

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE CONSTANTINE 1

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

Département de Physique

N° d'ordre :
Série :

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Science

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Métallurgie

Par

Mr. YAHIA Lazhar

THEME

*Etude de la corrosion localisée par piqûres des aciers
inoxydables 304L et 430: effet de la déformation à froid
par traction et laminage.*

Soutenue le : 28 / 05 / 2013

Devant le jury :

<u>Président :</u>	D. HAMANA	Prof.	Université Constantine 1
<u>Rapporteur :</u>	M.H. KHIREDDINE	Prof.	Université Constantine 1
<u>Examineurs</u>	M. BACCOUCHE	Prof.	Université Badji Mokhtar (Annaba)
	S. CHEKROUD	Prof.	Université Constantine 1
	Y. KHELFAOUI	Prof.	Université Abderrahmane Mira (Béjaïa)

Remerciements

Mes plus vifs remerciements sont adressés à mon encadreur Mr. M.H. KHIREDINE, pour sa patience toute la durée du travail et la lourde tâche d'encadrement.

Je remercie aussi Monsieur le Professeur D. HAMANA, de l'Université Constantine 1, d'avoir accepté la présidence du jury. Mes remerciements vont également à Messieurs M. BACCOUCHE, Professeur à l'Université de Annaba, Y. KHELFAOUI, Professeur à l'Université de Bédjaïa et S. CHEKROUD, Professeur à l'Université Constantine 1, pour avoir accepté de faire partie du jury.

J'adresse également mes remerciements les plus respectueux à toutes les personnes de qui m'ont aidé à préparer ce travail, je cite spécialement : Mr. Omar ELKEDIM (Université de Technologie de Belfort-Montbeliard (UTBM) ; France), Mr. Brahim MALKI (LTPCM/CNRS, INPG Université de Grenoble, FRANCE), Mr. Djamel MIROUD (Université Bab Ezzouar, Alger), Mr. Kamel BELMOKRE (Université de Skikda), Mrs Wahid KADDOURI, Hadj BELLOULA, Didine NAOUN (Université de Batna).

Je remercie infiniment Mr. CHETAIBI (Université de Constantine) et Mr. Ali MENSOURI (Université de Batna).

Comme je tiens à remercier vivement, tout le personnel de la BCR de Bordj M'nail, le Vice-recteur de l'université de Jijel, Mr. BOUTERFAYA, pour l'aide qu'ils m'ont apportée durant ce projet.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION GENERALE.....	1
I CHAPITRE I- LES ACIERS INOXYDABLES.....	3
I.1 INTRODUCTION.....	3
I.2 DIAGRAMME D'EQUILIBRE.....	3
I.2.1 Système Fe-Cr.....	3
I.2.2 Système Fe-Ni.....	5
I.2.3 Système Fe-Cr-Ni.....	5
I.3 DIFFERENTES FAMILLES D'ACIERS INOXYDABLES.....	7
I.4 PRESENTATION DES DIVERSES CATEGORIES D'ACIERS INOXYDABLES...	7
I.4.1 Aciers inoxydables martensitiques (magnétiques).....	7
I.4.1.1 Aciers martensitiques à transformation directe.....	7
I.4.1.2 Aciers martensitiques à transformation indirecte.....	8
I.4.2 Aciers inoxydables ferritiques (magnétiques).....	8
I.4.3 Aciers inoxydables austénitiques (amagnétiques).....	8
I.5 FILM PASSIF DES ACIERS INOXYDABLES.....	8
I.5.1 Epaisseurs des films passifs.....	10
I.5.2 Composition chimique des films passifs.....	10
I.5.3 Structure en couches.....	11
I.5.4 Modification de la composition de l'alliage sous les films passifs.....	12
I.5.5 Structure atomique des films passifs.....	12
I.5.6 Défauts structuraux dans l'alliage sous les films passifs	12
II CHAPITRE II- CORROSION LOCALISEE DES ACIERS INOXYDABLES.....	13
II.1 DEFINITION DE LA CORROSION.....	13
II.2 DIFFERENTES FORMES DE LA CORROSION.....	13
II.2.1 Corrosion uniforme.....	13
II.2.2 Corrosion localisée	13

II.2.2.1	Corrosion sous contrainte.....	14
II.2.2.2	Corrosion par piqûres.....	14
II.2.2.3	Corrosion caverneuse.....	15
II.2.2.4	Corrosion intergranulaire.....	15
II.3	MECANISMES DE LA CORROSION LOCALISEE.....	16
II.3.1	Influence des hétérogénéités du matériau et du milieu.....	16
II.3.1.1	Hétérogénéité du matériau.....	17
II.3.1.2	Hétérogénéité du milieu.....	17
II.3.2	Caractères généraux de la corrosion localisée.....	18
II.3.3	Rupture du film passif.....	19
II.3.1.1	Facteurs chimiques.....	20
II.3.1.2	Facteurs électriques.....	22
II.3.1.3	Facteurs métallurgiques	23
II.3.1.4	Facteurs mécaniques.....	25
II.3.1.5	Facteurs électrochimiques.....	26
II.4	METHODES DE PROTECTION DE LA CORROSION LOCALISEE.....	27
II.4.1	Empêcher la formation de sites préférentiels d'oxydation et de réduction.....	28
II.4.2	Empêcher l'acidification locale.....	28
II.4.3	Repassiver le métal dans la cavité acide.....	28
II.4.4	Former une couche protectrice dans les cavités acides	28
II.4.5	Diminuer l'affinité de la corrosion localisée.....	29
II.5	CORROSION SPECIFIQUES DES ACIERS INOXYDABLES.....	30
II.5.1	Mise en évidence d'un effet en conditions réelles.....	30
II.5.2	Caractérisation électrochimique sur aciers inoxydables.....	31
II.5.2.1	Potentiel libre.....	31
II.5.2.2	Caractéristiques de l'interface (film passif/double couche).....	32
II.5.2.3	Courant de passivité.....	33
II.5.2.4	Temps d'incubation.....	33
II.5.2.5	Stabilité des piqûres métastables.....	33
II.5.2.6	Potentiel de piqûres.....	34

II.5.3	Localisation et morphologie des piqûres.....	34
III	CHAPITRE III- PROPRIETES MECANIQUES DES ACIERS INOXYDABLES....	36
III.1	GENERALITES SUR LES ACIERS INOXYDABLES	36
III.2	TRAITEMENTS THERMIQUES DES ACIERS INOXYDABLES.....	37
III.2.1	Aciers inoxydables ferritiques.....	37
III.2.2	Aciers inoxydables martensitiques.....	38
III.2.2.1	Trempe martensitique par refroidissement continu.....	38
III.2.2.2	Traitements de revenu.....	38
III.2.2.3	Traitements d'adoucissement (recuit).....	39
III.2.3	Aciers inoxydables austénitiques.....	39
III.3	DEFORMATION PLASTIQUE A CHAUD DES ACIERS INOXYDABLES.....	40
III.4	DEFORMATION PLASTIQUE A FROID DES ACIERS INOXYDABLES.....	43
III.4.1	Mécanismes de la déformation plastique.....	44
III.4.1.1	Comportement du monocristal.....	44
III.4.1.1.1	Systèmes de glissement.....	44
III.4.1.1.2	Courbe d'érouissage des monocristaux.....	45
III.4.1.2	Durcissement par érouissage.....	46
III.4.2	Différents stades d'érouissage.....	47
III.4.3	Transformation martensitique par érouissage.....	51
III.5	ASPECTS METALLURGIQUES DU LAMINAGE A FROID.....	54
III.5.1	Modification de la texture cristalline.....	55
III.5.2	Modification de la structure cristalline.....	56
III.5.3	Modification de la morphologie inclusionnaire.....	59
III.5.4	Apparition de contraintes résiduelles.....	59
IV	CHAPITRE IV- MATERIAUX ET PROCEDURE EXPERIMENTALE.....	61
IV.1	MATERIAUX ETUDIES ET MILIEU D'ATTAQUE.....	61
IV.1.1	Présentation des matériaux étudiés.....	61
IV.1.1.1	L'acier inoxydable AISI 304L.....	61

IV.1.1.2	L'acier inoxydable AISI 430.....	61
IV.1.1.3	L'alliage de titane Ti6Al4V.....	62
IV.1.2	Milieu d'attaque.....	63
IV.2	PRESENTATION DES DIFFERENTES TECHNIQUES UTILISEES.....	63
IV.2.1	Traitements thermiques.....	63
IV.2.2	L'opération de laminage.....	63
IV.2.3	Essai de traction	65
IV.2.3.1	Principe.....	66
IV.2.3.2	Caractéristiques nominales ou apparentes.....	68
IV.2.4	Essais de dureté.....	69
IV.2.5	Essais électrochimiques.....	71
IV.2.6	Microscopie optique et à balayage.....	73
IV.3	PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	74
IV.3.1	Traitements thermiques.....	74
IV.3.2	Déformation à froid par laminage.....	75
IV.3.3	Déformation à froid par traction.....	75
IV.3.4	Essais électrochimiques.....	76
IV.3.4.1	Prélèvement des échantillons.....	76
IV.3.4.2	Préparation de la surface.....	77
V	CHAPITRE V- RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	78
V.1	EFFET DES TRAITEMENTS THERMIQUES ET DU MILIEU AGRESSIF SUR LES PROPRIETES MECANQUES DE L'ACIER 304L.....	78
V.1.1	Traitements thermiques.....	78
V.1.2	Mesure de dureté.....	79
V.1.3	Discussion.....	80
V.2	EFFET DU LAMINAGE A FROID SUR LA CORROSION PAR PIQUES DE L'ACIER INOXYDABLE 304L.....	81
V.2.1	Opération de laminage.....	81
V.2.2	Mesures de dureté.....	81
V.2.3	Microstructure.....	82

V.2. 4	Essais électrochimiques.....	84
V.2. 4.1	Caractérisations électrochimiques.....	84
V.2. 4.2	Effet du taux de déformation sur les paramètres électrochimiques.....	87
V.2. 5	Conclusion.....	91
V.3	EFFET DE LA DEFORMATION PAR TRACTION SUR LA CORROSION PAR PIQUES DE L'ACIER INOXYDABLE 304L.....	92
V.3.1	Essais de traction.....	92
V.3.2	Mesures de dureté.....	93
V.3.3	Microstructure.....	94
V.3.4	Caractérisations électrochimiques.....	95
V.3.5	Conclusion.....	100
V.4	EFFET DE LA DEFORMATION PAR TRACTION SUR LA CORROSION PAR PIQUES DE L'ACIER INOXYDABLE 430.....	100
V.4.1	Essai de traction.....	100
V.4.2	Mesures de dureté.....	101
V.4.3	Microstructure.....	102
V.4.4	Caractérisations électrochimiques.....	103
V.4.5	Conclusion.....	106
V.5	COMPARAISON DE LA PASSIVATION DE L'ACIER INOXYDABLE 304L ET DU TITANE Ti6Al4V EN MILEU NaCl 3%.....	107
V.5.1	Microstructure.....	107
V.5.2	Essais électrochimiques.....	107
V.5.2.1	Potentiel d'équilibre.....	107
V.5.2.2	Polarisation cyclique.....	108
V.5.2.3	Impédance électrochimique.....	109
V.5.3	Conclusion.....	112
	CONCLUSION GENERALE.....	113
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	115

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

	Page
I.1 Diagramme d'équilibre des alliages binaires Fe-Cr [6].....	4
I.2 Diagramme d'équilibre d'acier inoxydable ferritique [7].....	4
I.3 Diagramme d'équilibre des alliages binaires Fe-Ni [6].....	5
I.4 Exemple d'une coupe isotherme du diagramme des alliages Fe-Ni-Cr à 400°C [7].....	6
I.5 Constitution des alliages type 18-09 à l'équilibre [7].....	6
I.6 Représentation schématique du film passif : (a) Modèle bicouche des couches passives. (b) : Zone de composition modifiée pouvant exister sous le film passif [11]..	11
II.1 Corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable [23].....	14
II.2 Corrosion par piqûres [24].....	14
II.3 Une caverne de corrosion [26].....	15
II.4 Corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable [18].....	15
II.5 Représentation théorique des distributions des lignes de courant à travers un défaut superficiel [29].....	18
II.6 Courbe intensité-potentiel typique d'un acier inoxydable.....	19
II.7 Modèle de structure du film passif des aciers inoxydables selon Okamoto et Shibata [32].....	20
II.8 Formation de la couche passive [33].....	21
II.9 Déstabilisation de la passivité par les ions chlorures [35].....	21
II.10 Rupture localisée du film passif [34].....	22
II.11 Amorçage d'une fissure sur une piqûre [39].....	23
II.12 Processus d'attaque sur des inclusions non métalliques.....	24
II.13 Rupture du film passif par émergence d'une dislocation.....	25
II.14 Amorçage d'une fissure sur une marche.....	26
II.15 Diagramme E-pH du fer en milieu chloruré [49].....	27
II.16 Représentation schématique des conditions dans les cavités de corrosion localisée et des potentiels de protection pour quelques aciers inoxydables [11].....	29

III.1	Réseaux de structure cubique centrée et structure cubique à faces centrées [80].....	41
III.2	Résistance à la déformation de cinq aciers en fonction de la température de travail [79].....	42
III.3	Diagramme d'équilibre Fe-Cr-C pour C=0,2% [7].....	43
III.4	Lignes de glissement à la surface d'un monocristal [81].....	44
III.5	Courbe de traction rationnelle [80].....	46
III.6	Différents stades d'écrouissage [82].....	47
III.7	Empilement de dislocations dans un acier inoxydable austénitique 18Cr14Ni-4Si déformé 2% en traction [81].....	47
III.8	Cellules dans l'austénite après essai de fatigue [83].....	48
III.9	(a) Diagramme contrainte-déformation, (b) Taux d'écrouissage correspondant pour un acier inoxydable ferritique 316L [85].....	49
III.10	Défauts d'empilement formés par la propagation de dislocations partielles dans un acier inoxydable austénitique de structure C.C. à faible énergie de défaut d'empilement [81].....	49
III.11	Effet de l'E.D.E sur les courbes de traction d'aciers inoxydables [87].....	50
III.12	Aciers inoxydables austénitiques : déformation aux températures voisines de M_d . (a) Acier 18 Cr-14 Ni-4 Si déformé 2 % en traction à 20 °C : déformation par glissement de dislocations peu dissociées, (b) Même acier déforme 7% en traction à 20°C : formation de défaut d'empilement étendu, (c) Même acier déformé 10 % en traction à 0°C : micrographie en fond clair, (d) Même plage que (c) : diagramme de diffraction coupe $(110)_\gamma$ montrant des taches supplémentaires provenant des micromacles et de la martensite ϵ [87].....	51
III.13	Formation, à différentes températures, de martensite dans un acier austénitique du type 18-8 en fonction de l'allongement rationnel $\epsilon = \ln (l/l_0)$	52
III.14	Effet du taux de réduction à froid (à température ambiante) et de la trempe (à -196°C) sur le taux de formation de la martensite α' [52].....	52
III.15	Evolution des quantités de phases ϵ et α' formées au cours d'un essai de traction à température ambiante dans un acier inoxydable de type 18/7 [90].....	53
III.16	Micrographie électronique montrant les bandes de martensite ϵ et les îlots de martensite α' formés au cours de la déformation plastique d'un acier inoxydable austénitique [81].....	54
III.17	Microstructure d'un acier inoxydable austénitique de type 304 après polarisation dans H_2SO_4 : (a) recuit, (b) laminé à froid 55% [64].....	55
III.18	Microstructure d'un acier inoxydable austénitique de type 304 : (a) recuit ; (b) laminé à froid à 66% [61].....	55
III.19	Structure d'un acier bas carbone laminé à froid : (a) laminé 10%, (b) laminé 30%, (c) laminé 60%, (d) laminé 90% (x250) [53].....	56

III.20	Aciers inoxydables austénitiques : déformation aux températures supérieures à M_d . (a) Acier 18 Cr-14 Ni déformé 5 % en traction à 20 °C. (b) Même acier déformé 7 % en traction à 20 °C. (c) Même acier déformé 15 % en traction à 20 °C. (d) Même acier déformé 21 % en traction à 20°C : on remarque des micromacles mécaniques qui traversent des cellules de dislocations parfaites [81].....	57
III.21	Evolution de l'allure des courbes de traction d'un acier inoxydable 18 Cr-14 Ni-4 Si en fonction de la température [81]	59
III.22	Comparaison entre profils de contraintes résiduelles et de déformation calculés par la méthode des éléments finis dans l'épaisseur d'une tôle d'acier laminée à 30% [96].....	60
IV.1	Four électrique, modèle « NABERTHERM ».....	63
IV.2	Laminoir à produits plats et laminoirs industriels pour les métaux.....	64
IV.3	Machine universelle de traction.....	66
IV.4	Exemple d'éprouvettes de traction.....	66
IV.5	Diagramme de traction $R=f(e)$	67
IV.6	Diagramme de traction d'un matériau ductile.....	68
IV.7	Représentation de la limite conventionnelle $R_{p,0,2}$	68
IV.8	Principe d'essai de dureté Vickers.....	70
IV.9	Machine de mesure de la microdureté.....	71
IV.10	Potentiostat/galvanostat modèle EGG 283.....	72
IV.11	Cellule électrochimique à trois électrodes CEC-TH Tacussel.....	72
IV.12	Dispositif expérimental des essais de polarisation.....	73
IV.13	Microscope optique.....	73
IV.14	Microscope électronique à balayage.....	74
IV.15	Dimensions de l'éprouvette de traction.....	75
IV.16	Poinçonnage des échantillons pour les tests de corrosion.....	77
V.1	Essais de traction réalisés sur les éprouvettes de 304L à l'air libre et après immersion de 15 jours dans NaCl 3% : (a) A réception, (b) Trempé à partir de 1050°C, (c) Revenu de 200°C, (d) Revenu de 400°C.....	78
V.2	Mêmes conditions expérimentales que la figure V.1.....	79
V.3	Schéma représentatif des points de mesure de dureté sur chaque éprouvette de traction de l'acier 304L.....	79
V.4	Effet des traitements thermiques à l'air libre sur la dureté de l'acier 304L.....	80
V.5	Variation de la dureté en fonction du taux de laminage.....	82

V.6	Coupe micrographiques de l'acier inoxydable 304L : (a) $\epsilon = 16\%$, (b) $\epsilon = 33\%$, (c) $\epsilon = 50\%$, (d) $\epsilon = 66\%$	83
V.7	Courbe de polarisation cyclique standard montrant les potentiels de corrosion E_c , de piquuration E_p et de repassivation E_{rp}	84
V.8	Courbes de polarisation de l'acier 304L immergé dans NaCl 3% après avoir subi différents taux de laminage (16, 33, 50 et 66%).....	85
V.9	Image EDAX montrant la présence du chlore sur la surface de l'acier 304L après corrosion.....	86
V.10	Piqûres sur la surface de l'acier 304L.....	86
V.11	Micrographie MEB montrant une inclusion de MnS à la surface de l'AISI 304L.....	87
V.12	Effets de la déformation par laminage sur les paramètres de corrosion de l'acier inoxydable 304L.....	89
V.13	Images MEB de la surface de l'acier 304L après la polarisation cyclique dans une solution de 3% de NaCl montrant le processus de la corrosion par piqûres.....	90
V.14	Image MEB de la morphologie d'une piqûre.....	90
V.15	Courbe conventionnelle de traction de l'acier 304L.....	93
V.16	Variation de la dureté de l'acier 304L en fonction du taux d'allongement.....	94
V.17	Coupes micrographiques de l'acier inoxydable 304L déformé par traction : (a)- 2.18% (b)- 3.63% (c)- 10.90% (d)- 16.36%.....	95
V.18	Poinçonnage des échantillons pour les tests de corrosion.....	95
V.19	Courbe de polarisation de l'acier 304L, déformé par traction, puis immergé dans 30g/l de NaCl.....	96
V.20	Micrographie obtenu au MEB montrant une inclusion de MnS.....	97
V.21	Variation des potentiels de corrosion, de piquuration et de repassivation en fonction du taux de déformation.....	98
V.22	Courbe de traction obtenue pour l'acier AISI 430.....	101
V.23	Variation de la dureté de l'acier 430 en fonction du taux d'allongement.....	102
V.24	Coupes micrographiques de l'acier inoxydable AISI 430.....	103
V.25	Courbe de polarisation de l'acier 430 dans 30 g/l en fonction du taux de déformation par traction.....	104
V.26	Variation des potentiels de corrosion, de piquuration et de repassivation en fonction du taux de déformation.....	106
V.27	Microstructure de Ti6Al4V (a) et 304L (b).....	107
V.28	Evolution du potentiel d'équilibre de l'acier 304L et de l'alliage Ti6Al4V.....	108

V.29	Courbes de polarisation cyclique de l'acier 304L et l'alliage Ti6Al4V.....	109
V.30	Diagrammes de Nyquist des deux matériaux étudiés : Ti6Al4V et AISI 304L.....	110
V.31	Diagrammes de Bode, θ en fonction de la fréquence, des deux matériaux étudiés : Ti6Al4V et AISI 304L.....	111
V.32	Diagrammes de Bode, $ Z $ fonction de la fréquence, des deux matériaux étudiés: Ti6Al4V et AISI 304L.....	111

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

	Page
I.1	Epaisseurs des films passifs en milieu acide sur différents métaux et alliages [11]..... 10
I.2	Concentration en chrome dans les films passifs formés sur différents alliages inoxydables [11]..... 11
III.1	Principaux systèmes de glissement dans les aciers [80]..... 45
IV.1	Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 304L..... 62
IV.2	Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 430..... 62
IV.3	Composition chimique de l'acier inoxydable Ti6Al4V..... 63
V.1	Tableau récapitulatif des propriétés mécaniques de l'acier 304L..... 79
V.2	Résultats des mesures de dureté en fonction du taux de laminage..... 81
V.3	Caractéristiques électrochimiques de l'acier 304L laminé aux différents taux de déformation..... 88
V.4	Potentiels de corrosion, de piquuration et de repassivation de l'acier 304L immergé dans NaCl 3% pour différents taux de déformation..... 99
V.5	Caractéristiques électrochimiques de l'acier 430 en fonction du taux d'allongement..... 105
V.6	Potentiel, courant et taux de corrosion pour le Ti6Al4V et le 304L..... 109
V.7	Paramètres d'impédances caractéristiques pour le Ti6Al4V et le 304L..... 112

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La grande importance des aciers et spécialement des aciers inoxydables pour l'industrie n'est plus à démontrer. L'utilisation de ces aciers touche beaucoup de réalisations de l'ingénieur des plus grandes ou plus petites, du fait de leurs très grandes résistance à la corrosion uniforme. Celle-ci est due à la formation d'une couche protectrice, appelée film passif, de quelques nanomètres d'épaisseur à la surface de l'alliage. Ces aciers, en contrepartie, peuvent être sensibles à la corrosion localisée en particulier par piqûres, avec pour conséquence un endommagement et des dégradations parfois importants sur site industriel. La détection de ce type de corrosion joue donc un rôle important dans la prévention des risques industriels, tant sur les plans économique, qu'environnemental et sécuritaire.

De nombreuses études ont été réalisées afin de mieux comprendre et maîtriser les mécanismes responsables du développement de la corrosion localisée par piqûres des aciers inoxydables. Plusieurs modèles ont été proposés pour interpréter les étapes d'amorçage et de propagation de ce type de corrosion.

L'objectif de cette étude est d'évaluer et de caractériser le phénomène de la corrosion localisée par piqûres des aciers inoxydables. Plus précisément, on cherchera à étudier l'influence du travail à froid, par laminage et par traction sur cette forme de corrosion, dans un milieu agressif simulé à l'eau de mer.

L'amorçage de la corrosion par piqûres est relié aux phénomènes de dépassivation et de rupture du film passif recouvrant la surface métallique. Afin de bien cerner les phénomènes mis en jeu dans ces processus, nous détaillons, dans la première partie de la synthèse bibliographique, au premier chapitre, les différentes classes des aciers inoxydables en décrivant la structure du film passif.

La compréhension des mécanismes intervenant dans cette forme de corrosion est d'autant plus complexe qu'elle nécessite des connaissances multidisciplinaires : mécaniques, métallurgiques, électrochimiques, ... que nous présentons au deuxième chapitre.

Au troisième chapitre, on étudiera séparément l'effet de la déformation à froid sur la structure des différents aciers inoxydables en se basant beaucoup plus sur les aciers AISI 304L et AISI 430, objets de notre étude.

Le quatrième chapitre est relatif à la présentation de ces deux types d'aciers inoxydables et à la description des différentes techniques expérimentales utilisées dans notre travail.

Pour ce faire, un dispositif expérimental, le Potentiostat/Galvanostat de type EGG 83 assisté par un microordinateur, permettra d'accélérer le phénomène de la corrosion, et de déduire les différents potentiels : de corrosion, de piqûres et de repassivation. Et ce, en plus des observations, par microscope optique et par microscope électronique à balayage.

Les résultats obtenus de la déformation par traction et par laminage, ainsi que les courbes de polarisation potentiodynamiques et d'impédance seront représentés au cinquième chapitre. Nous pourrons alors discuter, au vu de l'ensemble de nos résultats, du mécanisme régissant la corrosion localisée par piqûres des deux aciers 304L et 430.

Une étude qui concerne une comparaison entre l'acier inoxydable 304L et l'alliage de titane Ti6Al4V, tous deux caractérisés par la présence d'un film passif, a été le dernier objectif de ce travail.

Enfin, une conclusion générale rassemble l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail.

CHAPITRE I

LES ACIERS INOXYDABLES

CHAPITRE I

LES ACIERS INOXYDABLES

I.1- INTRODUCTION

Les aciers inoxydables concernent un ensemble d'alliages ferreux résistant à un grand nombre de milieu corrosifs [1,3]. L'élément principale dans la constitution d'un acier inoxydable est le chrome, à teneur suffisante, variable selon le cas, mais toujours supérieur à 12% [3-6]. La présence du chrome permet la formation en surface d'un film de passivation conférant à l'alliage son caractère d'inoxidabilité.

L'utilisation des aciers inoxydables a pour objectif d'améliorer soit leur résistance à la corrosion dans des milieux donnés, soit leurs propriétés mécaniques exigées par la mise en œuvre et les conditions d'utilisation.

I.2- DIAGRAMME D'EQUILIBRE

Les aciers inoxydables sont essentiellement des alliages Fe-Cr ou Fe-Cr-Ni à teneur en carbone variant de 0,01 à 1%, selon la nuance [1]. Ainsi, la compréhension de la structure de ces aciers se base sur les diagrammes d'équilibre de Fe-Cr et Fe-Cr-Ni.

I.2.1- Système Fe-Cr

La figure I.1 représente le diagramme d'équilibre Fe-Cr. On peut constater deux régions essentielles de teneur en chrome.

1/ Teneur en chrome supérieure à 11,5%

Ces alliages sont toujours ferritiques et de ce fait ne peuvent pas subir de durcissement par trempe martensitique. Cependant, pour des teneurs suffisantes en Cr, il y a possibilité d'apparition d'une phase intermédiaire, dite phase (σ), qui, pour des refroidissements lents, précipite dans la matrice ferritique ou aux joints de grains entraînant une fragilisation de l'alliage (Fig. I.2).

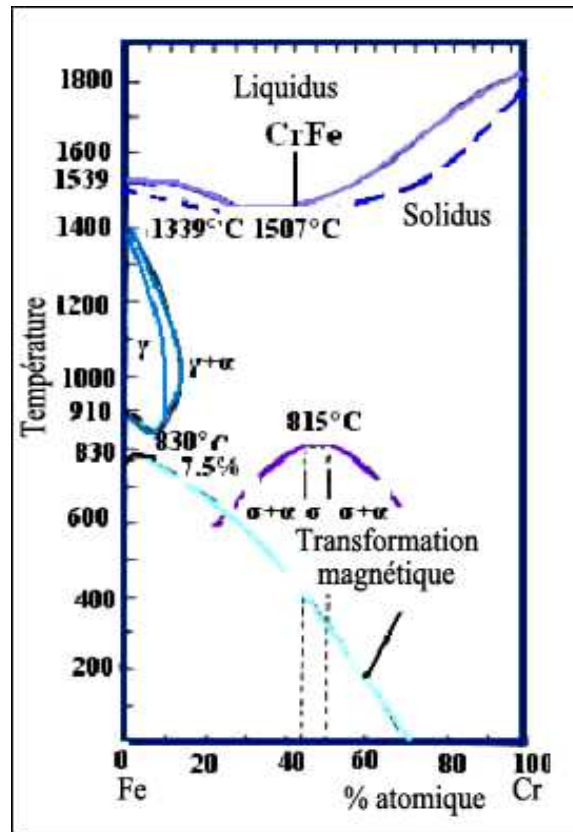


Figure I.1- Diagramme d'équilibre des alliages binaires Fe-Cr [6].

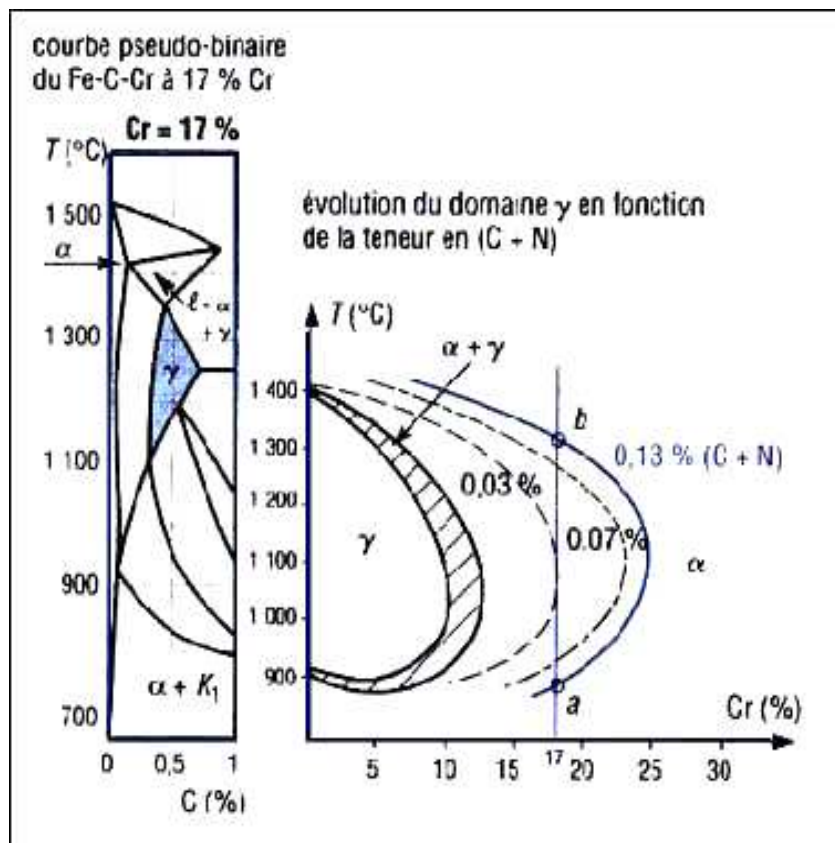


Figure I.2- Diagramme d'équilibre d'acier inoxydable ferritique [7].

2/ Teneur en chrome inférieur à 11,5%.

Dans ce cas, les alliages ont la possibilité d'être austénitisés totalement ou partiellement et peuvent donc subir la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ par un refroidissement lent ou rapide.

I.2.2- Système Fe-Ni

Le nickel est un élément gammagène qui favorise l'extension du domaine d'austénitique, conduisant à un domaine δ limité et fermé (existence d'une transformation péritectique à 1512°C (Fig. I.3).

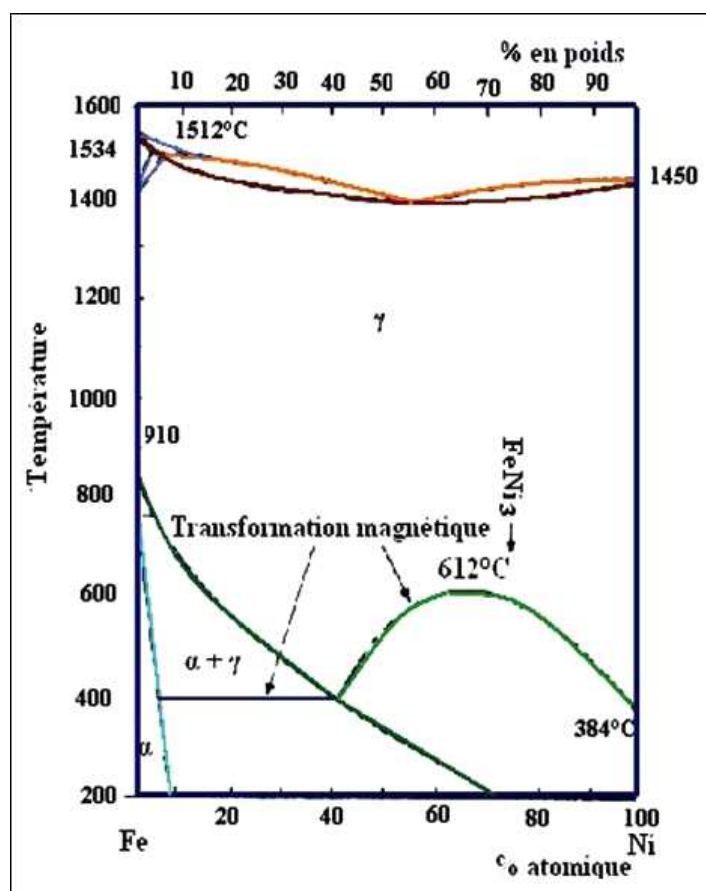


Figure I.3- Diagramme d'équilibre des alliages binaires Fe-Ni [6].

I.2.3- Système Fe-Cr-Ni

Dans ce cas, la combinaison des actions alphagène et gammagène du chrome et du nickel donne des structures variées suivant la composition dans le diagramme ternaire. La comparaison des deux diagrammes (Fig. I.4 et I.5), pour des teneurs croissantes en nickel et pour une teneur donnée en chrome (18%), montre nettement l'influence du nickel. On

constate une croissance du domaine γ et une diminution progressive des domaines $(\alpha+\gamma)$. L'addition du nickel élargit, en teneur et température, le domaine austénitique [6].

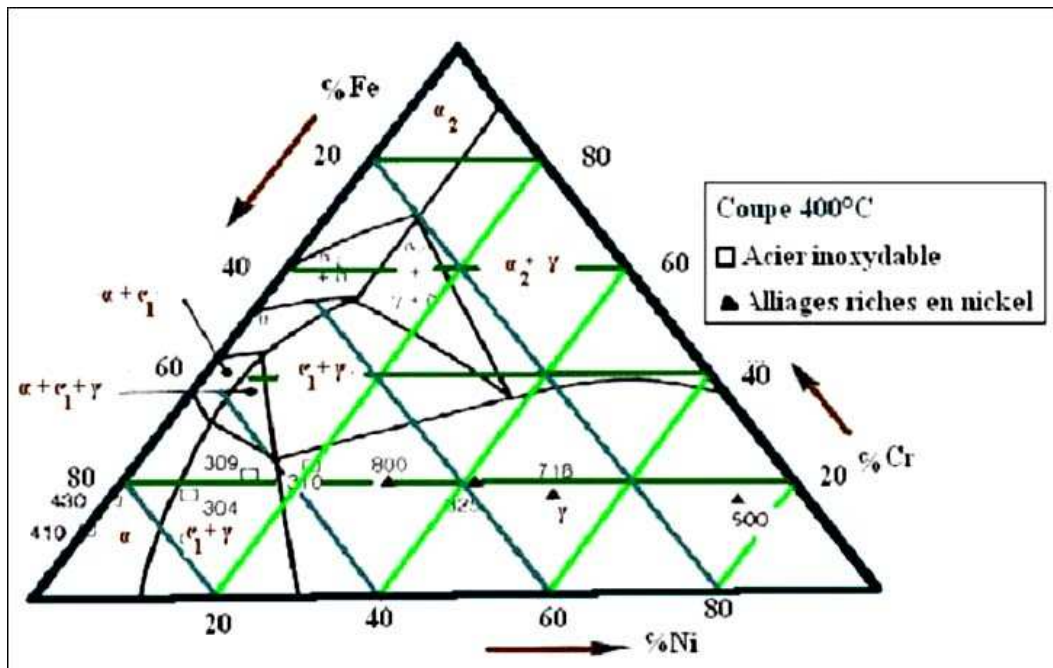


Figure 1.4- Exemple d'une coupe isotherme du diagramme des alliages Fe-Ni-Cr à 400°C [7].

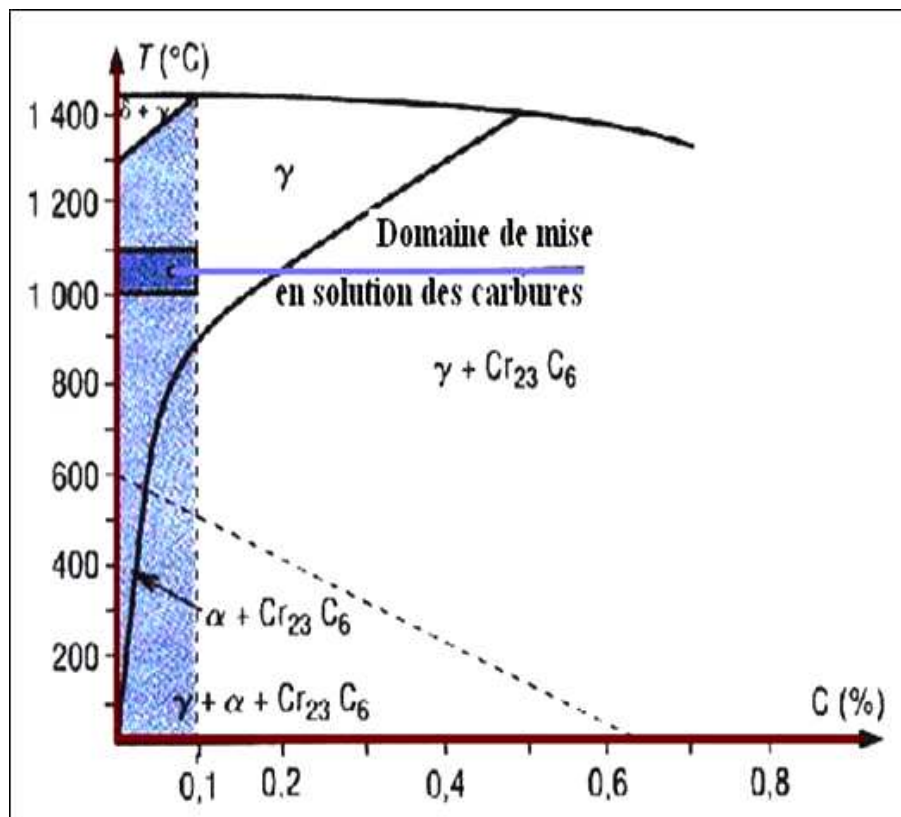


Figure 1.5- Constitution des alliages type 18-09 à l'équilibre [7].

I.3- DIFFERENTES FAMILLES D'ACIERS INOXYDABLES

Selon les deux normes NF A 35-602 et NF A 35-610 [2], les aciers inoxydables sont classés comme suit :

1/ Aciers inoxydables martensitiques

On trouve dans cette classes les nuances Z12C13 (410) – Z20C13 (420) – Z30C13 – Z40C14 – Z15CN16-02 (431) – Z100CD17 (440C).

2/ Aciers inoxydables ferritiques

Dans cette catégorie, il existe Z6C13 (403) – Z6CA13 (405) – Z8C17 (430) – Z8CD17-01 (430F).

3/ Aciers inoxydables austénitiques

Cette dernière classe regroupe les nuances Z2CN18-10 (304L) – Z2CND17-12 (316L) - Z2CND19-15 (317L) – Z6CN18-09 (304) – Z6CND17-11 (316) – Z8CN18-12 (305) – Z6CNT18-10 (321) – Z6CNNb18-10 (347). On a noté entre parenthèse la désignation de la norme ASTM la plus proche [3,4]

I.4- PRESENTATION DES DIVERSES CATEGORIES D'ACIERS INOXYDABLES

I.4.1- Aciers inoxydables martensitiques (magnétiques)

Ces aciers, de structure quadratique, sont représentés par les nuances à 13% Cr. Ils sont obtenus par un réchauffage à haute température d'un acier inoxydable riche en carbone suivi d'un refroidissement rapide appelé « trempe ».

Ces aciers contiennent deux classes :

I.4.1.1- Aciers martensitiques à transformation directe

L'hypertrempe conduit à une structure austénitique (bonne formabilité) lorsque le point M_s est en-dessous de la température ambiante. Cependant, cette austénite peut facilement être transformée en martensite de faible dureté (%C faible).

I.4.1.2- Aciers martensitiques à transformation indirecte

L'intervalle M_s - M_f étant au-dessus de l'ambiante, les traitements sont simples :

- trempe martensitique conduisant à une résistance R_m voisine de 1000 MPa.
- revenu de durcissement entre 350 - 600°C.

I.4.2- Aciers inoxydables ferritiques (magnétiques)

Bien que certaines nuances aient des teneurs en chrome allant jusqu'à 30%, les nuances Z8C17 et Z8CD17-01 sont représentatives de cette catégorie d'aciers inoxydables. Ils sont de structure C.C.

I.4.3 Aciers inoxydables austénitiques (amagnétiques)

Dans cette catégorie, on trouve les nuances de bases Z6CN18-09 (304) qui ont été modifiées à bas carbone Z2CN18-10 ou des nuances stabilisées Z6CNT18-10 essentiellement pour l'amélioration de la tenue à la corrosion ainsi que les nuances au molybdène : Z6CND17-11 a donné naissance à Z2CND17-12 et Z6CNDT17-13. Ils sont de structure c.f.c.

Enfin, on peut dire que les diverses classes d'aciers inoxydables, cités précédemment, permettent de couvrir une vaste gamme de propriétés mécaniques, et apportent en outre une caractéristique qui leur est propre : la résistance à la corrosion.

I.5- FILM PASSIF DES ACIERS INOXYDABLES

Dans certains cas, les oxydes ou hydroxydes formés à l'interface métal/solution sont suffisamment bien organisés pour constituer un film protecteur vis-à-vis de la dissolution anodique, grâce à la résistance qu'ils offrent au passage des cations. C'est le cas des aciers inoxydables qui ont la particularité de développer un film d'oxydes dit film passif protecteur leur conférant une bonne résistance à la corrosion. L'existence de ces formes oxydées superficielles peut être prévue par les diagrammes potentiel-pH de Pourbaix [8].

Pour des raisons cinétiques, la corrosion du métal en milieu aqueux, thermodynamiquement inévitable, devient alors pratiquement négligeable et l'on dit que l'interface entre le métal et la solution est passivée. Le film protecteur qui présente ce phénomène est appelée film passif.

Les films passifs des aciers inoxydables (ferritique ou austénitique) sont enrichis en élément de chrome [4,5] : des teneurs de 50 à 90 % de Cr ont été déterminées sur les films recouvrant des aciers inoxydables austénitiques.

L'expression de structure "bicouche" du film passif est généralement formulée pour décrire le film. La couche interne du film directement en contact avec le métal est constituée d'un mélange d'oxydes de chrome et de fer enrichi en oxyde de chrome. La partie externe du film contient des hydroxydes mixtes de chrome et de fer.

L'enrichissement en chrome peut s'expliquer par une dissolution préférentielle du fer dans la solution et par la faible mobilité du chrome [8]. Des structures plus complexes de type spinelle contenant $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ sont également évoquées.

Les caractéristiques du film passif dépendent du potentiel de polarisation. Di Paola [9] évoque l'existence d'un potentiel critique de 0,4 V/ECS : en-dessous de cette valeur, le film formé sur des aciers inoxydables austénitiques et ferritiques contient essentiellement du chrome, alors qu'au-delà de ce potentiel, le fer et le chrome composent le film.

Le pH du milieu influe aussi sur la cinétique de formation de la bicouche : en milieu acide, la bicouche est constituée dès la première minute de polarisation sur un alliage XC17Cr, alors qu'il faut une polarisation supérieure à 5 minutes en milieu neutre pour obtenir un film stratifié.

En solution chlorurée, les analyses de surface ont montré que des ions Cl^- étaient présents dans la partie externe des films formés par passivation électrochimique [10].

Parmi les propriétés du film passif, qui sont en relation directe avec les phénomènes de corrosion localisée des métaux et des alliages passivables, on peut citer [11] :

- épaisseur des films passifs,
- composition chimique et état chimique dans les films passifs,
- structures en couches,
- modification de la composition de l'alliage sous le film passif,
- structure atomique des films passifs,
- défauts structuraux à l'interface métal (film passif),
- propriétés acido-basiques des surfaces d'oxydes.

I.5.1- Epaisseurs des films passifs [11]

Les films formés sur les métaux et alliages passivables sont généralement très minces : 1 à 3 nm pour les films formés sur des alliages inoxydables à base de nickel ou de fer. Les épaisseurs des films passifs déterminés sur différents métaux et alliages sont indiquées dans le tableau I.1.

Tableau I.1- Epaisseurs des films passifs en milieu acide sur différents métaux et alliages [11].

Métal / alliage	Epaisseur (Å)
Ni	10
Cr	13
Ni- 25 Fe	10
Ni - 21 Cr - 8Fe	11
Fe -17 Cr	24
Fe-17 Cr-2 Mo	21
Fe- 17Cr- 13 Ni	12
Fe -18 Cr -14 Ni -1.5 Mo	12

D'après le tableau précédent, on constate que pour un alliage, donné dans un environnement déterminé, l'addition de molybdène ne modifie pas l'épaisseur du film passif de façon significative.

I.5.2- Composition chimique des films passifs [11]

Généralement, les films passifs sont constitués d'oxyde et d'hydroxyde. Dans le cas des alliages, le principale constituant cationique du film n'est pas nécessairement le métal de base de l'alliage, mais souvent l'un des éléments d'addition fortement oxydable. Pour les aciers inoxydables, le chrome est le principal constituant du film passif formé sur les aciers inoxydables austénitique et ferritique, ainsi que sur les alliages inoxydables à base de nickel. La concentration en chrome dans les films passifs formés sur différents alliages inoxydables est indiquée dans le tableau I.2

Tableau I.2- Concentration en chrome dans les films passifs formés sur différents alliages inoxydables [11].

Alliage	Fraction de chrome
Fe - 17 Cr -13 Ni	0.5
Fe-18Cr-14Ni -1.5Mo	0.5
Fe Cr Ni Mo	0.7
Ni -21 Cr-8Fe	0.9

Il existe une relation étroite entre la composition de film passif et la résistance à la corrosion par piqûres. Ainsi, dans le cas des aciers ferritiques Fe -17% Cr en milieu neutre, le vieillissement de la couche passive par maintien potentiostatique dans le domaine passif apporte une amélioration considérable de la résistance à la corrosion par piqûres en milieu neutre chloruré [10]. Cette amélioration est liée à la modification du film passif, en particulier à l'augmentation de la concentration en chrome dans la partie interne de la couche d'oxyde.

I.5.3- Structure en couches

Sur plusieurs métaux et alliages, en particulier des aciers inoxydables et des alliages inoxydables à base de nickel, des structures appelées « bicouches » ont été mises en évidence [11]. Ces structures bicouches consistent en une couche interne d'oxyde et une couche externe d'hydroxyde (Fig. I.6).

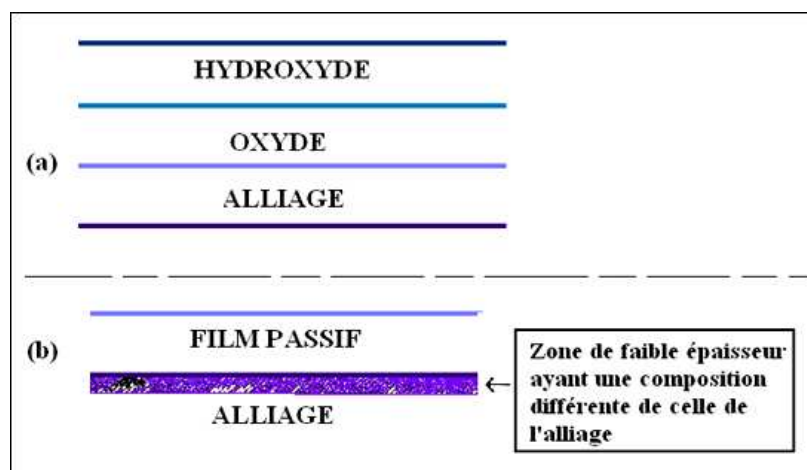


Figure I.6- Représentation schématique du film passif : (a) Modèle bicouche des couches passives. (b) : Zone de composition modifiée pouvant exister sous le film passif [11].

I.5.4- Modification de la composition de l'alliage sous les films passifs

En-dessous du film passif, une zone de faible épaisseur (quelques Å à quelques nanomètres) peut avoir une composition notablement différente de l'alliage en raison de la dissolution sélective susceptible de se produire avant ou pendant la croissance du film passif. La figure I.6 représente schématiquement ce phénomène. Ainsi, une zone enrichie en nickel a été observée sous le film passif formé sur des alliages fer-nickel. Un autre enrichissement en chrome a été observé sous le film passif formé sur un alliage Fe - 17% Cr [11].

I.5.5- Structure atomique des films passifs

Il n'existe que peu de données concernant la structure de film passif. Les questions fondamentales relatives au caractère amorphe ou cristallin des films passifs et en relation avec les propriétés protectrices restent largement ouvertes, même si des travaux utilisant la diffraction d'électrons ont pu montrer le caractère cristallin dans le cas du Nickel ou non cristallin dans le cas d'alliage de Fer-Chrome [11].

I.5.6- Défauts structuraux dans l'alliage sous les films passifs

Une surface d'acier industriel n'est cependant pas recouverte uniformément par une couche passive, mais présente inévitablement des défauts structuraux qui subsistent après la croissance du film passif et dont l'existence a été démontrée sur des alliages nickel-molybdène ainsi que sur des aciers inoxydables austénitiques avec et sans molybdène par des mesures fines basées sur la canalisation d'ions hélium [12, 13].

Parmi ces défauts, on trouve les inclusions affleurantes, formées généralement pendant l'élaboration dans le bain d'acier et qui peuvent influencer de manière importante les probabilités d'amorçage des piqûres. Il s'agit principalement d'oxydes, de silicates, de sulfures et éventuellement de nitrures. Ces inclusions, et tout particulièrement les inclusions de sulfures de manganèse fréquemment observées dans les aciers inoxydables, représentent en effet des sites de nucléation privilégiés pour les piqûres [11].

CHAPITRE II

CORROSION LOCALISEE DES ACIERS INOXYDABLES

CHAPITRE II

CORROSION LOCALISEE DES ACIERS INOXYDABLES

II.1- DEFINITION DE LA CORROSION

Corrosion, du latin *corrodere*, signifie ronger, attaquer. C'est une interaction physico-chimique entre le matériau et son environnement, entraînant des modifications dans les propriétés du métal [14].

II.2- DIFFERENTES FORMES DE LA CORROSION

La corrosion peut se produire soit d'une façon uniforme soit d'une façon localisée. De ce fait, on peut distinguer différentes formes de corrosion :

II.2.1-Corrosion uniforme

Lorsqu'on ne distingue pas, sur toute la surface du métal, à l'échelle macroscopique, les sites cathodiques des sites anodiques, on appelle cette forme d'attaque corrosion uniforme [15].

II.2.2- Corrosion localisée

La corrosion localisée est définie comme étant une attaque qui se déroule en un milieu spécifiquement anodique d'une surface d'un matériau. Dans ce cas de réaction, on distingue clairement les zones anodiques et cathodiques [11, 16, 17].

Il existe différents types de corrosion localisée des aciers inoxydables :

La corrosion localisée en milieux neutres [18, 19] regroupe :

- La corrosion sous contrainte,
- La corrosion par piqûres,
- La corrosion caverneuse,
- La corrosion intergranulaire.

On peut trouver d'autres formes de corrosion localisées qui sont souvent des dérivées des précédentes telles que : la corrosion galvanique, la corrosion sélective, l'érosion-corrosion, la corrosion sous frottement [11], etc.

II.2.2.1- Corrosion sous contrainte

Ce type de corrosion est causé par l'action conjuguée d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif. Dans ce cas, la corrosion est localisée et apparaît sous forme de fissures [20-22].

La figure II.1 représente la section d'une vis en acier inoxydable ayant subi la corrosion sous contrainte.



Figure II.1- Corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable [23].

II.2.2.2- Corrosion par piqûres

C'est la manifestation classique de l'attaque des chlorures sur les aciers inoxydables. Seule une faible surface externe est affectée, mais l'attaque se prolongeant en profondeur, la résistance mécanique de l'équipement est rapidement affectée [19].

Elle dépend dans une large mesure de la présence d'ions chlorures dans le milieu : c'est une forme d'attaque localisée induite par dépassivation locale dans des conditions localement réductrices (Fig. II.2).

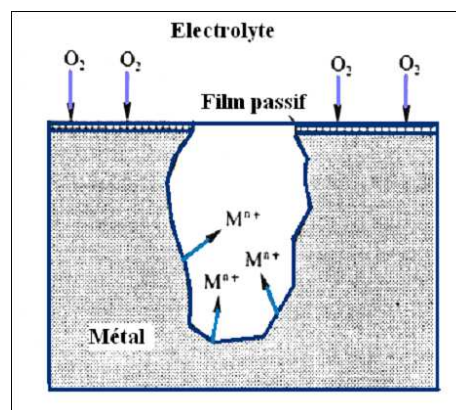


Figure II.2- Corrosion par piqûres [24].

II.2.2.3- Corrosion caverneuse

Tous les types d'aciers inoxydables sont susceptibles de subir une corrosion caverneuse (Joints, replis,...) [19]. Cette forme d'attaque est liée à des phénomènes d'hydrolyse et, en conséquence, à une diminution locale du pH, les ions Cl^- jouant un rôle important [25]. Dans la figure II.3, on observe une caverne de corrosion formée sous calorifuge à la surface d'un acier inoxydable.

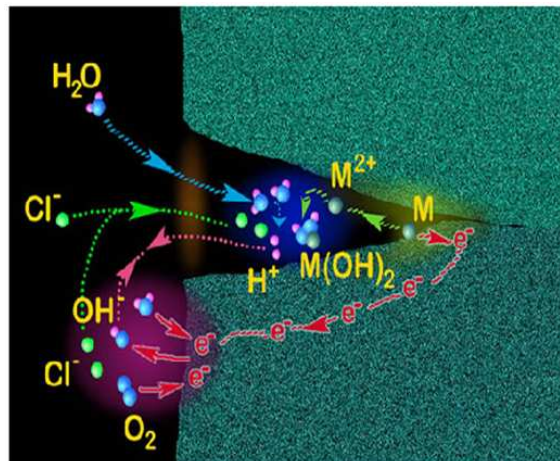


Figure II.3- Une caverne de corrosion [26].

II.2.2.4- Corrosion intergranulaire

La corrosion se développe aux points de jonction des grains du métal, détruisant progressivement la cohésion du matériau (Fig. II.4). Cette manifestation est quasiment invisible à l'œil nu mais affecte considérablement la résistance mécanique du métal. Elle se rencontre dans les aciers inoxydables et est due généralement à la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains qui appauvrissent en chrome les zones adjacentes et les rendent plus sensibles à la corrosion [18, 27].

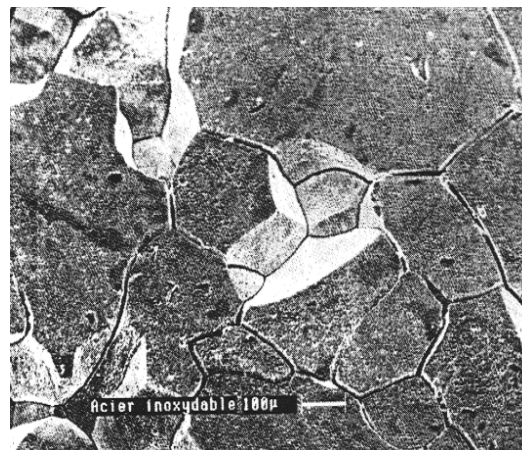


Figure II.4- Corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable [18].

La précipitation du carbure de chrome est favorisée par un refroidissement lent entre 500 et 900°C au cours de la fabrication de la pièce. Ce phénomène se rencontre particulièrement dans les zones proches des soudures. Si le risque de corrosion existe, il est recommandé :

- d'employer des aciers inoxydables à faible teneur en carbone (304L, 316L, ...).
- d'employer un métal d'apport très pauvre en carbone (< 0,03%) pour les soudures.
- de procéder à un traitement thermique des zones affectées par les soudures pour dissoudre les carbures de chrome.

II.3- MECANISMES DE LA CORROSION LOCALISEE

Les alliages passivables sont ceux qui sont les plus sensibles à la corrosion localisée. Un exemple typique est celui des aciers inoxydables en milieux chlorurés, où le film d'oxyde de chrome est localement détruit par les chlorures.

Ces formes de corrosion sont d'autant plus nocives que le rapport entre les aires des surfaces anodiques et des surfaces cathodiques est petit. En effet, cela conduit, pour un courant de corrosion global de faible intensité, à l'existence d'une densité locale de courant qui peut atteindre des valeurs très élevées. Cette dissolution locale importante peut alors provoquer la formation de défauts comme des piqûres, des cavernes ou des fissures, susceptibles, en endommageant les pièces ou les ensembles, de diminuer la durée de vie des pièces [11]

Il est donc important de pouvoir mesurer, à chaque fois que cela s'avère nécessaire, le "degré d'avancement" de ce type de dégradation ou bien encore de prévoir la durée de vie d'une pièce soumise à la corrosion localisée. Pour cela, il est indispensable de bien cerner les différents paramètres qui peuvent intervenir dans les différentes étapes du processus de dégradation.

II.3.1- Influence des hétérogénéités du matériau et du milieu

L'existence d'hétérogénéités dans le système métal/milieu est le facteur essentiel pour le déclenchement d'une corrosion localisée [24, 19]. Ces hétérogénéités peuvent se rencontrer aussi bien dans le matériau que dans le milieu.

II.3.1.1- Hétérogénéité du matériau

L'hétérogénéité du matériau est un facteur primordial de la corrosion localisée en milieu aqueux. Les fluctuations moléculaires au sein de la double couche produit une hétérogénéité à l'interface métal-électrolyte. Cette dernière peut s'amplifier et conduire à des vitesses d'attaque différentes selon les zones considérées. Dans de nombreux cas, ce processus conduira à une augmentation de la rugosité plutôt qu'à une corrosion localisée au sens habituel du terme [11].

II.3.1.2- Hétérogénéité du milieu

L'hétérogénéité du milieu, dû à la variation de sa composition, conduira à un effet de couplage galvanique. Cette variation du milieu entraînera une variation de l'intensité de la réaction cathodique. C'est notamment le cas des attaques par piles de concentration : d'après la loi de Nernst, plus la concentration du milieu en ions augmente, plus le potentiel du métal est élevé.

Dans certains cas, la réaction anodique peut se trouver affectée par une variation locale de pH. C'est le cas notamment du phénomène bien connu d'aération différentielle découvert par U.R. Evans en 1923, lorsqu'une pièce de fer est plongée dans un milieu neutre non tamponné (par exemple NaCl) ; on observe un accroissement de la vitesse de corrosion dans les zones non aérées (ou mal aérées) et, au contraire, une diminution de l'attaque dans les zones aérées. Ce phénomène est expliqué par le fait que le pH de la zone aérée (cathodique) devient plus élevé (réduction de l'oxygène) et contribue à passiver le métal. La corrosion dans les recoins commence souvent par cette étape (corrosion par effet de crevasse, corrosion filiforme, etc.). Le contraire se passe lorsqu'il s'agit d'un milieu acide : l'aération contribue à accroître la vitesse de corrosion des zones aérées (en l'absence de passivation).

En présence de moins de 80% d'humidité, pour l'acier inoxydable AISI 430, le phénomène de corrosion par piqûres se produit à une concentration de 4M de $MgCl_2$ [28].

Le phénomène de la corrosion localisée se caractérise par la coexistence, à la surface du métal, d'anodes avec la surface restée passive qui se comporte comme une cathode, ce qui conduit à un couplage galvanique. La figure II.5 présente les distributions de courant entre un site de corrosion locale (anode) et la surface passive (cathode).

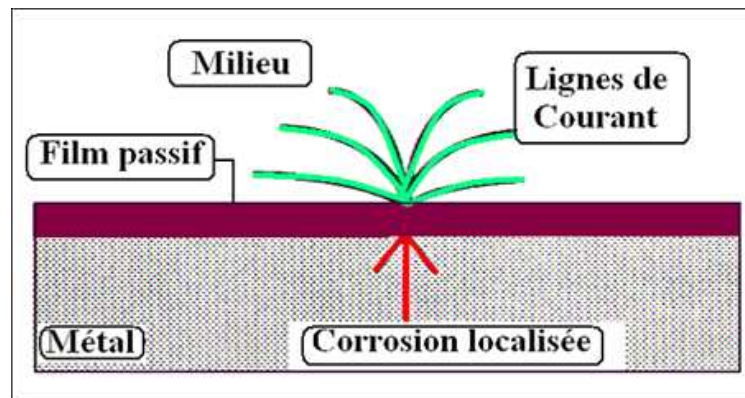


Figure II.5- Représentation théorique des distributions des lignes de courant à travers un défaut superficiel [29].

L'étude de la corrosion cavernueuse de l'acier inoxydable AISI 430 montre que le potentiel varie entre le fond de la piqure et la surface de l'échantillon [30].

II.3.2- Caractères généraux de la corrosion localisée [11]

Les caractères généraux de la corrosion localisée sont :

- la présence des défauts sur le film passif est la cause de chacun de ces types de corrosion.
- l'obstacle des échanges entre la solution présente dans les cavités et celle située en dehors des cavités est dû à des géométries locales particulières de ces deux types de corrosion. Le mot "cavité" décrit une piqure, une caverne, ou une fissure.
- les échanges sont limités par la géométrie de ces cavités qui sont partiellement obstruées par des dépôts inertes ou par des produits de corrosion, ou qui sont fines et profondes.
- lorsque les échanges sont limités, la diffusion, la migration et la convection se produisent. La diffusion est le phénomène qui tend à uniformiser la composition du milieu en tout point ; la migration est le déplacement des ions sous l'effet d'un champ électrique et de courant électrique ; la convection est le déplacement par une action physique (agitation, différence de pression ou de température).
- les oxydants, et principalement l'oxygène, les ions contenus dans les solutions (chlorures, sulfates, bicarbonates, etc.) et les produits de réaction qui se développent dans les cavités (produits de corrosion) ou en dehors des cavités, jouent un rôle important dans la corrosion.

- les réactions qui se produisent dans les cavités occluses et en dehors de ces cavités sont d'emblée différentes, en raison des différences d'accès de l'oxygène dissous, par exemple.
- la corrosion localisée implique la formation des sites préférentiels d'oxydation et de réduction.
- lorsque les anions OH^- sont présents, des réactions d'acidification se produisent. La corrosion localisée ne peut donc s'exercer qu'en présence d'un oxydant et n'aura lieu qu'en présence d'anions autre que OH^- , tels que Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- .
- lorsque la corrosion localisée se développe, des ions Cl^- , SO_4^{2-} , etc., diffusent depuis la solution extérieure vers la cavité pour équilibrer les charges positives des ions métalliques. La cavité agit comme une véritable pompe à anions et il n'existe pas a priori de concentration limite en Cl^- , SO_4^{2-} , etc., en dessous de laquelle la corrosion localisée est impossible.

II.3.3- Rupture du film passif

La figure II.6 présente la courbe intensité/potentiel type d'un matériau passif, en l'occurrence l'acier inoxydable. Celle-ci présente un domaine de passivité plus ou moins étendu pour lequel le courant de corrosion est très faible. La rupture du film passif se produit à partir du domaine transpassif pour un potentiel appelé potentiel de transpassivation ou potentiel de piqûre.

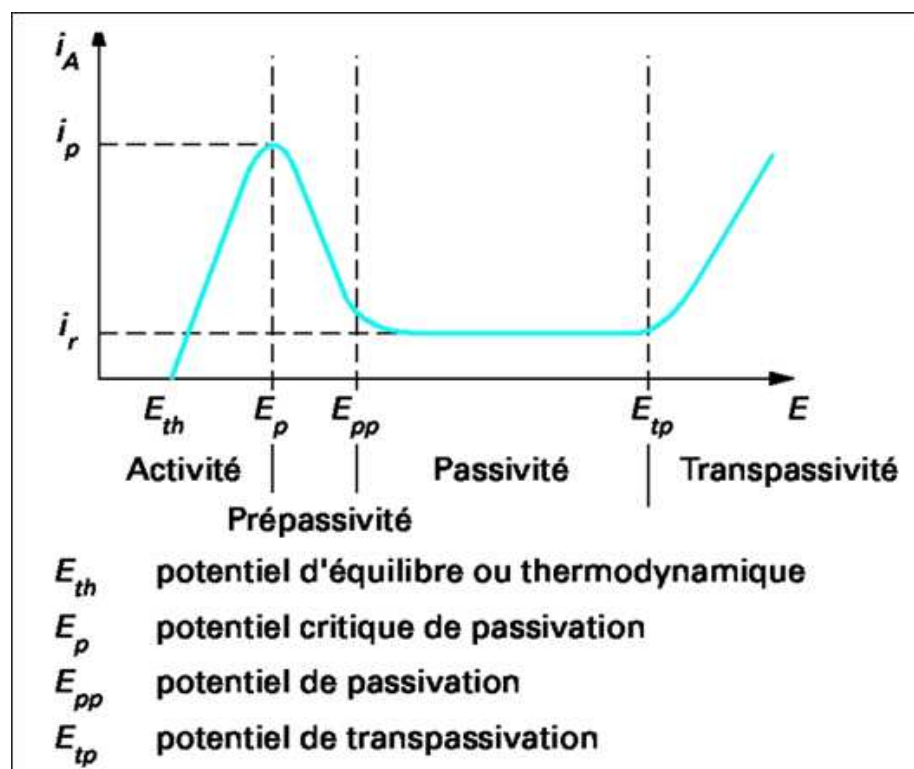


Figure II.6- Courbe intensité-potentiel typique d'un acier inoxydable.

La rupture du film passif dépend de plusieurs facteurs de natures chimie, métallurgique, mécanique ou électrochimique.

II.3.1.1- Facteurs chimiques [31]

La Figure II.7 présente un modèle de structure du film passif selon Okamoto et Shibata [32], tandis que la figure II.8 représente un processus de formation de la couche passive sur le fer [33]. En présence d'anion tels les halogénures, la couche passive peut se trouver déstabilisée à l'échelle moléculaire [34] comme le montre la figure II.9.

Différents processus permettent d'expliquer cette destabilisation [33]. Mentionnons, par exemple, l'adsorption compétitive entre les molécules d'eau dans la couche passive et les ions chlorures sur le fer : un complexe instable se forme puis se décompose selon les réactions chimiques suivantes :

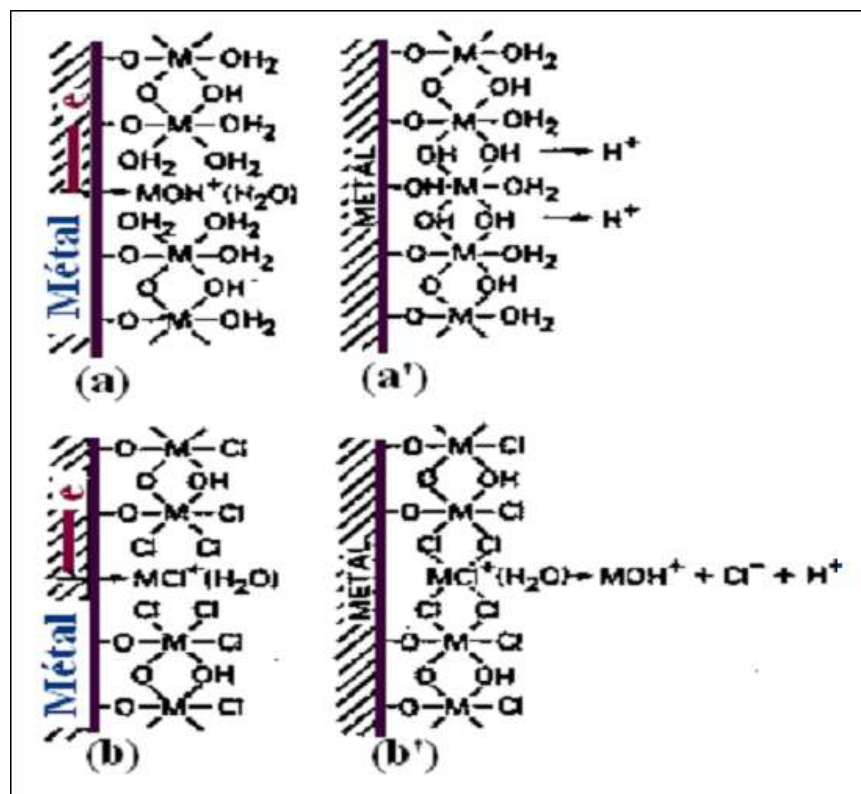
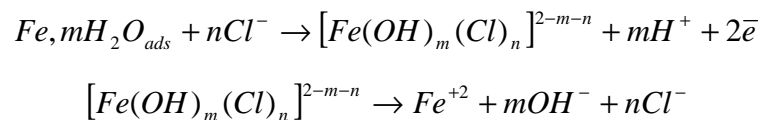


Figure II.7- Modèle de structure du film passif des aciers inoxydables selon Okamoto et Shibata [32].

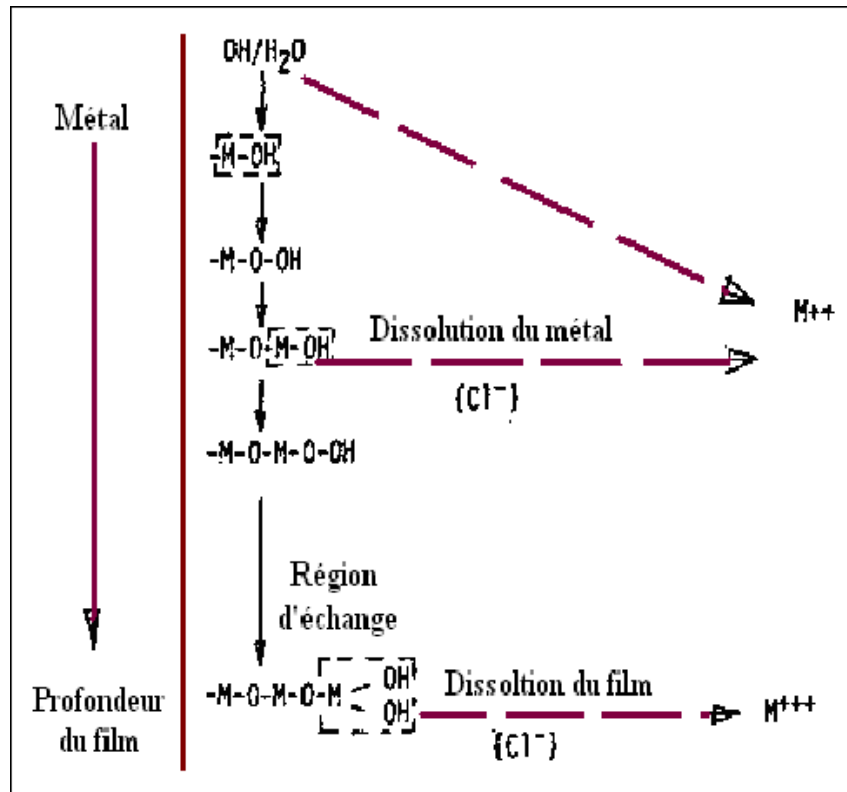


Figure II.8- Formation de la couche passive [33].

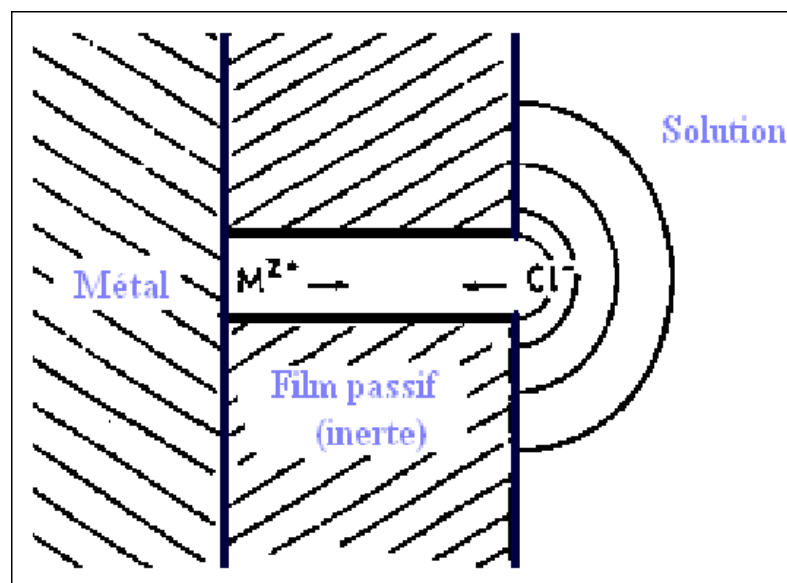
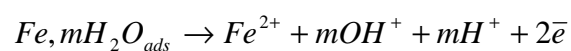


Figure II.9- Déstabilisation de la passivité par les ions chlorures [35].

D'une façon générale, tout se passe comme si les ions chlorures décomposaient catalytiquement les molécules d'eau absorbées, conduisant à une oxydation du fer sous-jacent [31] :



II.3.1.2- Facteurs électriques [31]

D'après Leckie et Uhlig [36], lorsqu'un ion agressif (un chlorure, par exemple) vient occuper la place initialement réservée à une espèce passivante, la rupture locale du film passif se produit. Hoar et Foster [37] ont présenté la formation d'un complexe entre plusieurs ions adsorbés et les espèces voisines de la couche passive. Ceci conduit à une diminution d'épaisseur en ce point ; il en résulte une augmentation du champ électrique d'où une rupture locale du film (Fig. II.10).

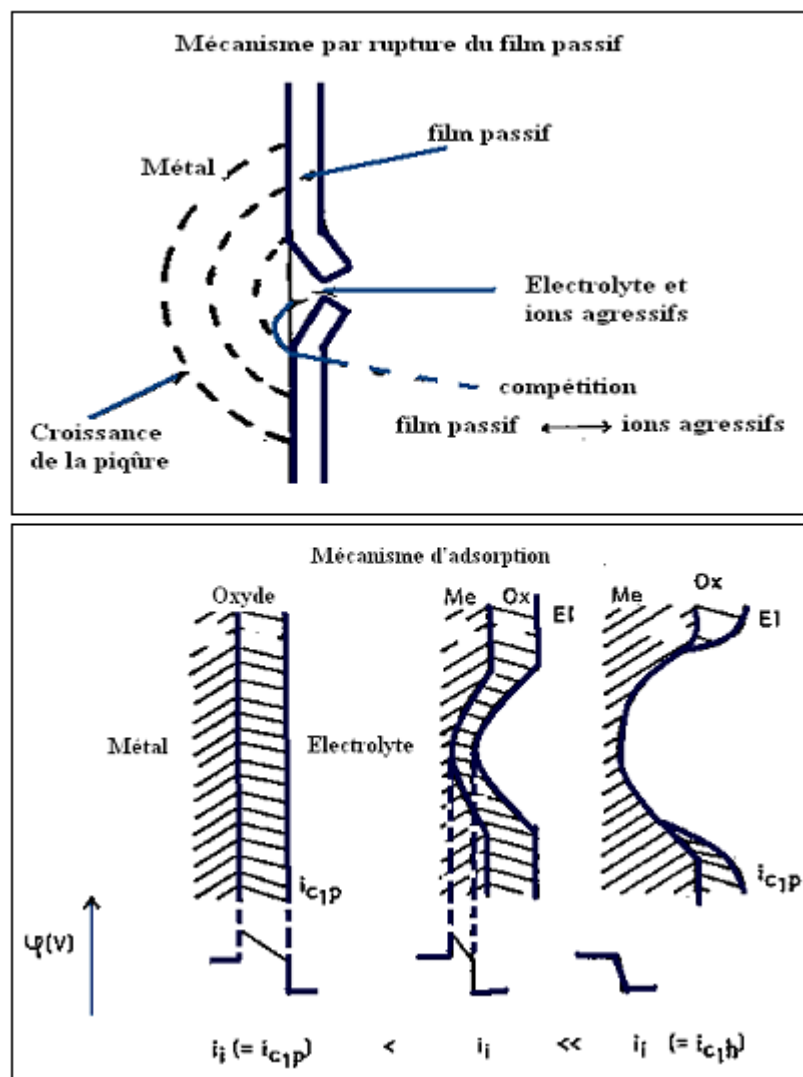


Figure II.10- Rupture localisée du film passif [34].

D'après Hoar [37], cette pénétration peut ne concerner qu'une partie de l'épaisseur de la couche passive. Le modèle de Galvele [38] est basé sur la migration des ions dans la solution qui produit alors un phénomène d'hydrolyse des produits de corrosion en dehors de la piqûre,

conduisant à une acidification locale, avec risque possible d'augmentation de la vitesse d'attaque.

L'apparition locale de pores dans la couche passive conduit à la formation de piqûres. Le modèle présenté sur la figure II.11 montre l'amorçage des fissures si une contrainte intervient.

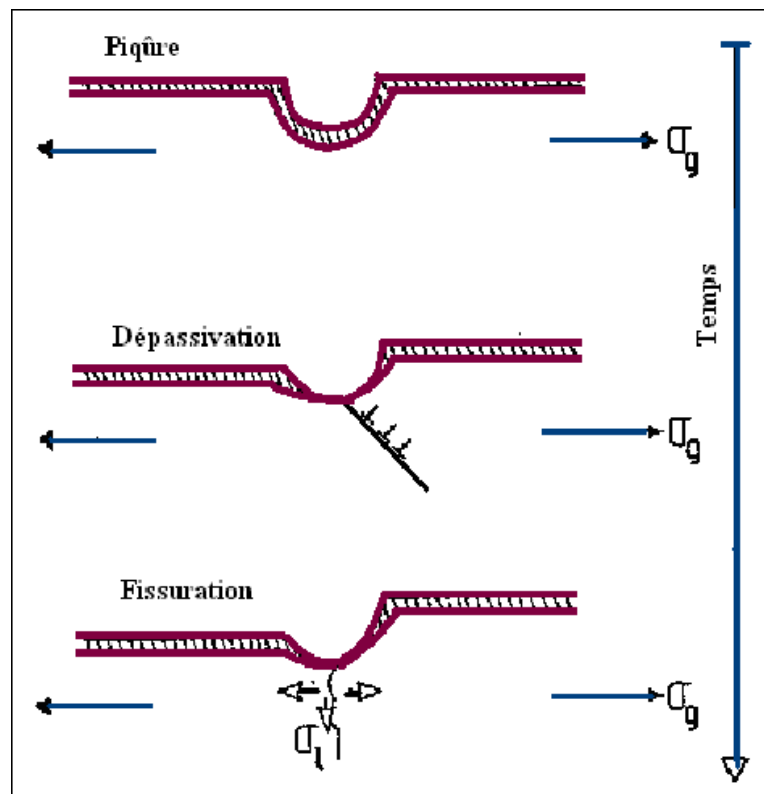


Figure II.11- Amorce d'une fissure sur une piqûre [39].

Burstein [26] considère que la couche passive agit comme une capacité. Au-dessus d'une épaisseur critique de cette couche, la rupture locale du film par un processus mécanique est possible, et l'adsorption d'anions comme les chlorures, en diminuant les tensions superficielles, fait décroître cette épaisseur critique.

II.3.1.3- Facteurs métallurgiques [31]

La microstructure joue un rôle important sur la dépassivation : au voisinage d'un précipité présent à la surface, qui se comporte comme une électrode lorsqu'il est en contact avec un électrolyte, la couche passive est modifiée. Son potentiel libre est différent de celui de la matrice métallique qui l'entoure et il se comporte soit comme une anode, soit comme une cathode. Une pile galvanique se trouve donc formée (Fig. II.12) [38, 40]:

- Si l'inclusion est anodique, il y a dissolution de celle-ci et une nouvelle surface est mise à nue.
- Si elle est cathodique, c'est le métal qui est attaqué au voisinage du précipité.

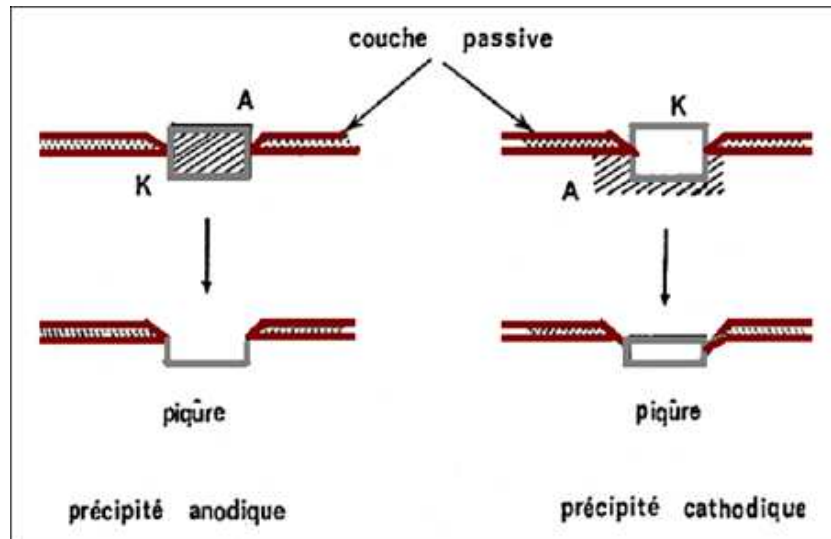


Figure II.12- Processus d'attaque sur des inclusions non métalliques.

Parmi ces précipités, notons le rôle particulièrement néfaste joué par les sulfures dans les aciers inoxydables. Le plus courant d'entre eux est le sulfure de manganèse. Dans les cas où il est peu soluble, celui-ci peut en effet provoquer l'apparition en surface de véritables cavités au fond desquelles on retrouve le précipité [41, 42]. On rencontre aussi des sulfures mixtes de fer et de manganèse [43].

En présence ou non de sulfures, d'autres types de précipités, comme l'alumine ou les silicates peuvent donner naissance à des piqûres. Des inclusions "duplex" peuvent même être présentes : citons, par exemple, le cas de particules d'oxyde de magnésium, MgO, enrobées par du sulfure de manganèse. Ce sont des phénomènes identiques que l'on rencontre, par exemple, lors de la déchromisation près des joints de grains dans les aciers austénitiques sensibilisés [40, 17, 44].

Selon Irhzo [45], l'addition du molybdène ou du tungstène à la composition des alliages renforce la couche passive formée à la surface des aciers inoxydables. Ces éléments donneraient naissance à des ions complexes, molybdates ou tungstates, qui constitueraient des obstacles à la pénétration et à la migration des chlorures. De plus, les propriétés de conduction de la couche passive seraient modifiées. Il est nécessaire pour assurer un bon

caractère protecteur des films passifs, que ceux-ci possèdent une conduction électronique et non ionique [46], car cette dernière favorise en effet la migration des ions, et donc la corrosion.

II.3.1.4- Facteurs mécaniques [31]

Lorsqu'un alliage est sollicité par une contrainte, cela provoque une déformation qui fait migrer les dislocations à l'intérieur d'un grain. Scully [47] a montré que ce phénomène a une incidence en présence d'un milieu corrosif. En effet, ces dislocations se déplacent selon les plans de glissements activés puis débouchent aux joints de grains ou à la surface du matériau: des marches microscopiques apparaissent, correspondant à la déformation plastique (Fig. II.13). Lorsqu'une marche est formée, la couche passive, dont la plasticité est relativement faible, est localement rompue et une surface nouvelle, dénudée, est ainsi soumise à l'action du milieu. La corrosion sous contrainte qui en découlera va dépendre:

- de la vitesse de formation des marches,
- de la vitesse de dissolution de la nouvelle surface,
- de la vitesse de reconstitution de la couche passive.

On a donc compétition entre la dissolution et la repassivation. Le cas le plus défavorable correspond à des valeurs équivalentes des vitesses de ces deux processus (Fig. II.14) : une fissure se développe alors selon un plan de glissement [48].

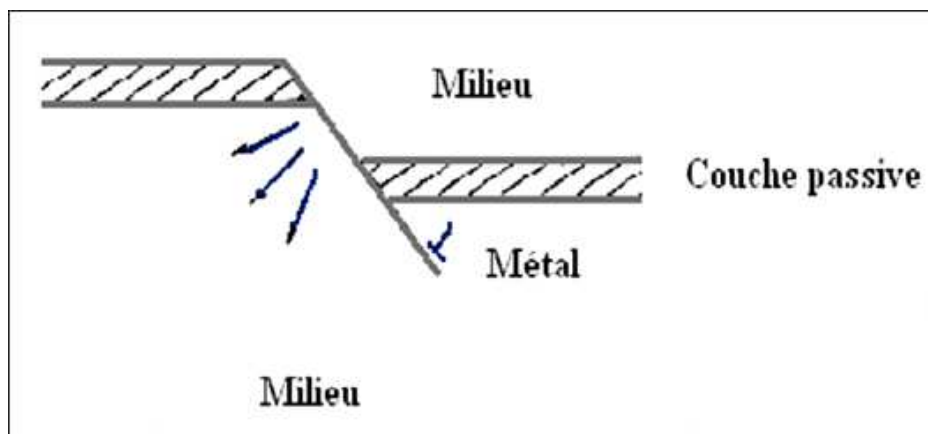


Figure II.13- Rupture du film passif par émergence d'une dislocation.

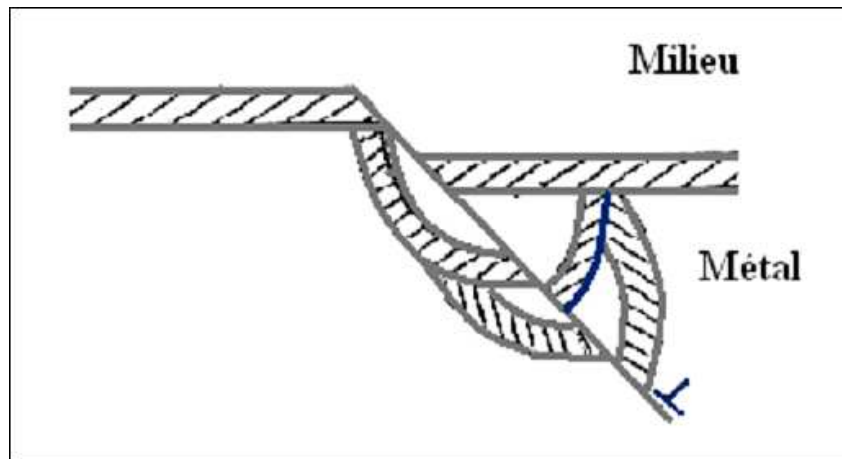


Figure II.14- Amorçage d'une fissure sur une marche.

II.3.1.5- Facteurs électrochimiques [31]

La formation de piqûres ou de crevasses sur certains sites particuliers de la surface peut se produire à cause des modifications locales du milieu. Ce phénomène est souvent associé à une concentration locale plus faible en oxygène.

Pourbaix a montré que lors d'une telle situation, le confinement conduit à un abaissement du pH et du potentiel [49]. Considérons le cas du fer en solution chlorurée à pH 8 (Fig. II.15) dont le point représentatif global est dans le domaine de piqûration (point 2). Par suite des modifications locales évoquées ci-dessus, ce point pour la piqûre ainsi formée va se déplacer vers le domaine actif (point 3). Si l'on veut repasser la piqûre, l'ensemble du matériau doit être amené à un potentiel plus faible appelé potentiel de protection (point 1). Dans ces conditions, le point représentatif de la piqûre passe dans le domaine d'immunité (point 4). Sur ces bases, des modèles ont été proposés par Strehblow [34] et Galvele [50], faisant appel à la modification locale de la stabilité de la couche passive par suite de changements dans la composition du milieu.

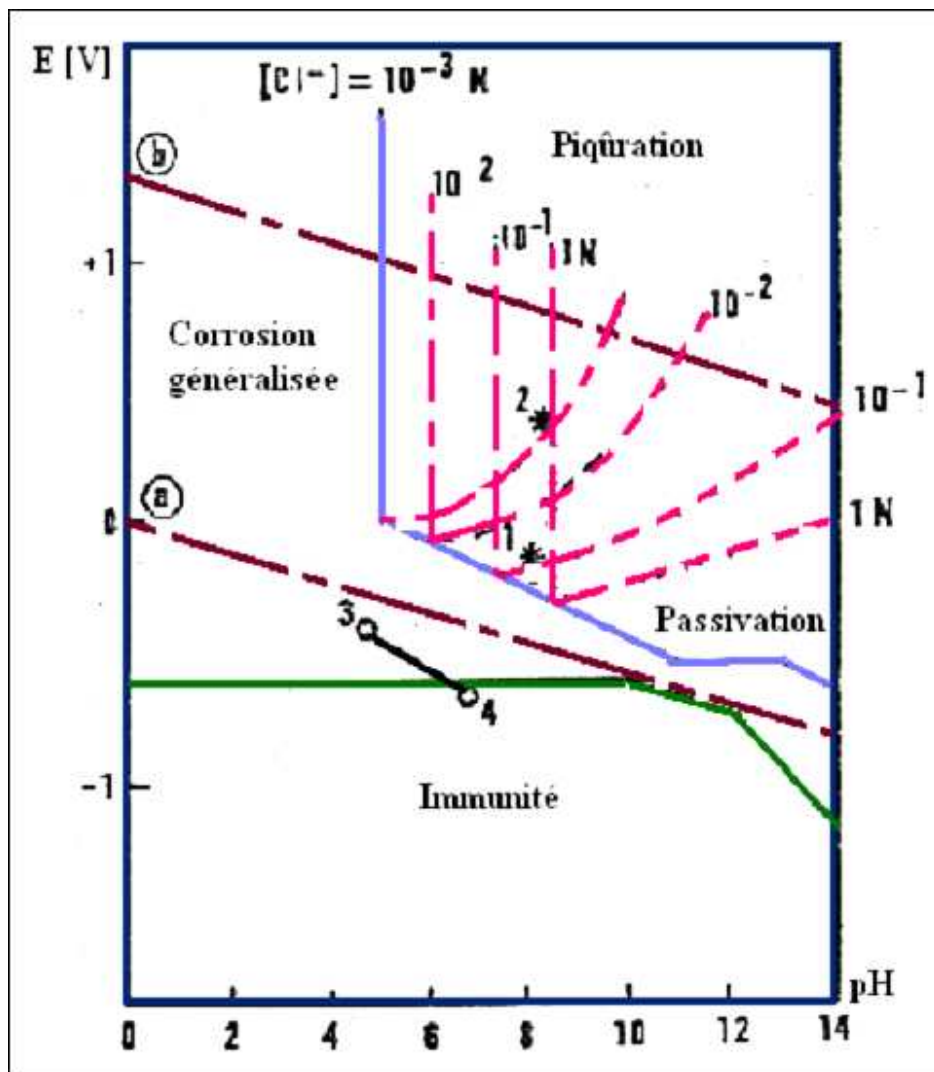


Figure II.15- Diagramme E-pH du fer en milieu chloruré [49].

Lors de la corrosion localisée, s'établit un potentiel de corrosion appelé potentiel de corrosion libre. Un élément de corrosion est une électrode mixte hétérogène. Il présente un domaine essentiellement anodique et, comme tel, des réactions cathodiques et des densités de courant partiel prépondérantes qui sont désignées sous le nom d'anode et cathode d'élément. Sur l'anode, se produit essentiellement une dissolution du métal. Anode et cathode se trouvent insérées dans un circuit électrique qui traverse le métal et la solution électrolytique. En conséquence, l'anode se trouve à un potentiel plus bas que celui de la cathode.

II.4- METHODES DE PROTECTION DE LA CORROSION LOCALISEE

Les différentes méthodes de protection de la corrosion localisée sont [11] :

- empêcher la formation de sites locaux préférentiels d'oxydation et de réduction.

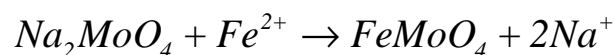
- empêcher l'acidification locale.
- repassiver le métal dans la cavité acide.
- former une couche protectrice dans les cavités acides.
- diminuer l'affinité de la corrosion localisée

II.4.1- Empêcher la formation de sites préférentiels d'oxydation et de réduction

Tout recoin dû à la géométrie des pièces, à des dépôts, à des assemblages particuliers, est sujet à l'amorçage de la corrosion cavernueuse. Des surfaces moins exposées à un brassage intense et uniforme de la solution sont susceptibles d'être des amorces de corrosion localisée. Pour lutter contre la corrosion localisée des aciers inoxydables, une circulation importante permanente est particulièrement nécessaire. Une grande propreté métallurgique, notamment du point de vue des inclusions non métalliques, est également capitale.

II.4.2- Empêcher l'acidification locale [11]

L'acidification locale est inhibée si les ions métalliques précipitent dans les cavités sous une forme autre qu'un oxyde ou un hydroxyde. Les précipités les moins solubles dans les conditions qui existent dans les cavités sont les plus efficaces. Le ferromolybdate de fer exerce ce rôle et les molybdates doivent en principe être de bons inhibiteurs contre la corrosion localisée. La réaction proposée est :



II.4.3- Repassiver le métal dans la cavité acide [11].

Si la forme de la cavité est close et si la solution dans la cavité est saturée en $FeCl_2$, la repassivation anodique du fer peut se produire.

En réalité, les cavités ne sont pas totalement fermées et une repassivation correcte paraît difficile. On connaît cependant quelques cas de corrosion localisée d'acier inoxydable AISI 316 ou des additions de nitrates ont permis de stopper la corrosion cavernueuse.

II.4.4- Former une couche protectrice dans les cavités acides

L'addition des éléments au fer et aux aciers, tel que le molybdène, le tungstène, le silicium et peut être le cuivre, forment des composés insolubles dans les conditions acide et réductrice et

sont a priori susceptibles d'apporter une certaine protection. Une étude expérimentale [26] a montré que MoO_2 apporte une remarquable protection en milieu acide chloruré concentré, dans des conditions peu ou pas oxydantes. Le rôle du tungstène contre la corrosion localisée des aciers inoxydables a été souligné principalement lorsqu'il intervient comme élément d'alliage, et peut-être moins lorsqu'il est présent comme tungstate dissous WO_4^- .

II.4.5- Diminuer l'affinité de la corrosion localisée [11].

La protection cathodique a pour but de réaliser un état d'immunité de toute la structure, mais dans le cas d'une protection cathodique légère, on peut diminuer l'affinité de corrosion dans les cavités selon les conditions d'acidité et de concentration qui y règnent. Cela est obtenu en abaissant le potentiel de l'ensemble de la structure en-dessous d'un potentiel que l'on appelle potentiel de protection contre la propagation de la corrosion localisée.

La figure II.16 montre schématiquement le potentiel de protection pour différentes nuances d'acier inoxydable, ainsi que des conditions typiques de pH et de potentiel dans les cavités de corrosion localisée [11].

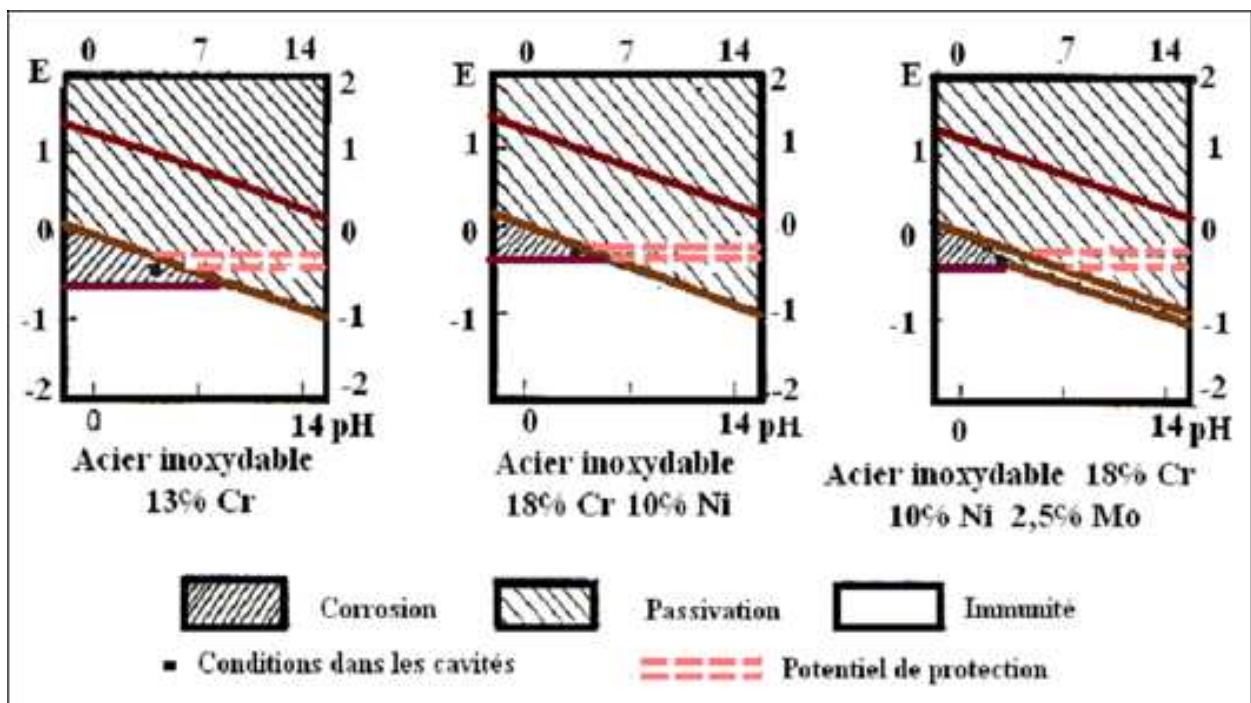


Figure II.16- Représentation schématique des conditions dans les cavités de corrosion localisée et des potentiels de protection pour quelques aciers inoxydables [11].

II.5- CORROSION SPECIFIQUES DES ACIERS INOXYDABLES

L'étude de l'effet d'un écrouissage sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables tels que AISI 304L [51,52, 53] et AISI 430 [54, 55, 28] est très importante. La nécessité d'une revue complète se fait d'autant plus sentir qu'à notre connaissance, seule Szklarska-Smialowska [54] y consacre une courte synthèse. Elle y expose les contradictions qui apparaissent dans la littérature aussi bien au niveau de la modification de critères électrochimiques comme le potentiel de piqûres qu'en termes de nombre et taille des piqûres observées en fonction du taux de déformation. En résumé, elle indique que l'influence d'un écrouissage sur la corrosion localisée est complexe. En effet, les auteurs font appel tour à tour aux modifications structurales du métal, à la distribution des inclusions et nouvelles phases induites ainsi qu'aux changements de propriété du film passif, par exemple.

C'est le relatif manque de publications sur le sujet et surtout d'exemples concrets qui nous amène dans un premier temps à rechercher les preuves d'une éventuelle modification des mécanismes de corrosion par l'écrouissage sur des métaux en conditions réelles d'utilisation ou du moins dans le cadre de tests à long terme. Dans un deuxième temps, nous passons rapidement en revue les études en laboratoire concernant des métaux communs avant de détailler les résultats de tests électrochimiques effectués sur aciers inoxydables. La chronologie dans le déroulement des étapes de la corrosion par piqûres est respectée dans la présentation des différents critères. L'objectif est de montrer à chacune de ces étapes en quoi l'opération d'écrouissage peut modifier leur déroulement par rapport au même acier à l'état recuit. Enfin, on confronte les hypothèses proposées par les différents auteurs.

II.5.1. Mise en évidence d'un effet en conditions réelles

Il est communément établi, y compris dans les ouvrages de métallurgie générale, que «les régions écrouies d'un métal s'attaquent plus facilement que celles qui sont recristallisées». En laboratoire, cette observation permet d'interpréter les différents types d'attaque à usage métallographique. Cependant, on manque de données concrètes concernant les effets d'un écrouissage sur la corrosion des aciers inoxydables en conditions réelles d'utilisation. Bien que nous n'ayons pas relevé d'exemples pour ces alliages en particulier, nous consignons des résultats concernant des aciers au carbone écrouis et testés en conditions «réelles» sur des durées importantes justifiant l'intérêt d'une telle étude sur les aciers inoxydables, Traverso [56] et Mor [57] ont montré que la localisation de l'attaque augmente avec l'augmentation du

taux de déformation. Le nombre de piqûres a été augmenté dans le cas d'un acier à 0,15% de carbone déformé par emboutissage [58].

Ainsi, des tests d'immersion de longues durées dans de l'eau salée sur des aciers au carbone écrouis par divers moyens montrent une aggravation de la perte de masse subie par rapport à des échantillons non déformés [59]. Cette tendance semble dépendre de deux facteurs :

- ◆ Le taux de carbone qui doit dépasser un pourcentage critique situé entre 0.11 et 0.20%.
- ◆ Le mode de déformation qui met en évidence l'augmentation de la dissolution dans le cas de la compression et de la torsion et qui reste sans effet dans le cas de la traction.

Le même type de test en immersion marine réelle sur des aciers à 0.14%C déformés par traction ne montre d'ailleurs pas d'aggravation de la perte de masse [57]. Elle n'est décelable que si les échantillons sont enfouis dans les sédiments en conditions anaérobies. En ce qui concerne la morphologie de l'attaque, il est clair dans les deux milieux qu'elle devient de plus en plus localisée avec la déformation et qu'elle dépend de la direction des faces testées par rapport à la direction de laminage. La localisation de la corrosion avec l'écrouissage est bien mise en évidence par une étude statistique de la population des piqûres de corrosion sur un radiateur en acier embouti. Après un test de longue durée en grandeur réelle dans de l'eau chaude, on constate que l'apparition des piqûres est directement liée aux zones les plus déformées par l'emboutissage [58].

II.5.2- Caractérisation électrochimique sur aciers inoxydables

II.5.2.1- Potentiel libre

Le suivi du potentiel libre en fonction du temps d'immersion permet d'apprécier l'état métastable (thermodynamiquement éloigné d'un état d'équilibre) qui s'établit entre l'acier et la solution [60]. Ce potentiel, dépendant de sa répartition à travers le film passif et la double couche électrochimique, permet de sonder d'éventuelles modifications de leurs caractéristiques en fonction du taux d'écrouissage.

L'effet d'une déformation à froid sur le potentiel libre d'aciers inoxydables, dans différents milieux, a été étudié par plusieurs auteurs tels que Phanadis [61], Avramovic [62], Elayaperumal [63] et Barbucci [64, 65].

En milieu acide concentré (H_2SO_4 1M), c'est-à-dire en l'absence de film passif, le potentiel libre d'un acier 304 est abaissé d'une centaine de mV à l'état laminé [63]. En milieu chloruré (NaCl 35%), où le film passif est présent, les résultats sont plus dispersés en fonction de la déformation. On note notamment la présence d'un minimum pour des déformations intermédiaires [61, 66].

II.5.2.2- Caractéristiques de l'interface (film passif/double couche)

On peut souvent corréler les variations de potentiel libre avec les caractéristiques de l'interface acier/solution à savoir le film passif et la double couche électrochimique. Des mesures XPS montrent un rapport chrome/fer du film passif plus important sur des échantillons d'acier AISI 304 laminé à 66% comparés aux mêmes échantillons recuits [61], et ceci, que les films soient formés à l'air ou en solution. D'après les mesures d'impédances électrochimiques à différents potentiels, l'épaisseur du film passif déduite directement de la capacité est généralement plus élevée dans le cas de l'échantillon recuit (26.2 à 51.6 Å) que pour l'échantillon laminé (33.7 à 125 Å). La résistance de polarisation est alors plus importante et la capacité plus faible pour l'échantillon laminé. Ces variations semblent dépendre du degré de déformation puisque, pour une nuance équivalente, on constate que la résistance de polarisation diminue pour des déformations faibles puis augmente fortement en cas de déformations plus importantes [67]. La résistance de polarisation la plus faible est reliée à l'intensité de corrosion la plus élevée et, pour des déformations plus importantes, la forte augmentation de la résistance de polarisation correspondrait à la formation d'un film passif plus protecteur.

Le film passif formé sur un acier de type AISI 316 dans l'acide sulfurique 1M est plus épais sur la surface en tension d'une éprouvette en «U» que sur la surface en compression ou sur une surface libre de toute tension [68]. Une étude similaire [69] réalisée sur la nuance AISI 302 montre que le film passif semble se former plus rapidement sur les surfaces libres de toute contrainte. La concentration en éléments d'alliages dans le film peut également dépendre de l'état de contrainte. Ainsi, la migration du molybdène dans le film passif semble réduite par un champ de contraintes quelle que soit sa nature : compression ou traction [68]. Par contre, l'épaisseur du film passif est toujours augmentée dans le cas d'un échantillon sous tension et réduite pour une compression [69].

II.5.2.3- Courant de passivité

Le courant de passivité est un indicateur du caractère protecteur du film passif selon que celui-ci se soit formé sur une surface recuite ou écrouie. En règle générale, le courant mesuré en milieu acide dans le domaine passif augmente lorsque l'échantillon est déformé. Le facteur d'augmentation peut être très important : de sept pour un acier AISI 304 laminé 35% dans H_2SO_4 1M [63] à plus de trente pour une nuance équivalente laminée 58% dans une solution de sulfates et chlorures [64]. En milieu chloruré, on note que les résultats sont plus dispersés qu'en milieu acide et on relève même un cas surprenant de baisse du courant passif de l'ordre d'une décade pour une nuance AISI 304 laminée à 66% [61].

II.5.2.4- Temps d'incubation

Le temps écoulé pour amorcer la première piqûre sur un métal passif exposé à une solution contenant des anions agressifs est appelé temps d'incubation. Salvago [51] montre qu'il existe un temps d'incubation de la corrosion localisée pour une nuance AISI 304L en polarisation potentiostatique dans HCl 0.1M. Or ce temps d'incubation diminue lorsque la nuance est laminée à 50% à la température de l'azote liquide (-196°C). Il disparaît même totalement pour des taux intermédiaires de 30% de laminage où la corrosion s'amorce immédiatement. Ce résultat est à comparer avec ceux de Vignal [70] qui a mesuré une diminution du temps d'incubation de la corrosion par piqûres sur un acier inoxydable duplex tracté in-situ dans NaCl 0.5M, même si l'on est ici à la frontière de la corrosion sous contrainte où des effets dynamiques de rupture du film passif peuvent avoir lieu.

II.5.2.5- Stabilité des piqûres métastables

Les piqûres amorcées ne se stabilisent pas nécessairement. Elles sont alors qualifiées de métastables et correspondent à des événements généralement limités dans le temps correspondant à la rupture du film passif et aux tous premiers stades de propagation de la piqûre avant repassivation. Suleiman [71], dans le cadre d'une étude portant sur la mesure des transitoires de potentiel à courant imposé, a étudié la stabilité des piqûres métastables sur un acier AISI 316L brute de laminage à l'état industriel comparée à un état recuit dans NaCl 0.5M. Il constate qu'à l'état écroui, les transitoires de potentiel ont une durée de vie beaucoup plus longue (jusqu'à 1000 s environ).

II.5.2.6- Potentiel de piqûres

La détermination du potentiel de piqûres est universellement utilisée pour caractériser la sensibilité d'une nuance vis-à-vis de l'amorçage de la corrosion localisée. Il apparaît en réalité comme un critère beaucoup plus global à l'échelle du courant auquel il est associé. En fait, il induit une notion de stabilisation de la piqûre en elle-même. Or, l'influence d'un écrouissage sur la valeur du potentiel de piqûres (E_{pit}) d'un acier inoxydable n'est pas claire.

Le taux d'écrouissage de l'acier inoxydable est un paramètre d'influence secondaire sur le potentiel de piqûres par rapport à des effets chimiques de modification d'éléments d'alliage, par exemple. En effet, les variations de E_{pit} ne dépassent que rarement quelques dizaines de mV (contre plusieurs centaines pour des modifications chimiques). Sinigaglia [72] montre qu'un acier austénitique 16Cr-14Ni-2Mo ne présente pas de variations importantes de E_{pit} en fonction du taux de déformation par laminage, de la température de laminage (et donc de la quantité de martensite induite) et de l'orientation de la surface par rapport à la direction de laminage. Concernant la nuance AISI 316L, il met en évidence une diminution de E_{pit} uniquement pour les directions transverses à la direction de laminage en fonction du taux de déformation.

Cigada [73] constate un effet similaire. Il a montré que l'augmentation de la quantité de martensite par déformation à la température de l'azote liquide à un effet tantôt positif (AISI 316L laminé et tréfilé, AISI 304L tréfilé) tantôt négatif (AISI 316L tracté, AISI 304L laminé) ou sans effet significatif (AISI 304L tracté).

L'écrouissage est aussi un paramètre de second ordre par rapport à la concentration de la solution d'essai en Cl^- , par exemple. En effet, si une relation semi-logarithmique est généralement établie entre E_{pit} et la teneur en chlorure de la solution [74], Barbucci [64] montre que le coefficient directeur de cette relation diminue avec le degré de déformation de l'échantillon. On observe donc un domaine de concentration en Cl^- faible où l'échantillon laminé présente un potentiel de piqûres plus élevé que l'échantillon recuit et un domaine de concentration importante où l'on constate l'inverse.

II.5.3- Localisation et morphologie des piqûres

En ce qui concerne la localisation des piqûres, les résultats sont qualitatifs et donc sujets à

caution. Néanmoins des micrographies réalisées sur un acier AISI 304 polarisé anodiquement dans une solution 0.3% Na_2SO_4 + 10^4 ppm Cl^- montre que les piqûres ont tendance à s'amorcer à l'interface entre la matrice austénitique et les îlots de martensite. Il est impossible de visualiser si la piqûre s'amorce sur l'une ou l'autre des phases mais sa propagation semble mettre en jeu les deux phases [64]. D'autres observations sur un échantillon AISI 430 après un test de détermination du potentiel de piqûres dans NaCl semblent montrer une localisation des piqûres le long des bandes de déformation [30].

Pour ce qui est de la morphologie des piqûres, on ne note pas de modifications en fonction de la déformation par traction dans le cas de nuances AISI 304 et AISI 316 soumis à une polarisation constante dans 0.5M NaCl + 0.1M NaHCO_3 [75]. Par contre, l'étude d'un acier 18Cr-10Ni-2Mo écroui par traction jusqu'à 30% par analyse d'image après maintien potentiostatique dans NaCl 0.1M montre que les grosses piqûres ($>100\mu\text{m}$) augmentent en nombre assez uniformément avec la déformation [64]. Les piqûres de taille plus faible ($<100\mu\text{m}$) présentent un minimum en nombre autour de 15% de déformation. A ce taux, le faible nombre de piqûres est compensé par une taille plus importante.

Une étude [76] faisant appel à la technique « PPR » [77] (Pit Propagation Rate test) permet d'avoir accès à la densité de courant de propagation de la piqûre à potentiel imposé. Elle montre des résultats dispersés puisqu'un laminage à froid augmente cette densité de courant dans le cas d'un acier AISI 316L et l'abaisse fortement dans le cas de nuances « TRIP » (Transformation Induced Plasticity). L'aire totale des piqûres et la densité de courant augmente avec la déformation. L'auteur conclut que la croissance des piqûres est accélérée, de l'ordre de 45%, après une déformation de seulement 1% et n'augmente que très peu pour de plus grandes déformations.

En partant du principe que l'électrolyte à l'intérieur de la piqûre présente un pH très inférieur à celui de la solution, on peut avoir une bonne idée de la variation de la densité de courant de propagation en étudiant la dissolution uniforme de la matrice en milieu acide par perte de masse ou en relevant l'intensité critique (I_c) au pic d'activité sur une courbe de polarisation. On constate que, dans la majorité des cas, une augmentation de la perte de masse ou du paramètre I_c avec le taux d'écrouissage. Néanmoins, il existe des cas où l'on ne relève aucune variation de l'intensité de dissolution et même des diminutions ou des évolutions non régulières de celle-ci en fonction de la déformation.

CHAPITRE III

PROPRIETES MECANIKUES DES ACIERS INOXYDABLES

CHAPITRE III

PROPRIETES MECANIQUES DES ACIERS INOXYDABLES

III.1- GENERALITES SUR LES ACIERS INOXYDABLES

L'histoire des aciers inoxydables a connu trois étapes importantes : la découverte de certaines propriétés de fer allié au chrome et de leur étude scientifique, puis de leurs exploitations industrielles.

La corrosion de l'acier a incité le chercheur à élaborer des méthodes de protection qui puissent le rendre résistant à la corrosion. En 1797, Vauquelin a découvert la propriété chimique conférée au fer par le chrome. Berthier constata, en 1821, que si l'on procédait à la réduction d'un mélange d'oxydes de fer et de chrome, on obtenait un métal résistant aux acides. Cette résistance augmente avec l'augmentation de leur teneur en chrome, avec cependant quelques inconvénients :

- Une résistance à la corrosion insuffisante si la teneur en chrome est basse.
- Plus on augmente la teneur en chrome, plus on diminue sa déformabilité.
- Le critère d'évolution était en général la résistance à l'acide sulfurique ou à l'eau.

La littérature scientifique mentionne que la découverte des aciers inoxydables fut faite entre 1900 et 1915 par plusieurs métallurgistes à la fois. Les aciers inoxydables constituent une famille d'aciers alliés qui présentent une grande variété de propriétés physiques, mécaniques et surtout chimiques ; ils sont capables de résister à la corrosion à froid ou à température peu élevée. Cette résistance à la corrosion est due essentiellement à la présence des éléments d'addition comme le nickel et surtout le chrome avec un minimum de 13% [2] alors que d'autres auteurs limite ce pourcentage entre 10 et 20% de chrome [3-5].

Les aciers inoxydables sont caractérisés aussi par leurs facilités de mise en forme (à froid ou à chaud) par forgeage, chaudronnage, emboutissage, usinage, soudage. Les aciers inoxydables concernent un ensemble d'alliages ferreux résistant à un grand nombre de milieux corrosifs, dans des limites étendues de température. La présence de chrome, dans

les aciers inoxydables, permet la formation en surface d'un film de passivation conférant à l'alliage son caractère d'inoxidabilité.

L'emploi des aciers inoxydables a pour but d'améliorer deux aspects principaux :

- la résistance à la corrosion dans le milieu de service.
- les propriétés mécaniques exigées par la mise en œuvre et les conditions d'utilisation.

III.2- TRAITEMENTS THERMIQUES DES ACIERS INOXYDABLES

Les traitements thermiques, dits de qualité, appliqués aux aciers inoxydables, sont effectués afin de leur conférer leurs propriétés d'usage : caractéristiques mécaniques ou résistance à la corrosion. Ces traitements thermiques (trempe, revenu, recuit,...) effectués sur les aciers inoxydables permettent d'aboutir à des transformations en phase solide et ainsi modifier les caractéristiques physique et mécanique du matériau.

En général, trois types peuvent être considérés :

III.2-1- Aciers inoxydables ferritiques

Ces aciers conviennent pour les pièces de faibles épaisseurs : applications domestiques.

Les aciers inoxydables ferritiques *stricto sensu* se caractérisent par l'absence de domaine monophasé γ et $\alpha + \gamma$.

Cependant, sont classés dans les aciers ferritiques des aciers présentant de l'austénite à chaud (existence d'un domaine $\alpha + \gamma$), jusqu'à des teneurs de 30 % par exemple, mais aucune martensite dans le métal à l'état de livraison. Nous appelons parfois semi-ferritiques ces aciers dans la suite du texte.

Les teneurs en carbone et azote, éléments gammagènes, sont donc modérées, et inférieures à 0,1 %. L'emploi d'un élément à la fois carburigène et alphagène comme le titane, le niobium ou le zirconium assure le caractère totalement ferritique de la nuance : nuances dites stabilisées. La teneur en chrome peut aller de 10,5 à 30 %.

Les aciers inoxydables ferritiques ne sont pas durcis volontairement par traitement thermique. Ces aciers ne prennent pas la trempe et sont utilisés à l'état recuit. Il importe cependant d'éviter, durant le cycle de fabrication, les maintiens dans les domaines de température où peut apparaître une fragilisation du métal, décrits ci-dessous en allant des températures les plus basses vers les plus hautes.

III.2.2- Aciers inoxydables martensitiques

Dans ce cas, la structure est totalement martensitique et confère à ces aciers une limite d'élasticité, une résistance, ainsi qu'une dureté élevées. Leur ductilité est par contre moindre que celle des aciers inoxydables ferritiques ou austénitiques et, afin de l'améliorer, les aciers inoxydables martensitiques subissent en général un traitement de revenu plus ou moins prononcé.

Comme exemple : pièces dures : lames de couteaux.

Comme tous les aciers inoxydables, les aciers inoxydables martensitiques contiennent au moins 11 % de chrome. La structure martensitique peut être obtenue par addition de carbone ou de nickel.

L'apport de carbone peut aller jusqu'à 1,4 %. Cet élément augmente fortement la dureté de l'acier, car d'une part il accroît la dureté de la martensite, et d'autre part il provoque l'apparition de carbures. Le carbone peut être en partie remplacé par de l'azote.

Les additions de nickel peuvent aller de 1,5 à 5 %. Cet élément a une influence sur la dureté beaucoup plus faible que celle du carbone et il est utilisé pour améliorer la ductilité.

III.2.2.1-Trempe martensitique par refroidissement continu

L'obtention d'une structure totalement martensitique exige de tremper à partir d'un domaine monophasé austénitique (γ).

III.2.2.2- Traitements de revenu

La martensite obtenue après trempe doit subir un traitement de revenu destiné à améliorer la ductilité et la résistance aux chocs (appréciée par l'essai de résilience, par exemple).

Nous excluons de ce paragraphe les traitements de durcissement structural pouvant avoir lieu à des températures identiques.

Les effets de ce traitement sont présentés ci-dessous :

- Entre 150 et 350 °C (durée de quelques heures)

Il s'agit plutôt d'un traitement de détensionnement des contraintes résiduelles dues à la trempe. La structure varie peu : la résistance et la limite d'élasticité varient peu également. Seuls l'allongement et la tenue au choc sont améliorés, l'abaissement des contraintes résiduelles diminuant la fragilité, en éliminant des sites potentiels d'amorçage de la rupture. Ce traitement permet également l'élimination de l'hydrogène de contamination éventuellement incorporé dans l'acier lors de la trempe.

- Zone 400 à 550 °C

Elle est à éviter en raison de la précipitation de fins carbures du type M_7C_3 entraînant une baisse de la résilience et pouvant également produire un durcissement secondaire.

- Entre 550 °C et A_{c1}

Il s'agit d'un traitement de revenu à proprement parler, la résistance et la limite d'élasticité diminuent et la ductilité et la résilience augmentent en fonction du couple temps-température qui devra donc être ajusté en fonction du compromis recherché. Il y a précipitation et coalescence de carbures du type $M_{23}C_6$ qui ne fragilisent pas le métal en raison de leur coalescence mais peuvent déchromiser localement le métal et ainsi amoindrir la résistance à la corrosion.

III.2.2.3-Traitements d'adoucissement (recuit)

Les traitements du paragraphe précédent étaient destinés à conférer au métal ses caractéristiques finales d'emploi. Les traitements d'adoucissement ou de recuit sont des traitements intermédiaires destinés à conférer au métal une aptitude à une mise en forme (usinage, frappe à froid). La pièce après mise en forme définitive sera traitée pour obtenir ses caractéristiques finales (trempe + détensionnement ou trempe + revenu).

III.2.3- Aciers inoxydables austénitiques

Il s'agit du traitement thermique de qualité typiquement appliqué aux aciers inoxydables

austénitiques. Il consiste en un maintien à haute température (de 1 000 à 1 150 °C) suivi d'un refroidissement rapide pour éviter la précipitation des carbures, éliminant ainsi la corrosion intergranulaire (traitement d'hypertrempe). C'est un traitement d'adoucissement ou d'homogénéisation qui permet d'obtenir à l'ambiante une phase austénitique homogène où tous les éléments, en particulier carbone et azote, se trouvent en solution solide.

Il faut toutefois souligner que si l'hypertrempe permet de conserver la phase austénitique à l'ambiante, cette phase est dans un état dit métastable : sous l'effet d'une déformation plastique et/ou d'un simple maintien à basse température, elle peut se transformer en phase martensitique. Dès lors, la déstabilisation de l'austénite par transformation martensitique due au refroidissement peut être caractérisée par la température M_s , qui correspond à la température de début d'apparition de la martensite. Cette température peut être calculée par la formule empirique de Pickering (en pourcentage massique) [78]:

$$M_s = 502 - 810\%C - 1230\%N - 13\%Mn - 30\%Ni - 12\%Cr - 54\%Cu - 46\%Mo.$$

On distingue généralement, selon l'usage :

- **Les nuances sans molybdène** : la température peut être choisie dans l'intervalle 1000-1100 °C : 1000 °C suffit pour redissoudre d'éventuels carbonitrides de chrome (nuances non stabilisées) et il n'y a pas de phases intermétalliques très stables liées à la présence de molybdène ;
- **Les nuances au molybdène** : la température sera choisie entre 1050 et 1150 °C pour dissoudre les phases intermétalliques et le cas échéant les carbonitrides ; les nuances du type X5CrNiMo 17-12-2 (1.4401) ou X2CrNiMo 18-14-3 (1.4435) ne présentent d'autre part pas de ferrite δ au-dessous de 1150 °C.

III.3- DEFORMATION PLASTIQUE A CHAUD DES ACIERS INOXYDABLES

Sous la désignation de formage à chaud, on sous-entend la déformation d'un matériau dans un domaine de températures comprises entre la température de recristallisation et la température du solidus, domaine dans lequel la résistance à la déformation existe. En général, on attribue aux aciers inoxydables une plus faible déformabilité que pour les aciers non alliés ou faiblement alliés.

La déformation à chaud peut se produire par différents mécanismes selon la composition chimique et le type du réseau cristallin de l'acier inoxydable [79]. La résistance à la déformation d'un acier inoxydable croît avec sa teneur en éléments d'alliage. A l'échelle du réseau cristallin, les aciers inoxydables qui possèdent un réseau cristallin cubique à faces centrées (austénite : 304L) ont une résistance au formage plus élevée que les aciers ayant un réseau cristallin cubique centré (ferrite : 430) (Fig. III.1).

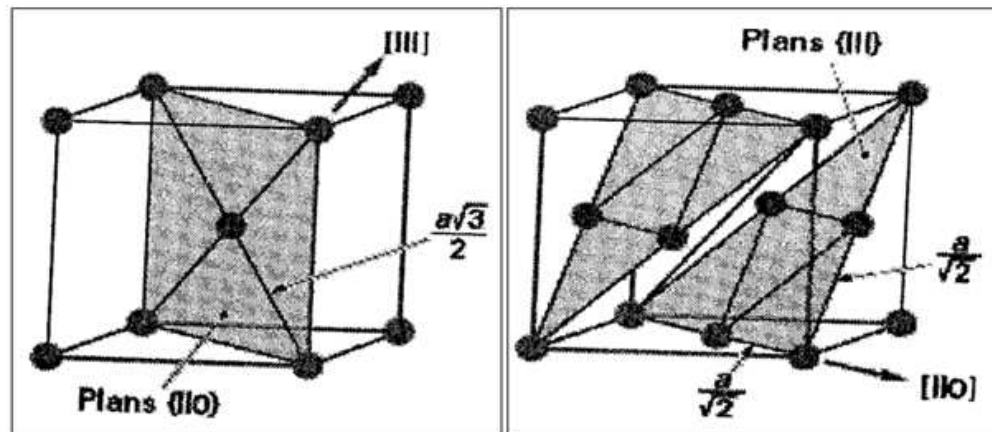


Figure III.1 - Réseaux de structure cubique centrée et structure cubique à faces centrées [80].

La figure III.2 montre la résistance à la déformation, de différentes nuances d'aciers, en fonction de la température. On remarque que l'acier ferritique Z1CD26-1 montre au-dessus de 950°C la plus petite résistance à la déformation. L'acier inoxydable Z8CN18-09 possède la plus haute résistance à la déformation.

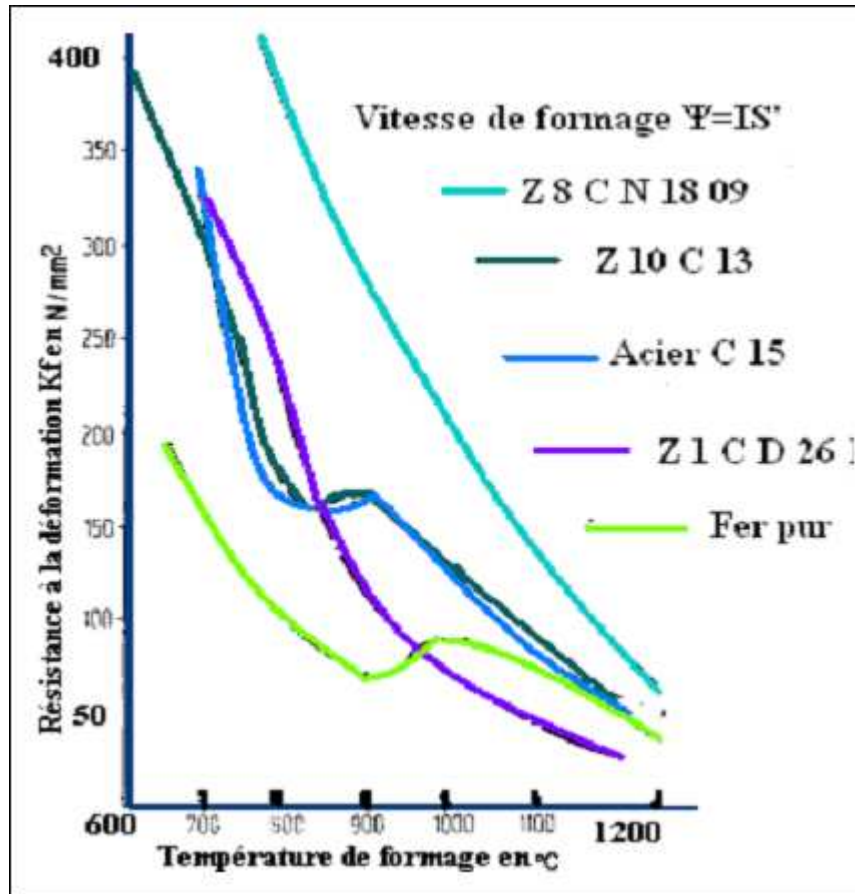


Figure III.2- Résistance à la déformation de cinq aciers en fonction de la température de travail [79].

Les mécanismes de déformation à chaud sont régis par des processus de diffusion et il s'agit principalement de la montée de dislocation et de la diffusion des défauts ponctuels le long des joints de grains.

Dans le réseau cristallin, les accumulations des défauts de structure (dislocations) conduisent à la déformation de l'acier. Dans ces zones, se forment des germes de recristallisation qui croissent jusqu'à constitution complète de la structure.

Sur un autre plan, la température de recristallisation de l'acier inoxydable dépend de sa composition chimique et de son type de réseau cristallin. Les aciers qui possèdent un réseau cristallin austénitique ont de plus hautes températures de recristallisation et de plus faibles vitesses de régénération que les aciers à réseaux cristallins ferritiques [79] (Fig. III.2).

Les aciers inoxydables ferritiques comme l'acier 430, recristallisent à des températures comprises entre 850 et 950°C, alors que celles des aciers austénitiques, comme l'acier 304L, sont nettement plus élevées.

Lorsque la vitesse de recristallisation est plus grande que celle de la déformation, il ne se produit pas de corroyage. Si, par contre, elle est plus petite, la résistance au formage s'accroît avec le taux de déformation et la vitesse de formage.

La figure III.3 représente le diagramme d'équilibre Fe-Cr-C pour une teneur en carbone de 0,2%. A la température ambiante, on obtient une structure aciculaire (solution solide du carbone dans le fer α). Pour les produits intermédiaires, on tend souvent à obtenir soit une structure ferrite-perlite, soit une structure ferritique lédéburitique. Dans le domaine de températures comprises entre 700 et 950°C, les aciers sont biphasés. Au-dessus de 950°C, ils sont austénitiques.

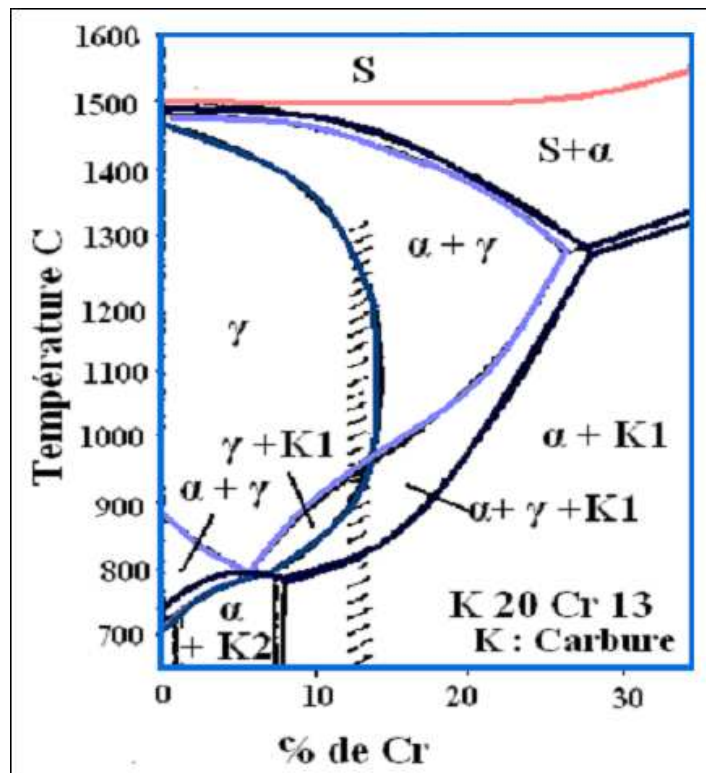


Figure III.3- Diagramme d'équilibre Fe-Cr-C pour C=0,2% [7].

III.4- DEFORMATION PLASTIQUE A FROID DES ACIERS INOXYDABLES

La déformation à froid, ou transformation à froid, est une opération qui consiste en une variation de forme des métaux dans le domaine plastique [80]. Ce formage plastique

comprend le formage par traction, par emboutissage, par laminage, etc., généralement caractérisé par la réduction de section de ces métaux à la température ambiante.

Ce chapitre rappelle les mécanismes fondamentaux de la déformation plastique à froid des aciers inoxydables et expose leurs caractéristiques mécaniques.

III.4.1- Mécanismes de la déformation plastique

III.4.1.1. Comportement du monocristal

III.4.1.1.1- Systèmes de glissement

Nous envisagerons tout d'abord les mécanismes de déformation des monocristaux et les techniques de modélisation qui permettent de relier les propriétés des monocristaux et des polycristaux.

La déformation plastique est par nature hétérogène : à la surface apparaissent des marques rectilignes et irrégulièrement espacées qui sont la trace des plans d'orientation cristallographique de bas indices (Fig. III.4) : ce sont les lignes de glissement (slip lines) [81].

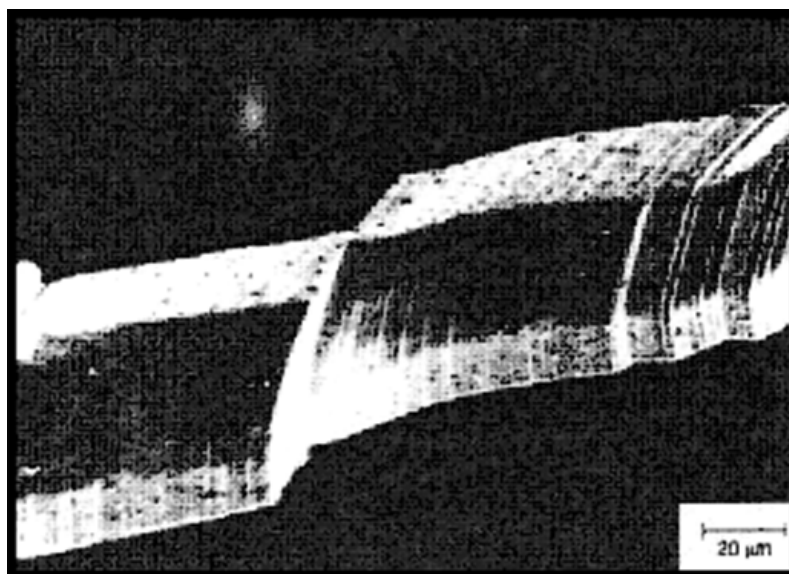


Figure III.4- Lignes de glissement à la surface d'un monocristal [81].

Dans le cas le plus simple, un seul type de plans est observé : c'est le glissement simple. Les lignes de glissement sont observées sur la face de l'éprouvette perpendiculaire à la direction du glissement : ce sont en fait des marches dont la hauteur mesure l'amplitude

du glissement. Le glissement est donc caractérisé par un plan $\{hkl\}$ et une direction $\langle uvw \rangle$ contenue dans ce plan. Sur les faces parallèles à la direction de glissement, des traces du glissement ne sont observées qu'après une attaque chimique.

Dans des cas moins simples, plusieurs systèmes de glissement peuvent être observés (glissement double, triple...). Ces observations sont conformes à un processus de mouvement des dislocations dans des plans cristallographiques simples (force de Peierls, c'est-à-dire frottement de réseau, faible) et des directions également simples (direction du vecteur de Burgers b). La hauteur de la marche est égale à b fois le nombre de dislocations qui ont glissé et émergé. Une marche de 100 nm exige quelques centaines de dislocations [81].

III.4.1.1.2- Courbe d'érouissage des monocristaux

L'action d'une contrainte externe conduit à une déformation permanente par différents mécanismes selon le mode de sollicitation et la structure cristalline du métal.

Du point de vue cristallographique, les principaux mécanismes de déformation plastique ont pour origine le glissement de blocs cristallins sur des plans atomiques cristallins. Ce sont les plans cristallins denses où le nombre d'atomes par unité de surface est le plus élevé. D'autre part, la direction du glissement sur ces plans correspond à une direction dense ou la distance interatomique est la plus courte. Le système de glissement est la combinaison d'un plan de glissement et d'une direction de glissement dans ce plan. La figure III.1 montre les plans denses et les directions denses dans les deux réseaux des aciers inoxydables : l'austénite (γ) de structure cubique à faces centrées (CFC) et la ferrite (α) de structure cubique centrée (CC) [80]. Les principaux systèmes de glissement dans les aciers inoxydables sont représentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1- Principaux systèmes de glissement dans les aciers [82].

Structure cristalline	Plan de glissement	Direction de glissement
Austénite CFC	$\{111\}$	$\langle 110 \rangle$
	$\{110\}$	$\langle 110 \rangle$
Ferrite CC	$\{112\}$	$\langle 111 \rangle$
	$\{123\}$	$\langle 111 \rangle$

La déformation plastique à froid des métaux est due essentiellement à la création et aux mouvements des dislocations qui conduisent au déplacement d'un bloc par rapport à un bloc de glissement. La façon dont les dislocations se multiplient et sont freinées ou arrêtées par les divers obstacles (autres dislocations, joints de grains, etc.) détermine l'aptitude de la déformation plastique du métal et l'intensité de l'érouissage.

III.4.1.2- Durcissement par érouissage

Par transformation à froid ou à chaud (tréfilage, étirage, laminage, forgeage...), il est possible de durcir les aciers inoxydables. Pour les aciers ferritiques et austénitiques sans durcissement structural, l'érouissage est même la seule façon de les durcir [80]. Le durcissement d'un métal se fait par l'augmentation de la contrainte d'écoulement plastique en fonction de la grandeur de la déformation plastique (Fig. III.5).

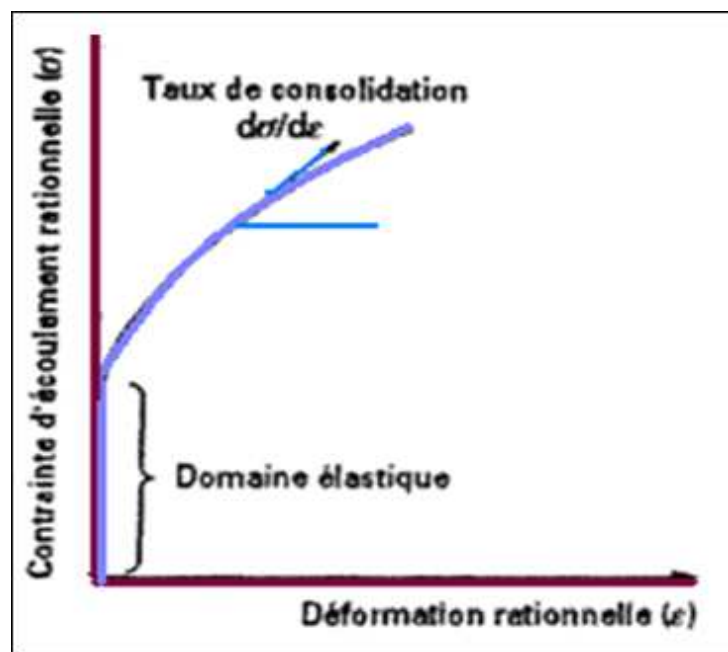


Figure III.5- Courbe de traction rationnelle [80].

L'érouissage est défini par le taux d'érouissage (taux de consolidation) θ qui représente la pente de la courbe de traction $\sigma = f(\epsilon)$ dans le domaine plastique pour un matériau donné, soit $\theta = \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon}$, où σ représente la contrainte rationnelle et ϵ la déformation rationnelle.

III.4.2- Différents stades d'érouissage [82]

Les différents stades d'érouissage sont représentés sur la figure III.6.

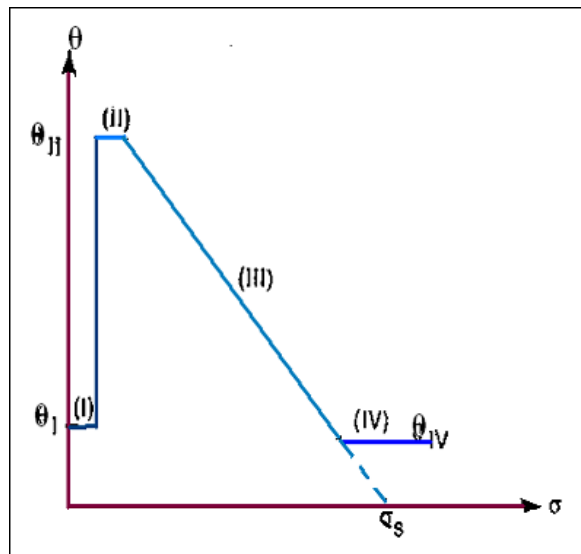


Figure III.6- Différents stades d'érouissage [82].

Stade I : Stade de glissement facile où le taux d'érouissage θ est faible. Il est observé uniquement dans les monocristaux orientés pour le glissement simple.

Stade II : Ce stade résulte de l'action de plusieurs systèmes de glissement dans lesquels les dislocations tendent à rester dans le plan de glissement où elles sont apparues. Le mécanisme dominant est l'accumulation des dislocations avec formation de jonction et d'empilement de dislocations (Fig. III.7) provoquant un durcissement linéaire fort.



Figure III.7- Empilement de dislocations dans un acier inoxydable austénitique 18Cr14Ni-4Si déformé 2% en traction [81].

Stade III : Dans ce troisième stade, le durcissement suit une loi parabolique avec l'apparition de glissement dévié très sensible à l'énergie de défauts d'empilement. Les lignes de glissement deviennent sinueuses, les dislocations tendent à se distribuer de manière à minimiser leur énergie et s'organisent en cellules (Fig. III.8). L'intérieur des cellules contient une faible quantité de dislocations alors que les murs des cellules ont une densité des dislocations très importante. Le stade III correspond à la mise en œuvre des mécanismes de restauration dynamique qui éliminent les dislocations « redondantes » de signes opposés et détruit les empilements de dislocations par glissement dévié.

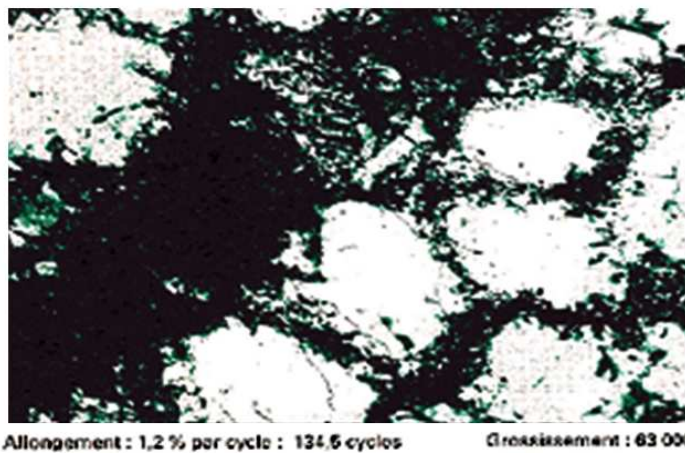


Figure III.8- Cellules dans l'austénite après essai de fatigue [83].

Stades IV : C'est le stade d'écroissage correspondant aux très grandes déformations. Le matériau continue à se durcir quand on le déforme mais à un taux moindre, du même ordre de grandeur que celui du stade I du monocristal. Les mécanismes qui régissent ce stade sont encore sujets à controverse (accumulation de débris de dislocations, rotation de réseau entre les cellules de dislocation ou contraintes internes dans les parois de cellules de dislocations) [84], mais on peut admettre qu'il s'agit du stade final de restauration dynamique.

Les polycristaux, du fait des multiples orientations cristallines présentes, entrent directement dans le stade II, voire III. En effet, il y a incompatibilité globale, de grain à grain, de la déformation plastique. Les contraintes affectent chaque grain différemment selon son orientation par rapport à ses voisins. L'écoulement du polycristal est donc une réponse moyennée qui ne permet pas d'isoler les premiers stades d'écroissage visibles pour un monocristal (Fig. III.9).

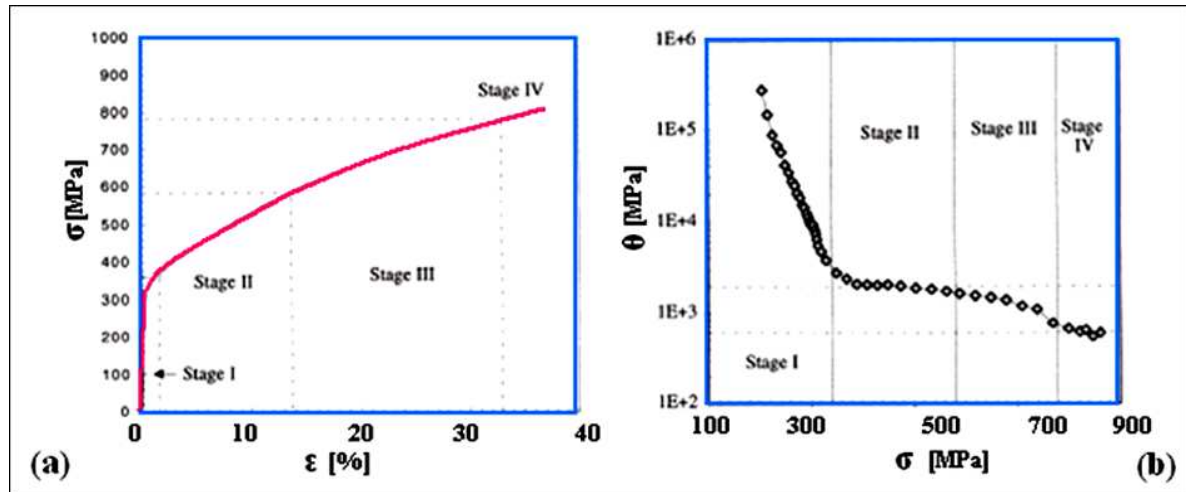


Figure III.9- (a) Diagramme contrainte-déformation, (b) Taux d'érouissage correspondant pour un acier inoxydable ferritique 316L [85].

L'énergie de défauts d'empilement des aciers inoxydables est donnée par des relations empiriques en fonction de la composition chimique, par exemple [86]:

$$E.D.E(mJ.m^{-2}) = 25,7 + 2(\%Ni) + 410(\%C) - 0,9(\%Cr) - 77(\%N) - 13(\%Si) - 1,2(\%Mn)$$

Lorsque l'énergie de défaut d'empilement est très basse, les dislocations parfaites se dissocient plus facilement sous contrainte. La déformation plastique est alors réalisée par l'écartement des dislocations partielles sur les plans de glissement, ce qui conduit à la formation de larges bandes de défauts d'empilement (Fig. III.10).

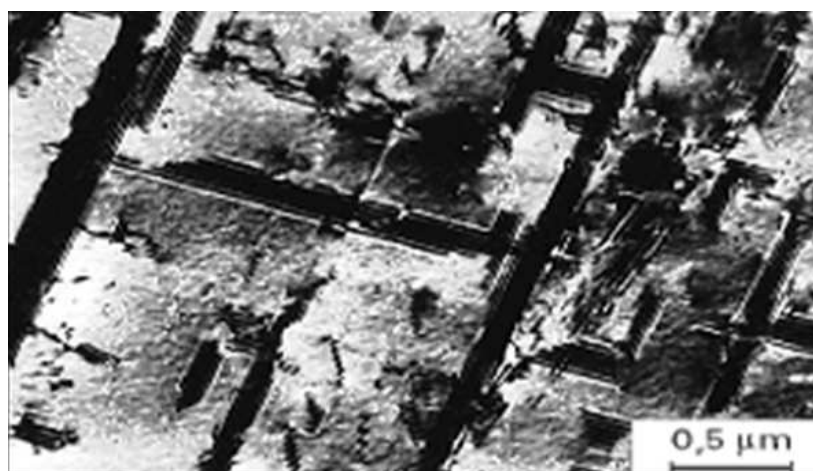


Figure III.10- Défauts d'empilement formés par la propagation de dislocations partielles dans un acier inoxydable austénitique de structure C.C. à faible énergie de défaut d'empilement [81].

Dans les aciers austénitiques C.F.C., la dissociation se fait exclusivement sur les plans (111) qui sont donc les seuls plans de glissement possibles (tout du moins à basse température). De ce fait, le glissement dévié est rendu beaucoup plus difficile, car les dislocations dissociées dans un plan doivent rester confinées dans ce plan. L'interaction entre des bandes de défauts d'empilement sur les plans sécants conduit à une consolidation plus marquée (Fig. III.11) que celle qui est observée lors de la déformation par glissement des dislocations parfaites qui, elles, peuvent contourner les obstacles par glissement dévié.

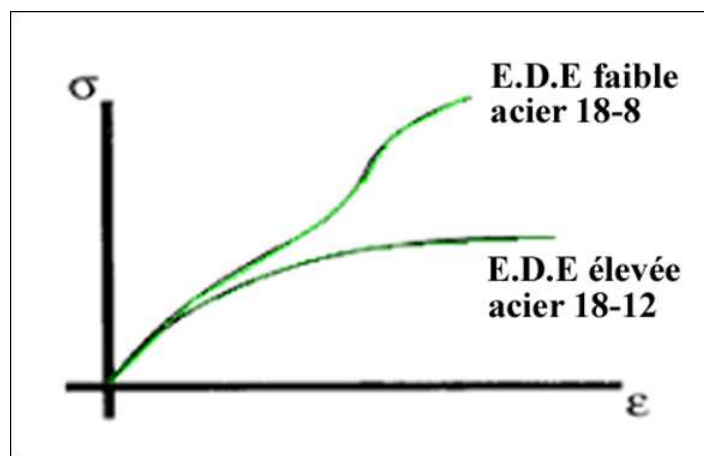


Figure III.11- Effet de l'E.D.E sur les courbes de traction d'aciers inoxydables [87].

Au-dessus d'une température critique M_d qui dépend de la composition et qui se situe à 150°C au-dessus de M_s , aucune transformation de phase n'a lieu au cours d'essai de traction. L'écartement des dislocations partielles sur les plans de glissement engendre la déformation plastique non dissociée, ce qui conduit à l'augmentation de E.D.E. avec la température. Lorsque le taux de déformation augmente, les défauts d'empilement apparaissent (Fig. III.12).

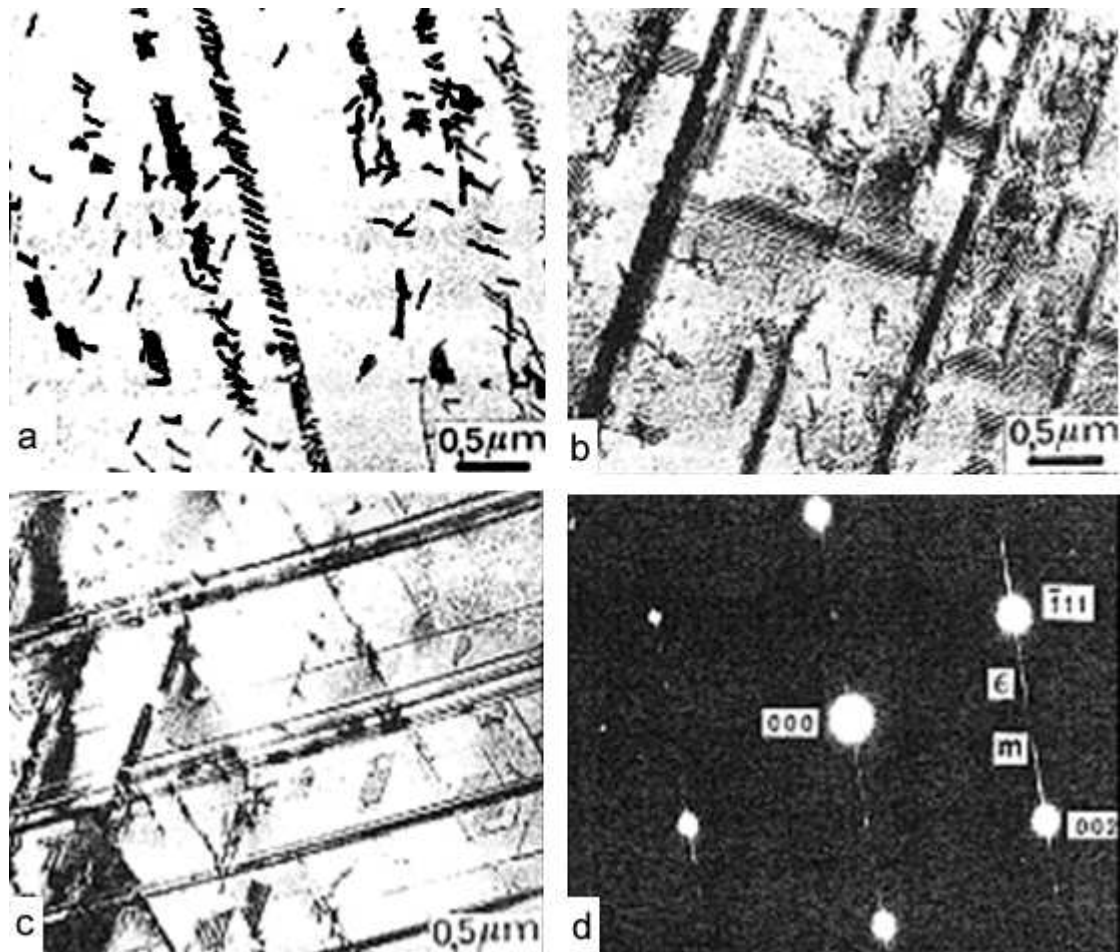


Figure III.12- Aciers inoxydables austénitiques : déformation aux températures voisines de M_d . **(a)** Acier 18 Cr-14 Ni-4 Si déformé 2 % en traction à 20 °C : déformation par glissement de dislocations peu dissociées, **(b)** Même acier déformé 7% en traction à 20°C : formation de défaut d'empilement étendu, **(c)** Même acier déformé 10 % en traction à 0°C : micrographie en fond clair, **(d)** Même plage que (c) : diagramme de diffraction coupe $(110)_\gamma$ montrant des taches supplémentaires provenant des micromacles et de la martensite ϵ [87].

III.4.3- Transformation martensitique par écrouissage

Sous l'effet de la déformation à froid, les aciers inoxydables austénitiques peuvent être le siège de transformation de l'austénite en martensite α' , au-dessus de la température M_s selon la composition massique des éléments d'alliage.

La quantité de martensite formée dépend de la composition chimique de l'acier inoxydable austénitique, du mode de sollicitation, de la vitesse de déformation et naturellement de la

température. La formation de la martensite d'un acier inoxydable austénitique 18-8, à différentes températures, est montrée sur la figure III.13 [88].

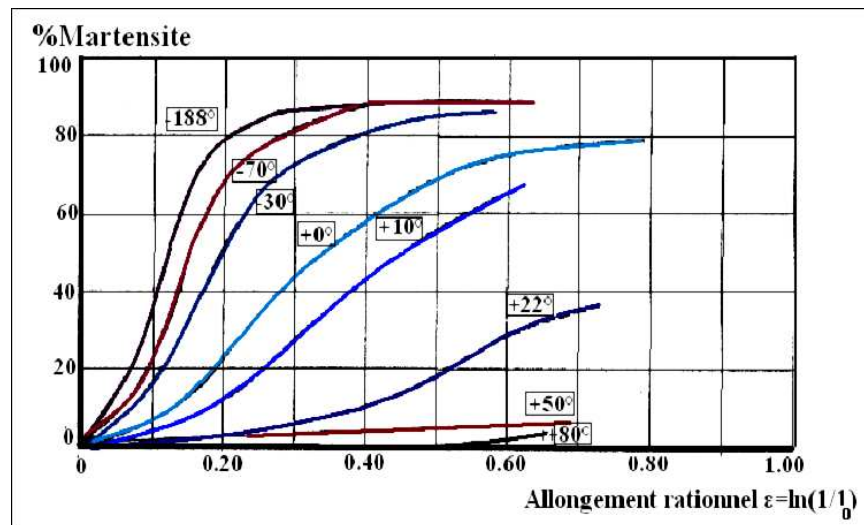


Figure III.13- Formation, à différentes températures, de martensite dans un acier austénitique du type 18-8 en fonction de l'allongement rationnel $\varepsilon = \ln(l/l_0)$.

La figure III.14 représente l'influence du taux de réduction à froid, à température ambiante, sur le taux de déformation de martensite α' .

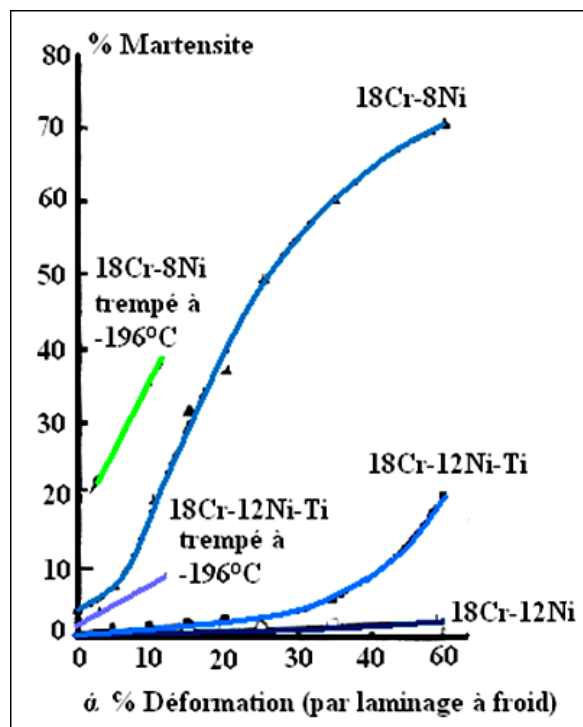


Figure III.14- Effet du taux de réduction à froid (à température ambiante) et de la trempe (à -196°C) sur le taux de formation de la martensite α' [52].

Pour différents types d'aciers inoxydables austénitiques, l'effet des éléments d'alliage est mis en évidence par la formule empirique d'Angel (en pourcentage massique) [78]:

$$M_{d30} = 413 - 462(\%C + \%N) - 9,2(\%Si) - 8,1(\%Mn) - 13,7(\%Cr) - 9,5(\%Ni) - 18,5(\%Mo)$$

où M_{d30} est la température à laquelle 50% de martensite est formée sous l'effet d'une déformation vraie de 30% [87].

L'augmentation de la teneur en nickel inhibe la formation de la martensite α' par écrouissage. La stabilisation par le titane exerce un effet contraire par réduction de carbone et de l'azote en solution solide.

Dans le cas d'un acier inoxydable du type 304, la transformation martensitique, à température ambiante, est induite par écrouissage ; elle donne soit une transformation directe de la phase austénitique γ en martensite α' , soit formation d'une phase intermédiaire hexagonale compacte appelée martensite ϵ non ferromagnétique [89].

Des études cristallographiques ont mis en évidence la quantité de phase ϵ formée en fonction de l'écrouissage qui passe par un maximum correspondant au début de la formation importante de phase α' et joue donc le rôle de phase intermédiaire (Fig. III.15).

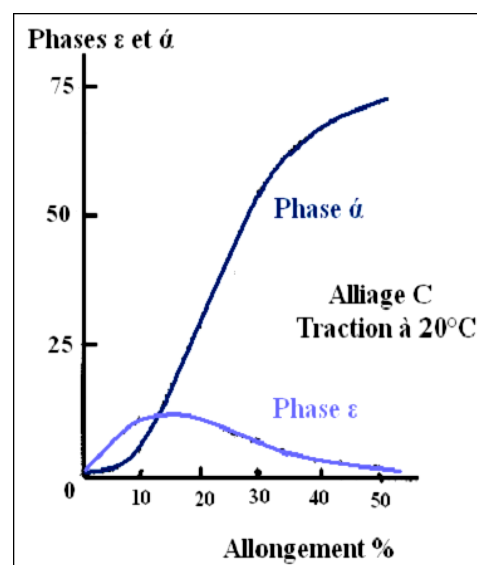


Figure III.15- Evolution des quantités de phases ϵ et α' formées au cours d'un essai de traction à température ambiante dans un acier inoxydable de type 18/7 [90].

Lorsque le taux de déformation augmente, les défauts d'empilement, formés par le glissement des dislocations partielles, se rassemblent en bandes de glissement. La microdiffraction électronique montre que ces bandes de glissement sont le siège de la transformation $\gamma \rightarrow \varepsilon$ [90].

Pour un taux de déformation plus élevé, on observe l'apparition des premières lattes de martensite α' qui se forment préférentiellement à l'intérieur des plaquettes de martensite ε . La martensite α' est répartie dans le réseau CFC sous forme d'îlots aux croisements des bandes de cisaillement qui se présentent en fautes d'empilement et lattes de martensite [91]. Le nombre et la taille de ces îlots augmentent progressivement en fonction de la déformation. La microstructure observée après déformation sur un acier inoxydable est montrée sur la figure III.16.



Figure III.16- Micrographie électronique montrant les bandes de martensite ε et les îlots de martensite α' formés au cours de la déformation plastique d'un acier inoxydable austénitique [81].

La fraction volumique de la phase dure (la martensite) augmente en fonction de la déformation. Le taux de consolidation global du métal est donc plus fort que celui associé à la formation d'une austénite stable [92]. L'apparition de la martensite stabilise la déformation plastique par multiplication et orientation rapide des dislocations [91].

III.5- ASPECTS METALLURGIQUES DU LAMINAGE A FROID

Après la déformation à froid par laminage des aciers inoxydables, le métal subit un

allongement suivant la direction du laminage, un amincissement dans la direction perpendiculaire au plan de laminage et pratiquement pas de déformation dans la direction transversale. La déformation totale du laminage dépend évidemment des épaisseurs initiale et finale de la feuille de métal.

III.5.1- Modification de la texture cristalline

Les méthodes métallographiques permettent de compléter les connaissances acquises sur la microstructure du métal après déformation à froid. Elles montrent le changement de forme des grains du métal ainsi que l'orientation cristalline de chacun de ces grains. Les grains s'allongent dans la direction du laminage tandis que leurs dimensions diminuent suivant la direction perpendiculaire au plan de laminage. La figure III.17 montre la microstructure d'un acier inoxydable austénitique de type 304 [64]. Dans ce cas de déformation, l'empilement de grains plus ou moins équiaxes peut se transformer en un empilement de strates peu épaisses et très longues (Fig. III.18).

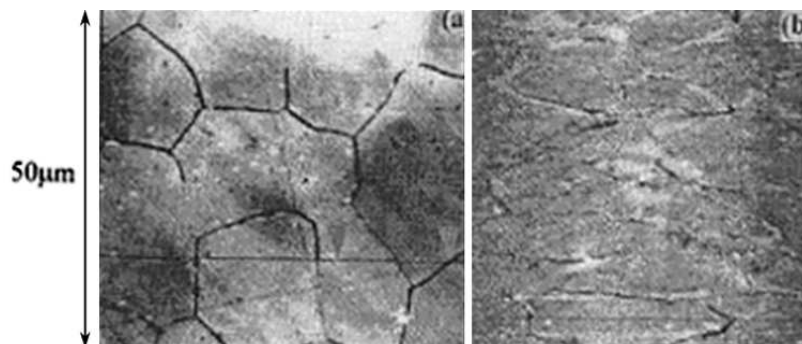


Figure III.17- Microstructure d'un acier inoxydable austénitique de type 304 après polarisation dans H_2SO_4 : (a) recuit, (b) laminé à froid 55% [64].

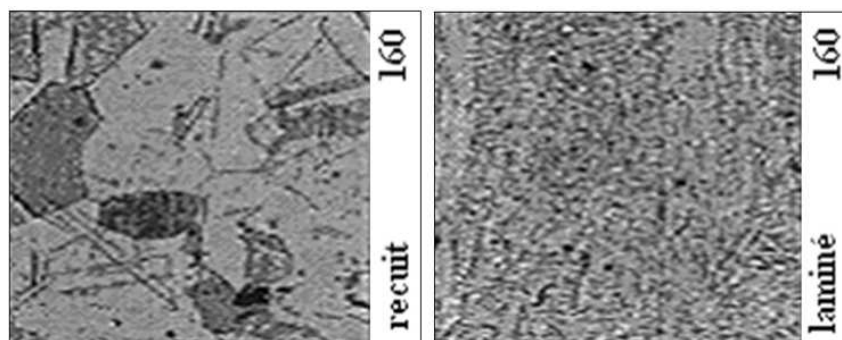


Figure III.18- Microstructure d'un acier inoxydable austénitique de type 304 : (a) recuit ; (b) laminé à froid à 66% [61].

La première micrographie représente la microstructure de recuit classique avec grains d'austénite équiaxes maclés; la deuxième montre la microstructure du même acier après laminage à froid important : martensite d'écroissage et matrice sous forme d'empilement de strates.

On trouve rarement une déformation homogène à l'intérieur d'un grain. On constate souvent, après laminage, une fragmentation en bandes de cisaillement qui présente de fortes désorientations entre elles. Cette fragmentation en bandes et en cellules de dislocation a pour effet de modifier l'orientation cristalline et fait disparaître progressivement le caractère individuel des grains. Pour les forts laminages, il devient même impossible de distinguer, dans la structure laminée, des grains de départ (Fig. III.19) [38].

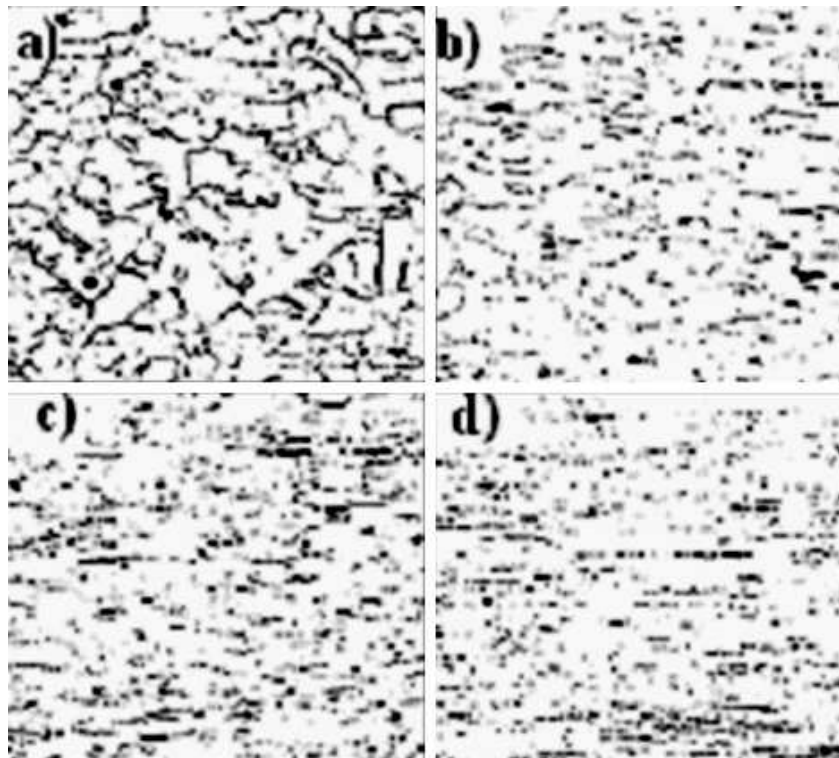


Figure III.19- Structure d'un acier bas carbone laminé à froid : (a) laminé 10%, (b) laminé 30%, (c) laminé 60%, (d) laminé 90% (x250) [53].

III.5.2- Modification de la structure cristalline

L'opération de laminage consiste à réduire l'épaisseur initiale h_1 de la tôle à une épaisseur h_2 . La déformation est donnée par [93]:

$$\varepsilon = \frac{2}{3} \ln \frac{h_1}{h_2}$$

Pour une réduction d'épaisseur de 50% en laminage par exemple, on aboutit à une déformation généralisée de l'ordre de 80%. Aux faibles taux de réduction en laminage, les stades I et II de glissement facile et durcissement linéaire, cités précédemment, sont dépassés et la déformation se produit essentiellement dans le stade III où existe une importante densité de dislocations et une possibilité de glissement dévié d'autant plus importante que l'énergie de défauts d'empilements est élevée. Un équilibre partiel se produit entre le nombre de dislocations créées à chaque instant et le nombre de dislocations qui s'annihilent [93].

Les dislocations ainsi que les défauts d'empilement de l'acier 18Cr14Ni déformé à 5, 7, 15 et 21% sont observés sur la figure III.20.

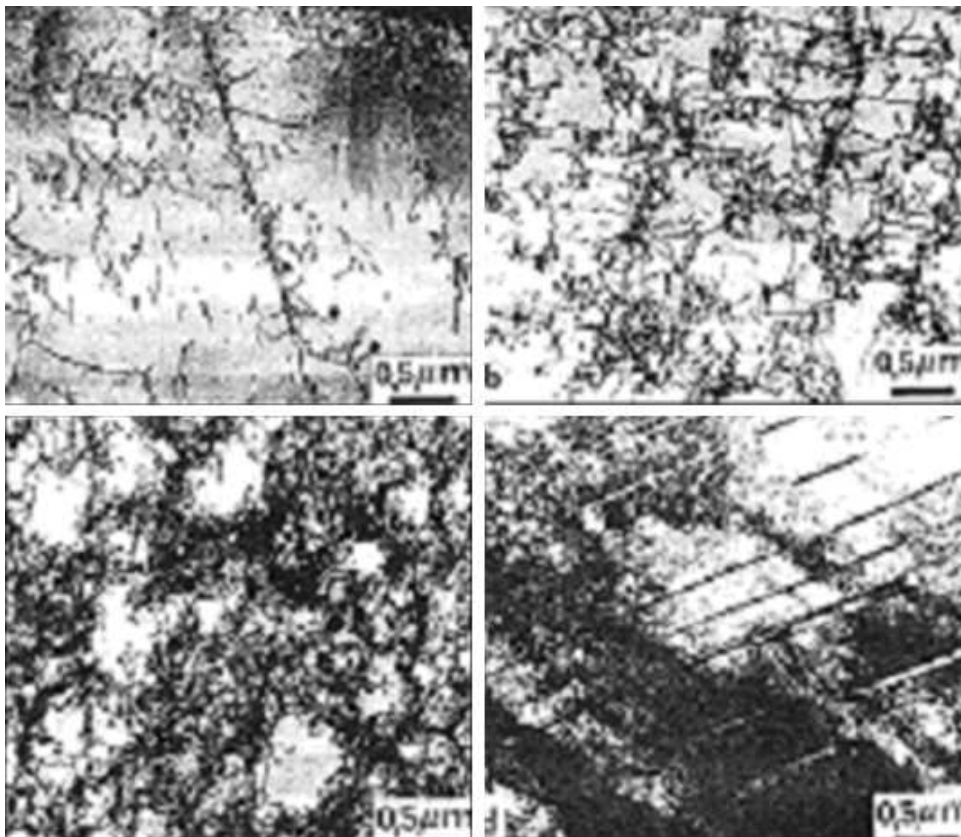


Figure III.20- Aciers inoxydables austénitiques : déformation aux températures supérieures à M_d . **(a)** Acier 18 Cr-14 Ni déformé 5 % en traction à 20 °C. **(b)** Même acier déformé 7 % en traction à 20 °C. **(c)** Même acier déformé 15 % en traction à 20 °C. **(d)** Même acier déformé 21 % en traction à 20°C : on remarque des micromacles mécaniques qui traversent des cellules de dislocations parfaites [81].

Des variations de largeur des pics de diffraction sur une nuance AISI 316L peuvent être attribuées principalement à l'augmentation de la densité de ces défauts et des contraintes résiduelles [81]. Or, cette largeur augmente avec le taux de laminage jusqu'à un taux de 40%.

Outre la perturbation de structure, le laminage à froid, et sous l'action de contraintes, favorise aussi la formation de macles mécaniques, par cisaillement homogènes d'une partie d'un grain par rapport à un plan de macle. Dans les métaux C.F.C., il est favorisé par les faibles énergies de défauts d'empilement. C'est le cas de l'acier inoxydable austénitique qui macle à température ordinaire.

Pour les aciers inoxydables austénitiques dont le point de transformation M_s est situé en-dessous de la température ambiante, il se forme, pendant l'érouissage, de la martensite qui contribue à accroître considérablement la résistance du métal à une déformation ultérieure.

On notera en particulier, à basse température, l'importance de la charge à la rupture ainsi que la ductilité, à l'inverse de la limite élastique qui évolue peu avec la température. On observe bien sur les courbes de traction de la figure III.21 l'évolution des caractéristiques mécaniques à basses températures (taux d'érouissage) [7].

L'énergie de défauts d'empilement joue un rôle essentiel dans les transformations martensitiques induites par déformation à froid. Mais la quantité de martensite produite dépend plus précisément de la valeur de la température M_{d30} . Notamment, le nickel et d'autres éléments en solution (C, N) abaissent considérablement cette température et stabilisent donc l'austénite.

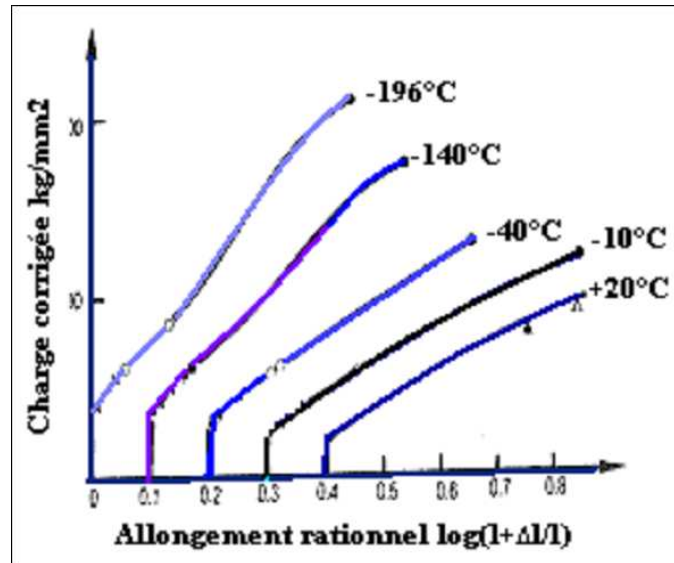


Figure III.21- Evolution de l'allure des courbes de traction d'un acier inoxydable 18 Cr-14 Ni-4 Si en fonction de la température [81].

III.5.3- Modification de la morphologie inclusionnaire

Après laminage à froid d'une tôle d'acier inoxydable, on observe une désagrégation en chapelets des inclusions (type MnS, par exemple). L'observation des décohésions entre l'inclusion et la matrice est due leur différence de plasticité. Par exemple, dans un acier inoxydable déformé par traction à quelques pourcentages de déformation, des microfissures à l'interface matrice-inclusion, ou se propageant dans l'inclusion et/ou la matrice, sont observées [94].

Dans le cas d'un laminage, l'effort en compression n'est pas de même nature. Néanmoins, on peut observer des discontinuités entre l'acier et certains types d'inclusions rigides selon la température et le degré de déformation. A une échelle plus basse, l'interaction des dislocations avec une inclusion dépend de son module élastique par rapport à la matrice. L'interaction est attractive si l'inclusion est moins rigide que la matrice et répulsive dans le cas contraire. Dans le premier cas, les dislocations auront tendance à s'accumuler autour des inclusions, dans le second cas, à s'en éloigner [95].

III.5.4- Apparition de contraintes résiduelles

La présence de contraintes résiduelles est due à l'hétérogénéité de la déformation plastique. La contrainte résiduelle longitudinale (dans la direction du laminage) est la

composante la plus importante en laminage des tôles. Ses variations traduisent l'existence des zones de traction équilibrées par des zones de compression. La comparaison entre profils de contraintes résiduelles et de déformations, calculés par la méthode des éléments finis dans l'épaisseur d'une tôle d'acier laminée à 30%, est montrée sur la figure III.22. L'équilibre se traduit par la traction des zones superficielles et la compression au cœur de la tôle.

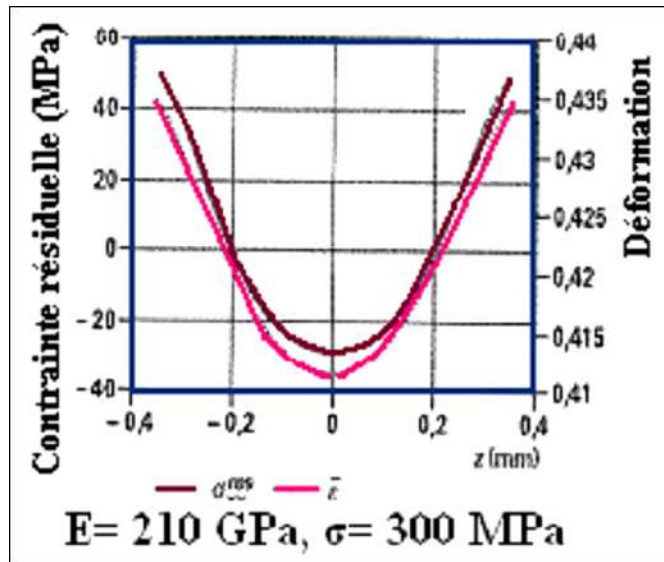


Figure III.22- Comparaison entre profils de contraintes résiduelles et de déformation calculés par la méthode des éléments finis dans l'épaisseur d'une tôle d'acier laminée à 30% [96].

L'orientation des grains est un autre facteur de la présence des contraintes résiduelles. En effet, l'existence d'une forte anisotropie des contraintes résiduelles dépend de l'orientation des grains, que ce soit dans la phase γ ou dans la phase α induite par l'écroutissage. Ainsi, les contraintes résiduelles dans un même grain peuvent varier largement de la traction à la compression selon la direction considérée [97].

CHAPITRE IV

MATERIAUX ET PROCEDURE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV

MATERIAUX ET PROCEDURE EXPERIMENTALE

IV.1- MATERIAUX ETUDIES ET MILIEU D'ATTAQUE

IV.1.1- Présentation des matériaux étudiés

Ce travail porte sur deux nuances d'aciers inoxydables :

IV.1.1.1- L'acier inoxydable AISI 304L

La première nuance est un acier inoxydable de structure austénitique **AISI 304L (DIN X2CrNi18-9)**. C'est un acier inoxydable bas carbone dont la fourchette est comprise entre 0,02 et 0,05%C [98].

Les aciers inoxydables austénitiques présentent une excellente résistance à la corrosion. Ces aciers riches en chrome sont ductiles et ont une résistance mécanique élevée. Ils 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. Les aciers inoxydables austénitiques sont fréquemment utilisés dans les ustensiles de cuisines, le bâtiment, les fours, les étuves, les réservoirs jusqu'à la température de 750 °C.

IV.1.1.2- L'acier inoxydable AISI 430

La deuxième nuance est l'acier inoxydable **AISI 430 (DIN X8Cr17)** de structure ferritique. Depuis quelques années, les avantages économiques et la valeur technique des nuances ferritiques ont été reconnus par certains secteurs du marché. Cet acier offre au client des avantages en termes de qualités fonctionnelles et esthétiques à moindre coût dans de nombreux domaines tels que les éviers de cuisine et l'électroménager comme les machines à laver et les réfrigérateurs.

Les tableaux IV.1 et IV.2 présentent les compositions chimiques respectivement des aciers AISI 304L et AISI 430.

Tableau IV.1- Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 304L.

Composition chimique (% mass.)								
Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	C	S	Mg
Base	17,50	9	0,4	1,7	0,1	0,04	0,02	-

Tableau IV.2- Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 430.

Composition chimique (% mass.)								
Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	C	S	P
Base	17,00	0,18	0,53	0,33	0,08	0,07	0,009	0.013

En comparant la composition chimique des deux aciers inoxydables 304L et 430, on constate ce qui suit :

- le carbone : il a été soigneusement ajusté afin d'éviter son influence considérable sur la résistance mécanique de l'acier,
- la teneur en Cr ainsi en Si des deux aciers est presque identique,
- le 430 contient peu de Ni comparé au 304L, d'où son avantage du point de vue coût, lorsqu'il peut être remplacé.
- par contre, la teneurs des autres constituant se différencie d'une nuance à l'autre.

Les deux matériaux faisant l'objet de notre travail, ont été fournis par la BCR de Bordj M'nail, importés de France, sous forme de tôles d'épaisseurs 3 mm pour l'acier austénitique 304L et de 0.6 mm pour l'acier ferritique 430.

Les deux aciers industriels sont livrés avec un fini de surface spécifique « Recuit Brillant » effectué sous atmosphère neutre $H_2 + N_2$ suivi d'un « Skin Pass ». Le traitement de surface par Skin Pass est un léger laminage superficiel qui confère à la tôle un bon état géométrique de surface.

IV.1.1.3- L'alliage de titane Ti6Al4V

Le troisième matériau étudié, dans notre travail, est un alliage de titane Ti6Al4V, fourni par la société CEZUS (France), et caractérisé, à l'instar des aciers inoxydables, par une couche passive très protectrice. Sa composition figure dans le tableau VI.3.

Tableau IV.3- Composition chimique de l'acier inoxydable Ti6Al4V.

Composition chimique (% mass.)							
Al	V	C	N	H	O	Fe	Ti
6,08	4,03	0,061	0,005	0,002	0,131	0,143	Compl.

IV.1.2- Milieu d'attaque

Les halogénures sont parmi les ions les plus agressifs vis-à-vis du film passif des aciers inoxydables. Parmi eux, les chlorures sont les plus actifs et les plus répandus. Ce sont donc ces ions, sous forme de NaCl 3%, simulée à l'eau de mer, qui a été choisi comme espèce agressive. 30g/l de NaCl ont été dissous dans de l'eau distillée. Tous les essais ont été effectués à température ambiante et dans des conditions aérées à pH neutre voisin de 7.

IV.2- PRESENTATION DES DIFFERENTES TECHNIQUES UTILISEES

IV.2.1 – Traitements thermiques

Les traitements thermiques sont effectués dans un four électrique, modèle « NABERTHERM ».



Figure IV.1- Four électrique, modèle « NABERTHERM ».

IV.2.2 – L'opération de laminage

Le laminage est un procédé de fabrication par déformation plastique. Il concerne différents matériaux comme du métal ou tout autre matériau sous forme pâteuse comme le papier

ou les pâtes alimentaires. Cette déformation est obtenue par compression continue au passage entre deux cylindres tournant dans des sens opposés appelé laminoir.

Un laminoir est une installation industrielle ayant pour but la réduction d'épaisseur d'un matériau (généralement du métal). Il permet également la production de barres profilées (produits longs).

Il existe de nombreux types de laminoirs :

- laminoir à produits plats (Fig. IV.2),
- laminoirs industriels pour les métaux,
- laminoir à verre afin de produire les verres imprimés colorés ou non utilisés dans :
 - l'aménagement intérieur, les vitrages occultant et la décoration,
- laminoir à produits longs,
- laminoirs universels (métaux),
- laminoirs à fils : fils industriels (cuivre par exemple),
- laminoirs à rouleaux coniques : pour le formage des roues pour le chemin de fer,
- laminoir à pâtes alimentaires.

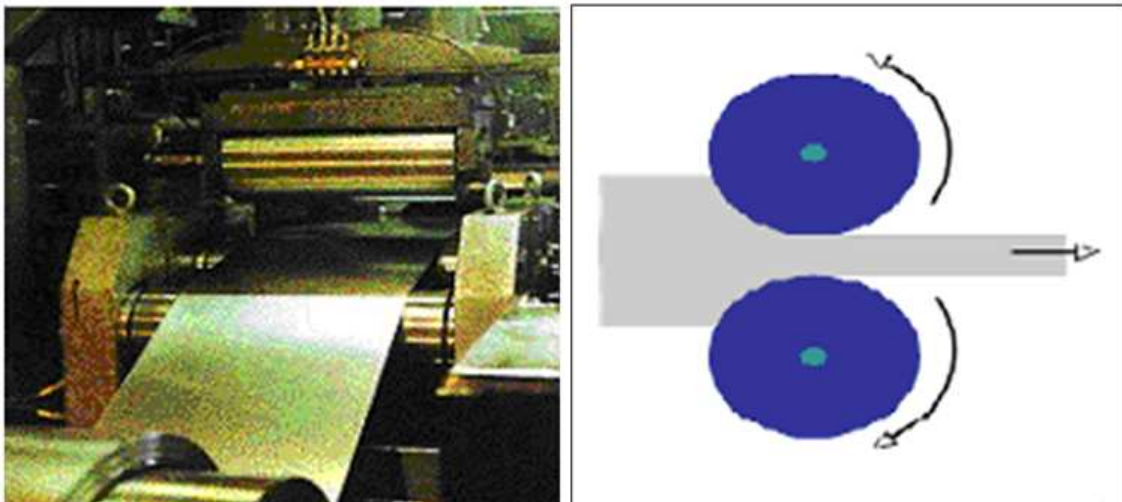


Figure IV.2- Laminoir à produits plats et laminoirs industriels pour les métaux.

Il existe de nombreux types de laminoirs dans l'industrie sidérurgique :

- laminoir à plaque (plate mille) pour des produits de quelques mètres de largeur et de longueur et de plusieurs centimètres d'épaisseur,

- laminoir dégrossisseur (roughing mill) pour la réduction d'épaisseur des brames sans besoin de précision : transforme un produit issu de l'aciérie (la brame, sorte de pavé d'acier de 10 à 20 cm d'épaisseur) en coin (bobine de métal enroulée à chaud) ayant une épaisseur de 2 cm maximum.
- laminoir vertical pour la mise à largeur des produits (souvent couplé à un laminoir dégrossisseur).

IV.2.3- Essai de traction

Les essais mécaniques sont des expériences dont le but est de caractériser les lois de comportement des matériaux qui établit une relation entre les contraintes (pression=force/surface) et les déformations (allongement unitaire sans dimensions). Il est à noter qu'il ne faut pas confondre une déformation avec un déplacement ou une dilatation.

Cependant, la déformation d'une pièce dépend de la forme de la pièce et de la manière dont sont exercés les efforts extérieurs sur cette pièce. Il faut donc normaliser les essais. Des normes définissent donc la forme de la pièce dont est fait le matériau : on parle d'*éprouvette normalisée* ; comment sont exercés les efforts sur l'éprouvette : on parle d'*essai normalisé*.

Un essai de traction est une expérience de physique qui permet de mesurer le degré de résistance à la rupture d'un matériau quelconque.

Certains objets fabriqués par l'homme doivent avoir un minimum de solidité pour pouvoir supporter les charges, les poids et bien d'autres efforts. L'essai de traction quantifie la résistance des différents matériaux. Cet essai consiste à placer une petite barre du matériau à étudier entre les mâchoires d'une machine de traction (Fig. IV.3) qui tire sur la barre jusqu'à sa rupture. On enregistre l'allongement et la force, que l'on convertit ensuite en déformation et contrainte.

L'essai de traction donne plusieurs valeurs importantes :

1/ L'allongement à la rupture, qui mesure la capacité d'un matériau à s'allonger sous charge avant sa rupture.

2/ Le coefficient de Poisson, qui donne la variation de volume induite par la déformation des matériaux sous charge.



Figure IV.3- Machine universelle de traction.

IV.2.3.1- Principe

L'éprouvette est fixée à ses extrémités par des pinces, des crochets ou des mors. Elle est alors étirée à vitesse constante, et on relève la force de traction nécessaire en fonction de l'allongement (Fig. IV.4).

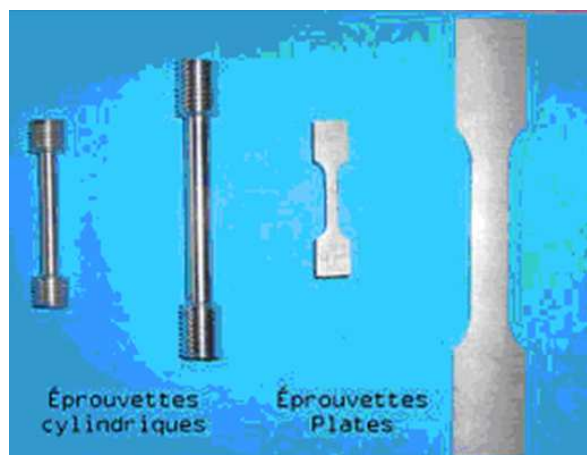


Figure IV.4- Exemple d'éprouvettes de traction.

Cet essai permet de tracer une courbe dite de traction à partir de laquelle les caractéristiques suivantes peuvent être déduites :

- la déformation élastique en fonction de la force appliquée d'où on peut déduire, connaissant les dimensions de l'éprouvette, le module d'Young ;
- la limite élastique souvent notée R_e , ou bien la limite d'élasticité à 0,2% $R_{e0,2}$;
- la déformation plastique ;
- la résistance à la traction ou tension de rupture, souvent notée R_m , qui est la contrainte maximale atteinte en cours d'essai (Fig. IV.5).

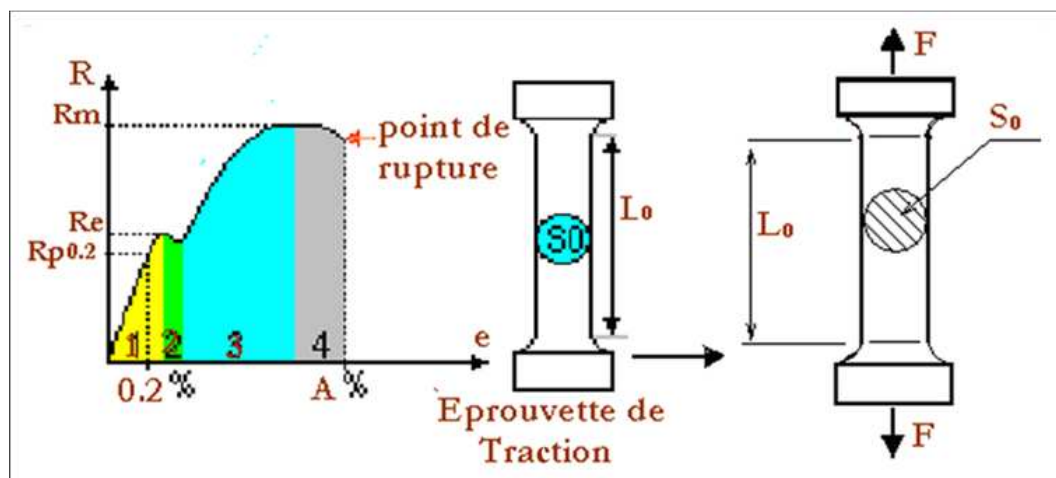


Figure IV.5- Diagramme de traction $R=f(e)$.

L_0 : Longueur initiale,

S_0 : Section initiale,

D_0 : Diamètre initial.

Pour une éprouvette conventionnelle :

$$L_0 = 5,65 \times \sqrt{S_0}$$

Selon le matériau, la température et la vitesse de déformation, la courbe peut avoir différentes formes. Les différentes grandeurs que l'on peut relever sont (Fig. IV.6):

- R : contrainte / Force,
- R_m : contrainte maximale avant rupture,
- R_e : limite apparente d'élasticité,
- $R_{p0,2}$: allongement relatif, usuellement noté ϵ .

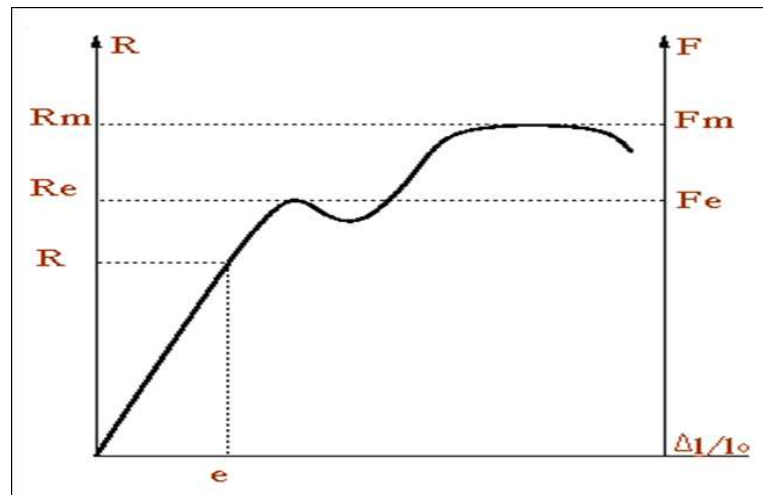


Figure IV.6- Diagramme de traction d'un matériau ductile.

Quand il n'est pas possible de déterminer la limite apparente d'élasticité on définit une limite conventionnelle $R_{p,0,2}$ correspondant à un allongement relatif $\Delta l/l_0 = 0.2\%$ (Fig. IV.7).

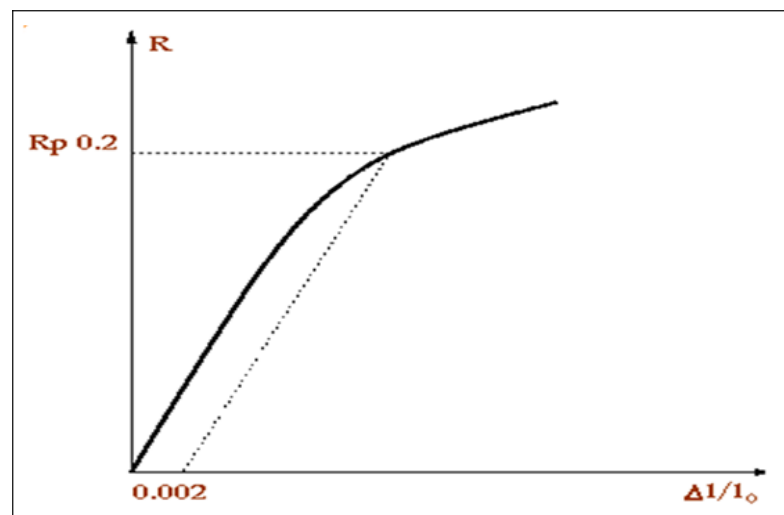


Figure IV.7- Représentation de la limite conventionnelle $R_{p,0,2}$.

IV.2.3.2- Caractéristiques nominales ou apparentes

- **Limite d'élasticité** : $R_e = \frac{F_e}{S_0}$

- **Résistance à la traction (ou résistance à la rupture)** : $R_m = \frac{F_m}{S_0}$

- **Allongement à la rupture** : $A\% = 100 \frac{L_f - L_0}{L_0}$

Dans cette expression, L_o et L_f sont respectivement les longueurs initiale et finale après rupture.

- **Striction à la rupture** : $Z\% = \frac{S_o - S_f}{S_o}$

Dans cette expression, S_o et S_f sont respectivement les sections initiale et finale après rupture.

- **Module de Young** : $E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$

représenté par la pente de la courbe dans sa partie linéaire.

- **Coefficient de Poisson** : $\nu = \frac{(d_o - d)/d_o}{(L - L_o)/L_o}$

avec :

- d_o et d , respectivement le diamètre initial et le diamètre sous charge;
- L_o et L la longueur initiale et la longueur sous charge;
- ν est défini dans le domaine élastique.

Les valeurs ci-dessus sont dénommées apparentes, car elles se réfèrent à la section initiale de l'éprouvette ; les valeurs dites vraies, sont également calculées, basées sur les sections effectivement mesurées à l'allongement considéré. A partir de ces valeurs réelles, une courbe de traction dite rationnelle est tracée. Cette courbe met en évidence le phénomène d'écrouissage.

IV.2.4- Essais de dureté

La dureté est un paramètre qui permet de caractériser les matériaux. Il existe plusieurs manières de déterminer la dureté d'un matériau dont certaines font l'objet de norme précise : dureté Brinell, Vickers, Rockwell. La mesure de dureté Vickers est réalisée avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à 136° (Fig. IV.8).

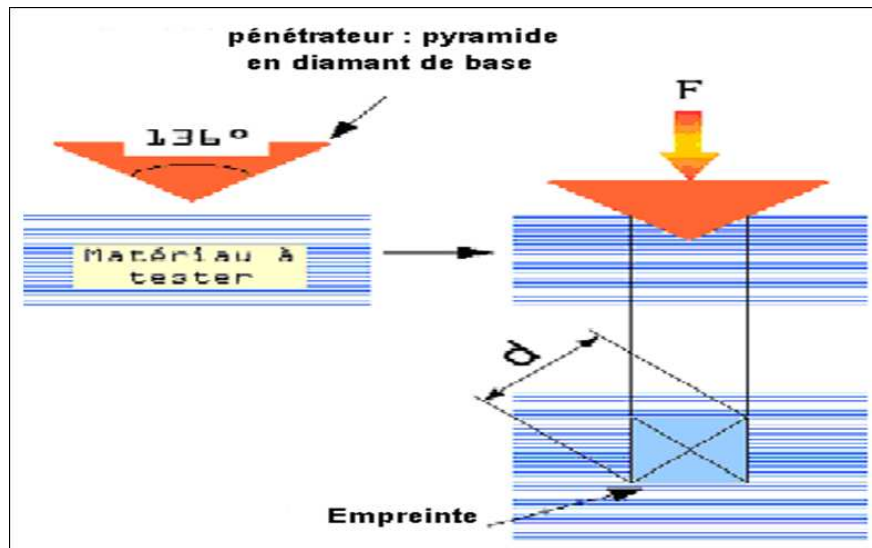


Figure IV.8- Principe d'essai de dureté Vickers.

L'empreinte a donc la forme d'un carré ; on mesure les deux diagonales d_1 et d_2 de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur d en effectuant la moyenne de d_1 et d_2 . Dans ce cas, la dureté est donnée par :

$$H_v = \text{Constante} \cdot \frac{(\text{charge de l'essai})}{(\text{Aire de l'empreinte})} = 0,102 \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} = 0,189 \cdot \frac{F}{d^2}$$

- HV : dureté Vickers.
- d_1 et d_2 : mesure de l'empreinte réalisée à 90° (2 diagonales du carré de l'empreinte) (mm).
- F : charge d'essai (N)
- g : accélération de la pesanteur

$$\text{Avec : Constante} = \frac{1}{g} = \frac{1}{9.8066} = 0.102 \quad \text{et} \quad d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

Le degré de dureté, noté HV, est ensuite lu sur un abaque ; il y a un abaque par force d'appui.



Figure IV.9- Machine de mesure de la microdureté.

IV.2.5- Essais électrochimiques

Les essais de corrosion ont été réalisés par la méthode de polarisation. Cette technique permet de déterminer un certain nombre de grandeurs tels que le taux de corrosion, le potentiel de piquation et le potentiel de repassivation des aciers par rapport au milieu agressif considéré.

Les mesures des potentiels de transpassivation et de repassivation, dans les essais potentiocinétiques, fournissent des paramètres adéquats pour l'évaluation de l'influence de la déformation sur la susceptibilité de l'acier inoxydable à la corrosion par piqûres.

Nous avons utilisé un potentiostat/galvanostat modèle EGG 283 (Fig.IV.10) relié à une cellule électrochimique à trois électrodes CEC-TH Tacussel, contenant 450 ml de solution: l'échantillon, une électrode de référence au calomel saturé et une contre-électrode en platine. (Fig.IV.11).

La fonction du potentiostat est de maintenir une différence de potentiel imposée fixe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en appliquant un courant variable entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire selon le montage présenté à la figure IV.12.

Au début de l'expérience, le métal constitue la cathode de la cellule. Le potentiel qui lui est appliqué devient de plus en plus positif si bien qu'à partir d'un certain potentiel, le métal constitue l'anode de la cellule. La vitesse de balayage choisie est de 100 mV/mn.

La morphologie de la corrosion résultante est similaire à celle de la corrosion naturelle si le potentiel choisi est proche du potentiel de corrosion naturelle.



Figure IV.10- Potentiostat/galvanostat modèle EGG 283.



Figure IV.11- Cellule électrochimique à trois électrodes CEC-TH Tacussel.

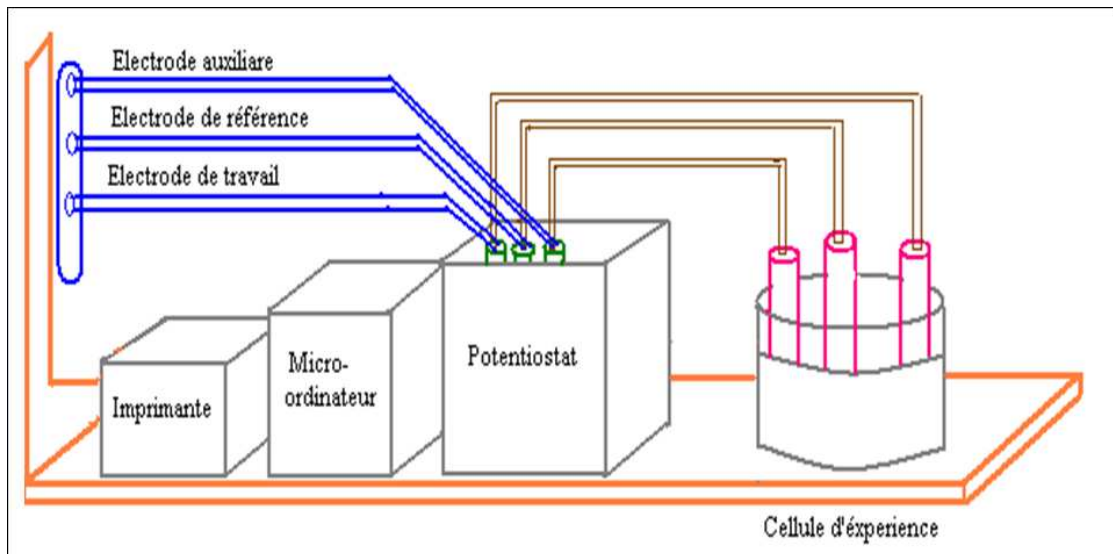


Figure IV.12- Dispositif expérimental des essais de polarisation.

IV.2.6- Microscopie optique et à balayage

La microscopie optique (Fig. IV.13) a été utilisée dans un but d'examiner la microstructure de nos échantillons. Celle-ci a été révélée après l'attaque chimique suivante: 100 ml d'éthanol, 100 ml de HCl 32%, 100 ml de H₂O et 4,5 g de CuCl₂ pendant 3 à 4 secondes.

La microscopie électronique à balayage (Fig. IV.14), à fort grossissement, a servi à montrer l'état de surface après les essais électrochimiques.



Figure IV.13- Microscope optique.



Figure IV.14- Microscope électronique à balayage.

IV.3- PREPARATION DES ECHANTILLONS

IV.3.1- Traitements thermiques

Avant chaque traitement thermique, la surface de l'éprouvette a été nettoyée pour enlever l'huile, la graisse et autres résidus pour ne pas dégrader la résistance à la corrosion.

Le traitement thermique consiste à maintenir l'acier 304L à 1050°C pendant 1h suivi d'un refroidissement rapide à l'eau qui permet d'éviter la précipitation de carbures et de réduire considérablement la teneur en ferrite résiduelle.

Pour ce qui concerne l'échelle des températures de revenu, comparativement aux aciers au carbone, le revenu a été réalisé à deux différentes températures inférieure à 600°C afin d'éviter le phénomène de la corrosion localisée qui se produit à cause de la précipitation intergranulaire d'un carbure très riche en chrome, Cr_{23}C_6 .

Deux revenus ont été réalisés, à 400°C et 200°C à de s temps de maintien respectifs de 30 et 40 mn, suivis d'un refroidissement à l'air afin de diminuer les contraintes résiduelles.

IV.3.2- Déformation à froid par laminage

1/ Acier AISI 304L

Les tôles d'acier AISI 304L fournis ont été laminées en usine (épaisseur initiale de 3mm) à partir de l'état recuit, par laminage à froid multi-pass jusqu'à obtention des taux de réduction d'épaisseur suivants : 16, 33, 50, 66%, calculés par la formule ci-dessous :

$$\varepsilon \% = \frac{e_i - e_f}{e_i} \times 100$$

$\varepsilon \%$: taux de laminage,

e_i : épaisseur initiale de la tôle,

e_f : épaisseur finale après déformation par laminage.

2/ Acier AISI 430

A cause de l'épaisseur de l'acier AISI 430 qui est de l'ordre de 0.6 mm, l'opération de déformation à froid par laminage n'a pas été effectuée (épaisseur faible).

IV.3.3- Déformation à froid par traction

1/ Acier AISI 304L

Des éprouvettes plates sont découpées à partir des tôles d'épaisseur 3 mm puis déformées par traction. Les plaques d'acier ont été découpées au moyen d'une presse de découpage d'éprouvettes normalisées à l'université de Batna.

La figure IV.15 représente les dimensions des éprouvettes utilisées dans notre travail : 27.5 cm de longueur de la partie calibrée et de 2.5 cm de largeur.

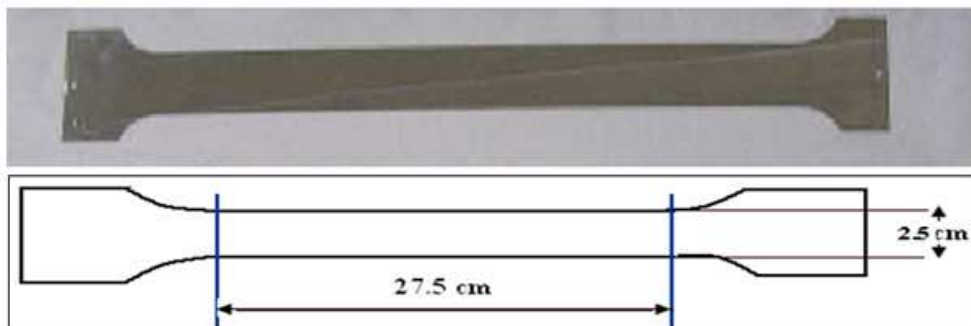


Figure IV.15- Dimensions de l'éprouvette de traction.

Les essais de traction ont été effectués sur une machine de traction type Zwick /Z050 à l'université de Jijel. La vitesse de déformation est fixée à 5mm/mn. Elle est équipée d'un système numérique lié à un ordinateur qui permet de tracer les courbes de traction et fournir les résultats tels que charge maximale, allongement à la rupture, etc.

Le paramètre utilisé dans notre travail est l'allongement. Ce taux d'allongement est calculé par la formule suivante :

$$A \% = \frac{L_f - L_i}{L_i} \times 100$$

A % : taux d'allongement,

L_i : longueur calibrée de l'éprouvette avant déformation,

L_f : longueur calibrée de l'éprouvette après déformation.

Nous avons choisi les 4 taux d'allongement suivants : 2,18%, 3,63%, 10,90% et 16,36%, correspondant à un allongement relatif respectif de 6mm, 10mm, 30mm et 45mm. Les essais ont été effectués à l'air libre et à la température ambiante.

2/ Acier AISI 430

Dans le cas de l'acier 430, des éprouvettes plates sont découpées à partir des tôles d'épaisseur de 0.6 mm puis déformées par traction. On a utilisé les mêmes dimensions que celles des éprouvettes de l'acier 304L, soit 27.5 cm de longueur de la partie calibrée et de 2.5 cm de largeur permettant de poinçonner des échantillons le long de son corps.

Les taux d'allongement, calculés d'après la formule ci-dessus et choisis dans ce cas, sont les suivants : 1,82%, 5,45%, 10,90% et 16,73% correspondant à un allongement relatif respectif de : 5mm, 15mm, 30mm et 46mm.

IV.3.4- Essais électrochimiques

IV.3.4.1- Prélèvement des échantillons

Les échantillons ont été prélevés des tôles (sans avoir subi de traitements thermiques) grâce à une presse à pastiller pour constituer des pastilles de 1,1 cm², adaptées au porte-échantillon de la cellule électrochimique utilisée.

Concernant les éprouvettes de traction, les échantillons sont prélevés tout le long du corps utiles (Fig. IV.16).



Figure IV.16- Poinçonnage des échantillons pour les tests de corrosion.

IV.3.4.2- Préparation de la surface

L'efficacité des résultats d'étude de la corrosion dépend de l'état de surface du métal, d'où la nécessité d'opérer une bonne préparation des échantillons comprenant un polissage, et un dégraissage aux ultra-sons.

Des précautions ont été prises pour éviter une modification de la structure du métal, résultant soit d'un échauffement, soit d'une déformation du métal entraînant un écrouissage.

Afin d'assurer la meilleure reproductibilité aux résultats, nous avons standardisé la préparation des surfaces à un pré polissage, et un polissage de finition. Le prépolissage a été réalisé par abrasion de l'échantillon sur du papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (de 600 jusqu'à 1000). Le polissage est effectué sous l'eau pour éliminer tout risque d'échauffement de l'échantillon. Le polissage de finition a été réalisé à l'aide d'une pâte diamantée jusqu'à l'obtention d'une surface miroir.

Toutes les électrodes ayant subi un polissage ont été dégraissées aux ultra-sons dans une solution d'acétone.

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.I- EFFET DES TRAITEMENTS THERMIQUES ET DU MILIEU AGRESSIF SUR LES PROPRIETES MECANQUES DE L'ACIER 304L

V.1.1- Traitements thermiques

Les traitements thermiques de trempe et de revenu ont été effectués sur les échantillons à réception laminés à 3mm. Les figures V.1 et V.2 présentent l'ensemble des essais réalisés sur les éprouvettes à l'air libre et celles ayant été immergées 15 jours dans NaCl 3%. Le tableau V.1 récapitule l'ensemble des résultats extraits de ces courbes de traction.

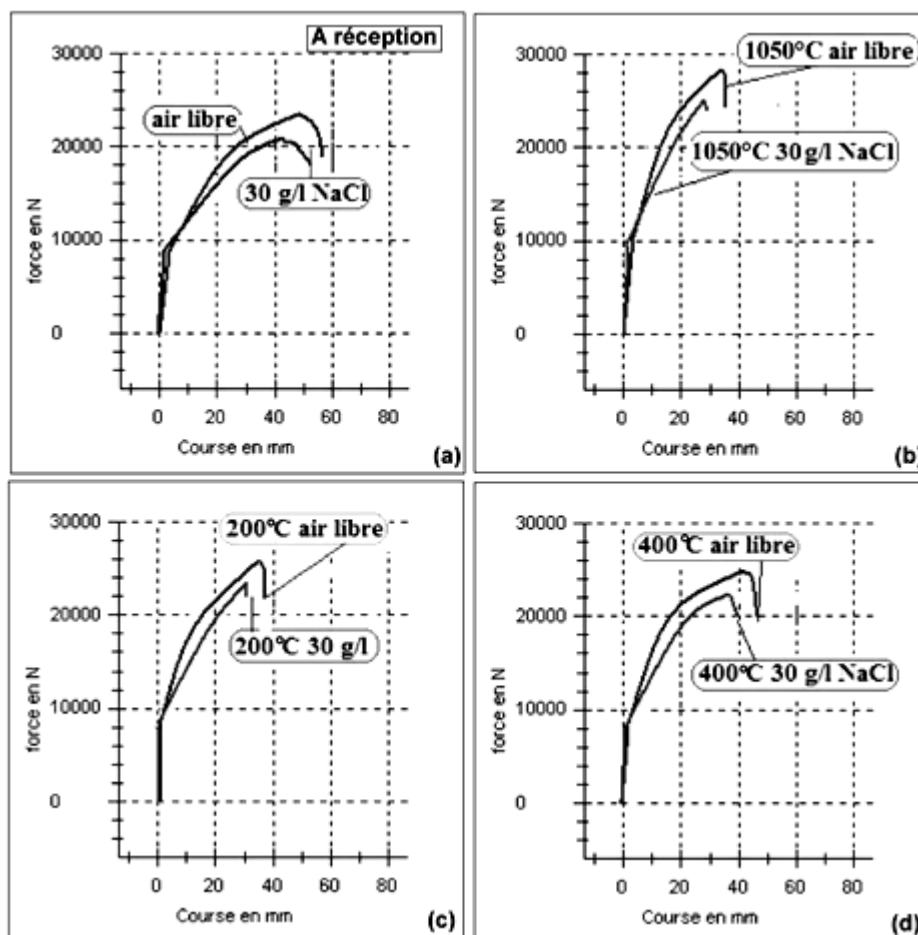


Figure V.1- Essais de traction réalisés sur les éprouvettes de 304L à l'air libre et après immersion de 15 jours dans NaCl 3% : (a) A réception, (b) Trempé à partir de 1050°C, (c) Revenu de 200°C, (d) Revenu de 400°C.

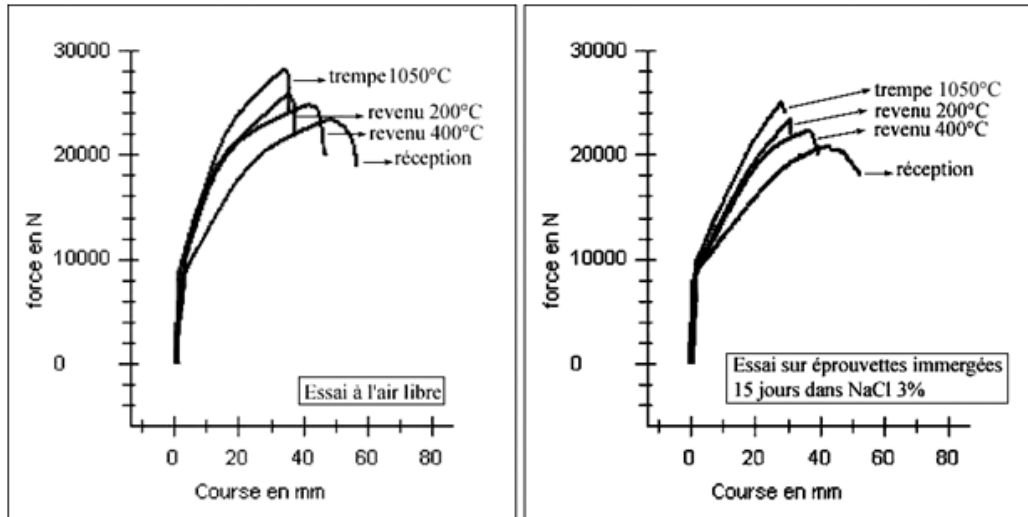


Figure V.2- Mêmes conditions expérimentales que la figure V.1.

Tableau V.1- Tableau récapitulatif des propriétés mécaniques de l'acier 304L.

	Air libre				30 g/l de NaCl			
	à réception	1050 °C	200 °C	400 °C	à réception	1050 °C	200 °C	400 °C
Charge élastique [KN]	9.10	10.71	9.38	9.21	8.57	9.81	9.04	9.09
Allongement [mm]	0.67	0.41	0.48	0.55	0.61	0.34	0.38	0.49
Charge maximale [KN]	24.60	28.50	26.13	25.01	21.39	25.60	23.29	22.33
Allongement [mm]	48.25	33.86	36.03	41.63	43.57	29.34	31.12	36.82
Charge à la rupture [KN]	18.73	24.13	21.46	19.39	19.23	24.75	22.11	20.23
Allongement [mm]	57.61	34.94	37.27	48.15	50.15	30.96	32.76	40.16

V.1.2- Mesure de dureté

Les mesures de dureté ont été effectuées à l'aide d'une machine de mesure de dureté, modèle « ZWICK ». Les mesures ont été prises longitudinalement comme le montre la figure V.3.

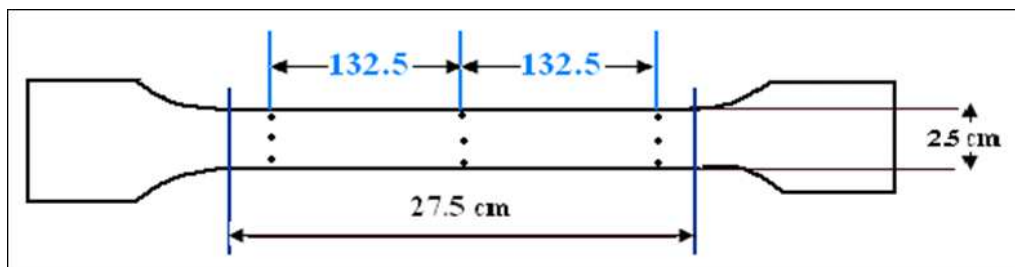


Figure V.3- Schéma représentatif des points de mesure de dureté sur chaque éprouvette de traction de l'acier 304L.

Une moyenne des résultats obtenus à partir de neuf mesures de dureté pratiquées sur chaque éprouvette. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure V.4.

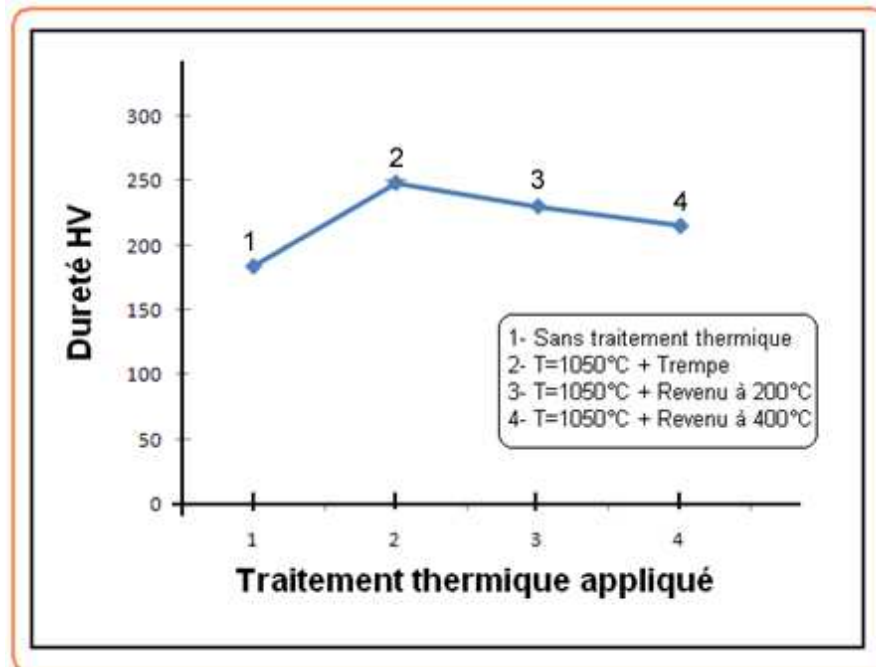


Figure V.4- Effet des traitements thermiques à l'air libre sur la dureté de l'acier 304L.

V.1.3- Discussion

Les essais de traction réalisés à l'air libre ont montré que le traitement de trempe à 1050°C depuis le domaine d'austénitisation conduit à une courbe de traction typique d'un acier à structure martensitique: augmentation de la charge à la rupture, réduction de l'allongement à la rupture, rupture fragile. Un traitement de revenu améliore sensiblement la ductilité avec cependant toujours la rupture fragile (absence de domaine de striction).

Les essais réalisés sur les éprouvettes ayant été immergés 15 jours dans NaCl 3% présente les mêmes allures avec une légère réduction de la ductilité et de la charge à la rupture. L'effet des chlorures se manifestent déjà sur une période relativement courte en réduisant sensiblement la résistance mécanique du matériau.

L'effet du traitement de trempe sur les éprouvettes laminées initialement à 3 mm donc présentant déjà un écrouissage résiduelle a conduit à une augmentation du taux de martensite.

Les mesures de dureté effectuées sur le matériau à l'air libre semblent corroborer ce fait : la nette augmentation de dureté observée est due certainement à l'austénite métastable qui s'est transformé partiellement en martensite après traitement thermique.

V.2- EFFET DU LAMINAGE A FROID SUR LA CORROSION PAR PIQUES DE L'ACIER INOXYDABLE 304L

V.2.1- Opération de laminage

Les tôles présentent des taux de réduction d'épaisseur par laminage de 16, 33, 50, 66%. Elles sont ensuite découpées par poinçonnage pour fournir les échantillons utilisés dans les tests électrochimiques.

V.2.2- Mesures de dureté

La déformation à froid, d'une manière générale, induit un durcissement du matériau par transformation martensitique de l'austénite. Ce point a largement été abordé dans l'étude bibliographique. C'est ce qui est clairement montré à travers le tableau V.2 et la figure V.5. La dureté varie presque proportionnellement avec le taux de laminage.

Tableau V.2- Résultats des mesures de dureté en fonction du taux de laminage.

Taux de déformation (Laminage)	HV
16	192
33	247
50	293
66	333

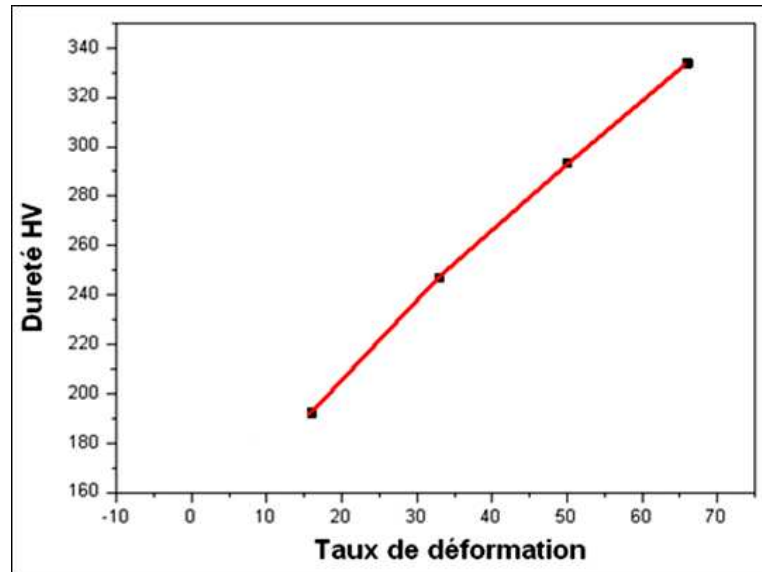


Figure V.5- Variation de la dureté en fonction du taux de laminage.

V.2.3- Microstructure

La déformation par laminage introduit une modification de la morphologie des grains qui s'allongent dans le sens du laminage (sens long). Dans le sens perpendiculaire au laminage (sens travers), on remarque dès 33% de réduction, une hétérogénéité dans l'écrasement des grains, plus important en surface qu'au cœur du matériau.

Il est donc possible de suivre qualitativement le changement de la taille des grains en fonction du taux de déformation (Fig. V.6). Les dimensions des grains augmentent avec l'augmentation du taux de déformation.

La déformation plastique à froid des métaux est due essentiellement à la création et au mouvement de dislocations par glissement. Ces dislocations sont freinées ou arrêtées par les divers obstacles (autres dislocations, joints de grains,...) [99].

D'après Rho [100], lorsque la solidification de l'acier 304L se fait hors équilibre, la ferrite résiduelle δ persiste dans l'austénite métastable, et apparaît sous forme de bandes parallèles à la direction de laminage de l'acier 304L.

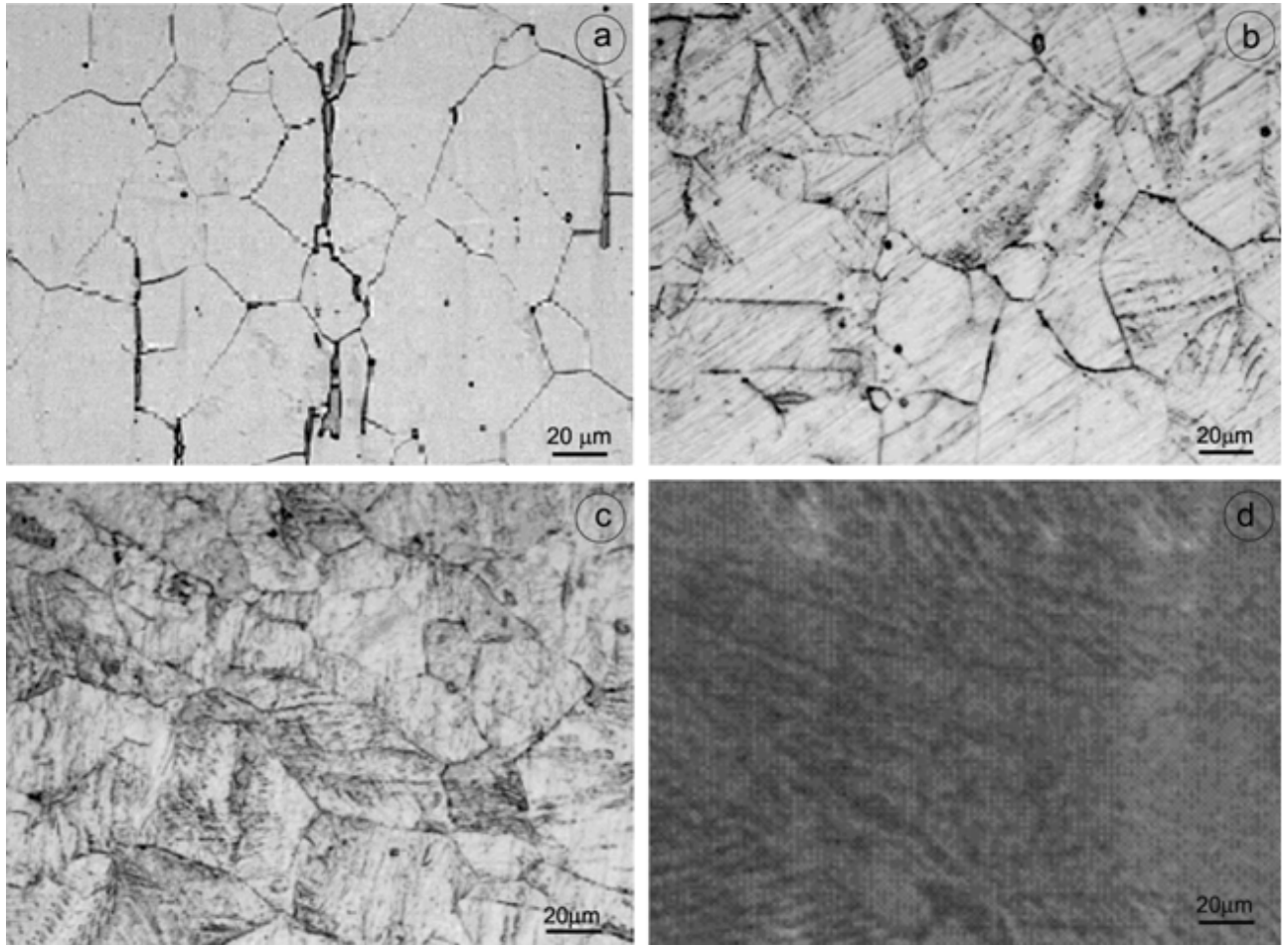


Figure V.6- Coupes micrographiques de l'acier inoxydable 304L : (a) $\varepsilon = 16\%$, (b) $\varepsilon = 33\%$, (c) $\varepsilon = 50\%$, (d) $\varepsilon = 66\%$.

La transformation partielle de l'austénite en martensite par déformation plastique, se produit dans les aciers inoxydables austénitiques où il se forme de la martensite α' de structure cubique centrée, et/ou formation de martensite ε de structure hexagonale compacte. D'après Krupp [101], le volume de martensite formée dépend de l'amplitude de la déformation plastique, de la température, de la taille des grains et de la composition chimique du matériau.

La ferrite δ favorise l'existence de sites d'amorçage de fissure aux interfaces ferrite δ /matrice austénitique à cause des incompatibilités de déformation entre ces deux phases. Ces incompatibilités de déformation sont induites par des accumulations de dislocations aux interfaces ferrite/austénite qui créent des concentrations de contrainte. Par conséquent plus la teneur en ferrite de l'acier 304L est élevée, plus le nombre de sites d'amorçage de fissures est élevé et plus la durée de vie du matériau est réduite.

V.2.4- Essais électrochimiques

V.2.4.1- Caractérisations électrochimiques

La technique de polarisation a été utilisée dans un but de déterminer les caractéristiques électrochimiques, de l'acier inoxydable 304L laminé aux différents taux de déformation 16, 33, 50 et 66%, dans le milieu agressif choisi. Parmi ces caractéristiques : le potentiel et le taux de corrosion, les potentiels de piquuration et de repassivation.

La Figure V.7 présente une courbe de polarisation cyclique standard utilisée dans notre travail.

La technique de polarisation cyclique nous a permis de tracer la variation d'intensité de courant en fonction du potentiel à l'aller et au retour. On constaté dans tous les cas la formation d'une boucle d'hystérésis positive liée à la stabilité du film passif et à la possibilité de repassivation des piqûres.

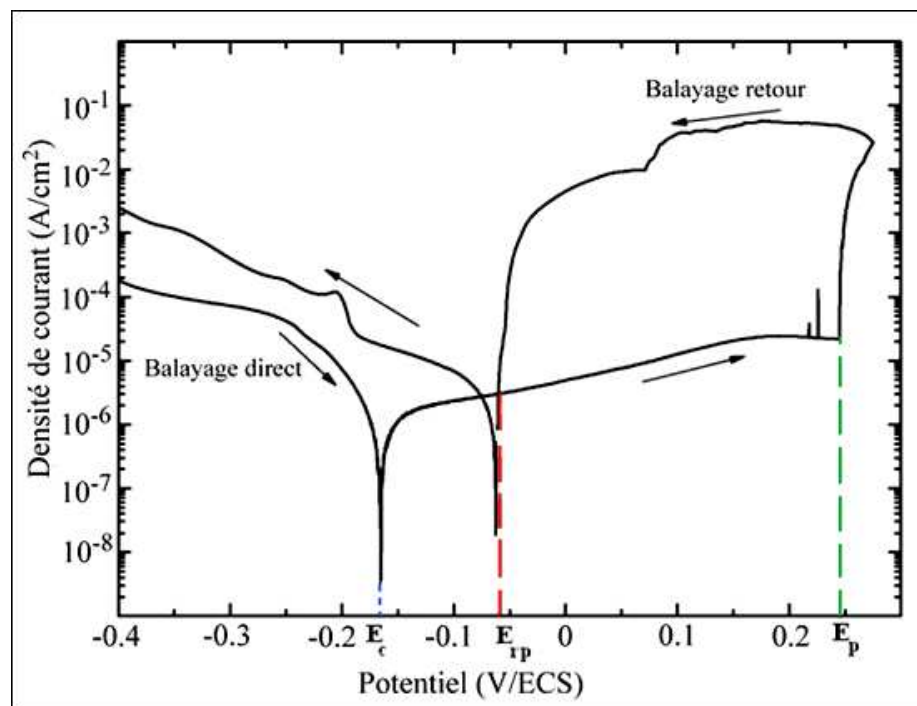


Figure V.7- Courbe de polarisation cyclique standard montrant les potentiels de corrosion E_c , de piquuration E_p et de repassivation E_{rep} .

Les courbes intensité-potentiel de la figure V.8 représentent la variation d'intensité de courant en fonction du potentiel avec une vitesse de balayage de 100 mV/mn sur un intervalle de [-0.5 ~ 0.9 V]. On remarque que l'acier inoxydable 304L subit une dissolution rapide (pente accrue dans la partie négative du potentiel) due au premier contact avec la solution, puis l'alliage présente un comportement passivable dû à la formation d'une couche protectrice qui empêche la mise en solution des ions métalliques. Elle joue le rôle d'une barrière. Au-delà d'un potentiel proche de 0.4 V, il y a la rupture du film passif : c'est le domaine transpassif.

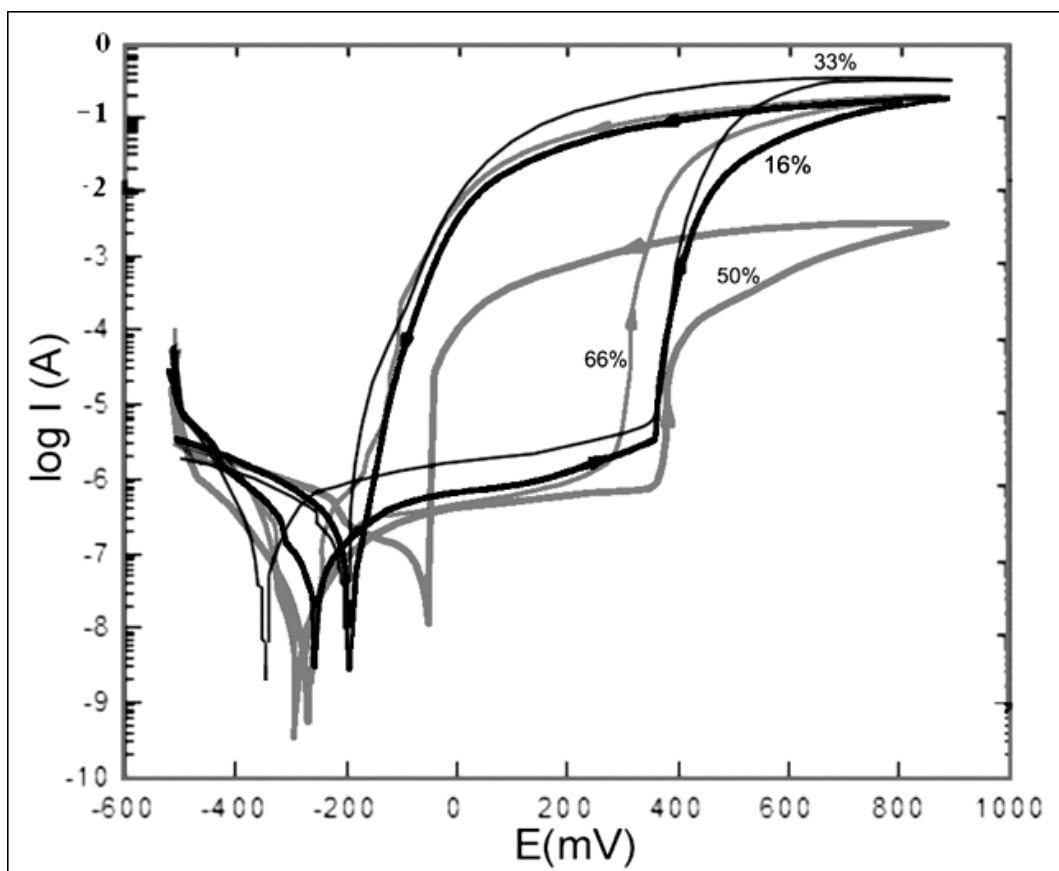


Figure V.8- Courbes de polarisation de l'acier 304L immergé dans NaCl 3% après avoir subi différents taux de laminage (16, 33, 50 et 66%).

Sur la figure ci-dessous, la présence de l'élément chlore atteste de l'effet néfaste des ions Cl^- (Fig. V.9) : ils ont été adsorbés par la couche passive de l'acier inoxydable 304L ce qui a conduit à un type de corrosion par piqûres [25, 28]. La micrographie de la figure V.10 montre effectivement la présence de piqûres à la surface de l'échantillon après l'essai de corrosion.

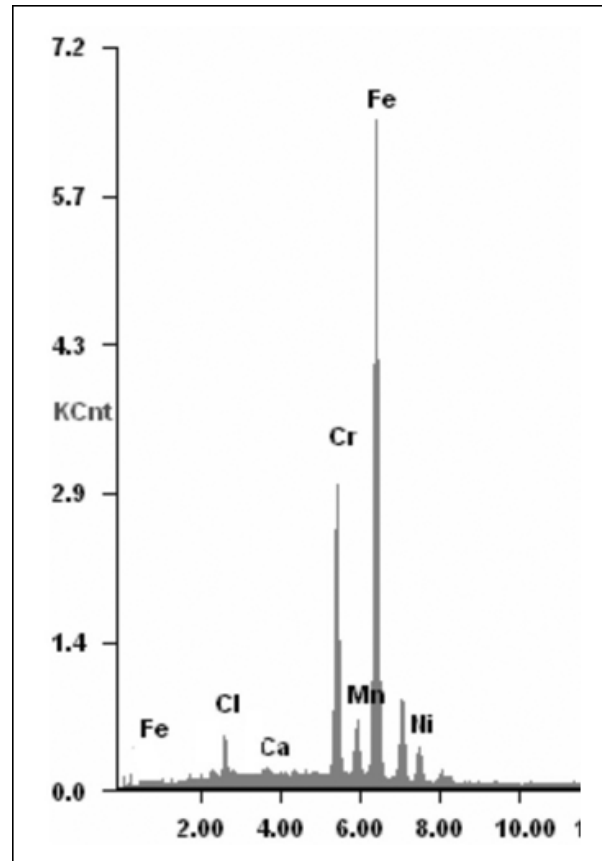


Figure V.9 Image EDAX montrant la présence du chlore sur la surface de l'acier 304L après corrosion.

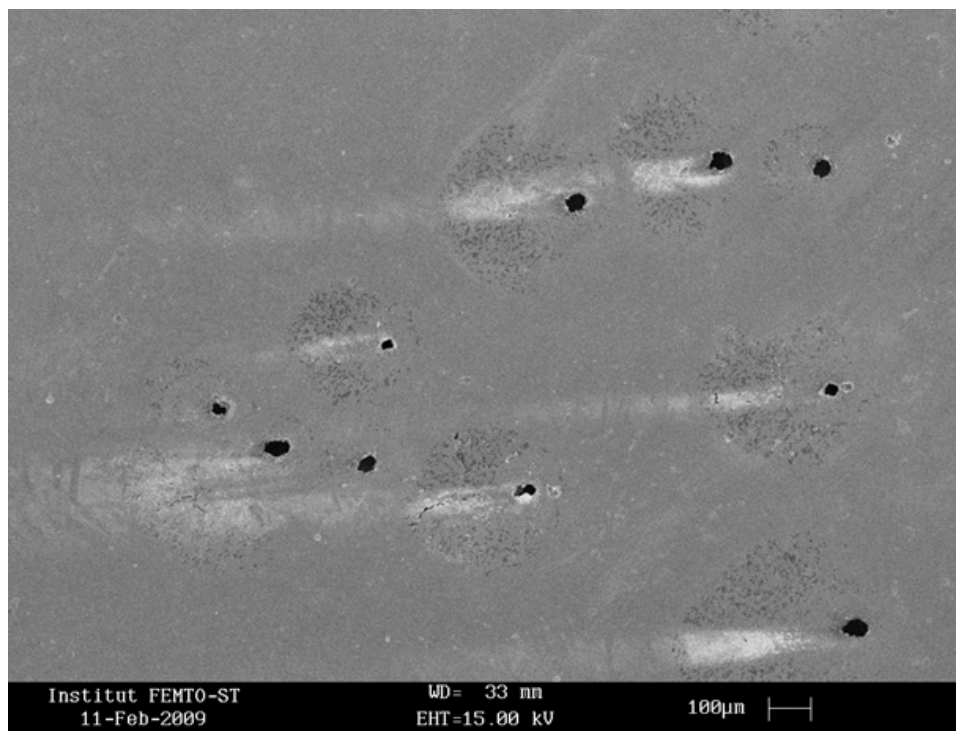


Figure V.10- Piqûres sur la surface de l'acier 304L.

Par ailleurs, toujours dans le même esprit, soulignons le rôle important des inclusions dans la rupture des films passifs des aciers inoxydables [93,192]; ce sont effectivement des sites préférentiels d'amorçage des piqûres (Fig. V.11 et V.12).

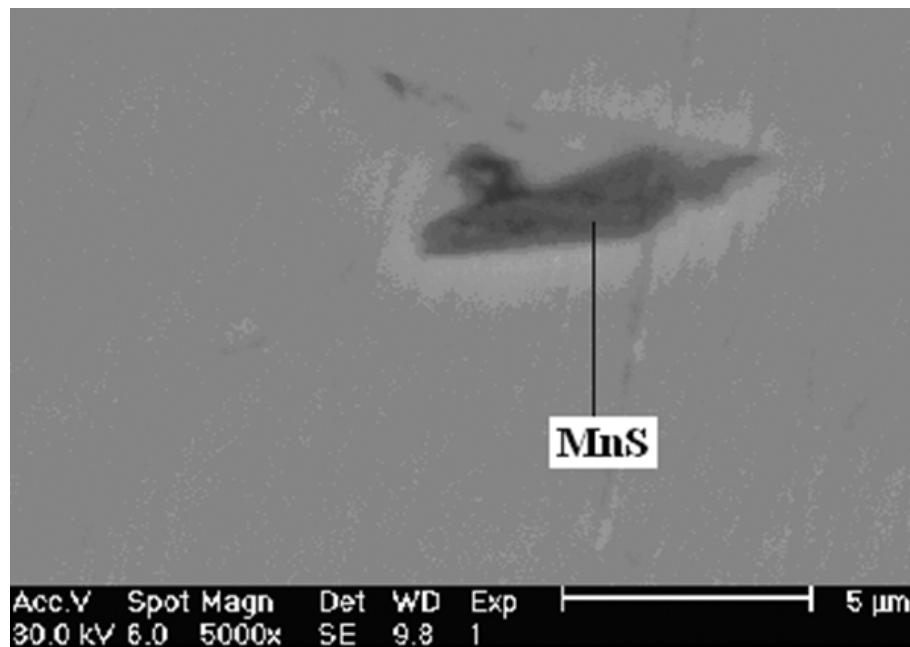


Figure V.11- Micrographie MEB montrant une inclusion de MnS à la surface de l'acier inoxydable 304L.

D'une part, l'inclusion de MnS, présente à la surface, se comporte comme une microélectrode lorsque l'acier a été en contact avec la solution. A son niveau ou à son voisinage, la couche passive est modifiée ; d'autre part, et selon Mazza [102], la décohésion à l'interface inclusion-matrice due au laminage, est responsable de la détérioration du film passif qui conduit directement à la diminution de la résistance du matériau vis-à-vis de la corrosion localisée.

V.2.4.2- Effet du taux de déformation sur les paramètres électrochimiques

Pour mettre en évidence l'influence des taux de déformation par laminage sur la sensibilité de l'acier inoxydable (304L), nous avons procédé successivement à :

- la comparaison des courbes obtenues dans les mêmes conditions de travail, c'est-à-dire la comparaison entre les différents potentiels de corrosion (E_{cor}) des échantillons testés.
- la comparaison des potentiels de piquration (E_P) et de repassivation (E_{rep}) des différents échantillons.

Le tableau V.3 résume les résultats obtenus.

Tableau V.3- Caractéristiques électrochimiques de l'acier 304L laminé aux différents taux de déformation.

E (mV) A (%)	E_{cor}	E_P	E_{rep}	$E_P - E_{rep}$	$E_P - E_{cor}$
16	-232	430	-98	528	662
33	-245	415	-56	471	660
50	-256	402	-13	415	658
66	-270	391	-02	393	661

La figure V.12, établie à partir de la figure V.8 et du tableau V.3, montre que dans le cas d'une déformation à un taux de 16%, le potentiel de corrosion (E_{corr}) est légèrement plus noble par rapport aux autres taux de déformation.

Les mesures des potentiels de piqûres (E_P) effectuées dans NaCl 30 g/l sur l'acier inoxydable 304L (Fig. V.12) varient légèrement ; elles ne font pas apparaître d'évolutions significatives en fonction du taux de réduction par laminage.

Par contre, pour ce qui concerne le potentiel de repassivation, on peut constater que plus le taux de déformation augmente plus le potentiel de repassivation diminue. Ceci pourrait être expliqué par l'augmentation du taux de la martensite formée [101,103].

La différence de potentiel, entre le potentiel de transpassivation ou de piquration (E_P) et le potentiel de repassivation (E_{rep}), ($E_P - E_{rep}$) diminue avec l'augmentation du taux de déformation. Nous remarquons également une particularité relativement au taux de 50% (Fig. V.8): d'une part, l'hystérésis est nettement plus réduite que pour les autres taux de laminage lié à un courant anodique environ 100 fois plus faible, et d'autre part, le potentiel de repassivation est le plus faible, signe que pour ce taux, la possibilité de repassivation des piqûres est la plus élevée.

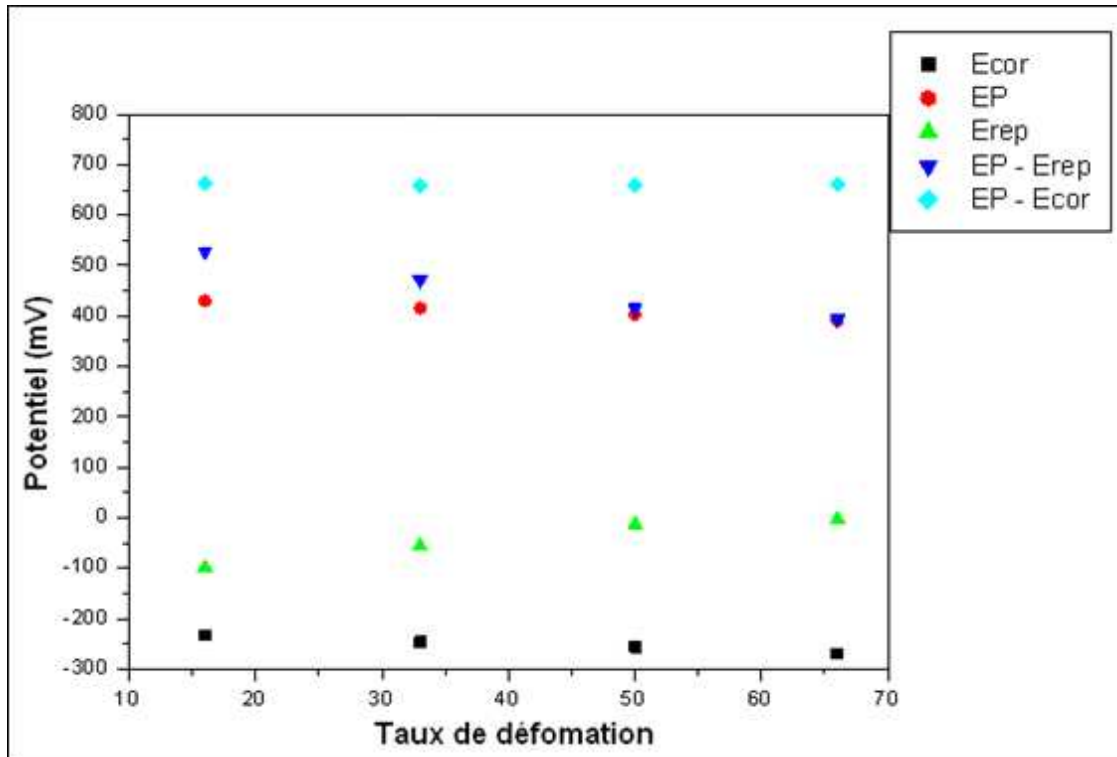


Figure V.12- Effets de la déformation par laminage sur les paramètres de corrosion de l'acier inoxydable 304L.

Les piqûres ont des dimensions variables cela signifie que l'amorçage ne démarre pas en même temps (Fig. V.13). La dimension d'une piqûre est égale à environ 30-50 μm . La figure V.13b montre des fissures dans la zone où la piqûre est formée. Autour de cette piqûre, des multitudes de micro-piqûres sont observées. On remarque aussi que la distribution des micro-piqûres n'est pas symétrique. La raison en est que, dans la cellule de corrosion de l'échantillon est en position verticale, de sorte que le liquide corrosif dans le fond de la fosse fonctionne par gravité et affaiblit ainsi la zone sous-jacente.

La figure V.14 montre la morphologie d'une piqûre développée à la surface du matériau. On constate que la dissolution est étagée dans la direction axiale. La dissolution se poursuit à l'intérieur du film passif jusqu'au métal de base [21, 25].

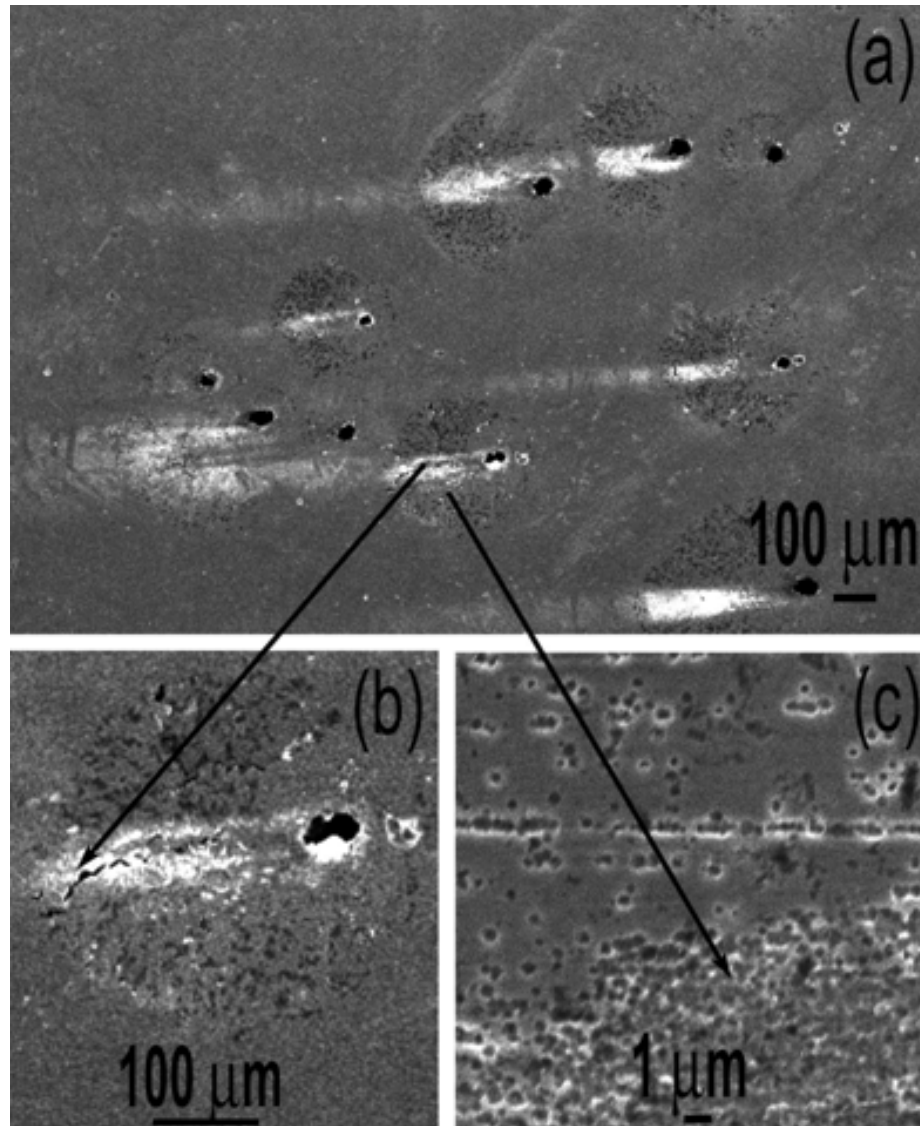


Figure V.13- Images MEB de la surface de l'acier 304L après la polarisation cyclique dans une solution de 3% de NaCl montrant le processus de la corrosion par piqûres.

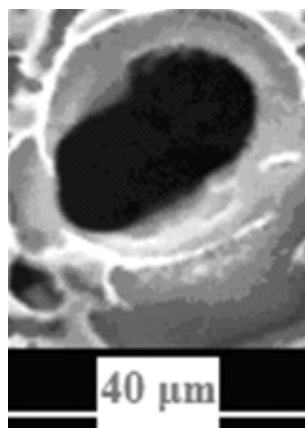


Figure V.14- Image MEB de la morphologie d'une piqûre.

L'influence de la déformation plastique par laminage sur le comportement à la corrosion de 304L confirme les conclusions générales formulées dans une étude précédente [20]. Il est communément admis que la susceptibilité à la corrosion par piqûres des aciers inoxydables austénitiques augmente avec l'augmentation du taux de la déformation. Au-dessus de taux de déformation $\epsilon \% = 66\%$, le degré de sensibilité est maximale.

En plus des contraintes induites par le matériau, l'amorçage des piqûres est également lié aux deux phénomènes suivants:

1) La présence d'ions chlorures : L'adsorption des anions de Cl^- sur le film passif de l'acier inoxydable 304L est une des raisons de développement de ces piqûres (Fig. V.9 et V.10). Il est connu qu'une attaque par des chlorures est initiée par l'adsorption d'ions chlorures sur une surface métallique. La partie du film adsorbé est appelée "l'oxyde contaminé" et la corrosion par piqûres est due à la dissolution locale de cette partie [27].

2) La présence d'inclusions de MnS (Fig.V.11) : l'observation de l'échantillon en surface après les tests électrochimiques révèle que le manganèse, qui est présent en grande quantité (masse 1,74%), facilite la germination des piqûres, probablement associée à la formation des inclusions de MnS [29]. En effet, MnS est connu comme le site le plus fréquent de la germination des piqûres car il peut être polarisé anodiquement dans le domaine de la passivité observée pour les aciers inoxydables [32]. Dans ces conditions, les inclusions de MnS ne sont pas stables et tendent à se dissoudre. L'inclusion de MnS se comporte comme une microélectrode lorsque l'acier est en contact avec la solution. A son voisinage, le film passif est modifié. Plusieurs travaux montrent que la dissolution des inclusions de sulfure dans des solutions contenant des chlorures constitue l'étape initiale avant la propagation de la piqûre [29].

V.2.5- Conclusion

L'étude concernant l'influence de la déformation plastique par laminage sur la corrosion de l'acier inoxydable dans une solution de NaCl (30g/l), a conduit aux conclusions suivantes :

- Concernant la microstructure, la déformation par laminage introduit une modification de la morphologie des grains qui s'allongent dans le sens du laminage (sens long).
- La dureté dépend de la déformation : à cause de la transformation partielle de l'austénite en martensite, on a constaté que plus le taux de déformation est élevé plus la dureté augmente.
- Le potentiel de repassivation augmente légèrement avec l'augmentation du taux de réduction ou de déformation.
- Le potentiel de corrosion, pour la plus grande déformation, a été le moins noble.
- Les mesures des potentiels de piqûres, effectuées dans NaCl 30 g/l sur l'acier inoxydable 304L, sont pratiquement identiques pour les différents taux de déformation considérés.
- Le paramètre d'évaluation de la corrosion localisée par piqûres serait la différence de potentiel entre le potentiel de piquuration et le potentiel de repassivation ($E_P - E_{rep}$).

V.3- EFFET DE LA DEFORMATION PAR TRACTION SUR LA CORROSION PAR PIQURES DE L'ACIER INOXYDABLE 304L

V.3.1- Essais de traction

La figure V.15 représente la courbe de traction obtenue de l'acier 304 L avec une vitesse de déformation de 5 mm.mn^{-1} . Dans ce cas, l'allongement correspondant à la charge maximale est égale à 48 mm, conduisant au choix des allongements de : 6 mm, 10 mm, 30 mm et 45 mm qui correspondent aux taux de déformation suivants : 2.18%, 3.63%, 10.90% et 16.36%.

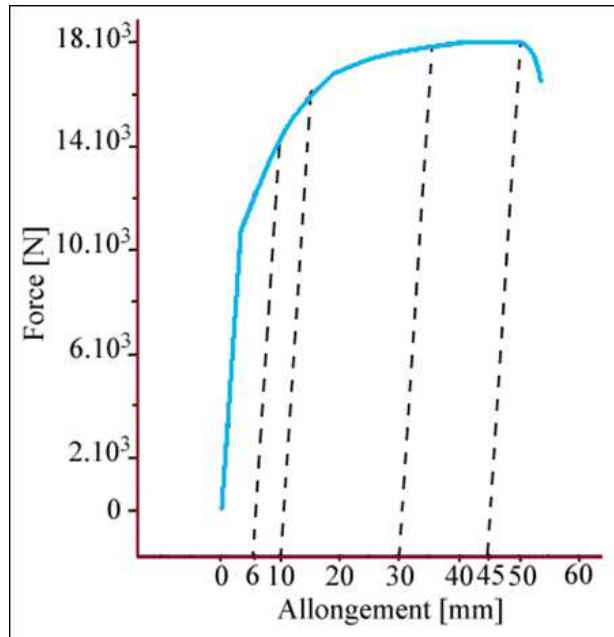


Figure V.15- Courbe conventionnelle de traction de l'acier 304L.

Ces éprouvettes de traction sont ensuite découpées par poinçonnage pour fournir les échantillons utilisés dans les tests électrochimiques. Ces derniers ont une forme circulaire de section 1.1 cm²

V.3.2- Mesures de dureté

Des mesures de dureté Vickers ont été réalisées le long de l'axe de l'éprouvette à réception. On a constaté que la dureté est sensiblement la même, égale environ à 183 Hv. La figure V.16 représente la variation de la dureté en fonction du taux d'allongement. Le taux d'allongement augmente avec la dureté. Il varie de 180 à 250 Hv.

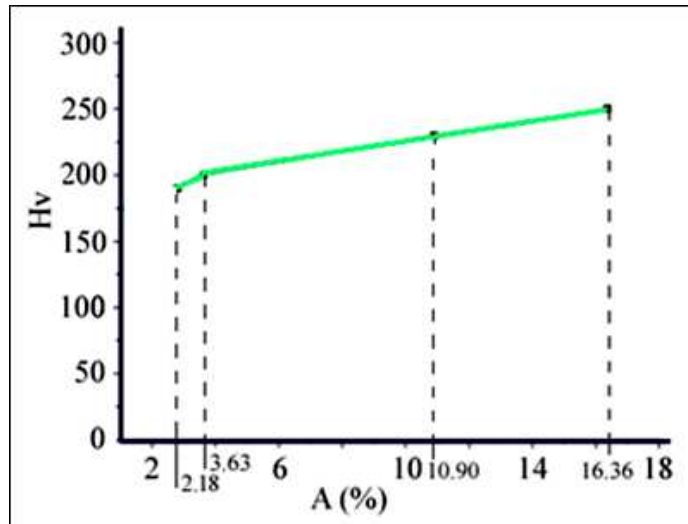


Figure V.16- Variation de la dureté de l'acier 304L en fonction du taux d'allongement.

V.3.3- Microstructure

Concernant la microstructure, on note qu'une déformation plastique à froid modifie la texture de l'acier 304L. Par rapport à l'état de réception, elle a provoqué un changement dans la forme des grains. Pendant l'essai de traction et dans la zone de plasticité, les grains s'allongent dans la direction de la traction [94]. La fragmentation en bandes et en cellules de dislocation a pour effet de modifier l'orientation cristalline et provoque la disparition progressive du caractère individuel des grains [67] (Fig. V.17).

Au premier stade de la plasticité, la déformation se concentre dans des bandes de glissement en raison de la faible énergie de défaut d'empilement des aciers inoxydables austénitiques. La martensite ϵ apparaît dans les bandes de glissement, puis la transformation $\epsilon \rightarrow \alpha'$ dans les bandes peut s'effectuer sans création de nouvelles dislocations [101].

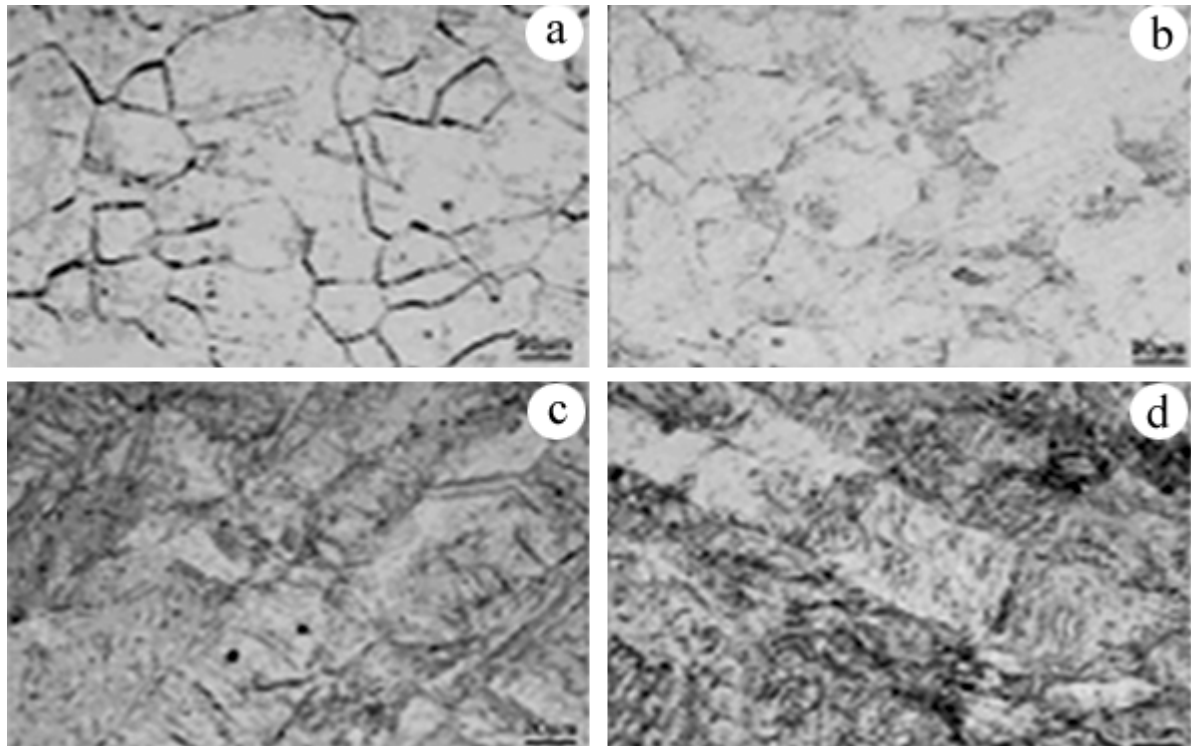


Figure V.17- Coupe micrographiques de l'acier inoxydable 304L déformé par traction : (a)- 2.18% (b)- 3.63% (c)- 10.90% (d)- 16.36%.

V.3.4- Caractérisations électrochimiques

Pour les essais électrochimiques, des pastilles de 1 cm² de section ont été découpées par poinçonnage dans la partie utile de l'éprouvette ayant subi l'essai de traction, c'est-à-dire entre repères (Fig. V.18).

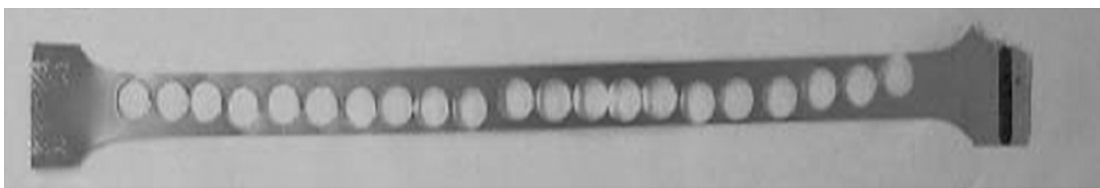


Figure V.18- Poinçonnage des échantillons pour les tests de corrosion.

Les essais de corrosion effectués sur les échantillons ont été réalisés dans une cellule électrochimique Tacussel CEC/TH à trois électrodes, contenant 400 ml de NaCl 3% à pH neutre, à la température ambiante, en condition aérée et sans agitation.

L'effet de la déformation par traction sur le comportement à la corrosion par piqûres sur l'acier 304L, a été étudié en utilisant la méthode potentiocinétique à une vitesse de

balayage de 100 mV/mn sur un intervalle de [-0.45 ~ 0.9 V]. Les paramètres principaux à déterminer sont : les potentiels de corrosion, de piquuration et de repassivation.

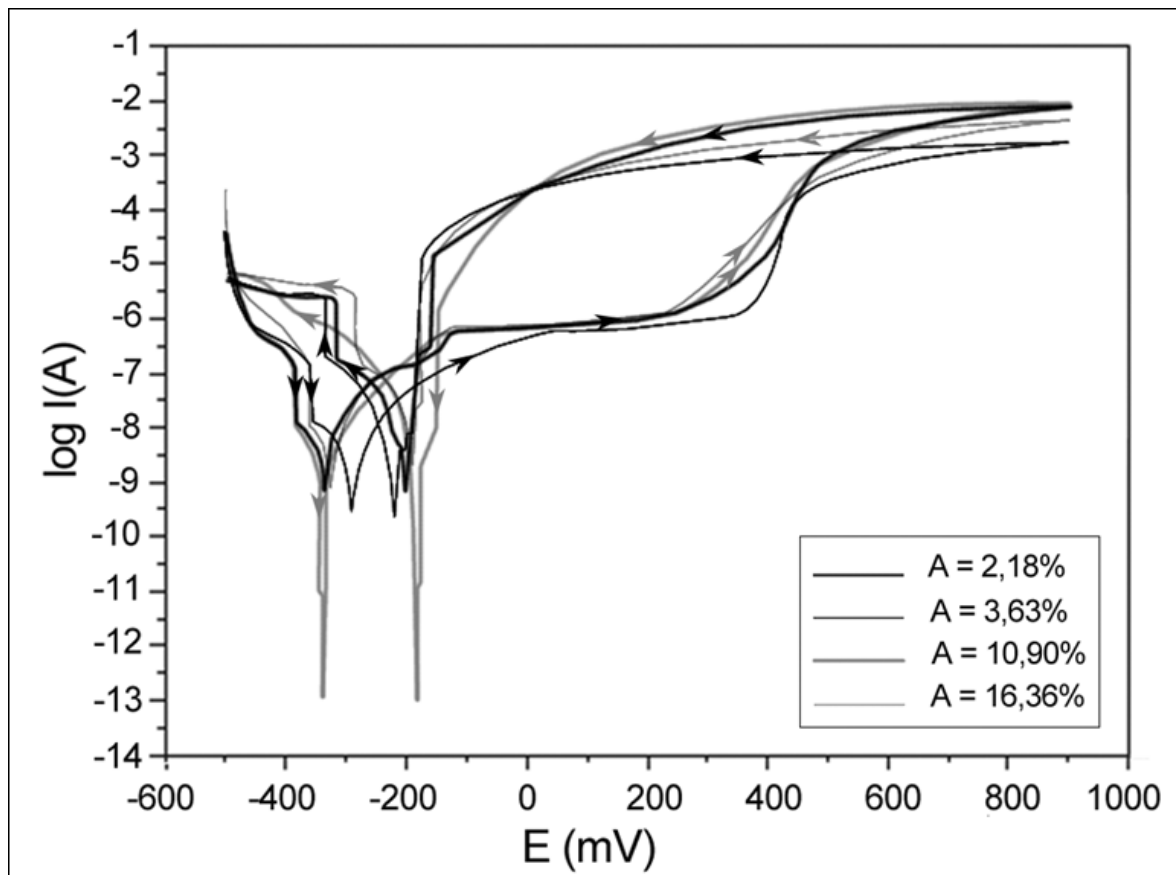


Figure V.19- Courbe de polarisation de l'acier 304L, déformé par traction, puis immergé dans 30g/l de NaCl.

La corrosion par piqûres de l'acier inoxydable 304L est liée à la stabilité du film passif. Cette stabilité prend en considération le potentiel entre le métal et la solution. La figure V.19 montre la variation d'intensité de courant en fonction du potentiel de l'acier 304L dans 30g/L de NaCl. Au premier contact avec la solution, l'échantillon subit une dissolution rapide, puis s'ensuit une légère variation de l'intensité du courant en fonction du temps. La corrosion par piqûres se produit au-delà de 0.34 V, quand le film passif est piqûré.

La polarisation cyclique montre une boucle d'hystérésis positive qui est associée à la stabilité (repassivation) des piqûres.

La figure V.20 montre une inclusion de MnS. A son niveau ou à son voisinage la couche passive est modifiée. Ce défaut peut jouer le rôle d'un site d'amorçage de la piqûre sur le film passif de l'acier inoxydable [102].

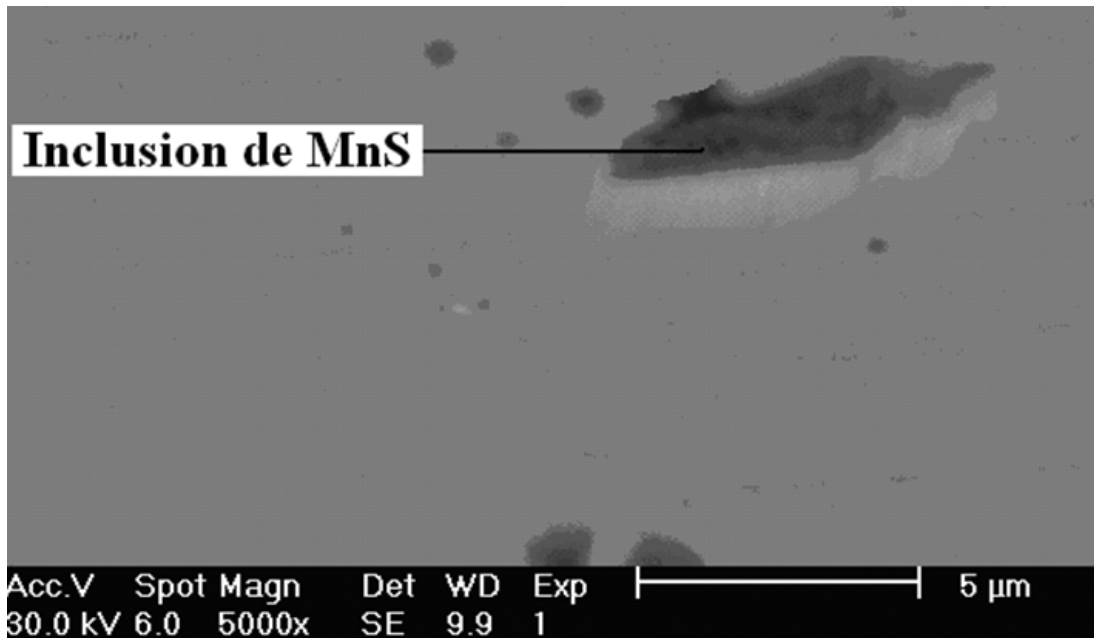


Figure V.20- Micrographie obtenu au MEB montrant une inclusion de MnS.

L'effet de la déformation à froid sur le comportement de l'acier 304L à la corrosion par piqûres a été étudié en se basant sur la comparaison des différents potentiels de corrosion (Fig. V.21). Le potentiel de corrosion a tendance à décroître avec l'augmentation du taux de déformation ; il devient donc moins noble, plus susceptible à la corrosion mais pas vraiment significative, car selon Salvago [29], la présence de martensite favorise la formation de produits de corrosion qui inhibent la formation d'un film passif stable. Il en va de même pour le potentiel de repassivation, dont la décroissance correspond à une plus faible résistance à la corrosion par piqûres.

Le potentiel de repassivation est celui au-dessous duquel une piqûre même déjà formée est protégée contre la corrosion et la repassivation de celle-ci est donc possible [31]. La faible différence ($E_p - E_{rep}$) indique une bonne résistance à la croissance des piqûres : plus la largeur est faible, plus la résistance à la corrosion est élevée. La largeur du domaine ($E_p - E_{rep}$) traduit l'aptitude des piqûres à se repassiver [104]. C'est pourquoi l'on

considère que la différence de potentiel ($E_P - E_{rep}$) est un paramètre que l'on peut directement associer à la prépondérance de la corrosion localisée par piqûres.

La figure V.21 a conduit à l'obtention des valeurs des potentiels E_{cor} , E_P et E_{rep} en fonction des différents taux, reportées dans le tableau V.4. La détermination du domaine ($E_P - E_{rep}$) montre que son étendue croît avec l'augmentation du taux de déformation. Ainsi, on observe une bonne résistance à la croissance et une probabilité de repassivation plus élevée des piqûres pour les faibles taux de déformation.

Dans le cas du paramètre ($E_P - E_{cor}$) on a constaté, certes, que plus la déformation augmente plus cette différence de potentiel augmente mais on n'a pas vraiment constaté une grande variation à partir de taux d'allongement de 10.90% qui correspond à R_m , résistance à la traction.

Enfin, on n'a pas constaté un pic pour ($E_P - E_{cor}$) dans le cas de la déformation par traction, comme dans le cas de la déformation par laminage, ce qui confirme de plus la présence d'une inclusion d'oxyde dans le cas de laminage.

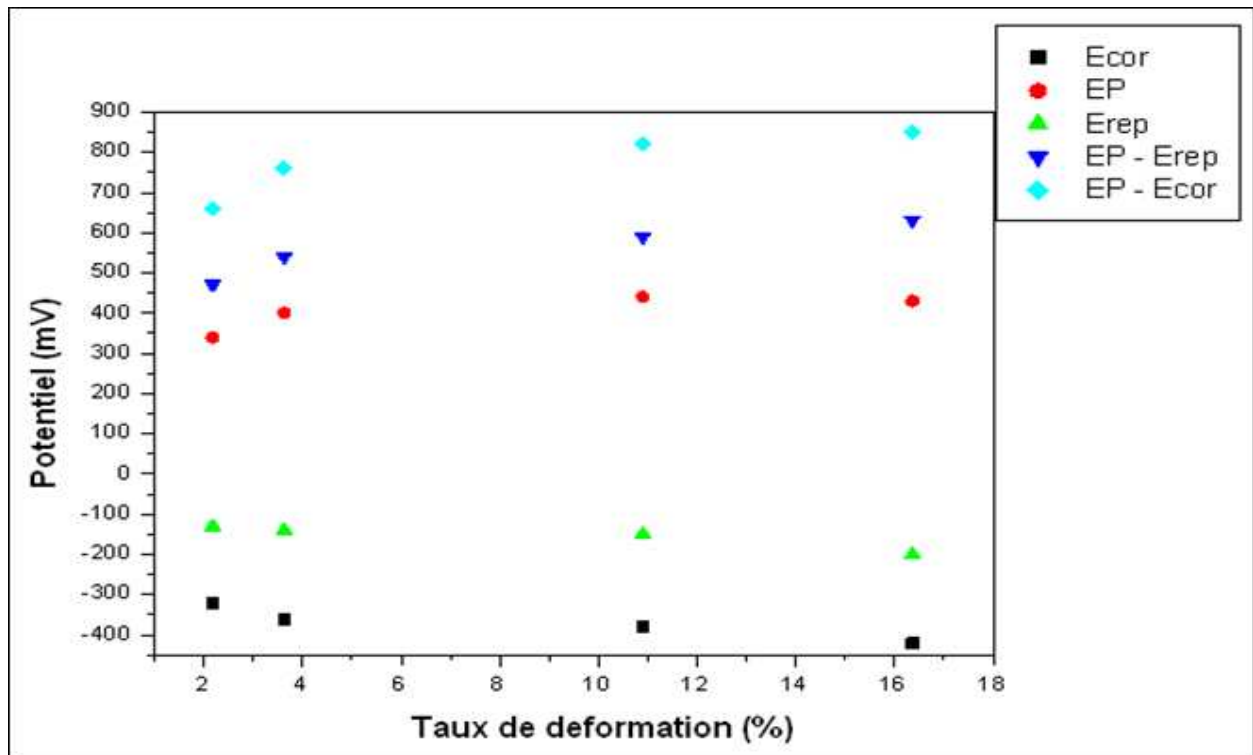


Figure V.21- Variation des potentiels de corrosion, de piquration et de repassivation en fonction du taux de déformation.

Tableau V.4- Potentiels de corrosion, de piquration et de repassivation de l'acier 304L immergé dans NaCl 3% pour différents taux de déformation.

E (mV) A (%)	E_{cor}	E_P	E_{rep}	$E_P - E_{rep}$	$E_P - E_{cor}$
2.18	-320	340	-130	470	660
3.63	-360	400	-140	540	760
10.90	-380	440	-150	590	820
16.36	-420	430	-200	630	850

En conclusion de cette partie sur l'aspect corrosion, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- La figure V.19 représente les courbes expérimentales obtenues par polarisation de l'acier 304L à différents taux d'allongement: 2.18%, 3.63%, 10.90% et 16.36%. On remarque que dans le cas de $A\% = 2.18$, le potentiel de corrosion (E_{cor}) est plus noble par rapport aux autres taux d'allongement (Fig. V.21). Ainsi, plus la dureté augmente plus le potentiel de corrosion augmente en valeur absolue.
- Les mesures des potentiels de piqûres (E_p) effectuées dans NaCl 30 g/l sur l'acier inoxydable 304L (Fig. V.21) varient légèrement. La remarque la plus importante à retenir est que ce potentiel de piqûres a diminué au dernier taux d'allongement ($E_p = 430$ mV), ce qui fait apparaître une évolution significative en fonction du taux d'allongement.
- Pour ce qui concerne le potentiel de repassivation, on peut constater que plus le taux d'allongement augmente plus le potentiel de repassivation diminue.
- Les paramètres les plus significatifs dans le cas de la déformation par traction sont les deux différences de potentiels ($E_P - E_{rep}$) et ($E_P - E_{cor}$).

V.3.5- Conclusion

Cette étude a été menée dans le but d'analyser l'effet de la déformation par traction, à différents taux, sur le comportement de l'acier inoxydable 304L soumis à un environnement aqueux de chlorure de sodium simulé à de l'eau de mer NaCl 3%. Les résultats obtenus nous permettent de déduire les conclusions suivantes :

- La disparition progressive du caractère individuel des grains lorsque le taux de déformation a atteint 10.9% correspondant à la résistance à la traction R_m .
- La dureté de l'acier augmente avec l'accroissement du taux de déformation.
- La présence d'inclusion de MnS constitue un site favorable à l'amorçage des piqûres.
- Le domaine de passivation décroît pour les taux de déformation élevés.
- La repassivation des piqûres est plus probable pour les faibles déformations et induit une meilleure résistance à la corrosion localisée.

V.4- EFFET DE LA DEFORMATION PAR TRACTION SUR LA CORROSION PAR PIQURES DE L'ACIER INOXYDABLE 430

V.4.1- Essai de traction

Sur la figure V.22, la courbe de traction de l'acier 430 a été obtenue avec la même vitesse de déformation que dans le cas de l'acier 304L, égale à 5 mm.mn^{-1} . Dans ce cas, l'allongement correspondant à la charge maximale est égale à 55 mm, conduisant au choix des allongements de : 5 mm, 15 mm, 30 mm et 46 mm qui correspondent taux de déformation suivants : 1.82%, 5.45%, 10.90% et 16.73%.

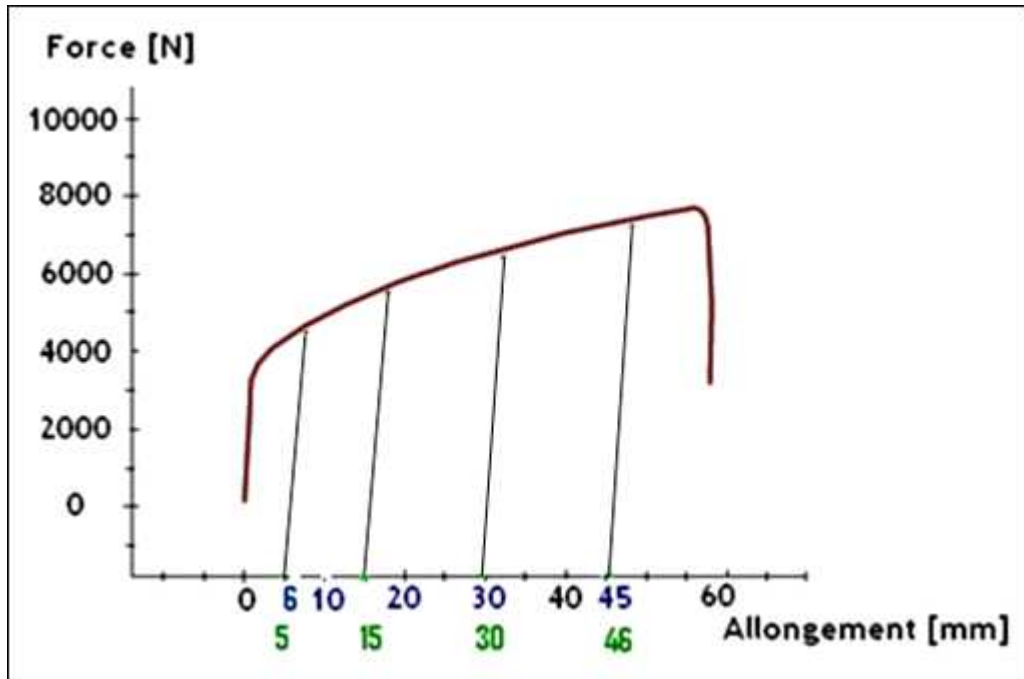


Figure V.22- Courbe de traction obtenue pour l'acier AISI 430.

V.4.2- Mesures de dureté

Des mesures de dureté Vickers ont été réalisées tout le long de l'axe de l'éprouvette à réception. On a constaté que la dureté reste uniforme tout le long de l'axe de l'éprouvette, égale à environ 145Hv.

La figure V.23 représente la variation de la dureté en fonction du taux d'allongement. Il varie de 190 à 250 Hv. Plus le taux d'allongement augmente plus la dureté augmente. La déformation plastique résulte des glissements d'une partie d'un cristal par rapport à l'autre, suivant certaines distances inter-réticulaires. Ce type de glissement est favorisé par la formation, la multiplication et le déplacement de défauts linéaires mobiles dans le cristal (dislocations) [67, 30]. Le mouvement des dislocations n'est pas réversible. Le nombre croissant des dislocations produites lors de déformation plastique et leur interaction entre elles, avec des impuretés ou des précipités, conduit à réduire leur mobilité : c'est le phénomène d'écrouissage d'où résulte le durcissement de l'acier inoxydable.

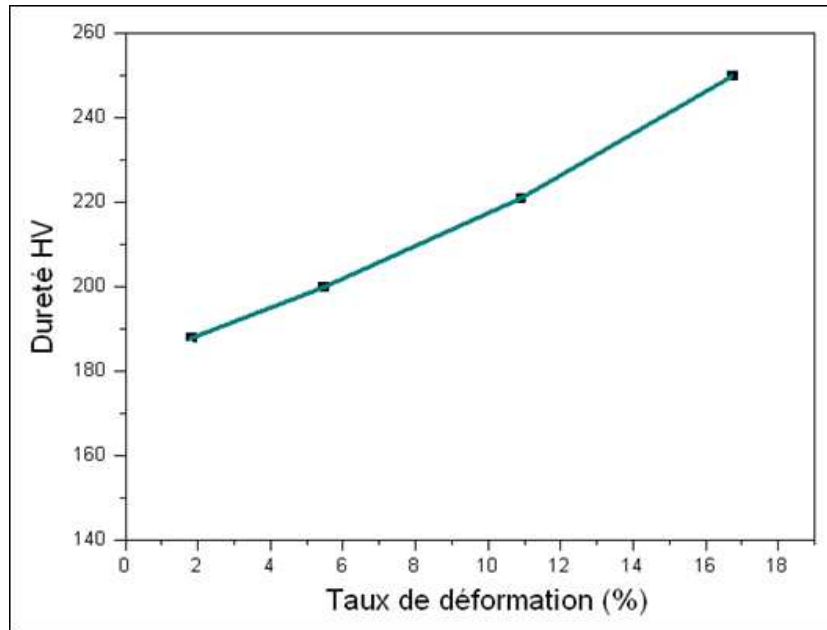


Figure V.23- Variation de la dureté de l'acier 430 en fonction du taux d'allongement.

V.4.3- Microstructure

Des attaques métallographiques appropriées permettent de vérifier que l'apparition de la martensite d'écroissage est associée à l'apparition de bandes de déformation et se produit donc conjointement à l'activation des systèmes de glissement.

Dans le cas de l'acier 430, la disparition du caractère individuel des grains n'a été constatée que pour le taux d'allongement $A\% = 10,90$ (avant la charge maximale) (Fig. V.24c).

Il est donc possible de suivre qualitativement l'apparition progressive de la martensite d'écroissage en fonction du taux de déformation. Sa répartition est uniforme dans l'épaisseur de la tôle et ne semble pas être influencée par les éventuels gradients de déformation dont on a soupçonné l'existence lors de l'observation de la morphologie de grains.

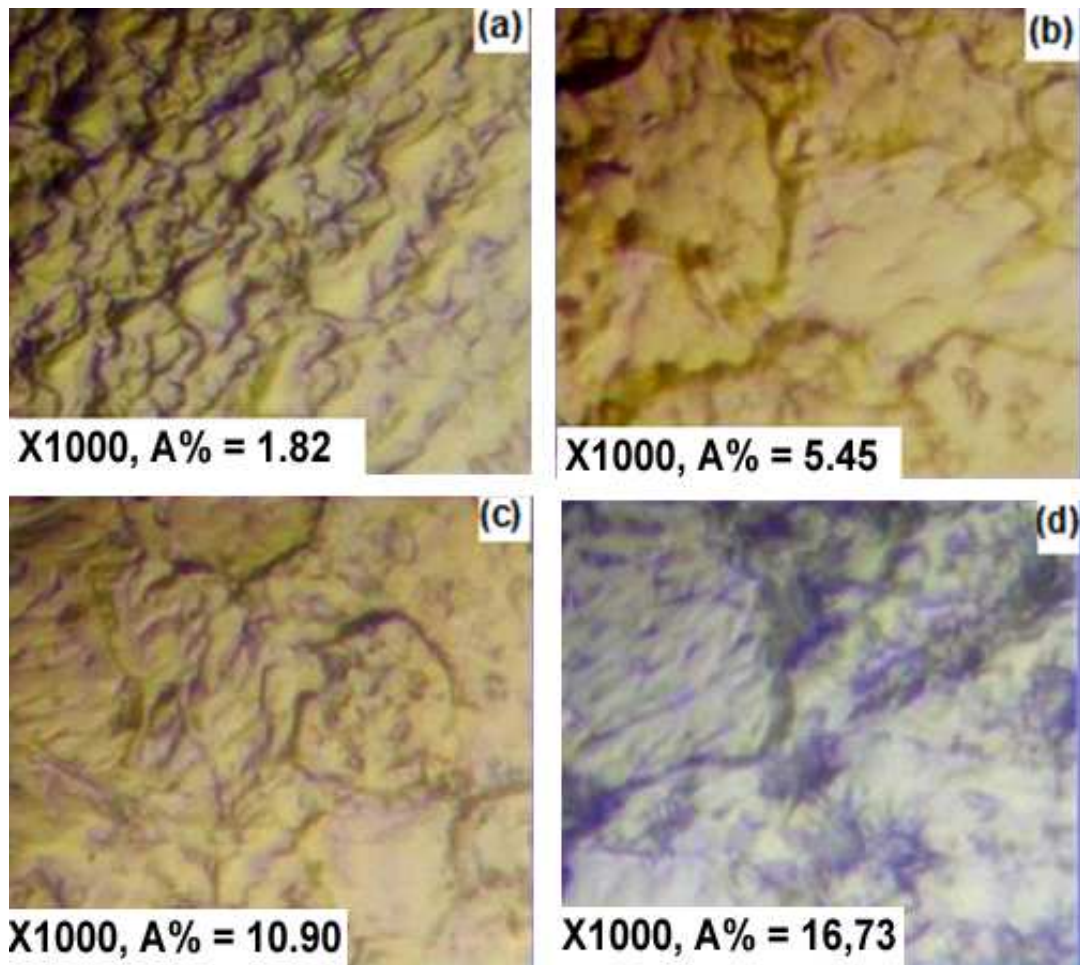


Figure V.24- Coupes micrographiques de l'acier inoxydable AISI 430.

V.4.4- Caractérisations électrochimiques

L'effet de la déformation par traction sur le comportement à la corrosion par piqûres de l'acier 430 a été étudié en utilisant la technique de polarisation. Les paramètres principaux pris en considération sont: le potentiel et le taux de corrosion, les potentiels de piquation et de repassivation [55, 28]. Les différentes courbes obtenues sont présentées sur la figure V.25.

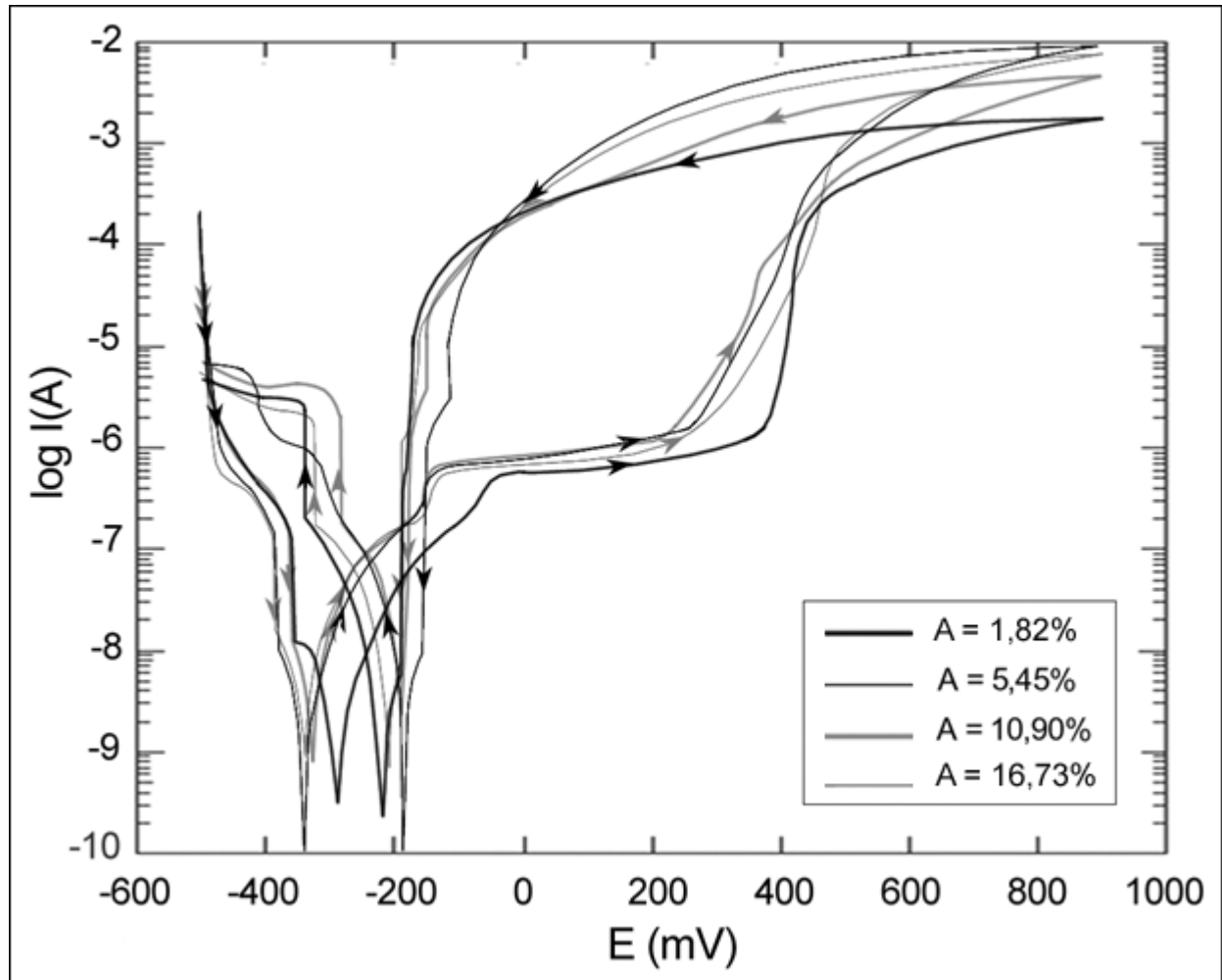


Figure V.25- Courbe de polarisation de l'acier 430 dans 30 g/l en fonction du taux de déformation par traction.

La figure V.25 représente l'intensité de courant en fonction du potentiel avec une vitesse de balayage de 100 mV/mn, sur un intervalle de [-0.5 ~ 0.9 V]. Elles montrent que l'acier 430, après déformation, a subi une dissolution rapide (pente accrue dans la partie négative du potentiel) au premier contact avec la solution (30 g/l de NaCl). Puis s'en est suivie la formation d'une couche protectrice qui a freinée la mise en solution des ions métalliques et joue le rôle d'une barrière (comportement passif).

La polarisation cyclique montre une boucle d'hystérésis qui signifie qu'il y a formation de piqûres, à un potentiel positif; le film formé est donc relativement stable, bien que la repassivation s'avère être assez difficile. Au potentiel de 0.420 V, correspond la rupture du film passif.

Les mesures des différents potentiels : de corrosion, de transpassivation (piqûration) et de repassivation, effectuées durant les essais de polarisation, fournissent des paramètres adéquats pour l'évaluation de la susceptibilité de l'acier à la corrosion localisée par piqûres.

Pour mettre en évidence l'influence des différents taux d'allongement sur la sensibilité de l'acier 430 dans une solution à 30 g/l de NaCl, nous avons procédé à la comparaison des courbes obtenues dans les mêmes conditions de travail, c'est-à-dire la comparaison entre les potentiels de corrosion (E_{cor}), des potentiels de piquuration (E_P) et de repassivation (E_{rep}) des différents échantillons pour chaque nuance d'acier.

Le tableau V.5 résume les résultats obtenus :

Tableau V.5- Caractéristiques électrochimiques de l'acier 430 en fonction du taux d'allongement.

E (mV) A (%)	E_{cor}	E_P	E_{rep}	$E_P - E_{rep}$	$E_P - E_{cor}$
1,82	-280	420	-170	590	700
5,45	-320	480	-100	580	800
10,90	-335	460	-200	660	795
16,73	-360	520	-120	640	880

Dans le cas d'acier 430, le potentiel de corrosion (E_{corr}) est le plus noble au taux d'allongement égal à 1.82%, comparativement aux autres taux de déformation.

La figure V.26 représente les mesures des potentiels de piqûres (E_P), obtenue à partir des courbes de polarisation de l'acier inoxydable 430 déformé aux différents taux d'allongement : 1.82%, 5.45%, 10.90% et 16.73%, qui sont sensiblement les-mêmes. Par contre, pour ce qui concerne le potentiel de repassivation, on peut constater une sensible variation avec le taux d'allongement.

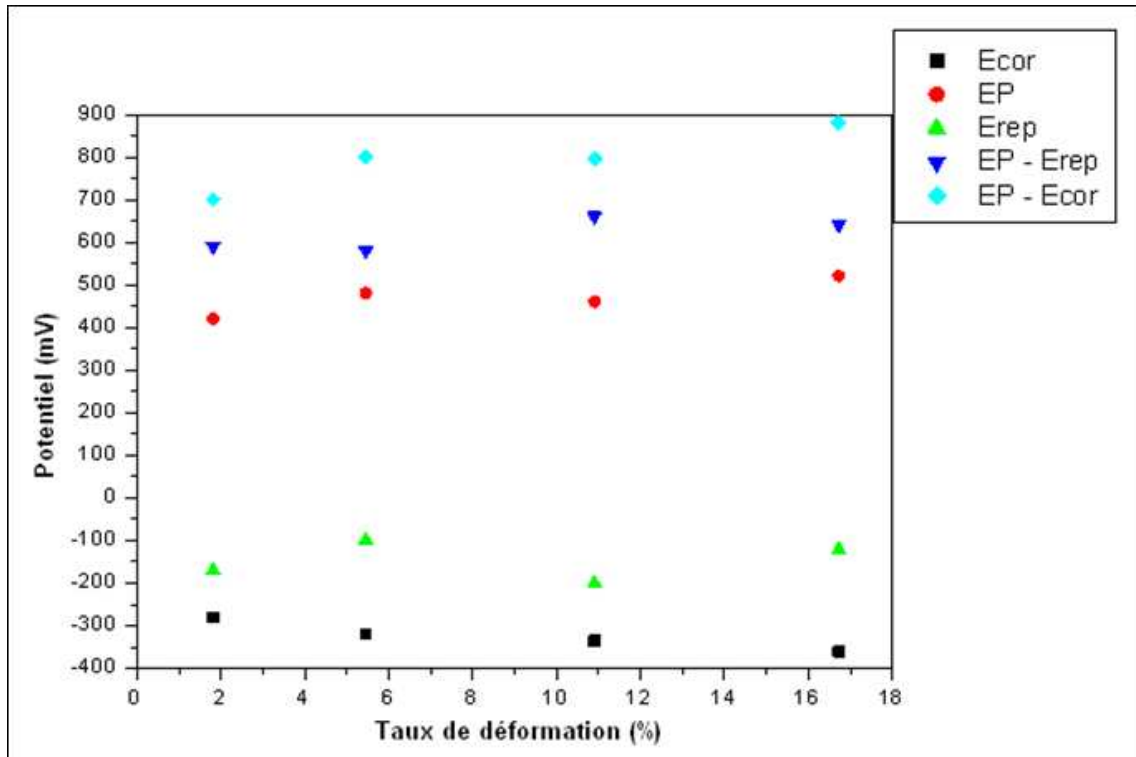


Figure V.26- Variation des potentiels de corrosion, de piquration et de repassivation en fonction du taux de déformation.

V.4.5- Conclusion

L'étude entreprise sur la déformation par traction de l'acier inoxydable 430 puis soumis à un environnement agressif de NaCl 30 g/l a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- La présence des inclusions et spécialement l'inclusion MnS est un site favorable à la naissance des piqûres, cela se traduit par la dissolution de cette inclusion.
- La réduction des dimensions de grains n'a été constatée que pour le taux d'allongement $A\% = 10,90$, après de la charge maximale.
- La dureté augmente avec l'augmentation du taux d'allongement.
- Le potentiel de corrosion (E_{corr}) le plus noble a été enregistré pour le taux d'allongement $A\% = 1.82$.
- Plus la dureté augmente plus le potentiel de corrosion diminue.
- Le potentiel de piqûre diminue pour $A\% = 10.90$, puis augmente pour $A\% = 16.73$.

V.5- COMPARAISON DE LA PASSIVATION DE L'ACIER INOXYDABLE 304L ET DU TITANE Ti6Al4V EN MILIEU NaCl 3%

L'alliage de Titane Ti6Al4V et l'acier inoxydable 304L se distinguent tous les deux par rapport à bon nombre de matériaux métalliques par leur capacité à résister à la corrosion dans de nombreux milieux agressifs et ce en raison d'une propriété remarquable qu'ils possèdent : la passivité.

V.5.1- Microstructure

La figure V.27.a montre la microstructure de Ti6Al4V obtenue par microscope optique. Cet alliage de titane possède deux phases, de grains homogènes, de type $\alpha+\beta$. La phase α a une microstructure lamellaire noir et la phase β est plus clair. La figure V.27.b représente la microstructure de l'acier inoxydable 304L. Les grains sont répartis de façon relativement homogène.

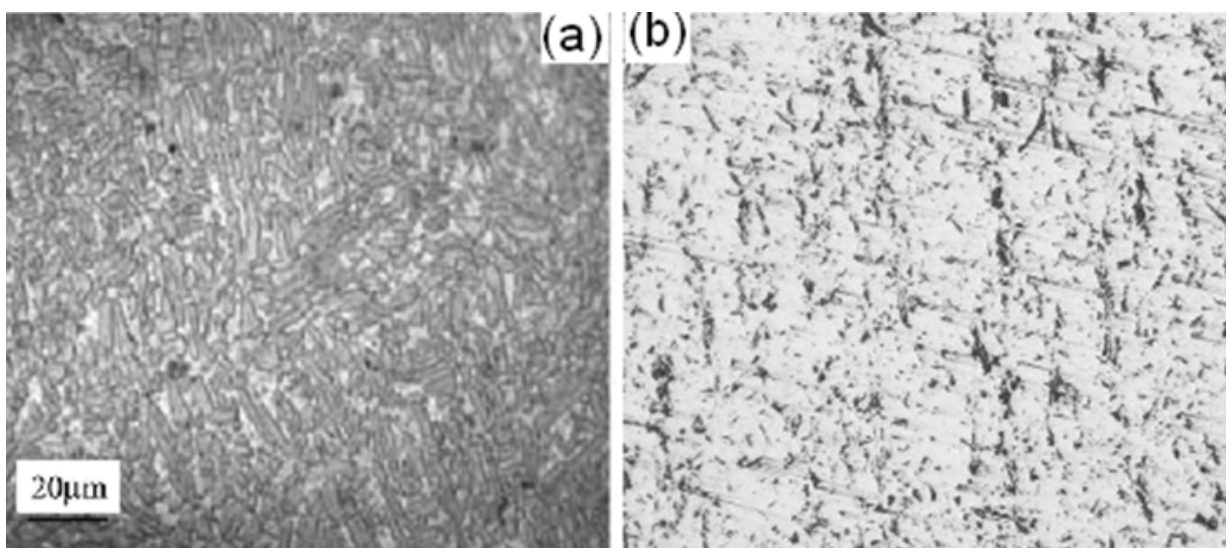


Figure V.27- Microstructure de Ti6Al4V (a) et 304L (b).

V.5.2- Essais électrochimiques

V.5.2.1- Potentiel d'équilibre

Les courbes d'évolution des potentiels d'équilibre, à circuit ouvert, pour les deux matériaux sont représentées dans la figure V.28. La stabilisation a lieu pour l'alliage Ti6Al4V environ

15 min après l'immersion, et 1 h pour l'acier inoxydable 304L, respectivement pour des potentiels égales à -380 mV et -260 mV.

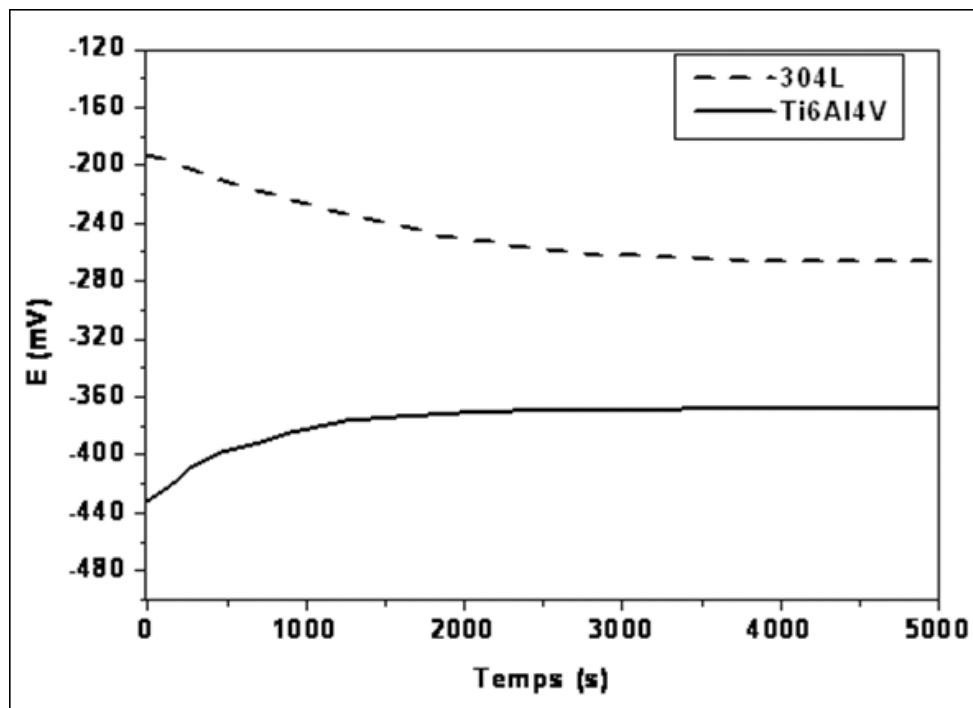


Figure V.28- Evolution du potentiel d'équilibre de l'acier 304L et de l'alliage Ti6Al4V.

V.5.2.2- Polarisation cyclique

La figure V.29 permet de faire les constatations suivantes :

- Le domaine transpassif est atteint à environ 480 mV dans le cas de l'acier inoxydable, alors qu'à 3500 mV, dans le cas du titane, il n'est toujours pas atteint, preuve de l'exceptionnelle propriété de passivation de l'alliage Ti6Al4V, et de sa grande résistance dans les milieux chlorurés, comparativement à l'acier 304L.

- L'hystérésis positive dans les courbes de polarisation cyclique avec un potentiel de retour plus négative montre clairement que le film passif n'est pas stable dans le cas de l'acier inoxydable 304L. Au cours de l'essai, on observe un dégagement gazeux ainsi qu'un changement dans la couleur de la solution ceci est dû à la dissolution du fer provenant de l'acier 304L.

- Dans le cas de Ti6Al4V l'hystérésis négative avec anoblissement du potentiel d'équilibre et un courant anodique inférieure montre que le film passif est plus stable.

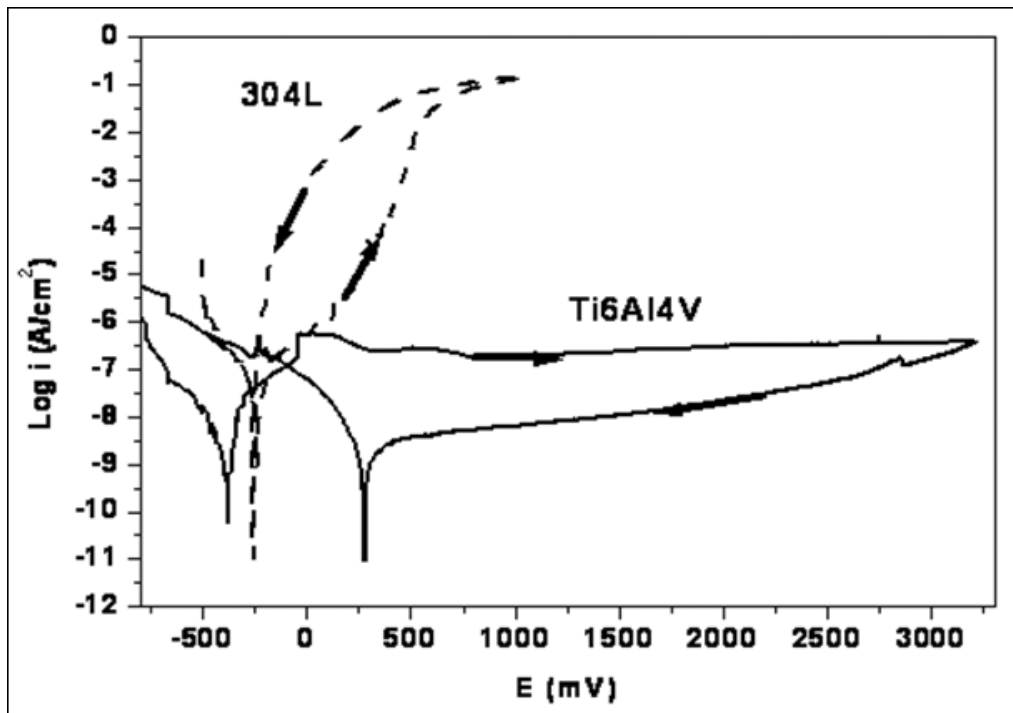


Figure V.29- Courbes de polarisation cyclique de l'acier 304L et l'alliage Ti6Al4V.

Le tableau V.6 récapitule les valeurs trouvées pour le potentiel et courant de corrosion ainsi que le taux de corrosion pour les deux matériaux. On observe en particulier que le courant de corrosion est sensiblement plus faible dans le cas du Ti6Al4V.

Tableau V.6- Potentiel, courant et taux de corrosion pour le Ti6Al4V et le 304L.

Matériaux	Potentiel de corrosion (mV)	Courant de corrosion (nA)	Taux de corrosion ($\mu\text{m}/\text{an}$)
Ti6Al4V	-390	50.7	0.88
304L	-240	66.3	1.08

V.5.2.3- Impédance électrochimique

Au point de fonctionnement du système, en basses et moyennes fréquences, les deux systèmes ont un comportement presque capacitif. Nous devons considérer en fait l'élément de constante de phase $Z(\text{CPE})$, défini par la relation $1/C(j\omega)^n$. Les diagrammes de Nyquist respectifs (Fig.V. 30) montrent, sur un large domaine de fréquences, la présence d'un arc,

tandis que le diagramme de Bode indique, en moyenne fréquences, un angle de déphasage voisin de 76° pour le Ti6Al4V et 85° pour le 304L (déphasage voisin de 0°) (Fig.V.31). Il est résistif en hautes fréquences, ce qui est la réponse de l'électrolyte en termes de résistance (région résistive). La pente en moyenne fréquences, déterminée par le coefficient n de la relation précédente, est égale respectivement à 0.80 et 0.90, (Fig.V.32), correspondant à la capacité d'un film d'oxyde passif compact. Ce comportement capacitif pur est associé à une résistance élevée vis-à-vis de la corrosion. Le tableau V.8 récapitule l'ensemble des paramètres relatifs aux deux matériaux extraits des précédents diagrammes d'impédances.

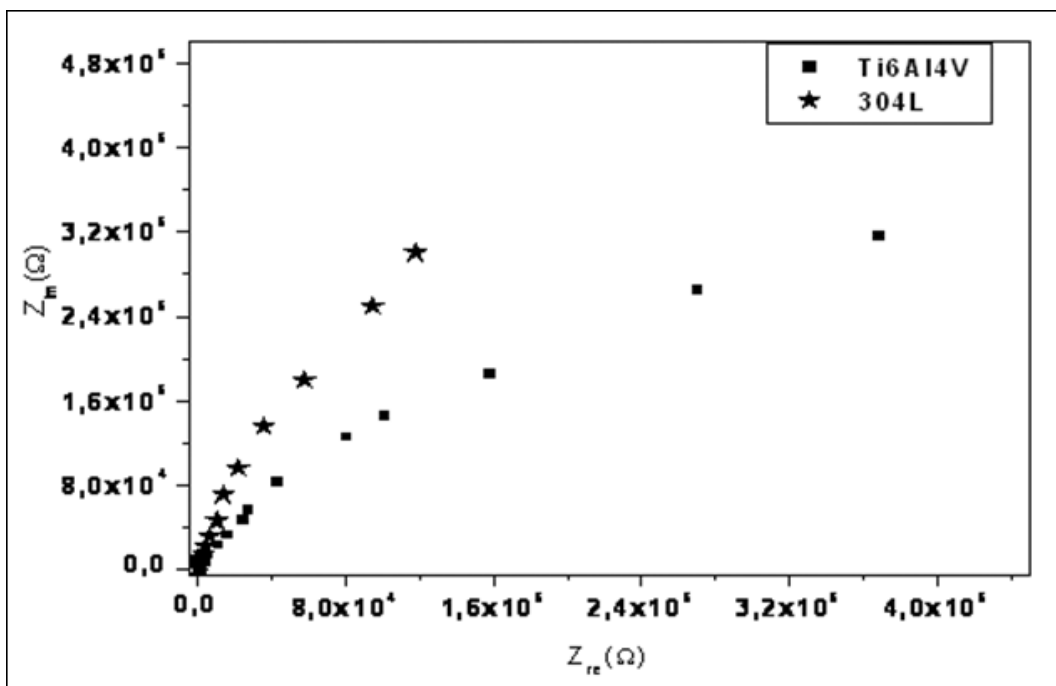


Figure V.30- Diagrammes de Nyquist des deux matériaux étudiés : Ti6Al4V et AISI 304L.

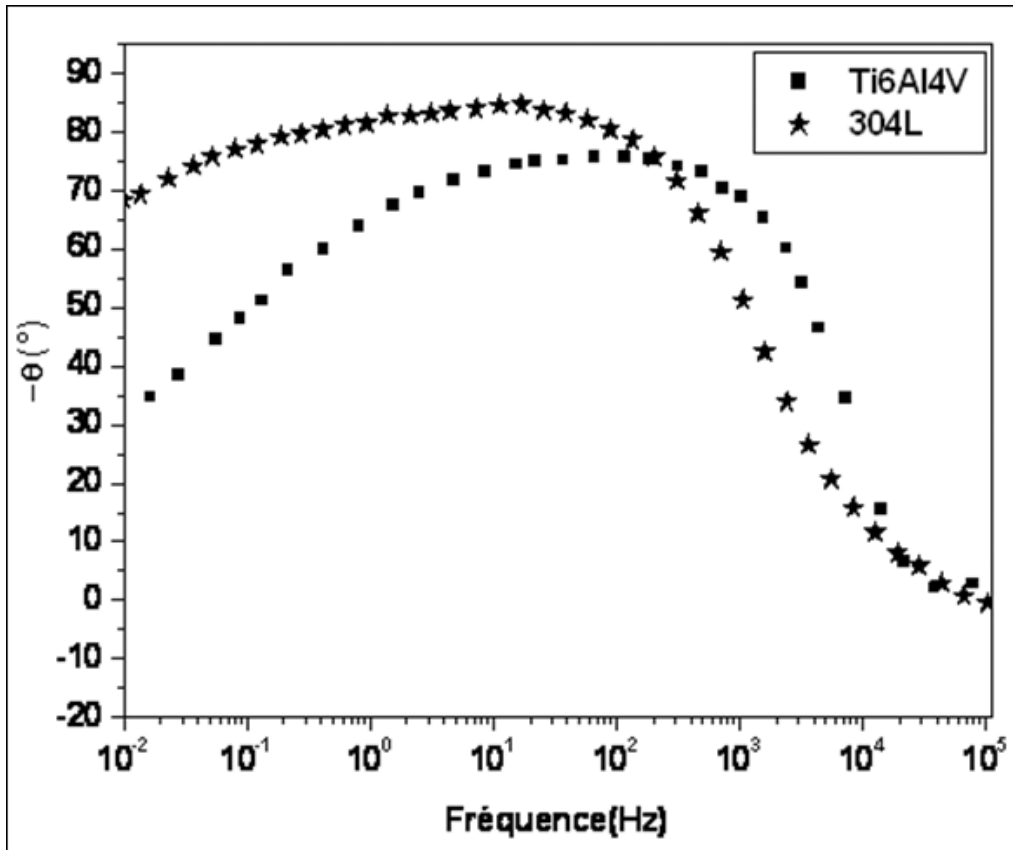


Figure V.31- Diagrammes de Bode, θ en fonction de la fréquence, des deux matériaux étudiés : Ti6Al4V et AISI 304L.

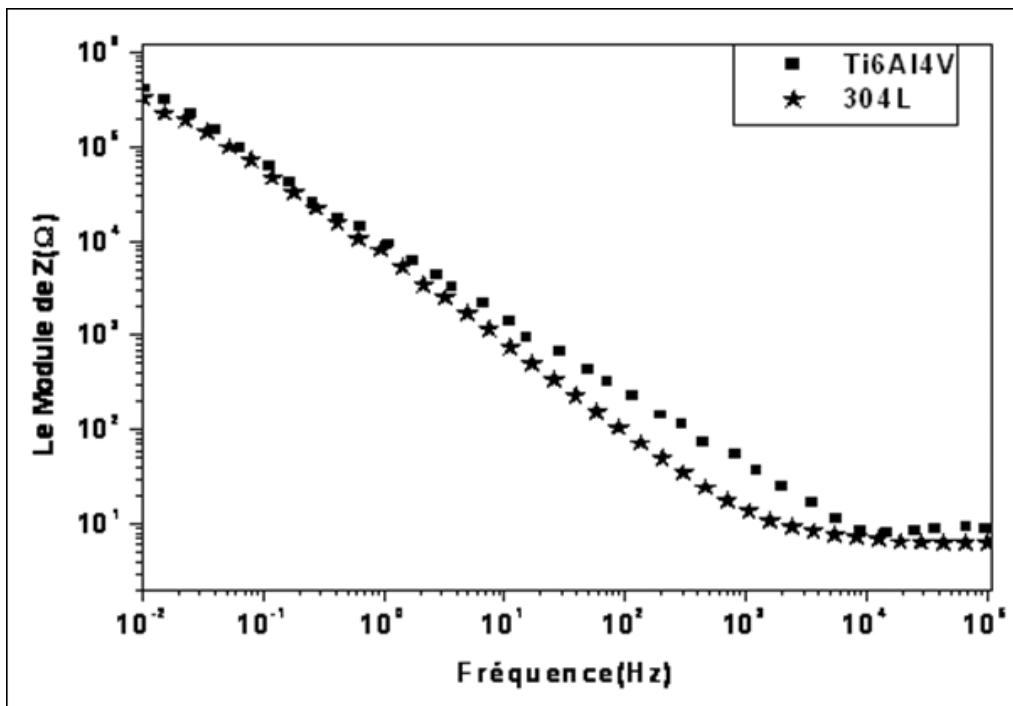


Figure V.32- Diagrammes de Bode, $|Z|$ fonction de la fréquence, des deux matériaux étudiés: Ti6Al4V et AISI 304L.

Tableau V.7- Paramètres d'impédances caractéristiques pour le Ti6Al4V et le 304L.

Matériaux	C (μF)	R_s (Ω)	R_p ($\text{M}\Omega$)	n	Θ_{max} ($^\circ$)
Ti6Al4V	24.3	8.45	0.43	0.80	76.2
304L	31	6.45	0.32	0.89	84.9

V.5.3- Conclusion

Cette brève étude a montré le comportement en corrosion de deux matériaux passifs Ti-6Al-4V et 304L lorsqu'ils sont en contact avec une solution alcaline à 30g/l que l'on peut assimiler à l'eau de mer. Il apparaît dans ce cas que l'alliage de titane a un meilleur comportement à la corrosion que l'acier inoxydable. Ceci se traduit par une grande tenue à la corrosion et un large domaine de passivation (environ 3V). Une hystérésis négative a montré la stabilité du film d'oxyde formé à la surface de Ti6Al4V. D'autre part, de l'étude en impédance nous pouvons conclure que:

- Le comportement du système n'est pas purement capacitif ce qui nous a amené à considérer l'élément de constante de phase Z(CPE).
- Les pentes déterminées à l'équilibre laissent supposer que le film formé à la surface de l'acier inoxydable 304L est plus épais que celui formé sur le Ti6Al4V.
- Le film passif formé à la surface de l'alliage 304L lors de son contact avec la solution aqueuse à 3% NaCl est constitué principalement de Cr_2O_3 , Fe_3O_4 [105,106], tandis que pour l'alliage Ti6Al4V, le film formé est pratiquement du TiO_2 .

Finalement, il ressort de cette brève étude que le comportement électrochimique de l'alliage à base de titane Ti6Al4V est meilleur que celui de l'acier inoxydable 304L dans les conditions considérées.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'influence de la déformation plastique par laminage sur la corrosion de l'acier inoxydable 304L dans une solution de NaCl (30g/l), a conduit aux conclusions suivantes :

1. Concernant la microstructure, pour les taux de déformation considérés, la déformation par laminage introduit une modification de la morphologie des grains qui s'allongent dans le sens du laminage (sens long).
2. La dureté dépend de la déformation, plus le taux de déformation est grand plus la dureté augmente.
3. Les ions de chlorures sont des agents de la corrosion localisée ; leur présence peut notamment conduire à la formation de piqûres.
4. Le potentiel de repassivation diminue avec l'augmentation du taux de déformation.
5. Le potentiel de corrosion, pour la plus grande déformation, a été le moins noble.
6. Les mesures du potentiel de piqûres effectuées dans NaCl 30 g/l sur l'acier inoxydable 304L sont presque identiques pour les différents taux de déformation.
7. Le paramètre de mesure de la corrosion localisée par piqûres, le plus significatif, d'après notre étude, est la différence de potentiel, entre le potentiel de piqûration E_p et le potentiel de repassivation E_{rep} .

Cette étude a été menée aussi dans le but d'analyser l'effet de déformation par traction, aux différents taux d'allongement, sur le comportement des aciers inoxydables 304L et 430 dans un milieu agressif (30 g/l de NaCl). Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

1. La présence des inclusions et spécialement l'inclusion MnS est un site favorable à la naissance des piqûres, cela se traduit par la dissolution de cette inclusion.
2. La déformation par traction de l'acier 304L engendre une modification des grains qui sont allongés pour les trois premiers taux de déformation (2.18%, 5.45%, 10.90%), mais lorsque le taux d'allongement a atteint 16.36%, après la charge maximale, on a constaté une réduction de leurs dimensions.

3. Dans le cas des aciers 430, la réduction des dimensions de grain n'a été constatée que pour le taux d'allongement $A\% = 10,90$, après la charge maximale.
4. La dureté des deux aciers augmente avec l'augmentation du taux d'allongement.
5. Pour les aciers 304L et 430, le potentiel de corrosion le plus noble correspond au taux d'allongement le plus faible. Dans le cas de $A\% = 2.18$, le potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'acier 304L est plus noble par rapport aux autres taux d'allongement et dans le cas de l'acier 430, le potentiel de corrosion (E_{corr}) le plus noble a été enregistré pour le taux d'allongement $A\% = 1.82$.
6. Plus la dureté augmente plus le potentiel de corrosion diminue. Cette remarque est commune aux deux aciers.
7. Finalement, il ressort de l'étude sur le comportement électrochimique de l'alliage à base de titane Ti6Al4V qu'il est meilleur que celui de l'acier inoxydable 304L dans les conditions considérées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]- P. Lacombe, G. Béranger, "Structures et Diagrammes d'Equilibre des Diverses Nuances d'Aciers Inoxydables Prévention de la Corrosion", Les éditions de physique, (1990), pp. 11-38.
- [2]- J. Julien, "Classification Des Aciers Inoxydables", Bulletin d'Information Technique-Vol. 1, N°1, (2001).
- [3]- O. Bletton, "Les Aciers Inoxydables Martensitiques", Les éditions de physique, (1994), pp. 491-500.
- [4]- D. Landolt, "Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux", 1^{ère} Ed. Lavoisier, Lausanne (1993), pp. 468.
- [5]- J.C. Bavay , "Les Aciers Inoxydables Austénitiques", Les Editions de Physique, (1994), pp.565-589.
- [6]- M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", 2nd Edition Mc Graw Hill, New York, (1958).
- [7]- P. Lacombe, B. Baroux et G. Béranger, "Les Aciers Inoxydables", Les Editions de Physique, (1990).
- [8]- P. Marcus and V. Maurice, "Comparaison of Atomic Structures of Passive Films on Chromium and on Ferritic Stainless Steels", Laboratoire de Physico-chimie des Surfaces CNRS-URA, Paris (1997).
- [9]- D.P. Agatino, "Semiconducting properties of passive films on stainless steels", *Electrochimica Acta*, Vol. 34, (1989), pp.203-210.
- [10]- D.P. Agatino, S. Deepak, S. Ulrich, "Photoelectrochemical study of passive films on stainless steel in neutral solutions", *Electrochimica Acta*, Vol.36, (1991), pp.345-352.
- [11]- F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, "Corrosion Localisée", Les Editions de Physique, (1994).
- [12]- S.A.M. Refaey, F. Taha and A.M. Abd El-Malak, "Corrosion and inhibition of stainless steel pitting corrosion in alkaline medium and the effect of Cl⁻ and Br⁻ anions", *Applied Surface Science*, 242, (2005), pp.114-120.

- [13]- W. Cheng, J. Feng, W. Fuhui., "The Characterization and Corrosion Resistance of Cerium Chemical Conversion Coatings for 304 Stainless Steel", *Science Corrosion*, 46, (2004), pp. 75–89.
- [14]- P. Clavier, "Prévention de la Corrosion", 2^{ème} Ed., Paris, (1977).
- [15]- H. Uhlig, "Corrosion et Protection", 2^{ème} Ed. Dunod, Paris, (1970).
- [16]- M. Joly, Y. Ballet, "Techniques de l'Ingénieur", Paris, (1984)
- [17]- A.J. Sedriks, *International Metals Reviewers*, 28, (1983), pp. 295-307.
- [18]- G. Pinard Legry et A. Pourbaix, "Corrosion Localisée" Les Editions de Physique, (1994).
- [19]- L.L. Shreir, *Corrosion*, chap. Localized Corrosion, Ed. Newnes, pp. 1-130, (1976).
- [20]- C. Peyrat, O. Raquet, M. Helie, G. Santarini, "Etude phénoménologique de l'amorçage et de la propagation de fissures de corrosion sous contrainte. Application à l'acier inoxydable Z2CN18.10 dans le chlorure de magnésium", *Annales de Chimie Sciences des Matériaux*, 24, (1999), pp. 281-294.
- [21]- Y. Zuo, H. Wang, J. Zhao, J. Xiong, "The Effects of Some Anions on Metastable Pitting of Stainless Steels", Beijing University of Chemical Technology, Beijing, China, (2001).
- [22]- P. Marcus, J.M. Herbelin, "The Application of Surface Analysis Methods to Environmental/Material Interactions", *Electrochem. Soc. Proc.*, (1991), pp. 222-224.
- [23]- A. Jenssen, L.G. Ljungberg, J. Walmsley and S. Fisher, "Importance of Molybdenum on Irradiation-Assisted Stress Corrosion Cracking in Austenitic Stainless Steels", *Corrosion – Nace*, (1998), p. 48.
- [24]- A. Pourbaix, "Corrosion Localisée- B: Caractères généraux, Réactions en jeu Principe de protection" Les Editions de Physique, (1994), p. 17.
- [25]- H. Tsuchiya, S. Fujimoto, O. Chihara and T. Shibata, "Semiconductive behavior of passive films formed on pure Cr and Fe–Cr alloys in sulfuric acid solution", *Electrochimica Acta*, 47, (2002), pp. 4357-4366.
- [26]- G.T. Burstein, C. Liu, R.M. Souto, S.T. Vines, "Origins of pitting corrosion", *Corrosion Engineering Science and Technology*, 39, (2004), p. 25.
- [27]- H. Wise, J. Oudar, "Materials Concepts in Surface Reactivity and Catalysis", Academic Press, (1990).
- [28]- S. Hastuty, A. Nishikata, T. Tsuru, "Pitting corrosion of type 430 stainless steel under chloride solution droplet", *Corrosion Science*, 52, (2010), pp.2035-2043.

- [29]- G. Salvago, L. Magagnin, M. Bestetti, "Unified Approach to Localized and General Corrosion of Stainless Steels", Politecnico di Milano, Italy, (2002).
- [30]- E.Y. Na, J.Y. Ko, S.Y. Baik, "Electrochemical evaluation of crevice corrosion of 430 ferritic stainless steel using the microcapillary tube technique", *Desalination*, Vol. 186, (2005), pp.65-74.
- [31]- C. Lemaître, "Mécanisme d'Inhibition de la Corrosion Localisée en Milieu Chloruré des Aciers Inoxydables", Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Compiègne, (1990).
- [32]- Okamoto G, Shibata T., "Passivity of Metals", Ed. Electrochem. Soc. Peddington, (1978), p. 646.
- [33]- M.G.S. Ferreira et J.L. Dawson, Cf. Ref. 8, pp. 359-366, (1983).
- [34]- H. H. Strehblow, Proc. of 9th Int. Congr. of Metallic Corrosion, Toronto, Vol. 2, pp. 99-111, (1984).
- [35]- R.C. Newman, H.S. Issac, Proc. of Int.Congr., "Passivity of Metals and Semiconductors", M. Froment Ed, p.217, (1983).
- [36]- H.P. Leckie, H.H. Uhlig., *J.of Electrochemical Society*, 108, (1966), p. 1262.
- [37]- T.P. Hoar, D.J. Foster, "*Localized Corrosion*", NACE, conf. Houston (1974), p.114.
- [38]- J.R. Galvele, Winter Meeting ASME Miami-Florida, p.20, (1985).
- [39]- E. Mirabal, Thèse de Docteur Ingénieur, Université de Dijon, (1984).
- [40]- G. J. Theus, H. A. Domian, L.W. Sarver, L. Katz, *Corrosion Nace*, 32, (1977), pp.20-37.
- [41]- J.G. Parker, Proc. Of Int. Symp., "Sulfide inclusions in steel", pp. 403-421, (1974).
- [42]- J.P. Colin, Thèse Université de Technologie de Compiègne, (1980).
- [43]- G.S. Eklund, *J. Electrochem. Soc.*, 121, (1974), pp. 467-473.
- [44]- L.W. Wilson et R.G. Aspen, *Corrosion*, NACE, 32, (1975), pp. 139-201.
- [45]- A. Irhzo, Thèse d'Etat, INP Toulouse, n 105 (1986).
- [46]- L.F. Lin, C.Y. Chao, D.D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, 128, (1981), pp. 1194-1198.
- [47]- J.C. Scully, "The theory of stress corrosion cracking in alloys", NATO, Brussels, (1971).
- [48]- R.W. Staelhe, *Materials Science and Engineering*, 25, (1976), p.25.
- [49]- M. Pourbaix, Corrosion Research Conference, NACE Conf. Philadelphia, (1970).
- [50]- J.R. Galvele, "Passivity of metals", *The Electrochem. Soc.*, (1978), p.285.

- [51]- G. Salvago, G. Fumagalli, D. Sinigaglia, "The corrosion behavior of AISI 304L stainless steel in 0.1 M HCl at room temperature: The effect of cold working", *Corrosion Science*, 23, (1983), p. 515.
- [52]- P. Marshall, "Austenitic stainless steels, Microstructure and mechanical properties", Elsevier, (1984).
- [53]- B. Ravi Kumar, R. Singh, P.K De, N.R Bandyopadhyay, D.K. Bhattacharya, "Effect of texture on corrosion behavior of AISI 304L stainless steel", *Materials Characterization*, Vol. 54, (2005), pp. 141-147.
- [54]- Z. Szklaraska-Smialowska, "Pitting corrosion of metals", *Nace International*, (1986), p. 430.
- [55]- T. Hong, T. Ogushi, M. Nagumo, "The effect of chromium enrichment in the film formed by surface treatments on the corrosion resistance of type 430 stainless steel", *Corrosion Science*, Vol. 38, 6, (1996), pp.881-888.
- [56]- E. Traverso, G. Ventura, E.D. Mor, *British Journal Corrosion*, 14, (1979), p. 97.
- [57]- E. D. Mor, E. Traverso, G. Ventura, *British Corrosion Journal*, 14, (1979), p. 103.
- [58]- J. Jelinek, P. Neufeld, G.A.Pikup, *British Corrosion Journal*, 13, (1978) p.112.
- [59]- J. Newton Friend, "Effect of texture on corrosion behavior of AISI 304L stainless steel", *Journal of the Iron and Steel Institute*, 117, (1928), p.639.
- [60]- C. Marconnet, C. Dagbert, M. Roy and D. Féron, "Comportement d'aciers inoxydables en eaux naturelles", *Matériaux et Techniques*, 93, (2005), pp.83-90.
- [61]- S.V. Phadnis, A.K. Satpati, K.P. Muthe, J.C. Vyas., R.I Sudaresan, "Comparison of rolled and heat treated SS 304 in chloride solution using electrochemical and XPS techniques", *Corrosion Science*, 45, (2003), p. 2476.
- [62]- Z. Avramovic, M. Antonijevic, "Corrosion of cold-deformed brass in acid sulphate solution", *Corrosion Science*, 46, (2004), p. 2793.
- [63]- K. Elayaperumal, P.K. De, J.Balachandra, "Passivity of Type 304 Stainless Steel- Effect of Plastic Deformation", *Corrosion*, 28, (1972), p.269.
- [64]- A. Barbucci, G. Cerisola, P.L. Cabot, "Effect of Cold-Working in the Passive Behavior of 304 Stainless Steel in Sulfate Media", *Journal of Electrochemical Society*, 149, (2002), pp. B534-B542.
- [65]- A. Barbucci, M. Delucchi, M. Panizza, M. Sacco, G. Cerisola, "Electrochemical and corrosion behaviour of cold rolled AISI 301 in 1 M H₂SO₄", *Journal of Alloys and Compounds*, 317, (2002), pp. 607-611.

- [66]- V. Haanappel, M.F. Stroosnijder, "Influence of mechanical deformation on the corrosion behavior of AISI 304 stainless steel obtained from cooking utensils", *NACE International*, 57, (2001), p. 557.
- [67]- L. Peguet, B. Malki and B. Baroux, "Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steels", *Corrosion Science*, 49, (2007), pp.1933-1948.
- [68]- F. Navai, O. Debbouz, "AES study of passive films formed on a type 316 austenitic stainless-steels in a stress field", *Journal of Materials Science*, 34, (1999), p. 1073.
- [69]- F. Navai, "Effects of tensile and compressive stresses on the passive layers formed on a type 302 stainless steel in a normal", *Journal of Materials Science*, 30, (1995), p. 1166.
- [70]- V. Vignal, N. Mary, C. Valot, R. Oltra, L. Coudreuse, " Determination of the surface stress field for stainless steels having different microstructures", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7, (2004), pp. 39-42.
- [71]- M.I. Suleiman, R.C. Newman, "The use of very weak galvanostatic polarization to study localized corrosion stability in stainless steels", *Corrosion Science*, 36, (1994), p. 1657.
- [72]- D. Sinigaglia, B. Vicentini, G. Taccani, G. Salvago., G. Dallspezia, "A Systematic Application of the Potentiostatic Scratch Method in Order to Determine the Pitting Corrosion Resistance of Traditional and Advanced Stainless Alloys", *Journal of the Electrochemical Society*, 5, (1983), p. 991.
- [73]- A. Cigada, P. Pedferri, "Corrosion and Degradation of Implant Materials", STP 684, - books.google.com, (1979).
- [74]- G.S Frankel, "Pitting corrosion of metals", *Journal of the Electrochemical Society*, 145, (1998), p. 2186.
- [75]- C.J. Semino, P. Pedferri, G.T. Brustein, T.P. Hoar, "The Localized Corrosion of Resistant Alloys in Chloride Solutions", *Corrosion Science*, 19, (1979), pp. 1069.
- [76]- B.C. Syrett, S.S. Wing, "Pitting Resistance of New and Conventional Orthopedic Implant Materials--Effect of Metallurgical", *Corrosion*, 34, (1978), p.138.
- [77]- B.C. Syrett, "PPR Curves--New Method of Assessing Pitting Corrosion Resistance", *Corrosion*, 33, (1977), p.221.
- [78] M. Shaira, Caractérisation non destructive de la transformation martensitique de l'acier 304L induite par déformation cyclique, thèse Doctorat, INSA de Lyon, (2006).
- [79]- D. Guy, "Les Aciers Inoxydables", Editions Lavoisier, Paris, (1989), p.46.

- [80]- B. Thomas, J.H. Schmitt, "Techniques de l'ingénieur", M4 340, (2002).
- [81]- B. Thomas, G. Henry, "Les aciers inoxydables, Structures et métallographie des aciers inoxydables", Les Editions de Physique, Paris (1990).
- [82]- J. Philibert, A. Vignes, Y. Brechet, P. Combrade, "Métallurgie : du minerai au matériau", Edition Dunod, (2002).
- [83]- G. Saada, "Techniques de l'ingénieur", M45, (1995).
- [84]- A.S. Argon, P. Haassen, "A New Mechanism of Work-Hardening in the Late Stages of Large-Strain Plastic-Flow in FCC and Diamond Cubic-Crystals", *Acta Metallurgica*, 41, (1993), p.3289.
- [85]- X. Feaugas, "On the origin of the tensile flow stress in the stainless steel AISI 316L at 300 K: back stress and effective stress", *Acta Materialia*, 47, (1999), pp. 3617 – 3632.
- [86]- R.N. Gunn, "Duplex Stainless steels: Microstructure, Properties and application", Edition Abington, (1997).
- [87]- G. Blanc, "Les aciers inoxydables", les éditions de physiques, (1990).
- [88]- L. Colombier, J. Hochmann, "Aciers inoxydables et aciers réfractaires", Edition Dunod, (1965).
- [89]- P.L. Mangonon, "Structure and properties of thermal-mechanically treated 304 stainless steel", *Metallurgical Transactions A*, 1, (1970), p.1577.
- [90]- G. Blanc, R. Tricot, R. Castro, Les Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie, (1973).
- [91]- X.F. Fang, W. Dahl, "Strain hardening and transformation mechanism of deformation-induced martensite transformation in metastable austenitic stainless steels", *Materials Science and Engineering*, A141, (1991), p.189.
- [92]- H. Bargui, H. Sidhom, Z. Tourki, "The effect of the strain induced martensite on the hardening behaviour and forming limit of the AISI 304 stainless steel", *Matériaux et Techniques*, 11-12, (2000), p.31.
- [93]- V. Vignal, R. Oltra, M. Verneau, L. Coudreuse, "Influence of an elastic stress on the conductivity of passive films", *Materials Science and Engineering: A*, 303, (2001), pp.173-178.
- [94]- V. Vignal, R. Oltra, C. Josse, "Local analysis of the mechanical behaviour of inclusions-containing stainless steels under straining conditions", *Scripta Materialia*, 49, (2003), p.779.

- [95]- A. Pokorny, J. Pokorny, “ Inclusions non métalliques dans l'acier”, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux Métalliques*, (1999) p.220.
- [96]- P. Motmitonnet, “Laminage. Analyses thermomécaniques et applications”, « Techniques de l'ingénieur », M3, (2003), p.3066.
- [97]- Y.D. Wang, R. Ling Peng, X.L. Wang, R.L. McGreevy, “Grain-orientation-dependent residual stress and the effect of annealing in cold rolled stainless steel.”, *Acta Materialia*, 50, (2002), p.1717.
- [98]- S. Cisse, Influence de la localisation de la déformation plastique sur la corrosion sous contrainte des aciers inoxydables. Application à l'IASCC des internes de cuve », Université de Toulouse (2012).
- [99]- T.V. Svistunova T.V., Sakuta N.D., Lapshina O.B., “Effect of Cold Deformation and Aging on the Structure and Properties of Corrosion-Resistant Ni-Cr-Mo Alloy”, *Metal Science and Heat Treatment*, 44, 15, (2002), pp. 1-2.
- [100]- B.S. Rho, H.U. Hong and S.W. Nam, “The effect of δ -ferrite on fatigue cracks in 304L steels”, *International Journal of Fatigue*, (2000), pp.83-690.
- [101]- U. Krupp, H.J. Christ, P. Lezuo, H.J. Maier, R.G. Teteruk, “Influence of carbon concentration on martensitic transformation in metastable austenitic steels under cyclic loading conditions”, *Materials Science and Engineering A*, (2001), pp.527-530.
- [102]- B. Mazza, P. Pedefferri, D. Sinigaglia, A. Cigada, G. A. Mondora, G.Re, G. Taccani and D. wenger, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 12, (1979), p.126.
- [103]- L. Remy, A. Pineau, “Observation of stacked layers of twins and ϵ martensite in a deformed austenitic stainless steel”, *Metallurgical Transactions A*, 5, (1974), p. 96.
- [104]- P. Fievet, Thèse de doctorat, INP Toulouse (1992).
- [105]- A. Machet, Thèse de doctorat de l'université, Pierre et Marie Curie - Paris VI (2004).
- [106]- M. Bouttemy, Thèse de doctorat de l'université de Paris XI (2006).

RESUMES

ABSTRACT

Stainless steels are very resistant to uniform corrosion grace to the presence of oxide film on the surface, very thin and very protective. They are susceptible to various types of localized corrosion, and particularly to pitting which appears under certain conditions when the material is used in contact with a chloride medium.

The objective of our work is the study of the influence of the deformation by traction and rolling on corrosion in NaCl 3% of the stainless steels 304L and 430, by taking in considerations various rates of lengthening.

Techniques used in this study are polarization and electronic microscopy, which allowed us, to separately analyze the various stages of development of pitting (starting, propagation, repassivation) and to analyze the effect of the deformation on the cited parameters.

Obtained results show that the repassivation potential of 304L stainless steel decrease when the rate of deformation by rolling increase; it is the same with the potential of corrosion, implying a greater susceptibility to corrosion, especially by pitting. It should be noted that the various rates of deformation applied to the 304L, do not have large influences on the pitting potentials, which remain practically identical.

Relatively to corrosion behavior of materials in NaCl 3% after traction tests at various lengthening rates, let us note that the repassivation potential does not depend directly on the rate of lengthening in the case of steel 430, which is not the case of 304L steel. Concerning 304L and 430 steels, noblest corrosion potential corresponds to the weakest lengthening rate. In the case of $A \% = 2.18$, corrosion potential of 304L steel is nobler compared to the other lengthening rates and in the case of 430 steel, the noblest corrosion potential was recorded for the lengthening rate $A \% = 1.82$.

Finally, a comparative study of the behavior of steel 304L and Ti6Al4V alloy in 30g/l solution showed that Ti6Al4V is more resistant than 304L stainless steel under the conditions considered.

Key words: Stainless steel, 304L, 430, Ti6Al4V, tensile, rolling cold work, deformation, inclusion, pitting, piqûration potential, repassivation potential.

RESUME

Les aciers inoxydables sont très résistants à la corrosion uniforme grâce à la présence d'un film d'oxyde en surface, très mince et très protecteur. Ils ne sont pas moins sujets à différents types de corrosion localisée, et tout particulièrement à la corrosion par piqûres qui apparaît dans certaines conditions lorsque le matériau est utilisé en contact avec un milieu chloruré.

L'objectif de notre travail est l'étude de l'influence de la déformation par traction et par laminage sur la corrosion dans NaCl 3% des aciers inoxydables 304L et 430, en prenant en considération différents taux de déformation.

Les techniques utilisées dans cette étude sont : la technique de polarisation et la microscopie électronique, ce qui nous a permis, d'analyser séparément les différents stades de développement de la piqûre (amorçage, propagation, repassivation) et d'analyser l'effet de la déformation sur les paramètres cités.

Parmi les résultats obtenus, il est établi que, pour l'acier inoxydable 304L, le potentiel de repassivation diminue lorsque le taux de déformation par laminage augmente; il en est de même avec le potentiel de corrosion, impliquant une plus grande susceptibilité à la corrosion, essentiellement par piqûres. Par ailleurs, il est à noter que les différents taux de déformation considérés appliqués au 304L, n'ont pas grande influence sur les potentiels de piqûres qui restent pratiquement identiques.

Relativement au comportement en corrosion des matériaux dans NaCl 3% après des essais de traction à différents taux d'allongement, notons que le potentiel de repassivation ne dépend pas directement du taux d'allongement dans le cas de l'acier 430, ce qui n'était pas le cas de l'acier 304L. Concernant le potentiel de corrosion des aciers 304L et 430, le plus noble correspond au taux d'allongement le plus faible. Dans le cas de $A\% = 2.18$, le potentiel de corrosion de l'acier 304L est plus noble par rapport aux autres taux d'allongement et dans le cas de l'acier 430, le potentiel de corrosion le plus noble a été enregistré pour le taux d'allongement $A\% = 1.82$.

Enfin une étude comparative du comportement de l'acier 304L et de l'alliage Ti6Al4V dans une solution de 30g/l a montré que Ti6Al4V est plus résistant que l'acier inoxydable 304L dans les conditions considérées.

Mots clés : acier inoxydable, 304L, 430, Ti6Al4V, traction, laminage, allongement, déformation, inclusion, corrosion par piqûres, potentiel de piquuration, potentiel de repassivation.

ملخص

إن الفولاذ الغير قابل للتأكسد يتمتع بمقاومة جيدة للتآكل المنتظم و هذا راجع لوجود طبقة رقيقة من الأكسيد على السطح و التي تضمن حماية جيدة. انه ليس بالأقل أهمية في حالات التآكل الموضعي و خاصة في حالة التآكل الإبري الذي يظهر في بعض الحالات جراء استعمال المعدن في أوساط كلورية.

إن الهدف من عملنا هذا هو دراسة تأثير التشوه عن طريق الشد و الدرفلة على تاكل نوعين من الفولاذ: 304L, 430 مع الأخذ بعين الاعتبار مختلف نسب التمدد.

التقنيات المستعملة في هذه الدراسة: تقنية الاستقطاب وتقنية المجهر الالكتروني سمحتا لنا بالتحليل المنفصل لمختلف مراحل تطور الثقوب (التخامد, الانتشار, إعادة السلبية) و تحليل تأثير الشد على هذه العناصر.

من بين النتائج المحصل عليها, تبين انه بالنسبة للفولاذ الغير قابل للتأكسد 304L توتر إعادة السلبية يتناقص مع ازدياد نسبة التشوه بالدرفلة و نفس الشيء بالنسبة لتوتر التآكل, مما يؤدي إلى قابلية اكبر للتآكل و خاصة التآكل الابري. من جهة أخرى نلاحظ إن نسبة التشوه المطبقة 304L ليس لها تأثير على توتر الثقوب الذي يبقى فعليا ثابتا.

نسبيا, سلوك تآكل المواد في NaCl 3% بعد إخضاعها للتشوه بنسب مختلفة اظهر ان توتر إعادة السلبية لا يعتمد مباشرة على نسب التمدد في حالة الفولاذ 430 على عكس ما كان عليه الحال بالنسبة للفولاذ 304L.

في ما يخص توتر التآكل للفولاذين 304L, 430, الأجد يوافق اضعف نسبة تمدد. في حالة نسبة التمدد $A \% = 2.18$, توتر تأكسد الفولاذ 304L أفضل من نسب التمدد الأخرى و في حالة الفولاذ 430 أفضل توتر سجل عند نسبة تمدد $A \% = 1.82$.

و في الأخير, درسنا المقارنة بين تأكسد الفولاذ 304L و سبيكة التيتان Ti6Al4V التي بينت أن Ti6Al4V اكبر مقاومة من الفولاذ 304L في المحلول 30 غ/ل من NaCl .

الكلمات المفتاحية : الفولاذ 304L, 430, Ti6Al4V, الشد, الدرفلة, التمدد, التشوه, شوائب, التآكل الإبري, توتر التآكل, توتر إعادة السلبية.