrée sur l'application du polymère renforcé par des fibres sur les pipes en acier.

L'établissement d'une position forte par les Composites de Polymère Renforcés par des Fibres (CPRF), comme efficace pour la réparation et la réhabilitation de l'infrastructure. L'utilisation de PRF dans la réparation et la réhabilitation des pipelines est un nouveau concept qui a le potentiel d'améliorer la manière que nous empruntons pour réparer des canalisations.

III.3.1.1. Conception de système de réparation en matériau composite :

Les conditions des conceptions structurales fondamentales de la réparation en composite guidant effectivement l'architecture du matériau composite et les options géométriques sont énumérées comme :

- Prévention du gonflement de la section corrodée du pipeline pendant la pressurisation.
- Assurance un renforcement suffisant de sorte que les moments de flexion et d'autres charges demeurent inférieurs aux valeurs permises.
- Maintenance d'une bonne adhérence entre les interfaces dans la zone de réparation.



Figure III.22: (a) Installation de la moitié de la coquille du composite en carbone, (b) réparation finale en composite

D'autre part, il ya des conditions secondaires pour faciliter l'installation ; la viabilité économique, le contrôle de qualité aussi bien que l'intégrité structurale pendant l'installation, la résistance aux chocs et l'absence de la corrosion galvanique.

La figure III.22 présente l'application d'une réparation par patch en composite sur un pipeline.

III.3.1.2. Performance des matériaux composites à long terme

Concernant l'efficacité à long terme de la performance d'utilisation des matériaux composites, on trouve une question souvent posée sur ça. L'utilisation de ces matériaux dans l'industrie aéronautique était avec succès, Pendant des décennies. Or, la différence essentielle est le mode de chargement.

Quand un patch en composite est collé sur la surface extérieure d'un pipeline, la réparation est sous le même chargement en pression que le pipeline. Pour cette raison, les réparations sont typiquement conçues pour prédétermination de conception. Ceci est réalisé en optimisant les épaisseurs et les rigidités des patchs composites.

L'effet des charges cycliques de pression sur la performance d'une réparation en composite est tout à fait important en travaillant sa rigidité. La réalisation de nombreuses études a été faite concernent l'amorçage et la propagation des dommages pendant la fatigue du matériau composite.

Quoique la performance à long terme des composites comportant des dégradations physiques et chimiques, soit de grande importance dans les applications de canalisation, les données reflétant les conditions environnementales appropriées sont encore modérées [82-83].

En présentant deux parties importantes de l'étude de la performance à long terme des matériaux composites:

- l'emploi des matériaux composites pour la réparation des corrosions significatives. La plupart des constructeurs déclarent qu'ils peuvent réparer des profondeurs de corrosion jusqu'à

80%. Bien qu'il n'y ait aucun doute que la plupart des matériaux composites peuvent être utilisés dans les réparations de profondeurs de corrosion de cette grandeur sous chargement cyclique, les confirmations dans la littérature restent limitées.

- l'entreprise d'un programme de recherche pour pouvoir évaluer la performance des échantillons des pipelines enterrés ayant simulé la réparation de corrosion par les matériaux composites.

Les résultats des deux programmes permettant pas de comprendre quelles limitations existent concernant la performance à long terme des réparations en matériaux composites des pipelines usés. Pour estimer la durée de vie d'une réparation utilisant des données réelles durant toute la vie d'une canalisation sous pression cyclique ; une méthodologie est présentée pour atteindre ce but. Pour effectuer ce calcul, il faut des composants nécessaires qui sont : un nombre de cycles à la rupture déterminé expérimentalement et une durée de vie de la canalisation sous pression cyclique.

Afin d'enrichir le domaine de l'expérience, l'état du département des transports de la californie (CALTRANS) a effectué des essais pour évaluer la performance à long terme des matériaux composites pour des applications d'infrastructure telles que les colonnes de pont en routes [78,84].

Ce rapport fournit des données sur les effets de l'exposition environnementale, sur les propriétés mécaniques et physiques de réparation de carbone/époxyde et en verre/époxyde soumis à 10.000 h dans l'eau salée, la chaleur sèche au 60 °C et les conditions humidité-chaleur à 38°C.

III.3.1.3. Système de réparation hors circuit de pipeline en matériau composite encarbonate

L'analyse montre que les systèmes de réparation en matériaux composites sont, en moyenne, 24% moins coûteuses que les réparations soudées et 73% que le remplacement complet de la section endommagée du pipeline. Les systèmes de réparation en matériaux composites provoquent aussi le ralentissement de la croissance externe de corrosion en limitant les dommages de l'environnement mais la canalisation reste en service. De plus, ils sont devenus rentables dans la réparation des autres tuyauteries endommagées telles que les lignes d'égout corrodées, les réserves municipales en eau, la tuyauterie et la canalisation de traitement. Fréquemment, la base des matériaux composites utilisée est ; des fibres de verre, d'aramide ou de carbone.

Des recherches effectuées par [81] ont prouvé que les matériaux composites renforcés en fibres de carbone, sont plus performants que ceux renforcés avec des fibres en verre ou d'aramide car ils améliorent la capacité de la pression interne ultime des pipes, augmentant de manière significative la force, la durabilité, et les propriétés non-corrosives du système.

Pour l'évaluation de l'efficacité d'un système donné de réparation, il est courant de réaliser un

défaut dans un spécimen de pipe, puis de procéder à la réparation de la région endommagée, puis d'appliquer une pression monotone jusqu'à ce que la défaillance se produise. Il est à noter que, la taille et la forme de la région du défaut peuvent avoir un effet significatif sur la qualité de réparation réalisée.

Trouvant d'autres recherches qui ont étudié la réparation d'un pipeline après avoir créé un défaut et le traitement de surface puis l'application du patch composite. Mélangeant d'abord, deux adhésifs selon des méthodes appropriées ; qui servent ensuite servis à remplir le défaut, figure III.23 Le tissu de carbone a été imprégné de pré-polymère mélangé d'époxyde/amine de basse viscosité utilisant un rouleau d'adhésif. Après que le tissu ait été correctement saturé, il a été enroulé autour du pipeline et un autre adhésif frais a été appliqué en utilisant la tension des mains pour tirer le tissu humide tout en gardant la ligne centrale de l'enveloppe au centre du défaut.

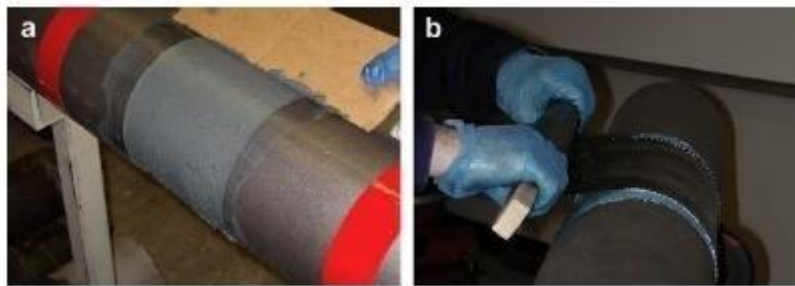


Figure III.23: processus de réparation extérieure d'une pipe utilisant remplissage et enveloppe souple [90].

(a)Remplissage défaut avec du mastic (b)enveloppement époxy tissu de carbone mouillé autour du défaut.

Ce procédé d'application est montré sur la figure III.23.b. Pendant que l'enveloppe est appliquée, les bulles d'air sont évacuées de force à l'aide de la pression des mains. Un total de six couches d'enveloppe de carbone/époxyde ont été employées pour couvrir le pipeline, donnant à la réparation (à l'exclusion du mastic époxyde) une épaisseur de 3.1 millimètres.

Enfin, le système est mis en traitement de 24 heures dans un environnement de température ambiante, avant le commencement de l'essai selon la figure III.23.

Le test de rupture consiste à appliquer une pression d'eau verticale sur la réparation pour s'assurer que le système est étanche. La réalisation de l'essai était avec une pression d'air par unité d'énergie hydraulique employée dans la pipe. La pompe hydraulique a été reliée au pipeline et un capteur a été utilisé pour l'enregistrement de la pression dans la ligne. La pompe projette l'eau dans le récipient à pression jusqu'à ce que la rupture se produise. La pression interne exigée pour endommager le pipeline est enregistrée.

III.3.2. Autres Méthodes de réparations des structures métalliques

Il est bien connu que la singularité en pointe de défaut (fissure, entaille) contribue à accentuer sa progression. Ce qui tend à réduire la durée de vie des structures endommagées. Une des techniques les plus répandues permettant de réparer les effets néfastes d'un défaut, consiste à éliminer cette singularité par enlèvement de matière [85-86]. Trouvant dans ce cas le meulage et le perçage au voisinage du défaut.

III.3.2.1. Méthode de meulage

Cette technique de réparation se base sur le principe d'élimination des défauts par enlèvement de matière figure III.24. Permettant ainsi d'éliminer la singularité créée par le front de la fissure.

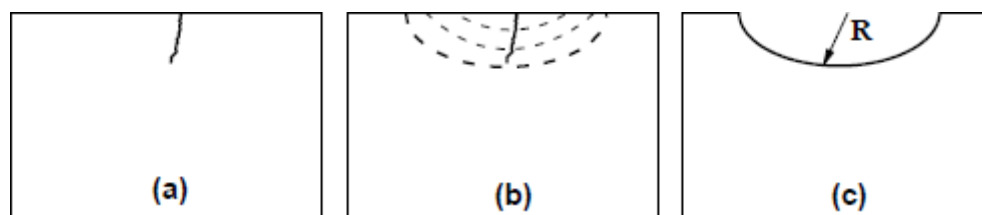


Figure III.24: Méthode de meulage, (a) défaut de fissure, (b) réparation par meulage, (c) structure après réparation

C'est une technique très simple nécessitant des moyens moins coûteux. Le meulage peut donner de bons résultats en termes de durée de vie des structures réparées. Cependant, cette technique peut fragiliser la structure du fait de la diminution localisée de la section. Cela exige une vérification par calculs de la tenue mécanique de telles structures après réparation.

Elle est souvent recommandée dans le cas des réparations des fissures dans des structures épaisses (appareils à pression, rails, ...). Elle est aussi utilisée comme technique de parachèvement dans le cas des joints soudés en vue de permettre l'extension de leur durée de vie.

III.3.2.2. Méthodes de perçages

Le perçage d'un trou en fond d'une fissure permet un arrêt temporaire de la propagation de la fissure. Cette méthode est basée sur la modification géométrique en fond de la fissure. C'est une méthode largement répandue pour la réparation des structures métalliques endommagées. Son but est d'augmenter la durée de vie ce qui entraîne une réduction de la contrainte maximale (figure III.25). Cette technique a plusieurs avantages ; elle est simple à réaliser, reproductible et utilisable pour des structures qui ne sont accessibles que dans d'un seul côté. Permettant de garder la structure en service en attendant un éventuel changement de la pièce endommagée. L'amorçage

de la fissure est retardé par le perçage du trou et la durée de vie augmente avec l'accroissement du diamètre du trou. Le perçage d'un ou plusieurs trous autour du défaut est une autre méthode proposée par plusieurs chercheurs pour réparer la structure fissurée [88].

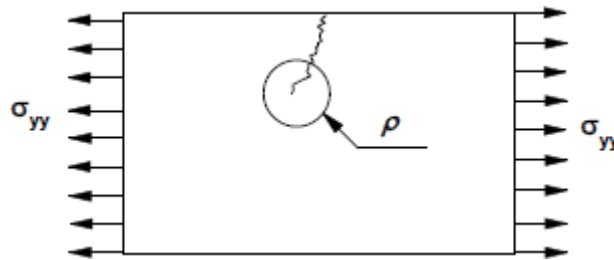


Figure III.25: perçage au fond de la fissure.

Le retard de propagation de la fissure est causé par le processus de réparation. Car le facteur de concentration de contrainte a été réduit par un plus grand rayon de trou, mais il faut cependant faire attention à la diminution de la section du ligament restant.

Dans d'autres études, [89] propose une approximation pour le facteur de concentration de contrainte. Pour un trou percé en fond d'une fissure (Figure III.26) le facteur de concentration de contrainte est donné par la formule suivante :

$$K_t = 1 + 2\sqrt{a/\rho} \quad (\text{III-2})$$

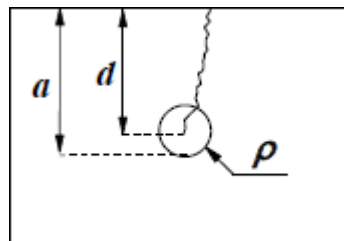


Figure III.26: Dimensions géométrique de la fissure et trou de réparation.

Avec d est longueur initiale de la fissure, ρ est rayon du trou percé, $a=d+\rho$ est longueur de la fissure après perçage.

CHAPITRE IV

Techniques expérimentales et résultats

IV.1. Introduction

Dans ce travail, nous avons utilisé la technique de contrainte pour déterminer le taux de corrosion dans l'acier.

L'utilisation de ce dernier nécessite la préparation des aciers et d'électrolytes (hydrogen chloride HCl) ainsi que la solution d'inhibiteur.

IV.2. Acier utilisé

Acier pour traitement thermique faiblement allié au Chrome et au Molybdène 42CD4. Cet acier, dont l'analyse, l'élaboration et le traitement ont été particulièrement ajustés, présente une excellente aptitude à l'usinage, des caractéristiques mécaniques, homogène et assurées, répondant aux exigences.

Par trempe superficielle, on peut lui conférer une dureté supérieure à 56 HRc tout en maintenant la haute résilience à cœur.

Sa désignation selon quelque norme est présentée dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : désignation de l'acier selon quelques normes.

Afnor	W.L	EN	DIN	BS	AISI
42CD4	1.7225	42CrMo4	42CrMo4	708M40	4140

IV.2.1. Composition chimique

La composition chimique de l'acier 42CD4 selon la Norme NF EN 10 083-1 est donné dans le tableau (IV.2) :

Tableau IV.2 : Composition chimique de l'acier 42CD4.

	C	Mn	Si	S	P	Cr	Mo
Mini	0.38	0.60				0.90	0.15
Maxi	0.45	0.90	0.40	0.035	0.035	1.20	0.30

IV.2.2. Emplois

Cet acier à traitements thermiques permet de réaliser des pièces de moyennes et grosses sections soumises à des contraintes élevées. Il permet d'obtenir une dureté élevée ainsi qu'une bonne résistance à l'usure.

De plus, il est souvent utilisé pour la fabrication de pièces trempées superficiellement. Apte aussi pour les emplois à chaud, jusqu'à la température de 500°C.

* Exemples d'utilisation :

- Construction automobile et aéronautique : Pièces à ténacité élevée telles que fusées d'essieux, bielles, Roues dentées, pignons et bandages.

- Pièces de transmission chargées: Arbres, Colonnes de presse, Vérins, pignons de réducteurs de vitesse, Couronnes dentées d'engins de levage, Boulonnerie et tiges filetées pour l'industrie du pétrole.

IV.3. Présentation des éprouvettes

Nous avons usiné des échantillons sous forme cylindrique de diamètre $D = 16$ mm et hauteur $H = 10$ mm, la figure (IV.1), présente la forme et les dimensions des échantillons utilisés.

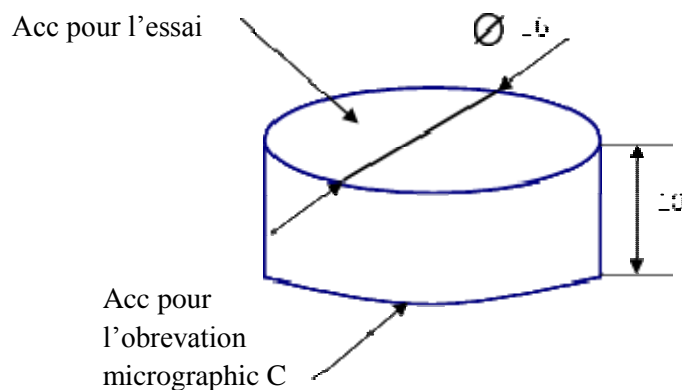


Figure IV.1: échantillon de dureté.

IV.3.1. Découpage des échantillons bruts :

Pour le découpage des échantillons brute, nous avons utilisé la scie mécanique cette dernière de type ALMO SMA3, est alimenté sous une tension 380 V avec une puissance $P = 1.5$ KW et une fréquence = 50 HZ.

IV.3.2. Usinage des éprouvettes :

Pour l'usinage des éprouvettes nous avons utilisé un tour horizontale de type ALMO ZF.B5, est alimentée avec une tension = 380 V avec une puissance $P = 3 \text{ KW}$ et une fréquence = 50 HZ.

IV.4. La microstructure :

IV.4.1. Préparation des échantillons :

La microscopie métallographique nécessite une préparation des échantillons à observer, cette préparation passe par plusieurs étapes, à savoir :

- a. Le prélèvement : Le prélèvement des échantillons s'effectue à l'aide d'une scie.
- b. Le polissage : Consiste à rendre la surface de l'échantillon plane, bien dégraissée et sans déformation gênante. Le Polissage comporte trois phases :
- c. Dressage : Il a pour but de créer la surface lisse, qui se fait sur un papier émeri de granulométrie : 200, 400, 1000 et 1500 sur une polisseuse avec un arrosage abondant pour éviter tout risque d'échauffement.
- d. Dégrossissage : Cette phase permet d'arriver à une surface lisse, qui se fait sur un papier 2000 abrasif plus en plus fin.
- e. Polissage de finition : Elle est faite à l'aide d'un tapis de tissu moulé à l'alumine sur lequel on fait rayer les échantillons rigoureusement dans un sens puis dans le sens perpendiculaire des raies précédente. Le passage d'un papier nécessite une rotation de 90° de l'échantillon, cette étape permet d'arriver à une surface comparable à un miroir.



Figure IV.2: polisseuses.

IV.4.2. Attaque chimique :

Après polissage, les échantillons sont attaqués chimiquement pour révéler les joints de grains et de différencier les constituants de l'alliage. Nous avons utilisé le réactif par immersion,

chronométré, qui est de l'ordre de 3 secondes, puis les échantillons sont lavés sous un jet d'eau et séchés à l'aide d'un séchoir.

La composition du réactif est la suivante : Ethanol HNO₃

IV.4.3. Observation microscopique

L'échantillon est posé sur une platine qui se déplace dans trois directions. Les surfaces préparées auparavant sont observées par un microscope optique. Ces observations permettent d'évaluer qualitativement l'état de la microstructure des différents échantillons.

IV.5. Préparation des solutions

IV.5.1. Solutions électrolytiques

La solution d'électrolyte (HCl) a été préparée en diluant 84 mL de HCl dans 1 L d'eau distillée. L'électrolyte obtenu a été stocké dans des fioles jaugées.

IV.5.2. Caractéristiques de l'inhibiteur à tester

- L'inhibiteur utilisé dans ce travail est l'acide chlorhydrique
- Sa formule chimique est HCL
- Sa masse moléculaire $M = 36,46$ g/mol

IV.6. Techniques expérimentales (potentio statique)

Cette technique a été utilisée pour étudier l'efficacité de l'inhibiteur.

IV.6.1. Description et principe de fonctionnement de l'appareillage

Cette technique nécessite le matériel de laboratoire suivant:

- Echantillons (avec connexion électrique)
- Potentiostat, micro ordinateur
- Electrode de référence (Calomel saturé)
- Electrode auxiliaire (Platine).

L'électrode de travail (acier), l'électrode de référence (calomel saturé) et l'électrode auxiliaire (platine) sont immergées dans une solution électrolytique et connectées à un potentiostat, qui est une source de courant dont le rôle principal est de maintenir le potentiel constant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence au moyen d'un amplificateur. L'ensemble est lié à un micro-ordinateur muni d'un logiciel permettant le tracé des courbes: $E = f(I)$

et $E = f(\log i)$, et détermine ainsi le taux de corrosion en (mm / an) et la vitesse de corrosion en (A/cm²).

L'électrode auxiliaire (conçue à partir de matériau inerte tel que le graphite ou le platine).

IV.6.2. Détermination de i_{corr} par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel

Cette méthode n'est possible que pour une polarisation d'activation pure. Quand on impose à une électrode un potentiel différent de son potentiel de corrosion, on crée un déséquilibre entre les vitesses d'oxydation et de réduction. Ce déséquilibre se traduit par un courant résultant $i = i_a - i_c$. Donc, si le potentiel imposé est supérieur au potentiel de corrosion ($E > E_{\text{corr}}$), i est anodique et $i_a > i_c$, on a un déséquilibre en faveur de l'oxydation du métal. Si le potentiel imposé est inférieur au potentiel de corrosion ($E < E_{\text{corr}}$), i est cathodique car $i_a < i_c$, dans ce cas on a un déséquilibre en faveur de la réaction de réduction.

Aux faibles polarisations, les deux processus anodique et cathodique interviennent: $i = i_a - i_c$

Lorsque la polarisation est forte, seul le processus anodique intervient, $i = i_a$, on a une droite de Tafel anodique.

Aux fortes surtensions, seul le processus cathodique intervient, $i = i_c$ on a une droite de Tafel cathodique; on détermine graphiquement la valeur de i_{corr} en extrapolant les droites de Tafel soit anodique, soit cathodique, jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr}

IV.6.3. Corrélation entre i_{corr} et la vitesse de corrosion

L'utilisation de la loi de Faraday est indispensable pour établir cette corrélation, la quantité de substance oxydée ou réduite à chaque électrode, durant l'électrolyse, est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse la cellule de corrosion.

Soit Δm : la masse de l'électrode engagée dans la réaction de dissolution ou de dépôt, on a:

$$\Delta m = M \frac{it}{nF}$$

où: M: est la masse molaire de l'espèce dissoute ou dissociée.

i : est le courant de corrosion (A) qui traverse la pile pendant un temps t (s).

F: Faraday = 96500 coulombs /mole (c'est la quantité d'électricité qui correspond à une mole d'électrons).

n: est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydation.

IV.6.4. Manipulation de la technique potentiostatique

L'électrode de travail (acier), l'électrode de référence (calomel) et l'électrode auxiliaire (contre électrode) ont été immergées dans 300 ml d'une solution (10.2 M de NaCl en présence ou en absence d'inhibiteur). Elles ont été connectées à un potentiostat. L'ensemble a été lié à un micro-ordinateur muni d'un logiciel permettant le tracé des courbes: $E = f(I)$ et $E = f(\log i)$ ainsi que l'obtention du taux de corrosion en (mm / an) et de la vitesse de corrosion en (A/ cm²). Le dispositif expérimental de cette technique est représenté par la figure (IV.3).

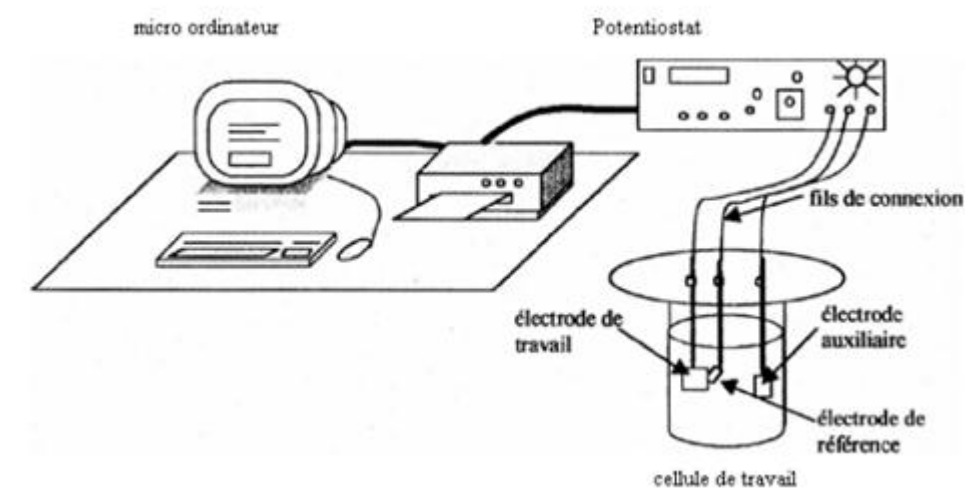


Figure IV.3: Dispositif Expérimental de la technique Potentiostatique.

IV.7. Résultats et interprétation

Dans cette méthode (Méthode de Potentiostatique), nous présenterons les résultats obtenus par la technique et les commentaires de tests d'inhibition de la corrosion de l'acier dans le HCl, pendant différentes périodes de temps.

Tableau IV.1. Les valeurs I_{corr} et E_{corr} de l'acier en HCL

Temps (H)	0	5	24	72	117
I_{corr} (μA)	223,164	982,012	1 670,20	3 574,30	5 232,70
E_{corr} (Mv)	-555,995	-517,491	-508,59	-484,129	-503,776

On constate que l'état d'activation de la corrosion n'a qu'un effet limité, quant à la valeur du coefficient de Tafel anodique alors qu'il est nettement plus marqué pour le coefficient cathodique, ce qui traduit que l'activation de la corrosion est principalement liée à une modification du captage à la cathode d'un électron provenant du métal par un couple ionique de la solution.

- Les valeurs obtenues dans cette étude :

La période de soumission est : 0, 5 , 24 , 72 puis 117 heures, puis on trace les courbes de polarisation $i=f(E)$ de chaque échantillon.

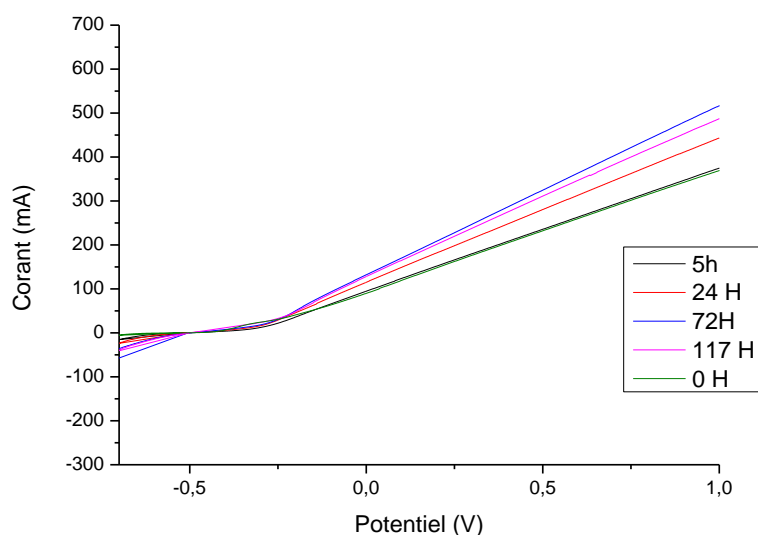


Figure IV.4. Courbe de polarisation $i=f(v)$ de l'acier 42CD4 dans un milieu acide HCl

En utilisant le logiciel ORIGIN, pour tracer les droites de Tafel de la courbe de polarisation précédente :

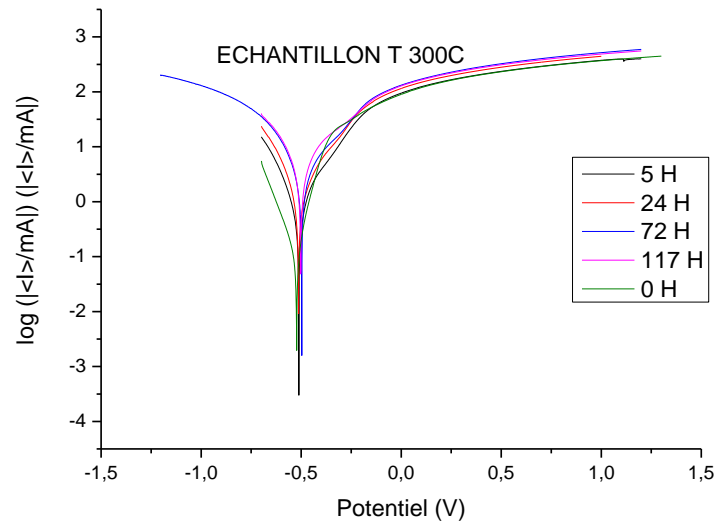


Figure IV.5. Courbe de Tafel de l'acier 42CD4.

Le potentiel de corrosion est déplacé vers les valeurs les moins négatives, est on observe également que les valeurs de (i_{corr}) diminuent lorsque le temps de revenu est augmenté ce qui implique que la résistance de métal à la corrosion est augmentée.

Pour chaque échantillon, on à tracé la courbe de courant de corrosion en fonction de temps de revenu $i_{\text{corr}}=f(t)$.

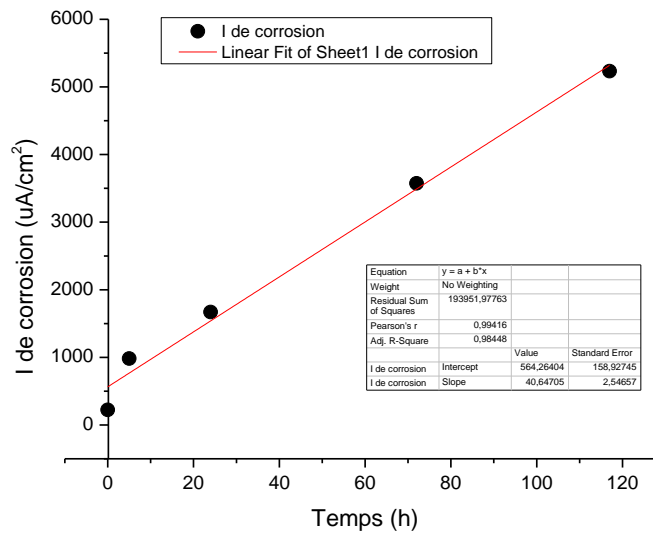


Figure IV.6. Variation courant de corrosion (icorr) en fonction de temps d’immersion

La figure IV.6 montre qu'une période de plongée de l'acier dans l'HCL, diminue son résistivité à la corrosion. La vitesse de corrosion la plus élevée est celle à 117 h, tandis que la vitesse de corrosion la plus basse est obtenue avant la plongée 0 h.

D'après ces constatations on peut conclure que le temps d'exposition de l'acier dans l' HCl varie avec la vitesse de corrosion.

Pour chaque échantillon, on à tracé la courbe de potentiel de corrosion (Ecorr) en fonction de temps de revenu $E_{corr}=f(t)$

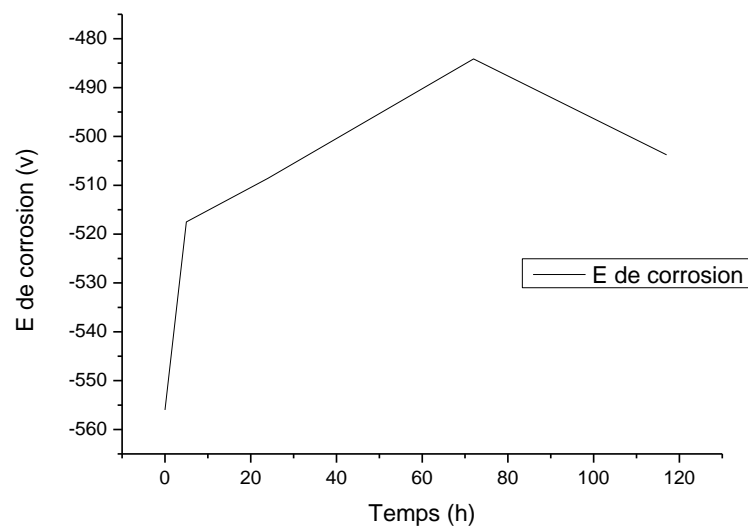


Figure IV.7. Potentiel de corrosion (E_{corr}) en fonction du temps.

L'usure augmente avec le temps d'immersion puis se stabilise à un potentiel de $-484,129$ mV/ESC, voir figure. IV.7, cela reflète la formation d'une couche négative à la surface de la vis.

Le potentiel de corrosion à $E_{corr} = -260$ mV (millivolts) est le plus élevé dans la solution à un temps de 5s. La couche de passivation est difficile à former mais elle peut aussi être plus épaisse.

IV.7.1. Conclusion

D'après les résultats obtenus dans ce chapitre, on peut constater que la résistance à corrosion de l'acier 42CD4 diminue après l'immersion dans la solution HCl. Donc on peut dire, que c'est l'influence de la solution : HCl sur l'acier, modifie la microstructure du matériau et change ses propriétés mécaniques.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude nous a permis d'identifier les mécanismes et les caractéristiques du phénomène de corrosion afin de comprendre et de réduire sa dangerosité, pour l'acier en particulier.

Les solutions proposées les plus importantes :

- ✓ Remplacer l'acier par l'acier inoxydable austénitiques
- ✓ Remède au couplage galvanique
- ✓ Protection par revêtements
- ✓ Les inhibiteurs
- ✓ La réparation des métaux.

Bibliographie

- [1] Pineau, S., Dupont, I., Matériaux et Techniques, N° 9-10, 2002.
- [2] Landolt, D., Corrosion et Chimie de Surfaces des métaux, Traité des Matériaux 12, Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2003.
- [3] Lamoureux, J., Précis de Corrosion, Edition Beau Chemin, Canada, 1994.
- [4] Diamant, A., Document sur La Corrosion, Mars 2003.
- [5] Rouibah, K. Mémoire de Magistère, Contribution à l'Etude du Comportement Electrochimique du Couple Galvanique Acier au Carbone/Anodes de Zinc dans l'Eau de Mer Naturelle, 2003.
- [6] Ketcham, S.J., Shaffer, I.S., Exfoliation Corrosion of Aluminum Alloys, ASTM, STP 516, pp.3-16, 1972.
- [7] Turgoose, S., Chemical Inhibitors for Corrosion Control and Organizers, the Royal Society of Chemistry- Industrial Division and UMIST, p. 107, 1988.
- [8] Vargel, C. Corrosion de l'aluminium, Edition. Dunod, ISBN 2-10-006569-6, 2002.
- [9] Bellenger, F., Thèse de Doctorat , Etude et Contrôle de la Corrosion Feuilletante des Alliages d'Aluminium 2024 et 7449 par Bruit Electrochimique et Emission Acoustique, Analyse Microstructurale et Caractérisation de l'Endommagement, p21, 2002.
- [10] J. Dehwah, H.A.F, Maslehuddin et S.A. Austin; Long-term effect of sulfate ions and associated cations on chloride-induced reinforcement corrosion in Portland cement concrete; Cement & Concrete Composites. 24, (2002). 17-25.
- [11] A. Rosenberg, C.M .Hansson et C .Andrade; Mechanism of corrosion of steel in concrete; Materials Science of Concrete.1, (1989). 285-314.
- [12] A Bentur, S. Diamond et N .Berke; Steel corrosion in concrete - Fundamentals and civil engineering practice; E & FN Spon . (1999). 201.
- [13] K.Aït-Mokhtar ; Processus d'amorçage de la corrosion des armatures dans un matériau cimentaire ; LEPTAB. (2004).
- [14] A. Guettala, A. Abibsi ; Corrosion degradation and repair of a concrete bridge;Materials and Structures. 39, (2006). 471-478
- [15] P.J. Broomfielo; Corrosion of steel in concrete; E & FN Spon, London and New York (1997). 5-7.
- [16] P.K Metha ; Concrete Structures, Properties and Materials ;Prentice Hall, New Jersey (1986). 449.
- [17] B.Huet ; «Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté : Influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport» ; Thèse de doctorat. Lyon (2005).
- [18] N.Akongo, T.Samuel ; Rehabilitation des ouvrages en beton arme degrades par la corrosion des armatures ; Université de Douala.
- [19] C. Perez, J. J. ; Étude de la dépassivation et de la repassivation des armatures métalliques dans les bétons ; Document OA9, Laboratoire central des ponts et chaussées, Paris, France(1991). 168.
- [20] S.R. Yeomans; Concrete Corrosion ; Elsevier (2004).
- [21] K.Tuutti ; La durabilité des bétons ; Presses de l'École des Ponts et Chaussées, Paris (1982). 453.

- [22] W. Jaafar ; Influence de la carbonatation sur la porosité et la perméabilité des bétons ; rapport de stage ; laboratoire central des ponts et chaussées (2003).
- [23] R. Lassoued , K. Ouchenane et M. Ouchenane ; Influence de l'enrobage de béton sur la corrosion des armatures et effet de la corrosion sur l'adhérence; Colloque National: Pathologie des Constructions : Du Diagnostic à la Réparation ; Université de Constantine (2008).
- [24] D.A Hausmann.; Steel corrosion in concrete. *Materials protection*. 4, (1967). 19-22.
- [25] C .Alonso et al; Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar; *Cement and Concrete Research*. 30, (2000). 1047-1055.
- [26] R.François; Rôle de la fissuration du béton armé sur la corrosion des armatures: mythe ou réalité ; Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton ; Toulouse (2000).
- [27] T.Lorentz, C. French; Corrosion of reinforcing steel in concrete: Effects of materials,mix composition, and cracking ; *ACI Materials Journal* . 92, (1995). 181-190.
- [28] A .Castel, Couplage mécanique et corrosion dans les éléments de béton armé, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier. (2000). 233.
- [29] T.U.Mohammed, N. Otsuki et H. Hamada ; Corrosion of steel bars in cracked concrete under marine environment; *Journal of Materials in Civil Engineering* .15, (2003). 460-469.
- [30] A. Küter, M.R. Geiker , J.F. Olesen et H. Stang ; Chloride Ingress in concrete cracks under cyclic loading; *CONMAT*. 05, (2005).
- [31] A.R. Mendoza ; Corrosion of Reinforcing Steel in Loaded Cracked Concrete exposed to de-icing Salts ; University of Waterloo,Ontario, Canada. (2000). 126.
- [32] A. Raharinaivo, G. Arliguie, T. Chaussadent ; La corrosion et la protection des aciers dans le béton ; Paris (1998). 39-40.
- [33] La corrosion des métaux dans la construction ; séminaire tenu à Saint-Rémy, France (1975).
- [34] C. Pierre-Jean : Acier inoxydable, Critère de choix et structure, *Techniques de l'Ingénieur, traité matériaux métalliques*, Vol, MB4, dossier M4540, Paris (2000).
- [35] K.H.Lo,C.H.Shek,J.K.L.Lai : Recent developments in stainless steels, *Materials Science and Engeneering R* 65 (2009).
- [36] J. Baralis & G. Maeder : Précis métallurgie, Nathan, Paris, 1997.
- [37] Madeleine Durand-Charre : La microstructure des aciers et des fontes, Genèse et interprétation, SIRPE éditeur, Paris, 2003.
- [38] Pierre-Jean CUNAT : Aciers inoxydables, Critères de choix et structure, *Techniques de l'Ingénieur*, M 1115.
- [39] M. K. AHN, H.S.Know & H.M.Lee : Quantitative comparison of the influences of tungsten and molybdenum on the passivity of Fe-29Cr ferritic stainless steels, Elsevier (1998).
- [40] Seok Joo Doh , Jung Ho Je, Jim Suk Kim : Influence of Cr and Mo on the passiaation of stainless steel of stainless steel 430 (18Cr) and 444 (18Cr–2Mo): In situ XANES study, Elsevier (2003).
- [41] S M.Addasi, A Shokuhfar : Improvement of Mechanical Properties of Cr-Ni-Mo-Cu-Ti Stainless Steel With Addition of Vanadium, *Journal of iron and steel research, International* (2007).
- [42] Jean VARRIOT : Chaudronnerie en aciers inoxydables, *Techniques de l'Ingénieur*, A 869.

- [43] Yao Fu, Xinqiang Wua, En-Hou Han, Wei Ke, Ke Yang, Zhouhua Jiang : Effects of nitrogen on the passivation of nickel-free high nitrogen and manganese stainless steels in acidic chloride solutions, *Electrochimica Acta* 54 (2009).
- [44] Johan Andre : Optimisation des propriétés de conduction électrique et de passivité d'aciers inoxydables pour la réalisation de plaques bipolaires de pile a combustible de type PEMFC, Thèse de doctorat, 2007.
- [45] I. Olefjord & L. Wegrelius : The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels, Elsevier (1996).
- [46] L1 Hua-bing, JIANG Zhou-hua, ZHANG Zu-mi, XU Bao-yu, LIU Fu-bin: Mechanical properties of nickel free high nitrogen austenitic stainless steels, *Materials Symposium* (2007).
- [47] Wu Di & Li Zhuang : A new Ph-free machinable austenitic stainless steel, *Journal of iron and steel research, International*(2010).
- [48] Sourisseau T, Chauveau,E. & Baroux,B : Mechanism of copper action on pitting phenomena observed on stainless steels in chloride media. *Corrosion Science* (2005).
- [49] M. Schaeffler : Constitution diagram for stainless steel weld metal, *Metal Progress*, 56, (1949), pp. 680-681.
- [50] 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), pp. 135-141.
- [51] Laurent ANTONI & Alain GALERIE : Corrosion sèche des métaux, *Techniques de l'Ingénieur*, M 4224.
- [52] Dudognon Julien : Étude des modifications structurales induites par implantation ionique dans les aciers austénitiques, thèse de doctorat de l'université d'Orleans, Décembre 2006.
- [53] Hervé SASSOULAS : Traitements thermiques des aciers inoxydables, *Techniques de l'ingénieur*, M 1160.
- [54] C.-O.A Olsson, D Landolt : Passive films on stainless steels, chemistry, structure and growth (2003).
- [55] *Food Science & Technology : Passivation of stainless steel*, 2007.
- [56] Quentin Auzoux : Fissuration en relaxation des aciers inoxydables austénitiques - Influence de l'écrouissage sur l'endommagement intergranulaire, thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Janvier 2004.
- [57] Laure Magnier-Mohin : Tenue en service d'assemblages soudés en acier 304L : Influence des contraintes résiduelles et du parachevement mécanique, Décembre 2007.
- [58] Hervé Sassoulas : Traitements thermiques des aciers inoxydables, *Techniques de l'Ingénieur*, M 1155.
- [59] Diadioly Gassama : Mise en évidence de la structure duplex des films minces formés sur des aciers inoxydables austénitiques : Type AISI 304 et 316, thèse de doctorat de l'université Cheikh Anta Diop de Dakar, Janvier 2003.
- [60] Claire Saulou : Evaluation des propriétés anti-adhésives et biocides de films nanocomposites avec inclusions d'argent, déposés sur acier inoxydable par procédé plasma, thèse de doctorat de l'université de Toulouse, Décembre 2009.

- [61] K. A. Habib, M. S. Damra, J. J. Saura, I. Cervera, and J. Bellés : Breakdown and Evolution of the Protective Oxide Scales of AISI 304 and AISI 316 Stainless Steels under High-Temperature Oxidation, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Corrosion, 2011.
- [62] D. Landolt, « Corrosion et Chimie de Surface des Métaux », Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [63] WALDRIP H.E. Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion. Corrosion, 1948, vol. 4, pp. 611-618.
- [64] HAMNER NORMAN. E. Scope and importance of inhibitor technology. In : Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA : National Association of Corrosion Engineers, 1973, p.28-41.
- [65] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 1965, vol. 4, n°1, pp. 79-80.
- [66] FIAUD C., LEMAITRE C., PEBERE N. Inhibiteurs de corrosion. In : BERANGER G., MAZILLE H. Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle). Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier. Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp. 245-266.
- [67] P.B Raja, M.G. Sethuraman, Mater. Lett. 62 (2008) 113.
- [68] Susanne nies. gaz et pétrole vers l'Europe. Perspectives pour les infrastructures Tome 4. (2008).
- [69] H.I. Farooqi, M.A. Quraishi, P.A. Saini, Natural compounds as corrosion inhibitors for mild steel in industrial cooling systems, Proceedings from European Federation of corrosion (EUROCORR.'97). I (1997) 186.
- [70] J.P.J Magufuli, The potential of Anacardic acid Self-Assembled Monolayers from Cashew Nut Shell Liquid as Corrosion Protection Coatings, PhD Thesis, University of Dar es Salaam (2009).
- [71] M.H.H. Nkunya, Natural chemicals for disease and insect management, Professorial Inaugural Lecture, University of Dar es Salaam (2002).
- [72] A.M Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M Sidahmed, A.M El-Zayady, M. Saadawy M, Corros. Sci. 48 (2006) 2765.
- [73] U.J. Ekpe, E.E. Ebenso, U.J Ibok, J. W. Afri. Sci. Assoc. 37 (1994) 13.
- [74] Chris Alexander, Assessing the state of composite repair systems, Jr pipe line and gas technology, July 2009.
- [75] J.M. Duell a, J.M. Wilson a, M.R. Kessler b,* Analysis of a carbon composite overwrap pipeline repair system Jr. International: Pressure Vessels and Piping 85 (2008) 782 –788.
- [76] M. ALLOUTI. Étude de la nocivité de défauts dans les canalisations de transport de gaz tels les éraflures, les enfoncements ou leurs combinaisons, Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, 2010.
- [77] BELLAHCENE Tassadit. Etude de la nocivité des défauts dans les canalisations sous environnement hydrogène. Thèse de doctorat de génie mécanique Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou 2008.
- [78] Chris Alexander, Ozden O. Ochoa, Extending onshore pipeline repair to offshore steel risers with carbon –fiber reinforced composites, Composite Structures 92 (2010) 499–507.
- [79] Sylvain Popineau, Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux colles type ALUMINIUM/COMPOSITE. Thèse : Ecoles des mines de paris 2005. P10-11.

- [80] A. K. Escoe; Piping and Pipeline Assessment Guide, Publisher: Gulf Professional Publishing of Elsevier; 1 edition, USA, (2006).
- [81] Houssam Toutanji, Sean Dempsey, Stress modeling of pipelines strengthened with advanced composites materials, *Thin-Walled Structures* 39 (2001) 153–165.
- [82] Offshore Standard DNV-OS-C501, Composite Components; 2003.
- [83] Ochoa O. O. Composite riser experience and design guidance, final project report for minerals management service-DOI, OTRC Library No. 10/06A176, 2006.
- [84] Steckel GL, Hawkins GF. The application of qualification testing, field testing, and accelerated testing for estimating long-term durability of composite materials for Caltrans applications, prepared for the state of California department of transportation by space materials laboratory, Contract no.59A0188, February 25; 2005.
- [85] Anggit Murdani, Chobin Makabe, Akihide Saimoto, Ryouji Kondou, A crack-growth arresting technique in aluminum alloy. *Engineering Failure Analysis* 15 (2008) 302–310.
- [86] Song PS, Shieh YL. Stop drilling procedure for fatigue life improvement. *Int J Fatigue* 2004;26:1333 - 9.
- [87] Thomas SB, Mhaikar MJ, Sethuraman R. Stress intensity factor of circular hole and inclusion using finite element alternating method. *Theor Appl Fract Mech* 2000;33:73-81.
- [88] C. E. INGLIS. Stress in a plate due to the presence of cracks and sharp corners. *Philosophical Transaction of the Royal Society series A*, v.215, p.119-233, 1913.

Résumé :

La corrosion est un phénomène dans lequel les métaux ont tendance à restaurer l'état d'origine des oxydes et des carbonates sous l'action d'agents atmosphériques ou d'agents chimiques, et leurs performances sont relativement stables et leurs performances sont réduites.

La plupart des métaux et alliages trouvés dans différents environnements sont affectés par différentes formes de corrosion, corrosion générale ou corrosion localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont locales. Par conséquent, il est nécessaire de prendre des mesures anti-corrosion, d'utiliser des agents anti-corrosion ou de les remplacer par d'autres aciers anti-corrosion appropriés, pour protéger le métal.

Le but de cette thèse est d'étudier l'influence de la corrosion sur le comportement mécanique de l'acier (42CD4) et de présenter les techniques expérimentales de leurs caractérisations ainsi que les résultats expérimentaux les plus importants obtenus.

Mots Clés: Acier (42CD4), corrosion, milieu corrosif.

