

Aciers inoxydables

Propriétés. Résistance à la corrosion

par **Pierre-Jean CUNAT**

Directeur technique EURO-INOX

1. Résistance à la corrosion.....	M 4 541 – 3
1.1 Passivité.....	— 3
1.2 Interprétation électrochimique.....	— 3
1.3 Résistance à la corrosion uniforme.....	— 6
1.3.1 Généralités.....	— 6
1.3.2 Influence des éléments d’alliage.....	— 6
1.3.3 Caractéristiques chimiques principales des solutions corrosives.....	— 6
1.3.4 Milieux acides.....	— 6
1.3.5 Bases fortes : soude et potasse (NaOH et KOH).....	— 8
1.3.6 Milieux organiques.....	— 8
1.4 Résistance à la corrosion localisée.....	— 9
1.4.1 Résistance à la corrosion par piqûres.....	— 9
1.4.2 Résistance à la corrosion caverneuse.....	— 11
1.4.3 Résistance à la corrosion intergranulaire (CIG).....	— 13
1.4.4 Résistance à la corrosion sous contrainte (CSC).....	— 14
1.5 Résistance à certains types particuliers de corrosion localisée.....	— 16
1.5.1 Résistance à la corrosion galvanique.....	— 16
1.5.2 Résistance à la fatigue-corrosion.....	— 17
1.5.3 Résistance à l’érosion-corrosion et à la cavitation-corrosion.....	— 17
1.6 Résistance à la corrosion à haute température.....	— 18
1.6.1 Généralités.....	— 18
1.6.2 Cas des atmosphères oxydantes.....	— 18
1.6.3 Cas des atmosphères réductrices.....	— 19
1.7 Essais de tenue à la corrosion.....	— 20
1.7.1 Essais normalisés.....	— 20
1.7.2 Essais particuliers de laboratoire.....	— 21
1.7.3 Études de cas.....	— 22
2. Propriétés physiques et caractéristiques mécaniques.....	— 24
2.1 Aciers inoxydables martensitiques.....	— 24
2.2 Aciers inoxydables ferritiques.....	— 25
2.3 Aciers inoxydables austénitiques.....	— 26
2.4 Aciers inoxydables austéno-ferritiques.....	— 30
2.5 Aciers inoxydables à durcissement par précipitation.....	— 31
Pour en savoir plus.....	Doc. M 4 544

Les aciers inoxydables présentent, suivant leur teneur en chrome, dont le seuil minimal est de 10,5 %, et les traitements métallurgiques subis, un large éventail de **propriétés chimiques, physiques et mécaniques**.

Le phénomène de passivité de ces aciers présente une grande importance dans la mesure où il constitue la base du mécanisme de leur **résistance à la corrosion**.

L'étude complète du sujet comprend les articles :

- M 4 540-Aciers inoxydables. Critères de choix et structure ;
- M 4 541-Aciers inoxydables. Propriétés. Résistance à la corrosion (le présent article) ;
- M 4 542-Aciers inoxydables. Mise en œuvre ;
- M 4 543-Aciers inoxydables. Fabrication ;
- Doc. M 4 544-Aciers inoxydables.

Notations et Symboles

Symbole	Définition	Symbole	Définition
A	allongement à rupture	i_K	densité de courant cathodique
Ac_1	température à laquelle l'austénite commence à se transformer au cours du chauffage	i_p	densité de courant critique de passivation
Ac_3	température à laquelle la ferrite achève de se transformer en austénite au cours du chauffage	i_m	densité de courant d'activité maximale
E_0	module d'élasticité ou module d'Young	i_r	densité de courant résiduel
E_A	potentiel d'équilibre anodique	KCU	résilience Charpy U
E_C	potentiel de corrosion ou de dissolution	KCV	résilience Charpy V
E_K	potentiel d'équilibre cathodique	LDR	rapport limite d'emboutissage ou <i>limiting drawing ratio</i>
E_p	potentiel critique de passivation	n	coefficient d'écroûissage ou taux de consolidation
E_{piq}	potentiel de piqûre	r	coefficient d'anisotropie
E_{pp}	potentiel de passivation	R	retour élastique ou rétreint
E_{pr}	potentiel de protection ou de repassivation	R_m	résistance à la rupture par traction
E_{th}	potentiel d'équilibre	R_p	limite d'élasticité
E_{tp}	potentiel de transpassivation	$R_{p0,2}$	limite d'élasticité conventionnelle à 0,2 % d'allongement
HRB	Dureté Rockwell Échelle B	x	vitesse de corrosion
HV5	Dureté Vickers sous une charge de 5 kg	σ	contrainte
i_A	densité de courant anodique	σ_c	contrainte critique
i_C	densité de courant de corrosion	τ	contrainte de cisaillement
i_G	densité de courant global		

1. Résistance à la corrosion

1.1 Passivité

Le phénomène de passivité présente une très grande importance dans la mesure où il constitue la base du mécanisme de résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Le phénomène de passivité se caractérise par la présence d'un film très mince (épaisseur de l'ordre de 10 à 20 nm), appelé **film passif** ou **couche passive**, à la surface de l'alliage métallique qui rend sa vitesse de corrosion négligeable. Le film passif, fortement solidaire du substrat métallique, empêche ou rend insignifiant le contact entre l'alliage et les agents plus ou moins agressifs du milieu environnant.

Pour que le phénomène de passivité puisse s'établir, et se maintenir, il est nécessaire que l'alliage fer-chrome ait une teneur minimale en chrome de l'ordre de 11 %. Autrement dit, il existe un effet de seuil au-delà duquel le phénomène de passivité peut exister et au-dessous duquel il est impossible. De plus, si la couche passive devait être détruite localement par suite d'un endommagement accidentel (rayure par exemple), elle possède la propriété de pouvoir se reconstituer dans un grand nombre de milieux, ce qui traduit la propriété d'autopassivation de l'alliage métallique dans ce milieu.

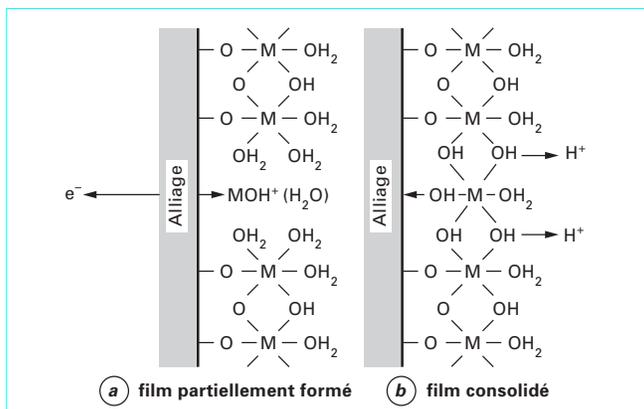


Figure 1 – Représentation schématique du film passif des aciers inoxydables, selon Okamoto et Shibata [33]

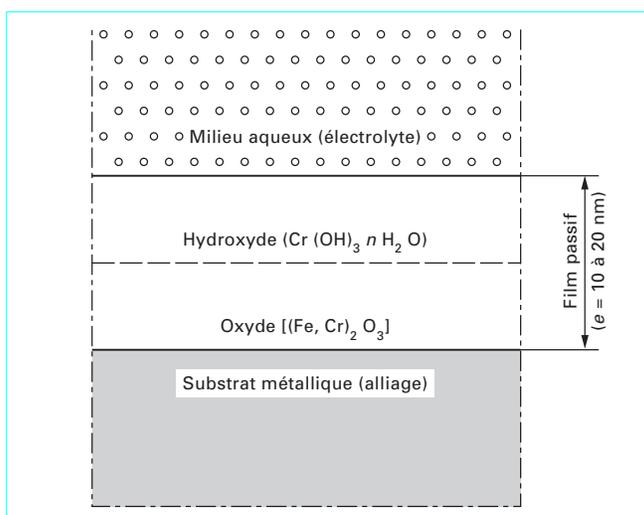


Figure 2 – Modèle bicouche du film passif

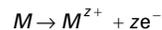
Les aciers inoxydables sont autopassivables et le schéma le plus utilisé pour décrire le mécanisme de formation de leur couche passive est emprunté à Okamoto et Shibata [33]. Sa représentation schématique est donnée à la figure 1. Les principaux éléments constituant le film passif sont d'une part des cations M^{2+} de valence z provenant du substrat et ayant une grande affinité pour l'oxygène. Il s'agit, pour l'essentiel, de Cr^{3+} et de Fe^{3+} , bien que le fer puisse se trouver sous la forme de Fe^{2+} . D'autre part, aux éléments en provenance du substrat, vont être associées des molécules d'eau provenant de la solution. Certaines molécules d'eau ayant perdu des protons H^+ , de manière à équilibrer la présence des cations métalliques donnent naissance à des ions OH^- et O^{2-} , constitutifs de l'hydroxyde ou de l'oxyde [34]. Le film passif des aciers inoxydables est de type « bicouche ». La couche interne, en contact direct avec le substrat métallique, est formée d'oxydes de type $(Fe, Cr)_2O_3$ et la couche externe est essentiellement constituée par des hydroxydes de type $Cr(OH)_3 \cdot n H_2O$. La représentation schématique de ce modèle bicouche est donnée à la figure 2.

1.2 Interprétation électrochimique

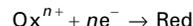
En milieux aqueux, la corrosion est un phénomène électrochimique qui met en présence un alliage métallique et un électrolyte, c'est-à-dire un milieu liquide capable de conduire l'électricité. Elle se traduit par le passage d'ions métalliques en solution.

La nature électrochimique de la corrosion en milieux aqueux d'un métal M de valence z qui se corrode est le siège de deux réactions simultanées :

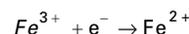
— la **réaction anodique d'oxydation** qui correspond à la dissolution du métal dans la solution ou électrolyte avec libération d'électrons :



— la **réaction cathodique de réduction** d'un oxydant dissous dans la solution s'écrit de manière générale :



dans le cas du fer, il s'agit de la réduction de l'ion métallique Fe^{3+} en un ion métallique Fe^{2+} de valence inférieure

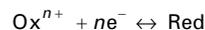


La corrosion d'un métal tel que le fer nécessite la présence d'un oxydant dans la solution car la réaction de réduction utilise les électrons produits lors de la réaction de dissolution du métal.

Comme dans toute réaction électrochimique, les réactions anodique d'oxydation et cathodique de réduction ont un potentiel d'équilibre noté :

- E_K pour la réaction cathodique ;
- E_A pour la réaction anodique d'oxydation.

Le potentiel d'équilibre E_K correspond au potentiel que prend un métal inattaquable dans une solution qui contient un système oxydoréducteur Ox^{n+}/Red . En l'absence de tout courant imposé, il se produit un échange entre le métal et la solution et à l'équilibre, la vitesse de réduction de l'oxydant Ox^{n+} est égale à la vitesse d'oxydation au réducteur Red . La réaction correspondante s'écrit :



Si à l'aide d'une source extérieure, on impose un potentiel E différent du potentiel d'équilibre E_K , on provoque soit une réaction anodique si E est inférieur à E_K ($E < E_K$), soit une réaction cathodique si E est supérieur à E_K ($E > E_K$). Les réactions anodique (A) et cathodique (K) se traduisent par des densités de courant électrique anodique (i_A) et cathodique (i_K) évoluant en fonction de la différence de potentiel entre le métal ou alliage et la solution aqueuse. La courbe résultante ou courbe globale $i = h(E)$, obtenue en faisant varier de manière continue le potentiel (E), est la somme algébrique

des courbes individuelles de polarisation relatives à l'oxydation et à la réduction (figure 3). La valeur absolue de la densité de courant d'échange varie avec le métal ou l'alliage, son état de surface, la concentration des espèces Ox^{n+} et Red, et également avec la température.

Le potentiel d'équilibre E_A de la réaction de dissolution anodique représente le potentiel pris par le métal ou l'alliage par rapport à la solution. Pour qu'un métal ou alliage puisse se corroder, il faut qu'il existe dans la solution un oxydant tel que le potentiel d'équilibre E_K de sa réaction cathodique de réduction soit plus élevé que le potentiel d'équilibre de la réaction anodique de dissolution, c'est-à-dire que $E_K > E_A$. Dans le cas contraire ($E_K < E_A$), un processus de corrosion ne peut s'établir (figure 4). Le raisonnement basé sur les deux potentiels d'équilibre E_A et E_K reste théorique, car la complexité des alliages métalliques et des solutions ne permet pas un accès direct à ces potentiels ou aux courbes de polarisation individuelles. Par contre, la courbe globale, qui est la résultante des courbes individuelles, peut être déterminée expérimentalement (figure 3). Le point E_C pour lequel la densité de courant totale est nulle ($i_A = -i_K$) est dit **potentiel de corrosion** dans le milieu considéré. La **densité du courant de corrosion** au point E_C est :

$$i_c = i_A = |i_K|$$

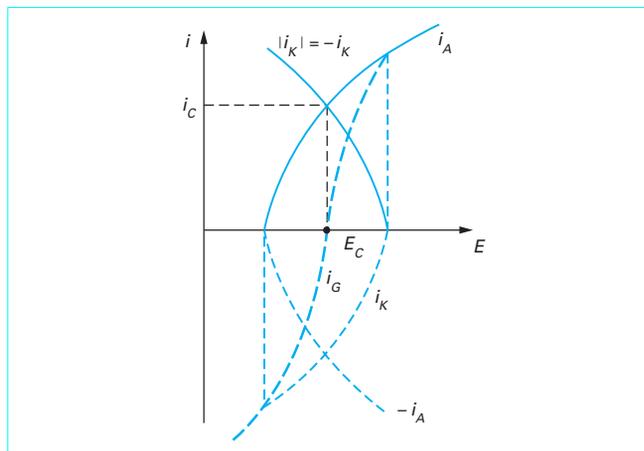


Figure 3 – Courbes individuelles $i_A = f(E)$ et $i_K = g(E)$ et globale $i = h(E)$ de polarisation en fonction de la différence de potentiel métal-solution E , d'après [34]

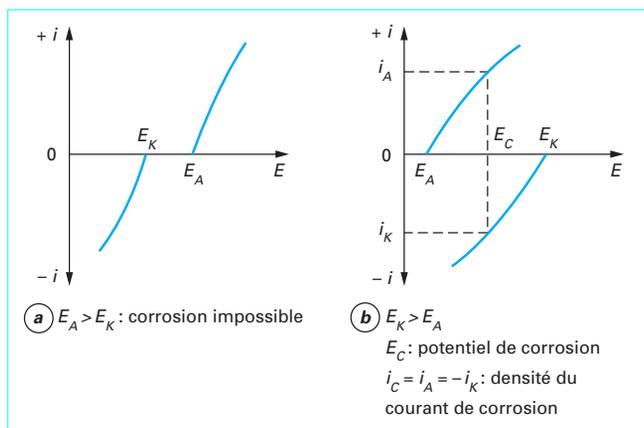
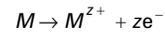


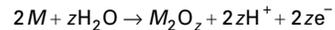
Figure 4 – Courbes de polarisation individuelles de la réaction anodique $i_A = f(E)$ et de la réaction cathodique $i_K = g(E)$

Lorsqu'on s'éloigne du potentiel de corrosion E_C en imposant une différence de potentiel positive $E - E_C > 0$, la réaction de dissolution ou réaction anodique d'oxydation l'emporte et la densité de courant anodique i_A augmente.

Pour certaines caractéristiques de la solution, la courbe de polarisation anodique $i = f(E)$ des alliages métalliques a la forme caractéristique de la figure 5. Elle présente un maximum pour $E = E_p$. Pour $E_{th} < E < E_p$, il y a dissolution selon la réaction :

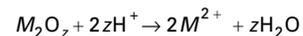


Pour $E_p < E < E_{pp}$; (E_{pp} représentant le **potentiel de passivation**), on observe la réaction :



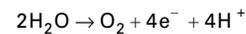
qui se produit simultanément avec la précédente. La formation de l'oxyde M_2O_z freine la dissolution du substrat métallique et on note corrélativement une diminution de la densité de courant.

Pour $E_{pp} < E < E_{tp}$; (E_{tp} représentant le **potentiel de transpassivité**), la densité de courant reste constante, ce qui signifie que l'alliage métallique se passive spontanément dans le milieu considéré. Dans cet état stationnaire, les réactions se déroulant à l'interface *substrat métallique/couche passive* sont identiques aux deux précédentes et à l'interface *couche passive/solution*, la réaction traduisant la dissolution de la couche passive est de type :



Par contre, la **densité de courant résiduel** i_r est très faible, voire négligeable.

Pour $E > E_{tp}$, la densité de courant augmente de nouveau (transpassivité) et il se produit une réaction (oxydation de l'eau) de type :



qui entraîne la destruction de la couche passive. Selon la position relative des courbes élémentaires de polarisation des réactions anodique et cathodique, trois cas peuvent se présenter.

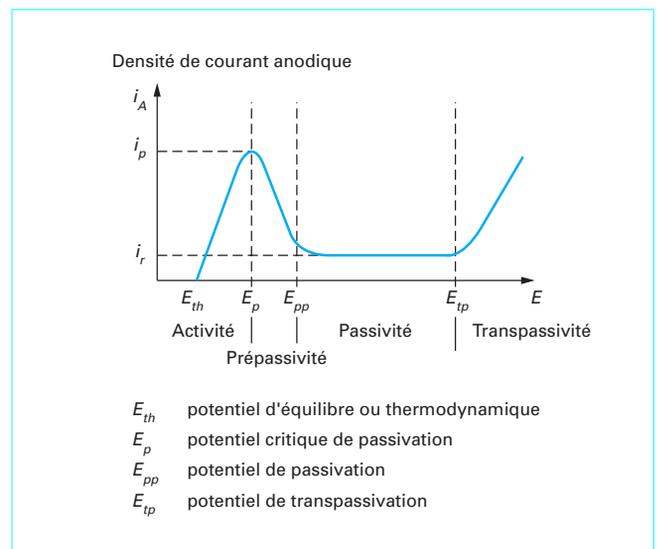


Figure 5 – Courbe anodique de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide (acide sulfurique : H_2SO_4) : $i_A = f(E)$, d'après [34]

a) Le **potentiel de corrosion** E_C (figure 6 a), est défini par l'intersection de la courbe anodique et de la courbe cathodique de polarisation. Si le métal est plongé dans la solution, la densité du courant de corrosion est i_C . Dans ce cas, le film passif préalablement formé va être détruit car un état passif stable ne peut être maintenu.

b) Au **potentiel critique de passivation** E_p , la densité du courant cathodique est supérieure à la densité du courant critique de passivation i_p (figure 6 b). Le métal ou l'alliage métallique se passive spontanément (autopassivation) dans le milieu considéré. On est en présence d'un état passif stable. C'est le cas des aciers inoxydables dans un grand nombre de solutions.

c) Le **pouvoir oxydant de la solution** joue également un rôle important. Dans le cas d'un alliage métallique passivable, tel qu'un acier inoxydable (figure 7), l'accroissement de la teneur en oxydant augmente d'abord la densité du courant de corrosion à l'état actif (courbe cathodique K_1), puis la rend négligeable à l'état passif (courbe cathodique K_2). Par contre, si la concentration de l'oxydant augmente encore (courbe cathodique K_3), le point de fonctionnement se trouve dans le **domaine transpassif** et on observe alors une rupture localisée de la couche passive.

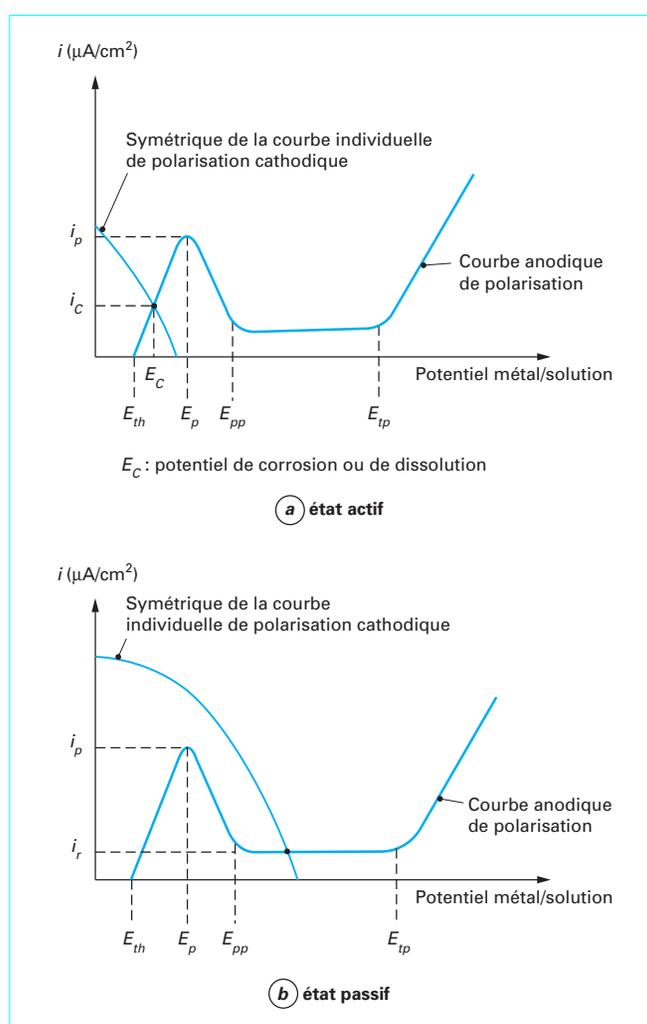


Figure 6 – Points de fonctionnement d'un métal ou d'un alliage métallique

L'interprétation électrochimique du phénomène de corrosion permet notamment d'expliquer la corrosion et la résistance à la **corrosion uniforme** des métaux purs et des alliages métalliques se présentant sous la forme de solutions solides homogènes. En effet, chaque point de la surface métallique joue alternativement le rôle d'anode (corrosion ou dissolution du métal) et le rôle de cathode (réduction de l'espèce oxydante présente dans la solution). L'enlèvement de métal est alors réparti uniformément sur la surface. C'est le phénomène de corrosion uniforme.

En pratique, un alliage métallique n'est pas, en toute rigueur, assimilable à une solution solide homogène. L'alliage métallique présente des hétérogénéités physiques (joints de grains) et chimiques (ségrégations, inclusions et précipités).

Les caractéristiques électrochimiques de ces hétérogénéités, notamment leur potentiel d'équilibre E_A (figure 4), sont différentes de celles du substrat métallique de base. Il s'ensuit la création de piles locales entraînant la formation de microanodes lorsque E_K est supérieur à E_A ($E_K > E_A$) et de microcathodes lorsque E_A est supérieur à E_K ($E_A > E_K$). Les microanodes sont le siège d'une dissolution (anodique) de l'alliage métallique et les microcathodes sont le siège d'une réduction (cathodique) de l'espèce oxydante présente dans la solution. Si les hétérogénéités sont suffisamment petites et quasi uniformément réparties, la corrosion est statistiquement uniforme.

Dans le cas des alliages métalliques industriels, la conception d'un appareil, les conditions de mise en œuvre et de service peuvent donner naissance à des surfaces cathodiques et anodiques de plus ou moins grandes dimensions et engendrer des phénomènes de **corrosion localisée**. L'origine de ces phénomènes peut être multiple. Les phénomènes de **corrosion cavernueuse** résultent le plus souvent de la création d'un espace confiné dès la conception d'un appareil. Les phénomènes de **corrosion sous contrainte** peuvent être évités par un choix judicieux de la nuance d'acier inoxydable en fonction de la solution avec laquelle elle sera en contact. La démarche est similaire en ce qui concerne la **corrosion intergranulaire** qui peut être évitée en s'abstenant de tout traitement thermique dit « sensibilisant » ou, s'il n'est pas possible de s'en affranchir, de choisir un acier inoxydable austénitique à bas carbone ou un acier inoxydable ferritique stabilisé.

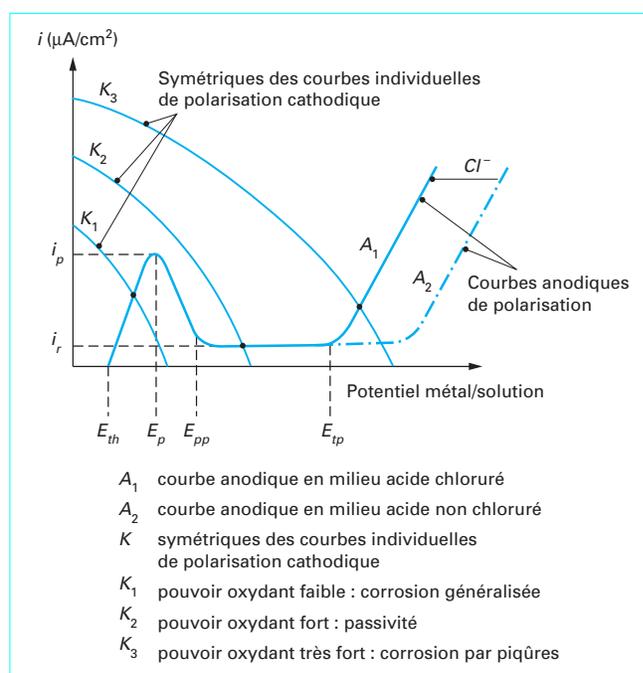


Figure 7 – Points de fonctionnement d'un acier inoxydable en milieu acide chloruré et non chloruré

En conclusion, on peut affirmer que l'interprétation et donc la compréhension des phénomènes de corrosion est grandement facilitée en faisant appel à l'électrochimie. D'autre part, si la composition chimique des alliages métalliques joue un rôle important dans leur aptitude à résister à la corrosion (résistance de la couche passive), leur histoire métallurgique (inclusions, précipités, écrouissage, etc.) joue également un rôle déterminant.

1.3 Résistance à la corrosion uniforme

1.3.1 Généralités

La **corrosion uniforme** constitue la dissolution quasi uniforme de tous les points constitutifs de la surface d'un matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. La conséquence de la corrosion uniforme est une diminution régulière de l'épaisseur par opposition aux différentes formes de corrosion localisée que nous examinerons dans les paragraphes suivants.

La corrosion uniforme se rencontre le plus fréquemment lorsque l'alliage métallique est en contact avec des acides tels que : l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, etc.

Avec ce type de corrosion, on peut exprimer la corrosion par la perte de masse m (g) en fonction du temps sous la forme de la relation :

$$m(\text{g}) = A i_C t / zF$$

avec A la masse atomique du métal de valence z ,
 t (en s) le temps,
 F le faraday qui est égal à 96 500 C,
 i_C (en A/cm²) la densité du courant de corrosion,
 m (en g) la perte de masse pour un échantillon dont la surface est de 1 cm².

Si l'on connaît la masse volumique ρ (g/cm³) du matériau, on peut en déduire la réduction d'épaisseur appelée aussi **vitesse de corrosion** Δe (mm/an) par la formule :

$$\Delta e \text{ (mm/an)} = Km/Spt$$

avec K une constante qui avec les unités choisies vaut sensiblement $8,76 \times 10^4$,
 S (en cm²) la surface exposée.

En milieu acide fort, la courbe anodique polarisation a l'allure de celle indiquée à la figure 5. Elle délimite quatre domaines dont l'importance est fondamentale. À gauche du potentiel d'équilibre E_{th} , l'alliage métallique est thermodynamiquement stable et ne se dissout donc pas. C'est le **domaine dit de « stabilité »**. Entre E_{th} et E_p , l'alliage métallique se dissout à une vitesse relativement élevée. Elle peut atteindre plusieurs millimètres par an. C'est le **domaine dit d'« activité »**. Entre E_{pp} et E_{tp} , l'alliage métallique ne se dissout pratiquement pas. Si l'on devait parler de réduction d'épaisseur, elle ne serait que de l'ordre du micromètre par an. Au-delà de E_{tp} , il s'agit du **domaine transpassif** qui n'est à considérer que dans le cas de milieux très oxydants.

Tout l'art de la lutte contre la corrosion sera de choisir un couple *alliage métallique-solution* de manière à ce que la nuance retenue se trouve à l'état passif dans le milieu considéré. Compte tenu de la grande variété des nuances, les aciers inoxydables sont, en général, capables de résoudre ce problème.

Cependant, il faudra que la solution ait un pouvoir oxydant suffisamment élevé pour que le point de fonctionnement représenté par l'intersection de la courbe anodique de polarisation et le symétrique de la courbe individuelle de polarisation cathodique ne se trouve pas dans le domaine actif (figure 6 a) mais dans le domaine passif (figure 6 b).

Enfin, il faut insister sur le fait que, en plus de ces caractéristiques chimiques, les caractéristiques physiques de la solution ou milieu corrosif sont de première importance. En général, l'augmentation de la température est un facteur aggravant. En l'absence de phénomènes d'érosion, de cavitation et d'abrasion, la circulation du fluide corrosif a un effet bénéfique.

1.3.2 Influence des éléments d'alliage

Le premier élément d'alliage à considérer est le **chrome**. C'est lui qui, à une teneur minimale de l'ordre de 11 %, permet la **passivité** (cf. (§ 1.1)). Plus la teneur en chrome est élevée, et plus le **domaine passif** va s'élargir. Dans le même temps, la densité du courant anodique à l'état actif (pic de corrosion) va diminuer. Ceci est obtenu grâce à la présence d'un **film passif** que l'on trouve sous la forme d'oxyde complexe de type $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ et d'hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dans le film passif (figure 2).

Le **molybdène** améliore la résistance à la corrosion dans les milieux acides réducteurs ou neutres en renforçant la stabilité de couche passive et en favorisant la repassivation. Plutôt que sous la forme d'oxyde MoO_3 , on admet aujourd'hui que le molybdène agit à l'interface film passif-solution sous la forme d'espèces hydratées complexes de type $\text{H}_4(12 \text{ MoO}_3, \text{SiO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Le **nickel** n'a pas d'influence directe sur la couche passive bien que l'on constate un effet favorable notamment en milieu sulfurique.

Le **cuivre** améliore la résistance à la corrosion en milieu acide grâce à la formation, à la surface de la couche passive, d'un film métallique obtenu à partir des cations Cu^+ et Cu^{2+} passés en solution.

Enfin, le **silicium** peut avoir un effet favorable dans certains milieux acides et fortement oxydants comme l'acide nitrique concentré et l'acide sulfurique concentré chaud. Au sens strict du terme, le silicium ne peut cependant pas être considéré comme un élément d'alliage car sa teneur est toujours limitée dans les aciers inoxydables.

1.3.3 Caractéristiques chimiques principales des solutions corrosives

Elles agissent directement sur la stabilité du film passif et déterminent donc la résistance à la corrosion. Il s'agit principalement du pH et du potentiel d'oxydoréduction qui conditionnent le potentiel métal-solution. En plus des caractéristiques bien connues et dont les effets sont bien maîtrisés, il faut insister sur le rôle de certaines impuretés ou espèces chimiques car même lorsqu'elles ne sont présentes qu'à de faibles teneurs, elles sont de nature à modifier l'équilibre métal-solution. Aux chlorures Cl^- et aux sulfures HS^- souvent cités, il faut ajouter certains ions métalliques (Fe, Ni) qui, dans certaines conditions, sont capables de former des espèces solubles pouvant déstabiliser la couche passive. Ces quelques considérations montrent la nécessité de connaître précisément la composition de la solution corrosive et donc de ne pas se contenter d'une désignation générique. Lorsque la composition chimique précise est connue, deux cas peuvent se présenter. Dans le premier, il s'agit d'une solution « standard » pour laquelle le choix de la nuance d'acier inoxydable peut se faire à l'aide de **tables de corrosion**. Dans le second, la présence d'impuretés interdit d'avoir recours aux tables de corrosion. Il faudra alors utiliser un **système expert** qui, parce qu'il intègre une part d'expérience, permet souvent de trouver le meilleur compromis.

1.3.4 Milieux acides

1.3.4.1 Acide sulfurique (H_2SO_4)

Les solutions à base d'acide sulfurique [31] [35] sont des milieux complexes. Jusqu'à environ 50 % en concentration, le milieu est

plutôt réducteur. Au contraire, au-dessus d'environ 80 %, le milieu devient oxydant. Par ailleurs, son degré d'ionisation présente un maximum à une concentration de l'ordre de 30 % tandis que la solubilité de l'oxygène est minimale à une concentration d'environ 70 %. Ces considérations permettant d'expliquer la très forte agressivité des solutions dont la concentration est comprise entre 30 et 80 %. Les alliages fer-chrome, qu'ils soient martensitiques ou ferritiques, résistent mal aux milieux sulfuriques.

Dans les solutions très concentrées, c'est-à-dire titrant plus de 80 %, on peut utiliser l'acier inoxydable X2CrNi19-11/1.4306. Sa résistance à la corrosion est bonne dans des solutions concentrées à 93 % jusqu'à 40 °C et dans des solutions concentrées à 98 % jusqu'à 70 °C. L'addition de molybdène dans les nuances austénitiques permet d'améliorer significativement la résistance à la corrosion. Les nuances couramment utilisées sont les suivantes (IM 4 540), figure 15) : X2CrNiMo17-12-2/1.4404 et surtout : X2CrNiMo18-15-4/1.4438. Aux températures supérieures à 70 °C, il est recommandé d'utiliser des nuances austénitiques qui, en plus du molybdène, contiennent environ 5 % de silicium.

Dans les solutions intermédiaires, dont la concentration d'acide sulfurique est comprise entre 30 et 80 %, les aciers inoxydables se corrodent rapidement. Par contre, la présence de certaines impuretés oxydantes favorise l'établissement et le maintien de la passivité. C'est le cas des ions cuivriques, de l'acide arsénieux (0,1 % As_2O_3) et de quelques dizaines de p.p.m. d'acide nitrique. En plus du molybdène, des additions de l'ordre de 1,5 % de cuivre améliorent encore la résistance à la corrosion. C'est le cas de la nuance « supra-austénitique » X1NiCrMoCu25-20-5/1.4539 et de la nuance austéno-ferritique X2CrNiMoCuN25-6-3/1.4507.

Entre 0 et 30 % d'acide sulfurique, les nuances austénitiques ne peuvent être utilisées que si la solution est suffisamment aérée et la température limitée. Par exemple, la nuance X5CrNiMo17-12-2/1.4401 peut être utilisée au contact d'une solution à 25 % d'acide sulfurique à la température de 50 °C. Ses performances sont encore suffisantes à la même température dans une solution à seulement 5 % d'acide sulfurique si elle est aérée en permanence (15 p.p.m. d'oxygène dissous).

1.3.4.2 Acide nitrique (HNO_3)

L'acide nitrique étant un puissant oxydant [31] [35], la résistance à la corrosion des aciers inoxydables sera directement fonction de leur teneur en chrome. Ceci entraîne que, quelle que soit la nuance envisagée (ferritique ou austénitique), il faudra être certain qu'elle n'a pas été sensibilisée par une opération de mise en œuvre. De ce point de vue, l'opération de soudage est la plus risquée. En effet, avec certaines nuances, le soudage peut provoquer une **sensibilisation**, c'est-à-dire la précipitation de carbures de chrome intergranulaires, dont la conséquence est un risque fort de **corrosion intergranulaire ou intercrystalline**.

Avec les solutions contenant jusqu'à 50 % d'acide nitrique et jusqu'à la température d'ébullition, il est possible d'utiliser soit une nuance ferritique à 17 % de chrome à bas carbone et stabilisée de type X3CrTi17/1.4510, soit une nuance austénitique à bas carbone de type X2CrNi18-9/1.4307.

Avec les solutions contenant jusqu'à 70 % d'acide nitrique, il faut recourir à des nuances ferritiques contenant au moins 26 % de chrome. Par contre, les nuances « superferritiques » contenant généralement plusieurs pour-cent de molybdène ne sont pas recommandées. En effet, au contact de ces solutions, le molybdène peut s'oxyder préférentiellement et le risque de former des composés intermétalliques doit être pris en compte. La nuance austénitique contenant 25 % de chrome et 20 % de nickel X8CrNi25-21/1.4845 est utilisable jusqu'à la température d'ébullition. Comme elle n'est pas à bas carbone, il faudra éviter tout phénomène de sensibilisation ou, dans le cas contraire, pratiquer un traitement final d'hypertrempe.

Avec les solutions fortement concentrées, celles contenant plus de 90 % d'acide nitrique ou en présence d'ions de chrome hexavalent ($Cr(VI)$) très oxydants, on observe généralement une corrosion

intergranulaire sur toute la surface du matériau (indépendamment de toute zone sensibilisée et donc de la microstructure du matériau). La meilleure façon de combattre ce type de corrosion est d'utiliser une nuance austénitique à bas carbone contenant environ 4 % de silicium : X1CrNiSi18-15-4/1.4361 en sachant cependant qu'une corrosion uniforme « stricto sensu », un peu supérieure à 0,1 mm/an, ne pourra pas être évitée.

1.3.4.3 Acide phosphorique (H_3PO_4)

Bien que les solutions d'acide phosphorique [31] [35] pures soient peu agressives, les nuances ferritiques X6Cr17/1.4016 et austénitiques X2CrNi18-9/1.4307 n'offrent pas une sécurité suffisante au regard du procédé de fabrication. Alors que la nuance austénitique X2CrNi 18-9 est limitée à des solutions à 30 % de H_3PO_4 , un ajout d'un peu plus de 2 % de molybdène (acier X2CrNiMo17-12-2/1.4404) est satisfaisant dans les solutions très concentrées jusqu'à leur température d'ébullition.

Cependant, le procédé de fabrication le plus courant de l'acide phosphorique est un procédé humide qui consiste à attaquer le matériau brut [phosphate tricalcique : $Ca_3(PO_4)_2$] par l'acide sulfurique entraînant la formation d'acides contaminés par des sulfates, des fluorures et des chlorures. Par contre, la présence d'oxydants tels que Fe^{3+} ou Cu^{2+} est de nature à renforcer la passivité. Compte tenu de l'agressivité des polluants, on utilise soit des nuances ferritiques à bas carbone à teneur élevée en chrome (21 à 30 %), à teneur élevée en molybdène (4 à 8 %) stabilisées, soit des nuances austéno-ferritiques de type X2CrNiMoCu25-6-3/1.4505 ou des nuances « supra-austénitiques » dérivées de la nuance X1NiCrMoCu25-20-5/1.4539.

Ces dernières considérations ne s'appliquent qu'au processus de fabrication. Pour le stockage et le transport de l'acide phosphorique pur, c'est-à-dire en l'absence de contaminants, la situation est différente.

Dans les solutions bouillantes dont la teneur en H_3PO_4 est limitée à 35 %, on peut cependant utiliser les nuances austénitiques de type X2CrNiMo17-12-2/1.4404 ou mieux X2CrNiMo18-15-4/1.4438. Dans les solutions bouillantes dont la teneur en H_3PO_4 est de l'ordre de 85 %, le nickel améliore significativement la situation en réduisant la vitesse de corrosion d'un facteur 10 lorsqu'on passe d'une nuance austénitique à 12 % de nickel (X2CrNiMo17-12-2/1.4404) à un alliage contenant 62 % de nickel (*alliage 625*).

1.3.4.4 Acide chlorhydrique (HCl)

L'acide chlorhydrique [31], [35] pose un problème spécifique de corrosion uniforme dans la mesure où les courbes de polarisation cathodique sont situées vers les bas potentiels et de ce fait coupent la courbe anodique de polarisation au niveau de son pic d'activité (figure 8). La présence d'oxydants, en particulier d'oxygène, a pour effet de déplacer les courbes de polarisation cathodique vers la droite et d'augmenter la densité du courant de corrosion (figure 8).

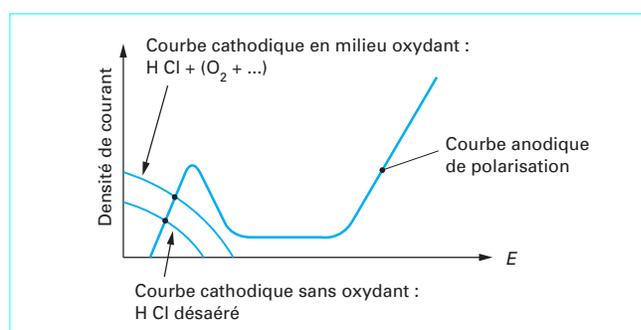


Figure 8 – Corrosion par l'acide chlorhydrique

Par ailleurs, dans ce milieu très agressif, les hétérogénéités métallurgiques, notamment celles pouvant apparaître lors de la mise en œuvre du matériau (soudage), ne sont pas tolérables. C'est pour cette raison qu'il est recommandé d'utiliser des nuances à bas carbone.

Le chrome joue un rôle très favorable puisqu'il va diminuer la hauteur du pic d'activité. Le molybdène et le cuivre jouent également un rôle favorable comme, à un degré moindre, le nickel.

Dans les **solutions désaérées et exemptes d'impuretés**, les nuances de type X2CrNi18-9/1.4307 sont inutilisables quelle que soit la température. Par contre, l'addition de 3,5 % de molybdène, comme dans la nuance X2CrNiMo18-15-4/1.4438, procure une bonne passivité jusqu'à des concentrations de l'ordre de 2 à 3 % à 20 °C et de 1 % à 50 °C. Au-delà de ces concentrations et toujours à la température ambiante, il est nécessaire d'utiliser la nuance X1NiCrMoCu25-20-5/1.4539.

Dans les **solutions aérées** ou en présence d'**oxydants**, la position relative des courbes anodique et cathodique illustre l'accroissement de l'agressivité de la solution. Dans ces conditions, la nuance X1NiCrMoCu25-20-5/1.4539 ne présente plus une résistance à la corrosion suffisante et il est nécessaire de recourir à des alliages de type Inconel parmi lesquels l'« *alliage 625* » contenant 22 % de chrome, 62 % de nickel, 9 % de molybdène et des additions de niobium et de tantale.

1.3.5 Bases fortes : soude et potasse (NaOH et KOH)

1.3.5.1 Milieux purs

Les solutions de soude et de potasse [31] [35] sont peu corrosives en l'absence d'impuretés jusqu'à 100 °C. Les nuances ferritiques du type X6Cr17/1.4016 et X6CrMo17-1/1.4113 sont utilisables respectivement jusqu'à 50 et 70 °C et la nuance austénitique X2CrNi18-9/1.4307 jusqu'à 90 °C. Aux températures plus élevées, les nuances austénitiques contenant moins de 20 % de chrome ont une vitesse de corrosion de l'ordre de 0,4 mm/an et deviennent sensibles à un phénomène de corrosion sous contrainte. On utilise jusqu'à 150 °C la nuance austénitique X2CrNi25-21/1.4335 ou les nuances austéno-ferritiques X2CrNiMoN25-7-4/1.4410 ou X2CrNiMoCuN25-6-3/1.4507.

1.3.5.2 Milieux pollués par des chlorures et des chlorates

Les solutions industrielles de soude contiennent souvent des chlorures et des chlorates à des teneurs allant de 0,1 à 5 %. En général, cette pollution n'a pas d'influence néfaste sur la corrosion uniforme tant que le niveau de chlorates est faible et ce jusqu'à environ 150 °C. Par contre, cette même pollution accroît significativement le risque de corrosion sous contrainte. La nuance austénitique X2CrNi18-9/1.4307 est, de ce fait, limitée à une température d'emploi de l'ordre de 80 °C. Jusqu'à 140 °C, on peut utiliser des aciers austéno-ferritiques et au-delà il faut avoir recours aux alliages de nickel, voire au nickel pur.

1.3.5.3 Milieux pollués par des sulfures

Dans les principaux procédés de fabrication de la cellulose à partir du bois (procédé Kraft), les copeaux sont attaqués par une lessive à 20 % (en masse) de NaOH contenant du sulfure de sodium (Na_2S), du carbonate de sodium (Na_2CO_3) et du thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Le cycle de fabrication conduit à porter le milieu à des températures variant entre 70 et 170 °C. Dans cette gamme de températures, les aciers austénitiques contenant du nickel et du molybdène ont un comportement général mauvais pouvant être aggravé par un phénomène de corrosion sous contrainte. C'est pour cet ensemble de raisons que l'on utilise, dans ces milieux, des nuances ferritiques à haute teneur en chrome (X2CrMoTi29-4/1.4592) mais également des nuances austéno-ferritiques (X2CrNiMoN25-7-4/1.4410).

1.3.6 Milieux organiques

1.3.6.1 Généralités

D'une manière générale, les acides organiques [31] [35] sont beaucoup moins agressifs que les acides minéraux car ils sont faiblement dissociés en solution. Ils peuvent cependant être agressifs, notamment à haute température et en présence d'ions Cl^- .

1.3.6.2 Acide acétique (CH_3COOH)

Dans l'**acide pur**, le comportement des aciers inoxydables se résume comme suit :

- les aciers ferritiques à 17 % de chrome (X6Cr17/1.4016 et X3CrTi17/1.4510 pour les constructions soudées) sont utilisables à des concentrations inférieures à 25 % ou supérieures à 70 % et à des températures inférieures à 40 °C. L'addition de 2 % de molybdène permet l'utilisation à toutes les concentrations jusqu'à ébullition ;

- les aciers austénitiques X2CrNi18-9/1.4307 sont utilisables à toutes les concentrations jusqu'à 80 °C et jusqu'à une concentration de 20 % à ébullition soit 120 °C. Les nuances austénitiques au molybdène (X2CrNiMo17-12-2/1.4404) résistent jusqu'à l'ébullition pour toutes les concentrations.

Dans l'**acide industriel**, le choix des nuances est plus complexe dans la mesure où selon le procédé de fabrication utilisé, on peut rencontrer des impuretés à des concentrations variables et, parfois, des températures élevées. À des températures comprises entre 120 et 200 °C, il est quasi impératif d'utiliser la nuance : X1NiCrMoCu25-20-5/1.4539 et dans les cas très difficiles, des alliages nickel-molybdène-chrome connus sous le nom générique d' Hastelloy.

Le vinaigre du commerce, fabriqué par fermentation de produits alcooliques naturels, est moins agressif que l'acide acétique. Les aciers martensitiques de coutellerie, contenant 13 à 15 % de chrome et un minimum de 0,20 % de carbone (IM 4 540), figure **12** résistent très bien à l'action du vinaigre dont on se sert d'ailleurs pour contrôler la qualité de la trempe. Les nuances ferritiques et austénitiques résistent, a fortiori, au vinaigre.

Dans certaines fabrications agroalimentaires, pendant lesquelles la température du vinaigre est élevée, et surtout en présence de sel, on utilise alors des aciers austénitiques au molybdène du type X5CrNiMo17-12-2/1.4401.

1.3.6.3 Acide formique (HCOOH)

L'acide formique est plus agressif que l'acide acétique en raison de sa plus forte dissociation lorsqu'il est en solution.

Le comportement des aciers inoxydables peut se résumer de la manière suivante :

- l'acier X2CrNi18-9/1.4307 ne résiste à chaud que dans des solutions fortement diluées (concentrations inférieures à 1 % en volume) ou dans des solutions très concentrées (100 %). Pour les concentrations intermédiaires, il ne résiste qu'à la température ambiante ;

- la nuance austénitique au molybdène (X2CrNiMo17-12-2/1.4404) est utilisable, à toutes les concentrations, jusqu'à 80 °C. L'augmentation de la teneur en molybdène renforce la résistance à la corrosion ;

- l'addition de nickel est défavorable car cet élément forme des complexes solubles à chaud ;

- les aciers ferritiques à haute teneur en chrome et molybdène (X2CrMoTi29-4/1.4592) ont un comportement remarquable. Ils sont parfaitement passifs à plus de 100 °C dans des solutions à 20 % (en volume). La gamme des produits à 29 % de chrome étant restreinte, un bon compromis est obtenu avec la nuance austéno-ferritique : X2CrNiMoCuN25-6-3/1.4507 dont la teneur en nickel est limitée à 6 %.

1.3.6.4 Carbamate d'ammonium et urée ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$, NH_2CONH_2)

La fabrication de l'urée, largement utilisée dans les engrais, passe par une première étape qui consiste à réaliser la synthèse du carbamate d'ammonium $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ par réaction entre CO_2 et NH_3 sous

forte pression. Dans une seconde étape, le carbamate est transformé en urée NH_2CONH_2 par déshydratation entre 150 et 200 °C.

Le carbamate d'ammonium liquide ainsi que les solutions aqueuses d'urée contenant du carbamate sont extrêmement agressives, d'autant plus que la température est élevée. La synthèse des principales études et de l'expérience acquise permettent de faire le constat suivant :

- l'addition de chrome est très favorable et l'optimum se situe entre 19 et 29 % ;
- le molybdène est également favorable, en particulier pour des teneurs supérieures à 2,5 % ;
- le nickel a un effet défavorable ;
- l'action du cuivre est sujette à controverse.

L'ensemble de ces observations conduit à préconiser des nuances ferritiques à haute teneur en chrome du type X2CrMoTi29-4/1.4592. La gamme des nuances ferritiques étant restreinte, les nuances austénoferritiques du type X2CrNiMo25-7-4/1.4410 constituent un bon compromis.

1.4 Résistance à la corrosion localisée

1.4.1 Résistance à la corrosion par piqûres

1.4.1.1 Généralités

La corrosion par piqûres se produit sur une zone très restreinte de la surface de l'alliage métallique, le reste de cette surface restant protégé par le film passif. On observe une rupture locale de la couche passive et si aucune autoréparation de cette rupture ne se produit ; la propagation d'une « piqûre » peut aller jusqu'à la perforation totale de la pièce métallique (figure 9).

La corrosion par piqûres se caractérise par un rapport très petit entre l'aire de la surface attaquée et celle de la surface non attaquée, et l'une des principales caractéristiques de ce type de corrosion est l'existence d'une valeur critique du potentiel alliage-solution E_{tp} qui correspond à la germination des piqûres.

La corrosion par piqûres se produit principalement dans les milieux neutres chlorurés. Elle peut s'observer dans des eaux de différentes natures : eaux de ville, eaux industrielles et surtout eau de mer. Si les chlorures constituent l'origine principale de la corrosion par piqûres, d'autres espèces agressives peuvent être mises en cause dans ce phénomène. Pour l'essentiel, il s'agit des autres halogénures, mais aussi d'espèces soufrées.

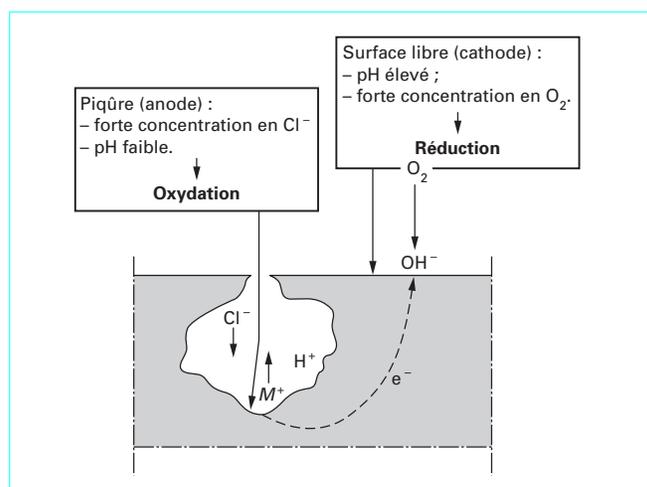


Figure 9 – Propagation d'une piqûre en milieu chloruré

Si l'agressivité du milieu augmente avec la teneur en chlorures ou autres espèces, la température joue également un rôle essentiel par son caractère aggravant.

1.4.1.2 Potentiel de piqûre

Étant donné un alliage métallique caractérisé par sa composition chimique, sa structure métallurgique et son état de surface, et un milieu corrosif déterminé par sa composition chimique et sa température, on observe (si le phénomène peut se produire) l'apparition de piqûres lorsque le potentiel métal/solution dépasse une valeur critique E_{piq} dite **potentiel de piqûre** et qui correspond sensiblement au potentiel de transpassivation E_{tp} défini précédemment (figures 5 et 7).

La courbe de polarisation en milieu neutre chloruré présente l'allure schématisée à la figure 10. Si à l'aide d'une méthode potentiocinétique à faible vitesse de balayage, on suit l'évolution de la densité du courant $i = f(E)$ en fonction de différents potentiels appliqués E , on observe que, au voisinage du potentiel E_{piq} , la densité du courant i augmente brusquement. Cette brusque augmentation est généralement précédée d'instabilités liées à l'apparition de piqûres qui se repassivent après dissolution de certaines inclusions.

En milieu réel, des piqûres stables se développent si le point d'intersection des courbes cathodique (courbe K_1) et anodique se situe à un potentiel E_1 supérieur à E_{piq} ($E_1 > E_{piq}$) appelé aussi potentiel de germination de piqûre. Si au contraire le point d'intersection se situe à un potentiel E_2 inférieur à E_{piq} ($E_2 < E_{piq}$), on est en présence d'une passivité stable (courbe K_2).

La courbe « retour » (R), obtenue en inversant le sens de balayage en potentiel à partir d'un point arbitraire F de la courbe anodique, $i = f(E)$ permet de déterminer le **potentiel de protection** E_{pr} ou potentiel de repassivation, c'est-à-dire le potentiel en dessous duquel il faut redescendre pour repasser la piqûre. Le potentiel de piqûre est donc bien un critère pour apprécier la résistance à la corrosion par piqûres d'un acier inoxydable. Le domaine d'utilisation de la nuance sera d'autant plus large que le potentiel de piqûre sera plus élevé.

Le potentiel de piqûre diminue lorsque la température augmente et/ou lorsque la concentration en chlorures augmente également. Par ailleurs, une augmentation des teneurs en chrome et molybdène est très favorable pour les nuances ferritiques.

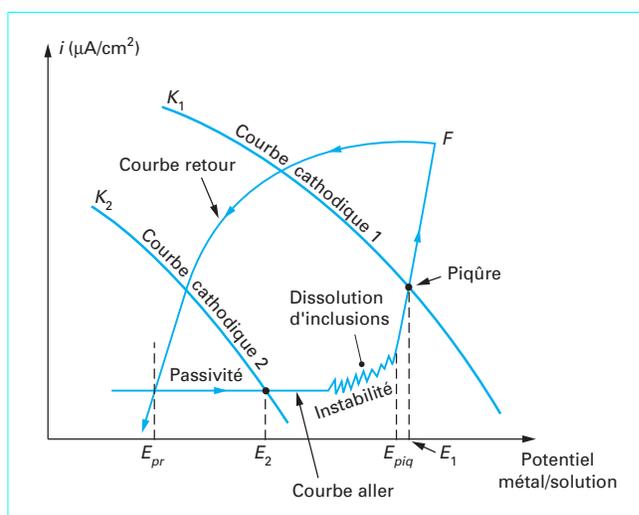


Figure 10 – Courbe potentiocinétique « aller » et « retour » pour un acier inoxydable. Détermination des potentiels de piqûres E_{piq} et de protection E_{pr}

Tableau 1 – Indice de résistance à la corrosion localisée PRE (Pitting Resistance Equivalent) de différents aciers inoxydables ferritiques, austénitiques et austéno-ferritiques

Désignation européenne EN 10088-2		AISI (1) /UNS number(2)	(Éléments en % en masse)						Indice PRE/PREN/PREN W	Structure (3)
Nom	Numéro		Cr	Ni	Mo	Cu	W	Autres		
X2CrMoTi18-2	1.4521	444/S44400	18	2	Ti, Nb	25	α
		26-1/S44627	26	1	0,2	Nb	29	α
X2CrMoTi29-4	1.4592	29-4C/S44735	29	4	Ti, Nb	42	α
		29-4-2/S44800	29	2	4	0,15	42	α
X2CrNiMo17-12-2	1.4404	316L/S31603	17	12	2,2	25	γ
X2CrNiMo18-15-4	1.4438	317L/S31703	19	13	3,2	30	γ
X1NiCrMoCuN25-20-5	1.4539	904 L/NO8904	20	25	4,5	1,5	35	γ
X1CrNiMoCuN20-18-7	1.4547	S31254	20	18	6	0,75	N = 0,2	43	γ
X2CrNiMoN22-5-3	1.4462	2205/S31803	22	5	3	N = 0,15	34	α + γ
X2CrNiN23-4	1.4362	2304/S32304	23	4	N = 0,1	25	α + γ
X2CrNiMoN25-7-4	1.4410	2507/S32750	25	7	4	N = 0,25	42	α + γ

(1) American Iron and Steel Institute
 (2) Unified Numbering System
 (3) α : ferritique - γ : austénitique - α + γ : austéno-ferritique

À l'effet favorable du chrome et du molybdène, il faut ajouter celui de l'azote pour les nuances austénitiques et austéno-ferritiques. C'est pour quantifier cet effet que l'on a développé la notion d'**indice de résistance à la corrosion localisée par piqûre** : PRE (*Pitting Resistance Equivalent*) (tableau 1). Cet indice est défini :

— pour les **nuances ferritiques** par :

$$PRE = \% Cr + 3,3 \times \% Mo$$

— pour les **nuances austénitiques et austéno-ferritiques** par :

$$PRE \text{ (ou PREN)} = \% Cr + 3,3 \times \% Mo + K \times \% N$$

— pour les **alliages austénitiques et austéno-ferritiques contenant du tungstène** par :

$$PRE \text{ (ou PREN W)} = \% Cr + 3,3 \times \% Mo + 1,65 \times \% W + K \times \% N$$

avec *K* un coefficient compris entre 10 et 30, la valeur la plus couramment utilisée étant 16.

L'expérience montre qu'il existe une bonne corrélation entre l'**indice PRE** et le potentiel de piqûres (mV/ECS ou mV/ENH), la relation étant pratiquement linéaire.

Comme le montre le tableau 2, certains éléments mineurs tels que les éléments stabilisants (titane, niobium) et certaines impuretés comme le soufre jouent un rôle important.

Tableau 2 – Potentiels de piqûres de différents aciers inoxydables dans un milieu NaCl (0,02 M) désaéré à 23 °C et à pH 6,6

Nuance d'acier inoxydable		Potentiel de piqûre (mV/ECS)
Nom	Numéro	
X6Cr17	1.4016	290
X3CrTi17	1.4510	400
X5CrNi18-10	1.4301	420
X5CrNiMo17-12-2	1.4401	600

1.4.1.3 Mécanisme de la corrosion par piqûres

Même lorsqu'un acier inoxydable reste résistant à la corrosion uniforme, on peut, dans certaines circonstances, observer une rupture très localisée de la couche passive appelée piqûration.

Comme on l'a déjà indiqué, le phénomène de piqûration est essentiellement fonction de la teneur en ions chlorures et du pouvoir oxydant du milieu environnant et de la composition chimique et de l'état de surface de l'acier inoxydable.

Plusieurs mécanismes liés à la présence d'ions chlorures (Cl⁻) susceptibles d'entraîner une rupture locale de la couche passive provoquent l'amorçage de piqûres. Les principales étapes sont l'adsorption d'ions chlorures sur la couche passive, la pénétration des ions chlorures dans le film passif entraînant la formation de chlorures métalliques de type MCl₃ et l'accélération de la dissolution anodique sous l'action des chlorures métalliques entraînant la rupture du film.

Si une piqûre peut s'initier et se développer, elle est aussi capable de se repasser dans les premiers stades de son développement grâce au transport hors de la piqûre des espèces agressives telles que les chlorures.

1.4.1.4 Sites d'amorçage des piqûres

L'amorçage des piqûres sur des inclusions non métalliques est probablement la principale cause de corrosion par piqûres des aciers inoxydables. Autrement dit, la propreté inclusionnaire des aciers inoxydables conditionne, pour une grande part, leur aptitude à résister à la piqûration.

Parmi les inclusions, les sulfures de manganèse (MnS) sont les plus nocifs. À la surface des aciers inoxydables, ils sont localement dépassivants et ils possèdent, de plus, une grande solubilité dans l'eau et d'autres milieux réputés peu agressifs. On peut éviter ce phénomène par des ajouts, même en faible quantité, d'un alliage ayant plus d'affinité pour le soufre que le manganèse et dont le sulfure est peu soluble. C'est le cas du titane qui donne naissance au sulfure TiS₂ peu soluble dans les milieux neutres chlorurés. Lorsqu'elle ne peut être évitée, la dissolution du sulfure manganèse va donner naissance à une microcaverne dans laquelle le confinement conduit rapidement à obtenir localement des conditions de pH

et de potentiel telles que des piqûres peuvent se développer. Cette situation est parfaitement illustrée par certaines nuances austénitiques resulfurées dans le but d'en améliorer l'usinabilité.

Alors que la nuance austénitique usuelle X5CrNi18-10/1.4301, dont la teneur en soufre est de l'ordre de 0,007 %, est à l'état passif dans un milieu simulant la sueur humaine (0,5 % NaCl, 0,1 % urée, 0,1 % d'acide lactique, plus une faible quantité de NH₃ pour ajuster le pH à 6,6), son homologue X8CrNi18-9/1.4305 contenant 0,3 % de soufre est à l'état actif dans les mêmes conditions; la densité de courant passant de moins de 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ à plus de 1 mA/cm^2 .

Les oxydes sont en général beaucoup moins solubles que les sulfures. Par contre, ils possèdent un potentiel cathodique qui conduit à favoriser la dissolution de leur voisinage. De plus, les oxydes étant généralement durs, ils peuvent provoquer pendant les opérations de laminage (cycle de fabrication) ou d'emboutissage (mise en œuvre), des décohésions à l'interface matrice/inclusion.

1.4.1.5 Protection contre la corrosion par piqûre

1.4.1.5.1 Choix de la nuance. Propreté inclusionnaire

Comme cela a été montré dans les paragraphes précédents, les éléments d'addition chrome et molybdène ont une influence très favorable sur la résistance à la piqûration et entraînent une augmentation importante du potentiel de piqûre E_{piq} en bon accord avec la valeur de PRE.

Ainsi la nuance ferritique bistabilisée (Ti, Nb) X2CrMoTi18-2/1.4521, qui a un potentiel de piqûre équivalent à celui de la nuance austénitique X5CrNiMo17-12-2/1.4401, couvre l'essentiel des applications dans les eaux douces froides et chaudes.

Dans les milieux fortement chlorurés, tels que l'eau de mer, la nuance ferritique X2CrMoTi29-4/1.4592, la nuance austénoferritique X2CrNiMoCuN25-6-3/1.4507 et certaines nuances austénitiques fortement alliées du type X1CrNiMoCuN25-25-5/1.4537 ont des performances remarquables.

En plus des éléments d'alliage, il est clair que l'état inclusionnaire du matériau va également jouer un grand rôle notamment sur sa qualité de surface. Aujourd'hui, le procédé d'affinage AOD (*Argon-Oxygen-Decarburization*) permet d'abaisser la teneur en soufre à un niveau de l'ordre de 20 p.p.m., voire moins. Pour diminuer la teneur des autres types d'inclusions, le recours à une opération de métallurgie en poche est souhaitable. Si l'on veut obtenir un métal très propre, c'est-à-dire un alliage métallique dont le potentiel de piqûre serait proche de sa valeur théorique, il faut procéder à une opération de refusion sous laitier électroconducteur (procédé ESR : *Electro Slag Refining*, appelé également procédé Paton).

1.4.1.5.2 Qualité et traitement de surface

Tout traitement renforçant la résistance de la couche passive, tel qu'une passivation à l'acide nitrique, joue un rôle important. On notera également que la passivation nitrique joue un rôle important dans la décontamination, notamment vis-à-vis de particules ferreuses. Ces dernières se comportent comme des sites d'amorçage.

Un traitement par polissage électrolytique est également de nature à renforcer la résistance de la couche passive non seulement parce qu'il va être appliqué à toute la surface d'un objet fini même si sa forme est compliquée, mais aussi parce qu'il va permettre d'éliminer, par dissolution, les inclusions non métalliques de type sulfure.

1.4.2 Résistance à la corrosion caverneuse

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion [37] [38] prend naissance dans des **cavernes** ou des **crevasses** ou des **espaces confinés** dus à la conception des pièces ou des assemblages, ou à la présence de dépôts se formant durant l'utilisation (figure 11).

Une caverne étant une zone confinée, elle est propice à l'accumulation d'espèces chimiques et à l'acidification progressive du milieu conduisant localement à la rupture de la couche passive permettant ainsi la corrosion de l'alliage.

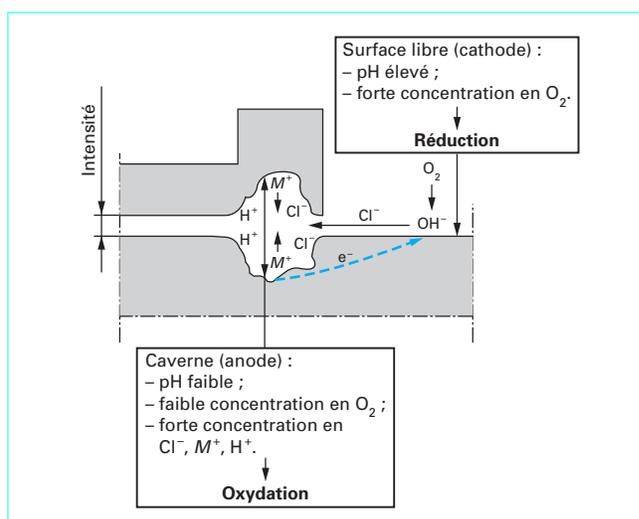


Figure 11 – Corrosion caverneuse dans un milieu chloruré

La corrosion caverneuse se produit dans des milieux chlorurés. La caverne ou zone confinée provoque très localement une modification du milieu et entraîne un changement des paramètres électrochimiques, notamment par un couplage entre l'intérieur et l'extérieur de la crevasse. Comme dans d'autres processus de corrosion, la température joue un rôle aggravant.

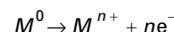
1.4.2.1 Mécanisme de la corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse des aciers inoxydables dans des milieux chlorurés ne peut se produire que si le milieu est aéré, c'est-à-dire qu'en présence d'un oxydant ou simplement d'oxygène dissous.

Les trois étapes caractéristiques de la corrosion caverneuse sont :

- une **période d'incubation** pendant laquelle aucune altération du matériau n'est observable. Suivant la sévérité de la caverne, la période d'incubation peut être courte (quelques heures) ou longue (plusieurs mois) ;
- une **période d'amorçage** pendant laquelle le matériau va se corroder rapidement à l'intérieur de la crevasse ;
- une **période de propagation** pendant laquelle la corrosion va se développer jusqu'à l'entrée de la caverne. Elle est le signe d'une ruine prochaine du matériau et donc de l'appareil ou de l'installation.

En dehors de la caverne, c'est-à-dire lorsque l'alliage est à l'état passif, on observe les réactions suivantes. Il existe une réaction anodique de type :

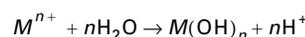


et une réaction cathodique de type :

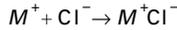


La cinétique de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique s'équilibrent, les électrons libérés par la réaction anodique sont consommés par la réaction cathodique. Lorsque l'alliage est à l'état passif, l'intensité de ces réactions est très faible, voire négligeable.

Dans une caverne en milieu chloruré aéré, on observe un épuisement local de l'oxydant insuffisamment renouvelé (ceci vaut pour les oxydants tels que l'oxygène de l'air). Dans un second temps, avec l'épuisement en oxydant, le processus conduit à un enrichissement en ions M^{n+} (Cr^{3+} , Fe^{3+}) à l'intérieur de la crevasse et leur hydrolyse suivant une réaction de type :

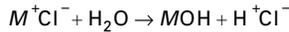


Les échanges vers l'extérieur de la caverne étant limités, la conséquence de cette situation sera un enrichissement en ions H^+ et une diminution progressive du pH de la solution à l'intérieur de la caverne. En présence de chlorures Cl^- et de cations métalliques M^+ des réactions de complexation entre cations métalliques et chlorures, de type :



vont se produire, conduisant à la formation de chlorures métalliques.

Ces derniers, hydrolysés par l'eau, vont former un hydroxyde et libérer de l'acide chlorhydrique suivant la réaction :



Bien que les modèles utilisés, pour décrire les interactions entre cations et chlorures, restent imparfaits car les espèces réellement formées sont plus complexes, la corrosion cavernueuse se caractérise, à l'intérieur d'un espace confiné, par une acidification et par une augmentation de la concentration en chlorures. L'augmentation de la température est, par ailleurs, un facteur aggravant.

1.4.2.2 pH de dépassivation

Le mécanisme qui vient d'être décrit conduisant à l'acidification progressive du milieu à l'intérieur de la caverne, il existe une valeur de pH en dessous de laquelle il y a rupture de la passivité. Cette valeur est appelée pH de dépassivation et elle est notée pH_d .

Le pH_d est généralement déterminé en traçant les courbes de polarisation $i = f(E)$ dans des milieux désaérés riches en chlorures (par exemple : NaCl(2M)). On fait artificiellement varier le pH de la solution et, pour chaque valeur de ce dernier, on mesure la densité de courant d'activité maximale i_p . On obtient ainsi un ensemble de courbes telles que celles schématisées sur la figure 12 et desquelles on déduit la fonction $i_p = g(pH)$ où i_p est la densité maximale de courant d'une courbe $i = f(E)$. Il est possible de séparer les courbes $i = f(E)$ correspondant à un état passif et les courbes $i = f(E)$ correspondant à un état actif. De cette manière, on obtient deux courbes $i_p = g(pH)$ représentatives de ces deux états. Leur intersection définit le pH de dépassivation pH_d (figure 13).

Le tableau 3 donne les valeurs de pH_d obtenues pour quelques nuances représentatives des familles ferritiques et austénitiques.

L'utilisation du pH de dépassivation, pH_d , pour caractériser la résistance à la corrosion cavernueuse, bien qu'imparfaite, permet d'établir une hiérarchie des nuances vis-à-vis de ce type de corrosion. En effet, les pH atteints dans une caverne sont d'autant plus bas que l'alliage contient des teneurs élevées en chrome et en molybdène. Comme le montre la figure 14, il existe une relation quasi linéaire entre le pH_d et la teneur en molybdène de la nuance.

1.4.2.3 Prévention et lutte contre la corrosion cavernueuse

La façon la plus efficace de lutter contre la corrosion cavernueuse est, dès la conception d'un appareil, d'éviter de créer tout espace confiné. Bien concevoir un appareil en supprimant les interstices est donc primordial. Cela concerne non seulement la conception de fond d'appareils chaudronnés et le raboutage de tubes [17] mais aussi le dudgeonnage de tubes dans les plaques tubulaires d'échangeurs de chaleur.

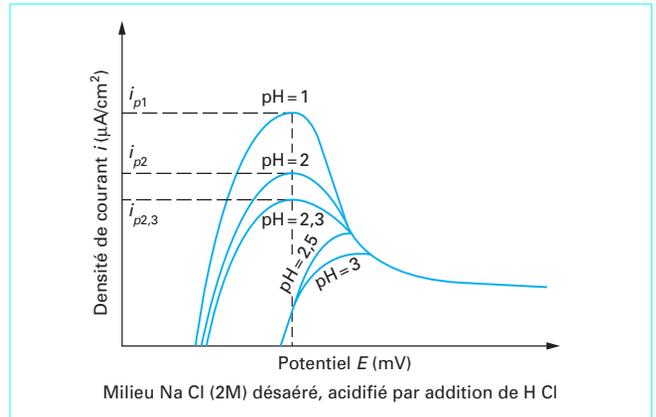


Figure 12 – Courbes de polarisation anodiques $i = f(E)$ pour différents pH, d'après [37]

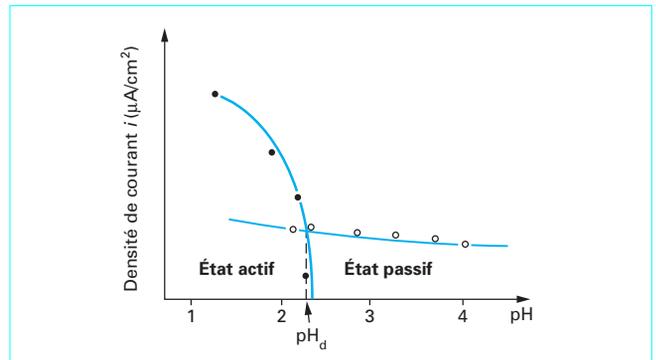


Figure 13 – Détermination du pH de dépassivation pH_d , d'après [37]

Tableau 3 – Valeurs du pH de dépassivation (pH_d) en milieu NaCl(2M) à 25 °C de quelques aciers inoxydables		
Nuance d'acier inoxydable		pH_d
Nom	Numéro	
X6Cr 17	1.4016	3,0
X6CrMo 17-1	1.4113	2,4
X2CrMoTi 18-2	1.4521	1,8
X5CrNi 18-10	1.4301	2,1
X5CrNiMo 17-12-2	1.4401	1,8
X2CrMoTi 29-4	1.4592	1,1
X1NiCrMoCu 25-20-5	1.4539	1,2
X1CrNiMoCuN 25-25-5	1.4537	0,6

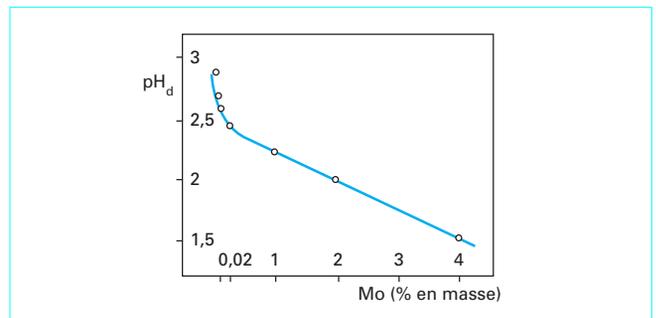


Figure 14 – Influence de la teneur en molybdène sur le pH de dépassivation en milieu NaCl(2M) d'aciers inoxydables contenant 17 à 18 % de chrome, d'après [37]

La mise en œuvre des matériaux devra être soignée et ne pas entraîner une dégradation de leur état de surface. Une attention particulière sera portée aux joints de caoutchouc. On s'assurera d'abord qu'ils ne sont pas susceptibles de relarguer des espèces soufrées ou chlorées et on veillera à leur parfaite adhésion sur la surface métallique.

La conduite des installations est également importante. Il faudra éliminer systématiquement les dépôts solides (tartre notamment) qui peuvent se développer pendant l'utilisation des appareils. Pendant les périodes d'arrêt, il faudra soit vidanger complètement les installations, soit veiller au maintien d'un équilibre hydrodynamique suffisant. Vis-à-vis de la résistance à la corrosion, le choix des alliages est largement influencé par leur teneur en chrome et en molybdène.

1.4.3 Résistance à la corrosion intergranulaire (CIG)

Les joints de grains sont des zones particulières [39] [40]. Elles séparent des grains d'orientation cristallographique différente et constituent, de ce fait, des sites favorables à la précipitation de carbures, de phases intermétalliques ou à la ségrégation d'éléments solutés. Le cas le plus fréquent de corrosion intergranulaire est celui d'un alliage dit « sensibilisé ». Le phénomène de sensibilisation consiste en la précipitation, aux joints de grains, de composés riches en chrome (carbures de chrome $Cr_{23}C_6$). Le carbure de chrome dont la teneur en chrome est très élevée (95 % Cr) appauvrit la matière adjacente en cet élément ; sa teneur en chrome passant sous le seuil de 11 % reconnu comme un minimum pour pouvoir développer une passivité stable (figure 15). Comme l'illustre la figure 16, le système comporte trois zones distinctes :

- le carbure de chrome, grâce à son potentiel noble, sera la cathode (domaine I) ;
- la zone déchromée dont la passivité ne peut plus exister (domaine II) sera l'anode ;
- le cœur du grain dont la teneur en chrome n'a pas été modifiée correspond à l'état de la matrice à l'état recuit (adouci) pour les alliages fer-chrome ou à l'état hypertympé pour les alliages fer-chrome-nickel (molybdène)-(domaine III).

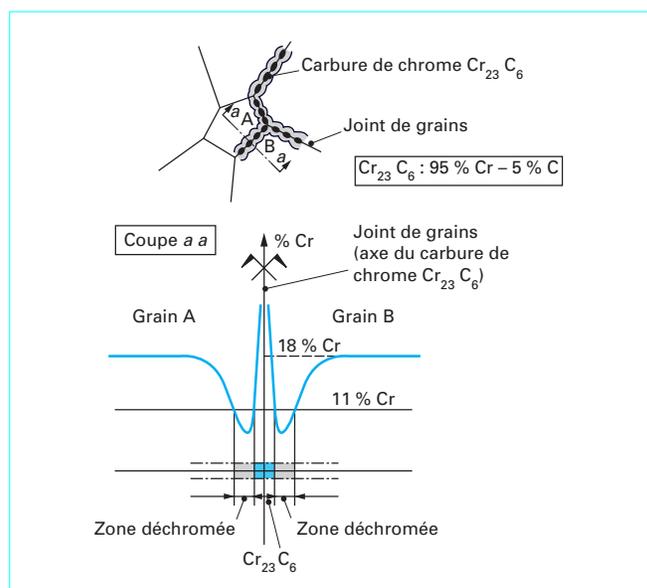


Figure 15 - Représentation de la déchromatisation aux joints de grains par suite de la précipitation de carbures de chrome

1.4.3.1 Aciers inoxydables austénitiques

Les courbes de polarisation $i = f(E)$ des alliages Fe-Cr-Ni montrent très clairement l'influence du chrome sur l'intensité critique du pic d'activité et sur l'étendue du domaine de passivité (figure 17). La sensibilisation de l'acier, c'est-à-dire la précipitation de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ aux joints de grains, est la conséquence d'un chauffage et d'un maintien suffisamment long entre 500 et 800 °C. Elle peut aussi être la conséquence d'un traitement d'hypertympé (chauffage vers 1 050 °C) suivi d'un refroidissement trop lent. Plus fréquemment, ce phénomène est provoqué par l'opération de soudage dans une zone (ayant atteint une température comprise entre 500 et 800 °C) appelée zone affectée thermiquement (ZAT) ou zone affectée par la chaleur (ZAC). Une température d'utilisation de l'acier anormalement élevée provoquera le même effet de sensibilisation. Ceci a été observé dans le cas d'échangeurs thermiques ou de la gaine de résistances blindées utilisées pour le chauffage de liquides. Dans les deux cas, c'est le tartre qui, agissant comme un isolant thermique, perturbe les échanges entre les deux flux thermiques.

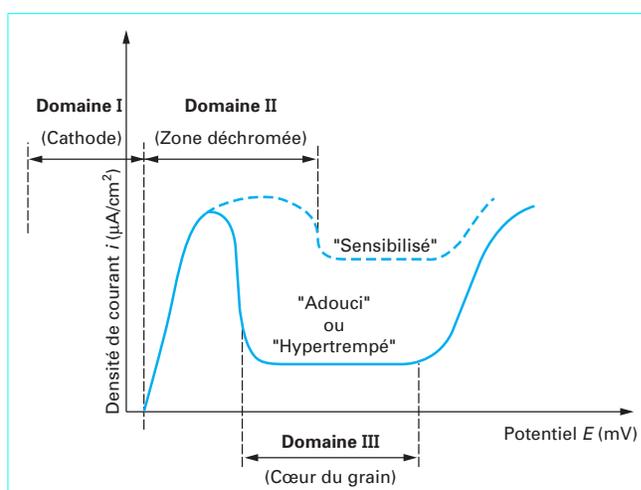


Figure 16 - Comparaison des courbes de polarisation d'une nuance à l'état « non stabilisé » (adouci ou hypertympé) et à l'état « sensibilisé »

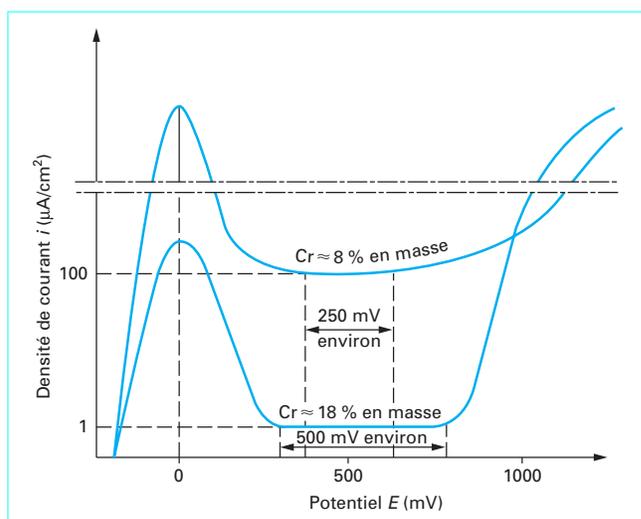


Figure 17 - Influence de la teneur en chrome sur l'allure des courbes de polarisation anodiques $i = f(E)$ de deux alliages Fe-Cr-Ni en milieu sulfurique

Dans tous ces phénomènes de précipitation, le carbone joue un rôle majeur car il influence directement la cinétique de précipitation des carbures. La précipitation des carbures $Cr_{23}C_6$ comporte une phase de germination et une phase de croissance liées à l'énergie d'activation du chrome, du carbone, du nickel et du fer. Pour un alliage austénitique contenant 0,05 % de carbone, l'énergie d'activation des éléments Fe, Cr et Ni aux joints de grains est respectivement de 190, 245 et 175 $kJ.mol^{-1}$.

Le nickel, au contraire du chrome, exerce une action défavorable car il diminue la solubilité du carbone dans la phase γ . Quant à l'azote, il exerce une action favorable en limitant la vitesse de précipitation des carbures de chrome et en favorisant la formation de carbonitrides transgranulaires.

1.4.3.2 Aciers inoxydables ferritiques

Le mécanisme décrit pour les nuances austénitiques n'est pas fondamentalement différent pour les alliages ferritiques. La sensibilisation par précipitation de carbures de chrome se produit principalement entre 500 et 600 °C. Contrairement aux nuances austénitiques, l'azote a un effet défavorable car cet élément précipite sous la forme de nitrures de chrome dont la présence est néfaste vis-à-vis de la résistance à la corrosion.

Enfin, si le métal est chauffé à une température supérieure à 910 °C (opération de soudage), une fraction de la ferrite α va se transformer en austénite γ . Comme le carbone est plus soluble dans l'austénite que dans la ferrite et comme le chrome est plus soluble dans la ferrite que dans l'austénite, on va observer, au refroidissement, la formation de martensite aux joints de grains.

Toutefois, un traitement thermique pratiqué entre 750 et 850 °C permet de réhomogénéiser la distribution du chrome de part et d'autre des joints de grains car sa diffusion est rapide dans la ferrite.

1.4.3.3 Aciers inoxydables austénoferritiques

Grâce à leur structure biphasée formée de ferrite α plus riche en chrome que l'austénite γ et de l'austénite γ plus riche en carbone que la ferrite, la précipitation de carbures de chrome ne pourrait se produire qu'à l'interface α/γ . En fait, la diffusion du chrome étant beaucoup plus grande dans la ferrite, la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains proviendrait préférentiellement de la phase ferritique. Compte tenu de cette grande vitesse de diffusion, l'appauvrissement est moins localisé. Le risque de sensibilisation est de ce fait très faible (figure 18). De plus, entre 700 et 850 °C, la précipitation de carbures de type $M_{23}C_6$ est discontinue et est perturbée par celle de nitrures de chrome Cr_2N . Même si le risque de sensibilisation par précipitation intergranulaire est faible, il n'est pas nul. En cas de doute, il est nécessaire de pratiquer un traitement d'hypertrempe entre 1 050 et 1 150 °C.

1.4.3.4 Aciers inoxydables martensitiques

C'est dans l'intervalle de température de 300 à 550 °C que le risque de sensibilisation est maximal. On y observe en effet la précipitation de carbures : Fe_3C , Cr_2C et surtout $M_{23}C_6$ à partir de 500 °C. Un traitement thermique à une température supérieure à 700 °C restaure la résistance à la corrosion intergranulaire.

1.4.3.5 Remèdes pour prévenir la corrosion intergranulaire

1.4.3.5.1 Aciers inoxydables austénitiques

L'abaissement de la teneur en carbone à une valeur inférieure à 0,030 % permet de prévenir ce risque dans la plupart des cas. Aujourd'hui cette solution est d'autant plus adaptée qu'il est facile d'obtenir de faibles teneurs en carbone avec les moyens modernes d'élaboration de type AOD. Il existe également une seconde solution qui consiste à utiliser un **stabilisant** c'est-à-dire un élément qui a plus d'affinité pour le carbone que le chrome. Parmi les éléments disponibles : titane, niobium, zirconium, vanadium ou tantale, on

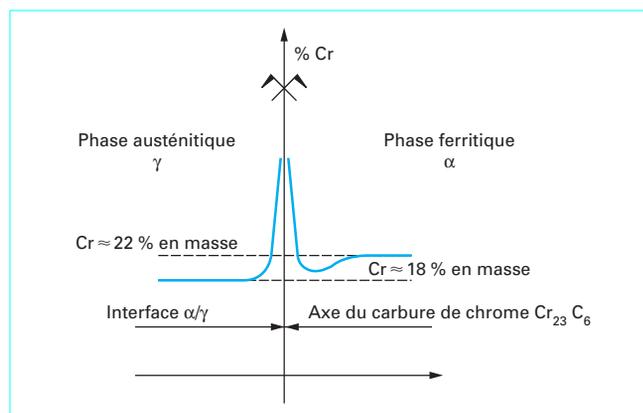


Figure 18 – Représentation de l'absence de déchromisation aux interfaces α/γ par suite de précipitation de carbures de chrome dans le cas d'alliages austénoferritiques

utilise quasi exclusivement le titane et le niobium qui forment, pour le titane, des nitrures TiN et des carbures TiC, et, pour le niobium, des carbonitrides Nb(C,N). Les formules de stabilisation sont les mêmes que celles données pour les aciers inoxydables ferritiques au paragraphe (§ 1.4.2).

1.4.3.5.2 Aciers inoxydables ferritiques

Les aciers inoxydables ferritiques à 17 % de chrome X6Cr17/1.4016 sont sensibles au phénomène de corrosion intergranulaire. Contrairement à ce qui est réalisé pour les nuances austénitiques, la baisse de la teneur en carbone et en azote (C + N) à des niveaux très bas n'est pas suffisante pour prévenir ce risque. Dans ces conditions, après avoir baissé la teneur en éléments interstitiels (C + N) à un niveau de l'ordre de 0,03 %, la solution est l'addition d'éléments stabilisants (Nb, Ti...) à une teneur telle que, au cours des différents traitements que l'on considère en pratique, aucun carbure de chrome entouré d'une zone déchromée ne puisse se former. En fonction de l'élément stabilisant, les formules à appliquer sont celles données au paragraphe 1.4.2. Grâce, en particulier, à leur résistance à la corrosion intergranulaire, les aciers ferritiques stabilisés se sont développés dans différentes applications où le soudage est utilisé comme moyen d'assemblage.

1.4.4 Résistance à la corrosion sous contrainte (CSC)

La **corrosion sous contrainte**, appelée également **corrosion sous tension** [41] [42], est relative à la formation de fissures dues à certains milieux corrosifs. Après une période d'incubation généralement assez longue, les fissures peuvent se propager rapidement et conduisent à la destruction d'un appareil.

Ce phénomène est dû à l'action simultanée d'un milieu corrosif et d'un état de contraintes. L'action conjuguée de ces deux facteurs peut être suffisante pour provoquer localement la rupture de la couche passive (figure 19). La corrosion sous contrainte est donc liée à l'existence même de la passivité. La fissuration peut se produire à partir de microdéfauts de la couche passive lorsqu'elle est soumise à une contrainte de traction. Ce phénomène est très majoritairement observé avec les aciers inoxydables austénitiques.

On doit également noter que le phénomène de corrosion sous contrainte peut être observé dans des milieux peu agressifs (eau chaude) qui, en l'absence d'un champ de contraintes de traction, ne provoqueraient aucune corrosion. Les eaux dont la teneur en chlorures est de l'ordre de 100 p.p.m. et dont la température est supé-

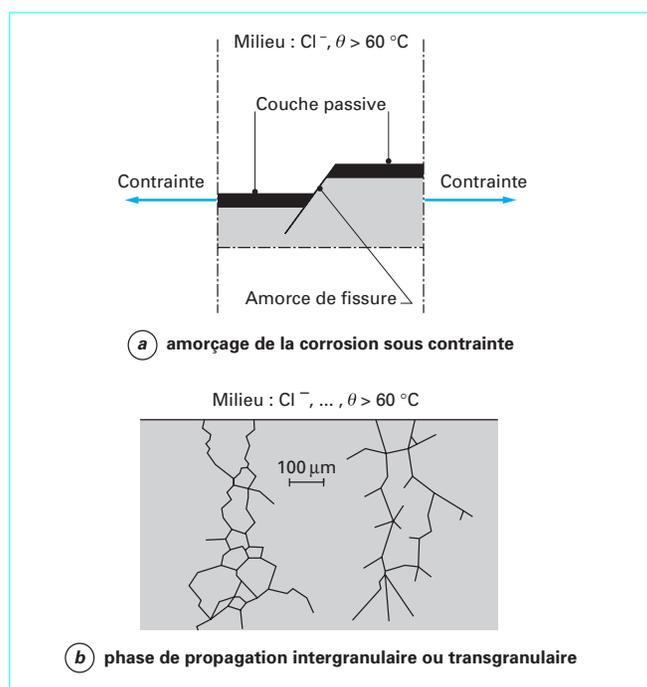


Figure 19 – Représentation de la corrosion sous contrainte

rieure à 60 °C sont susceptibles de provoquer une fissuration dans un alliage de type X2CrNi18-9/1.4307. Les milieux alcalins portés à haute température agissent de manière similaire. D'une manière générale, il faut éviter tout phénomène favorisant la concentration en ions agressifs Cl^- ou OH^- et limiter autant que faire ce peut le niveau de contraintes et la température de service. Par contre, l'acidité du milieu n'a pratiquement pas d'importance pour des pH compris entre 3 et 10.

Dans le mécanisme de corrosion sous contrainte, on distingue deux phases. La phase d'amorçage ou d'**incubation** est associée à un **microfluage** qui sera d'autant plus marquée que la limite d'élasticité de l'alliage est basse (aciers inoxydables austénitiques). Le microfluage provoqué par des contraintes inférieures à la limite d'élasticité conventionnelle (à 0,20 % d'allongement) est suffisant pour rompre très localement et à de nombreux endroits la couche passive.

Compte tenu du niveau de contraintes et de la nature du milieu, la repassivation pourra se faire rapidement, à vitesse intermédiaire ou lentement. En fait, le cas le plus critique est le cas intermédiaire car il va permettre l'établissement d'une fissure qui pourra se développer de manière transgranulaire ou intergranulaire.

L'initiation des fissures est, pour un alliage et un milieu donnés, fonction de la contrainte σ appliquée. Il est donc logique d'associer une valeur critique de la contrainte σ_c comme critère de la corrosion sous contrainte.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, ce sont les aciers inoxydables austénitiques les plus sensibles au phénomène de corrosion sous contrainte dans les milieux chlorurés. La courbe de la figure 20 montre l'influence de la teneur en nickel d'un alliage à 18 % de chrome sur sa résistance à la corrosion sous contrainte. L'examen de la courbe montre que ce sont les nuances à 8 % de nickel (c'est-à-dire les plus courantes) qui sont les plus sensibles. À partir d'environ 15 % de nickel la durée de vie augmente sensiblement. À une teneur en nickel de 50 %, le risque de corrosion sous contrainte est quasi nul. L'influence favorable d'une teneur élevée en nickel s'explique par le rôle que joue cet élément sur la distribution des dislocations.

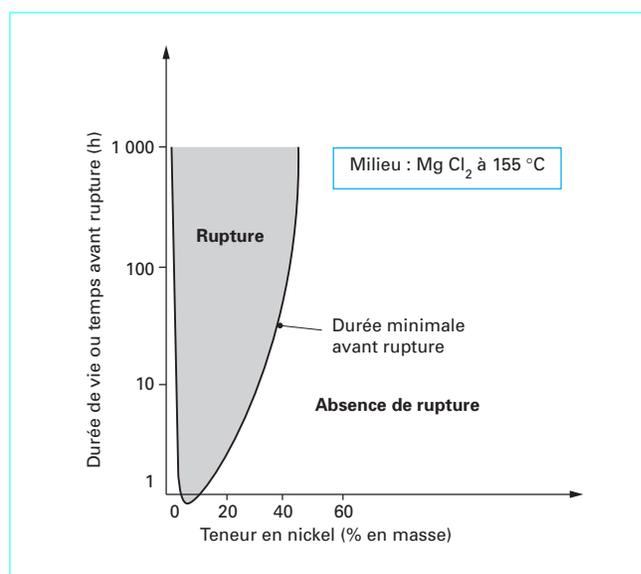


Figure 20 – Influence de la teneur en nickel sur la résistance à la corrosion sous contrainte d'un alliage à 18 % de chrome d'après Copson [43]

Dans les eaux chlorurées contenant environ 100 p.p.m. de Cl^- , portées à des températures comprises entre 150 °C et 200 °C, la contrainte critique σ_c pour les nuances austénitiques est de l'ordre de 100 N/mm^2 lorsque ces aciers ne contiennent pas de ferrite. Cette valeur est portée à 200 N/mm^2 lorsque la teneur en ferrite atteint 15 %. Pour les nuances austéno-ferritiques contenant 50 % de ferrite, la contrainte critique σ_c dépasse 400 N/mm^2 .

Les valeurs indiquées ci-dessus montrent que la contrainte critique σ_c dépend fortement de la structure cristalline de l'alliage. Pour les nuances ferritiques qui fluent peu, σ_c est de l'ordre de R_p soit environ 350 N/mm^2 alors qu'elle n'est que de l'ordre de 100 N/mm^2 pour les aciers austénitiques courants. Pour ceux dont la teneur en nickel est plus élevée et qui contiennent du molybdène (X2CrNiMo18-14-3/1.4435), on considère généralement que, à l'état non écroui, ils résistent à la corrosion sous contrainte dans les milieux neutres chlorurés.

Pour les aciers austéno-ferritiques, la structure biphasée (50 % de ferrite α et 50 % d'austénite γ) rend le mécanisme plus complexe. Il y a simultanément un effet mécanique dû à la ferrite et un effet électrochimique dû à un couplage entre la ferrite et l'austénite.

L'état des contraintes jouant un rôle important, on imagine aisément que tout gradient de contraintes engendré par une irrégularité de surface va avoir une influence défavorable. Par contre, la mise en précontrainte par un sablage aura un effet favorable. Il s'agit dans ce cas de contraintes de compression qui s'opposent aux contraintes de traction. Ceci n'est vrai que si l'alliage n'est plus déformé après le traitement de sablage.

Bien que les milieux chlorurés soient ceux qui aient fait l'objet de la majorité des études relatives à la corrosion sous contrainte, il existe d'autres milieux à la fois chlorurés et sulfurés encore plus agressifs. Dans ces milieux, même les nuances ferritiques deviennent sensibles à la corrosion sous tension. Le meilleur comportement est obtenu avec les alliages austéno-ferritiques dont la teneur en chrome est d'au moins 25 %.

1.5 Résistance à certains types particuliers de corrosion localisée

1.5.1 Résistance à la corrosion galvanique

On pourra se reporter à la référence [44].

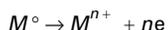
Lorsqu'un métal ou un alliage est immergé dans une solution électrolytique, on peut mesurer son potentiel de dissolution. Pour chaque milieu, il est ainsi possible d'établir la **série galvanique**, c'est-à-dire un classement des différents métaux et alliages métalliques selon le potentiel déterminé expérimentalement.

Le tableau 4 illustre, à titre d'exemple, la série relevée en eau de mer.

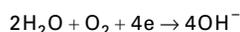
Lors d'un couplage ou liaison électrique entre deux alliages métalliques différents, il s'établit un courant électrique entre eux. Ce phénomène est la conséquence directe de leur différence de potentiel. Il se manifeste dans un milieu électriquement conducteur et a reçu le nom de **corrosion galvanique** ou de **corrosion bimétallique**.

L'examen du tableau 4 suggère, et cela est confirmé par l'expérience, que l'on a un accroissement de la corrosion de l'alliage le moins noble (état actif/domaine anodique) et une diminution, voire une suppression, de la corrosion de l'alliage le plus noble (état passif/domaine cathodique).

La description du couplage électrique s'appuie sur le concept de **potentiel mixte** et prend en compte deux réactions, l'une **anodique** :



et l'autre **cathodique** :



Même si, comme nous l'avons indiqué précédemment, la réalité est plus complexe, le modèle basé sur les réactions anodique et cathodique permet néanmoins de décrire qualitativement le phénomène.

Les principaux facteurs à prendre en considération sont relatifs à l'alliage, au milieu, à l'interface et à la géométrie de la liaison galvanique.

Le milieu joue un rôle direct sur la cinétique du phénomène. Une atmosphère marine est nettement plus agressive qu'une atmosphère rurale. La résistivité du milieu et sa température sont importantes. Dans l'eau de mer qui présente une forte conductivité, l'attaque de l'alliage le moins noble peut se développer au-delà de la zone de contact et conduire à des conséquences moins graves que dans un milieu plus résistif tel qu'en eau douce.

On considère généralement que la corrosion galvanique n'est pas à craindre lors du couplage d'alliages dont la différence de potentiel libre n'excède pas 50 mV dans le milieu considéré. Cela ne s'applique que si les surfaces anodiques et cathodiques sont semblables. Si la surface de l'alliage le moins noble est petite, sa vitesse de dissolution sera élevée. Autrement dit, si le rapport surface anodique S_A sur surface cathodique S_C est faible, la vitesse de dissolution peut être multipliée dans un rapport 100 à 1 000 par rapport au même couple lorsque $S_A/S_C \approx 1$.

D'un point de vue pratique, les organes de liaison mécaniques (rivets, boulons, vis) doivent être plus nobles ou au moins de même nature que l'alliage de base. L'un des cas défavorables souvent rencontrés est celui de rivets en alliage d'aluminium utilisés pour assembler des tôles en acier inoxydable. La corrosion rapide des rivets en alliage d'aluminium compromet non seulement l'intégrité de l'assemblage, mais les produits de corrosion (coulures) donnent un aspect dégradé.

Tableau 4 – Série galvanique de certains métaux et alliages dans l'eau de mer à 20 °C

Sens de la corrosion	Métal ou alliage	E (mV/ECSV) (1)	
↑ Noble ou cathodique	Graphite, platine, or	+ 200	
	<i>Hastelloy C</i> (62 % Ni, 18 % Cr, 18 % Mo)	0	
	<i>Incoloy 825</i> (42 % Ni, 20 % Cr, 3 % Mo)		
	X5CrNiMo 17-12-2 (passif)	0 à - 100	
	X5CrNi 18-10 (passif)		
	<i>Inconel</i> (80 % Ni, 13 % Cr)-(passif)		
	Cupronickels (60/90 % Cu - 40/10 % Ni)	- 200 à - 300	
	Bronzes (Cu-Sn)		
	Cuivre		
	↓ Actif ou anodique	Étain	- 300 à - 400
		Plomb	
		Brasure (50 % Pb, 50 % Sn)	
		X5CrNiMo 17-12-2 (actif)	- 400 à - 500
		X5CrNi 18-10 (actif)	
X12Cr13		- 500 à - 600	
Acier doux, fonte		- 600 à - 800	
Aluminium et alliages		- 800 à - 1000	
Béryllium			
Zinc			
Magnésium			

(1) ECS : électrode au calomel saturé

En milieu marin, la nature des alliages couplés, la composition du milieu (eau de mer ou désaérée), la température, le rapport S_A/S_C ont fait l'objet d'études particulières. Il en ressort que les potentiels libres des alliages évoluent dans le temps. Les aciers inoxydables de type X1NiCrMoCu25-20-5 sont compatibles avec les alliages à base de nickel (*Inconel 625*: 59 % Ni, 22 % Cr, 9 % Mo, 3,5 Nb) et l'alliage de titane TA6V, car le risque de couplage galvanique est quasi nul.

Pour éviter la corrosion galvanique, il existe différentes solutions. Autant que faire se peut, on choisira des alliages proches dans la série galvanique et un rapport $S_A/S_C \approx 1$. Si cela n'est pas possible, comme dans le cas des assemblages mécaniques, l'alliage le plus noble sera choisi pour le rivet ou le boulon. Dans le domaine des aciers inoxydables, le cas des nuances austéno-ferritiques constitue un cas particulier. Dans les milieux très agressifs ou dans ceux conduisant à une acidification locale par hydrolyse de certains sels métalliques, on peut assister par couplage galvanique entre la phase austénitique et la phase ferritique à une dissolution préférentielle de cette dernière.

1.5.2 Résistance à la fatigue-corrosion

On pourra se reporter à la référence [42].

Sous l'influence simultanée de contraintes répétées et d'un milieu corrosif, un mécanisme de fissuration peut se développer. Généralement, les fissures de fatigue s'amorcent et se développent à des niveaux de contrainte inférieurs à la limite d'élasticité du matériau. Si l'on compare la limite de fatigue déterminée dans l'air ambiant et celle déterminée dans un milieu corrosif, on montre que l'alliage, qui se trouvait à l'état passif dans le premier cas, peut se trouver à l'état actif dans le second. Si sous l'effet des contraintes alternées, une couche passive stable ne peut se maintenir sous l'effet de déformations plastiques locales et du milieu environnant, des fissures peuvent s'amorcer et se propager de manière transgranulaire.

Généralement, on définit la résistance à la fatigue-corrosion par le rapport de la contrainte maximale (N/mm^2) ne provoquant pas de rupture dans un milieu corrosif donné sur la valeur correspondante déterminée dans l'air pour un nombre de cycles de l'ordre de 10^7 .

Exemple : une nuance de type X5CrNiMo17-12-2/1.4401 a une limite d'endurance de l'ordre de $290 N/mm^2$ dans l'air pour 10^7 cycles. Dans l'acide acétique, la contrainte correspondante est réduite à $200 N/mm^2$, soit un rapport de l'ordre de 0,7. Dans une eau salée, une nuance austénitique de type X5CrNi18-10/1.4301 voit sa limite d'endurance à 10^9 cycles réduite à $120 N/mm^2$ alors qu'elle était de $240 N/mm^2$ dans l'air [31].

On doit également insister sur l'influence de la fréquence. Lorsqu'elle est faible, le comportement du matériau est proche de celui observé en corrosion sous contrainte. Par contre, aux fréquences élevées, l'influence des phénomènes mécaniques l'emporte. Il est difficile de déterminer une limite d'endurance, notamment sur des éprouvettes lisses, car l'absence d'évolution asymptotique rend quasi impossible toute extrapolation. Ce qui semble maintenant acquis est relatif à l'influence favorable de la résistance à la rupture R_m pour une famille d'alliages.

Exemple : dans un milieu tel que l'eau de mer, on a en effet constaté peu de différence entre les nuances X5CrNi18-10/1.4301 et X5CrNiMo17-12-2/1.4401 sollicitées à 25 Hz ; leur limite d'endurance à 10^8 cycles étant alors de l'ordre de $100 N/mm^2$, alors que pour l'alliage *Inconel 625*, elle serait trois fois plus grande [45].

La modélisation du phénomène de fatigue-corrosion est délicate car elle doit rendre compte de l'équilibre entre l'effet « fatigue » proprement dit et celui de la corrosion sous contrainte. Sans entrer dans les détails des différents mécanismes de propagation, il semble qu'il existe une relation unique entre la vitesse de fissuration dans un milieu corrosif et la vitesse de fissuration dans l'air prise comme référence, mais cette relation n'est pas linéaire.

On peut dire qu'aussi bien les modèles que les essais de simulation ne rendent qu'imparfaitement compte de la situation réelle et que la meilleure réponse est probablement celle que l'on peut tirer de systèmes experts.

1.5.3 Résistance à l'érosion-corrosion et à la cavitation-corrosion

Dans certaines conditions, l'alliage métallique est en contact avec un milieu agressif en mouvement pouvant contenir une seconde phase solide, liquide ou gazeuse. En plus du risque de corrosion au sens électrochimique du terme, s'ajoute une corrosion de type mécanique caractérisée par des interactions entre des particules solides ou des bulles gazeuses et la surface du substrat métallique, créant ainsi un endommagement. L'endommagement mécanique est également influencé par l'existence d'une seconde phase liquide (fluide « diphasique ») non miscible.

Dans le cas d'un fluide monophasique, le mouvement du fluide au contact d'une paroi se traduit par l'existence d'une contrainte de cisaillement τ dont la valeur dépend essentiellement de la géométrie du système et du type d'écoulement. Dans le cas de parois métalliques protégées par un film passif, le cisaillement à la paroi ou scission peut influencer la stabilité de la couche passive. En fait, les contraintes critiques de cisaillement restent faibles et le risque d'endommagement du film passif est limité.

Dans le cas d'un fluide diphasique, l'endommagement de l'alliage métallique est aggravé par l'impact de particules solides (abrasion) ou gazeuses (cavitation). Lorsque la densité de particules est élevée, les interactions entre particules sont importantes et leurs trajectoires deviennent aléatoires.

La conséquence de ce phénomène est une grande dispersion des angles d'impact contre la paroi. Les contraintes correspondantes iront de contraintes normales (σ) à des contraintes de cisaillement (τ). Par ailleurs, l'écoulement du fluide peut provoquer, par un mécanisme d'érosion-corrosion ou de cavitation-corrosion, la formation de cellules galvaniques. La distribution des sites anodiques et cathodiques est généralement fonction de changements hydrodynamiques ; l'écoulement du fluide passant d'un régime laminaire à un régime turbulent.

Exemple : cette situation peut être rencontrée dans le cas de tubulures présentant des changements de section associés à des coudes. La présence d'un milieu chloruré avec des particules en suspension ainsi qu'une température élevée sont des facteurs aggravants.

L'interprétation des phénomènes électrochimiques est possible à partir des courbes de polarisation (figure 21). Dans le cas des aciers inoxydables, à l'état stationnaire (c'est-à-dire sans phénomène d'abrasion ou d'érosion), le couple métal-solution correspond à une passivité stable (point A) grâce à la présence du film passif. Sous l'influence des conditions hydrodynamiques, l'évolution du potentiel peut se faire de A vers B ou de A vers C. Dans le premier cas (évolution $A \leftrightarrow B$), le fonctionnement du système se fait à l'intérieur du domaine passif alors que dans le second (évolution $A \leftrightarrow C$), il s'agit d'un phénomène de dépassivation-activation traduisant une rupture de la couche passive.

On admet donc que le processus érosion-corrosion peut induire des fluctuations de potentiel électrochimique qui sont la résultante de l'effet d'érosion proprement dit et d'un mécanisme de corrosion localisée.

Exemple : cela a été vérifié en milieu sulfurique sur des nuances austénitiques de type X5CrNi18-10/1.4301 après qu'elles aient été sensibilisées. Dans ce cas, assez exceptionnel, le phénomène de corrosion localisée est de type intergranulaire.

La corrosion localisée par piqûres sur des nuances austénitiques à bas carbone de type X2CrNi18-9/1.4307 ne serait observée en milieu neutre chloruré (200 p.p.m. Cl^-) que sur du matériau écroui mettant en évidence le rôle joué par les dislocations.

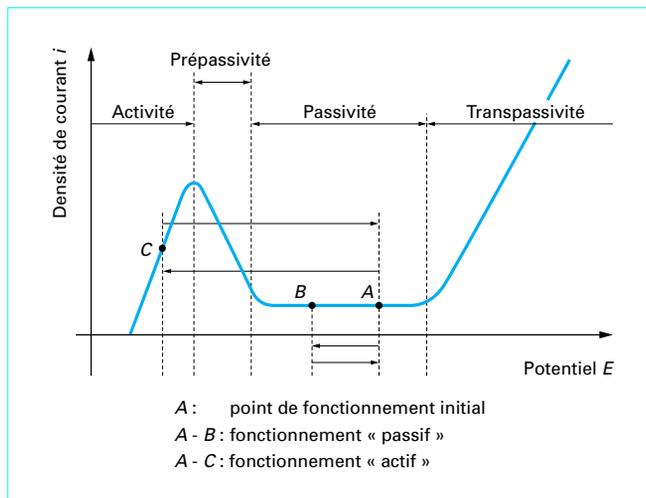


Figure 21 – Courbe anodique de polarisation type illustrant le processus érosion/abrasion-corrosion

D'une manière générale, les aciers inoxydables martensitiques et austénitiques résistent beaucoup mieux que les aciers faiblement alliés aux phénomènes de cavitation. En termes de perte de masse, celle-ci est réduite dans un rapport de l'ordre de 10 dans l'eau à 20 °C si l'on compare un acier inoxydable à 18 % de chrome et 9 % de nickel déposé par soudage à un acier moulé classique.

1.6 Résistance à la corrosion à haute température

1.6.1 Généralités

Le seuil du domaine des hautes températures n'est pas strictement défini mais, généralement, on admet qu'il est de l'ordre de 500 °C. Dans la majorité des cas, l'exposition à haute température d'un acier inoxydable à une atmosphère agressive se traduit par une altération homogène de sa surface. La **vitesse de corrosion** (estimée par la mesure x) de la couche uniforme d'oxydes qui se forme en fonction du temps t est de la forme :

$$x^2 = kt$$

Dans ce cas, la cinétique de formation de la couche :

$$v = dx/dt$$

est de la forme :

$$v = 1/2 (k/x)$$

c'est-à-dire inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche déjà formée.

Dans certains cas beaucoup plus rares, on peut observer un phénomène de corrosion localisée. Aux températures élevées, suivant qu'il s'agisse d'atmosphères oxydantes ou d'atmosphères réductrices, les mécanismes de résistance à la corrosion sont sensiblement différents. Les atmosphères les plus représentatives sont à l'état gazeux, pour les oxydantes [l'oxygène, la vapeur d'eau, le soufre, les oxydes de soufre (SO₂ et SO₃), le dioxyde de carbone (CO₂), les oxydes d'azote (NO_x), le chlore...] et pour les atmosphères réductrices [l'hydrogène, l'hydrogène sulfuré (H₂S), le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures, l'ammoniac...]. Si le milieu est à l'état liquide, les sels fondus peuvent être soit réducteurs, soit oxydants, et les métaux fondus peuvent être à l'origine de réactions spécifiques par action directe.

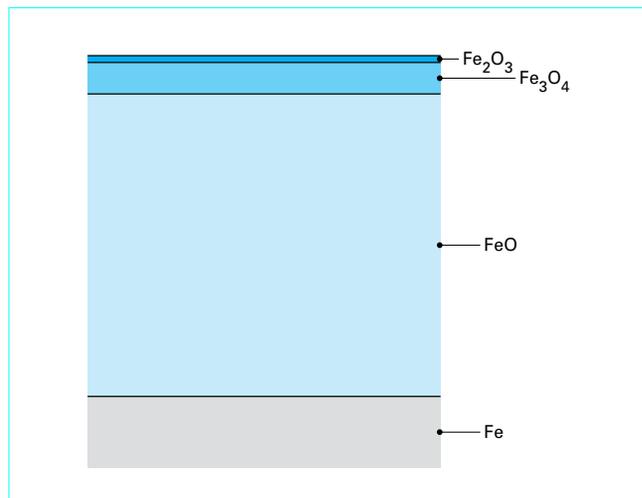
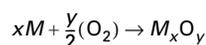


Figure 22 – Représentation schématique de l'oxydation du fer, d'après [52]

1.6.2 Cas des atmosphères oxydantes

La résistance à l'oxydation d'un alliage métallique dépend de la formation d'une couche d'oxydes stables. De plus, cette couche doit être imperméable aussi bien à la pénétration d'atomes, de molécules ou d'ions gazeux du milieu environnant qu'à la diffusion d'ions métalliques en provenance du substrat métallique. La réaction globale de la formation d'un oxyde sur un métal M peut s'écrire :



Cette réaction n'est possible que si la variation d'énergie libre ΔG_{O_2} à la température T est négative. La connaissance de la grandeur thermodynamique ΔG_{O_2} donne une indication sur l'éventualité et le sens de la réaction, mais celle-ci ne pourra se développer que si sa cinétique est suffisamment élevée. La stabilité de l'oxyde formé sera d'autant plus grande que la valeur de ΔG_{O_2} sera négative. Comme l'activité oxygène décroît au fur et à mesure que l'on se dirige vers le substrat métallique, les oxydes se disposent par ordre de stabilité croissante. Dans le cas de l'oxydation du fer pur à des températures supérieures à 575 °C, on observe la formation d'une couche formée de trois oxydes. Ce sont, à partir du substrat métallique, successivement : la wüstite FeO, la magnétite Fe₃O₄ et l'hématite Fe₂O₃ (figure 22). Leur séquence d'apparition, FeO puis Fe₃O₄ et enfin Fe₂O₃, est bien corrélée à celle de l'énergie croissante de formation. L'oxyde le plus « riche » en oxygène Fe₂O₃ se trouve au contact du milieu. La résistance à l'oxydation des alliages fer-chrome, plus complexe, est principalement fonction de leur teneur en chrome. D'une manière similaire à ce qui est observé pour la résistance en milieu aqueux, il existe un effet de seuil à une teneur en chrome de l'ordre de 11 %. En dessous de 11 % de chrome, l'oxyde au contact du substrat métallique est de la chromite Cr₂O₃ se présentant sous la forme d'un film discontinu (figure 23). Ce film discontinu est formé de spinelles FeCr₂O₄ et du wüstite FeO. On retrouve ensuite, comme dans le cas du fer, deux films continus d'oxyde composés de magnétite Fe₃O₄ et d'hématite Fe₂O₃. Dans ces conditions, l'activité oxygène est limitée par la présence du film continu et compact de Cr₂O₃. D'autres éléments tels que le silicium et l'aluminium agissent de manière analogue au chrome.

Ils sont oxydés sélectivement et, de ce fait, sont susceptibles de former un film continu d'Al₂O₃ ou de SiO₂. On augmente encore très significativement la stabilité de la couche d'oxyde par l'addition de faibles quantités d'éléments tel que l'yttrium, dont l'oxyde Y₂O₃ joue un rôle d'ancrage mécanique grâce à un effet intergranulaire

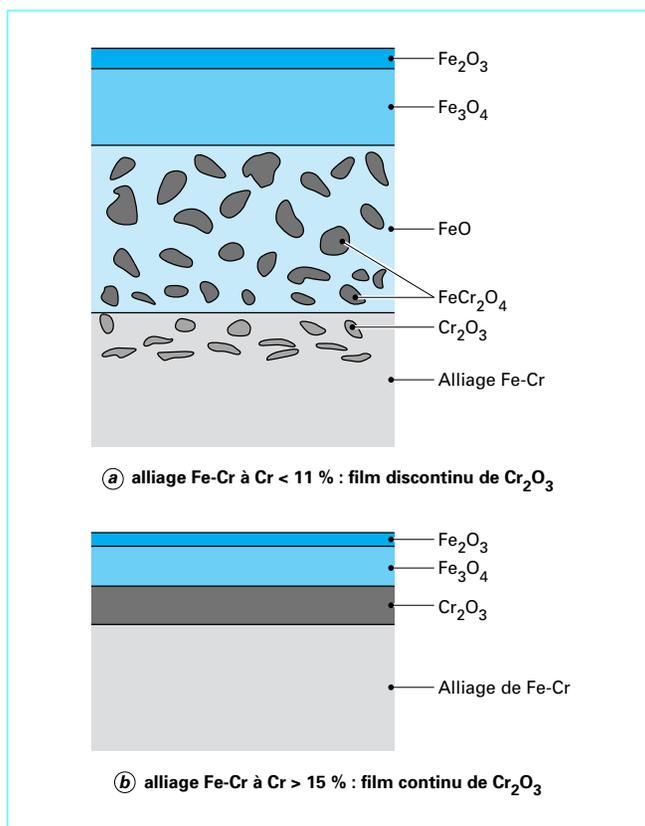


Figure 23 – Influence de la teneur en chrome des alliages Fe-Cr sur la morphologie du film de Cr₂O₃

évitant ainsi l'écaillage de la couche d'alumine Al₂O₃ dont la différence de dilatabilité par rapport au substrat métallique est grande. Le phénomène d'écaillage est ainsi minimisé, surtout si le matériau est soumis à des contraintes cycliques car, dans ce cas, le coefficient de dilatation thermique du matériau a une influence directe sur la stabilité de la couche d'oxyde.

Dans l'air et en régime continu, la limite d'emploi de la nuance austénitique X5CrNi18-10/1.4301 est de 930 °C et celle de la nuance ferritique X2CrTiNb18/1.4509 est de 1 000 °C. En régime cyclique (deux minutes à haute température suivies d'un refroidissement de même durée), l'écart est largement amplifié. La limite d'emploi de ces deux nuances est, dans ces conditions, respectivement de 800 °C et de 960 °C. Toujours en régime cyclique dans l'air, comme le montre la figure 24, les éléments chrome et nickel jouent un rôle essentiel sur la résistance à l'oxydation des alliages austénitiques. La vapeur d'eau joue un rôle spécifique en matière d'oxydation. Si l'oxydation dans l'air est moins importante que dans l'oxygène pur, la situation est inversée en présence de vapeur d'eau. Généralement, on attribue l'effet nocif de la vapeur d'eau par son action sur la porosité de la couche protectrice en favorisant le départ d'espèces riches en chrome. La vitesse d'oxydation en présence de vapeur d'eau est influencée par l'état d'écrouissage superficiel de l'alliage. Ainsi, un matériau écroui résiste mieux qu'un alliage à l'état hypertexturé, car l'écrouissage superficiel favorise la formation d'une couche d'oxyde de chrome Cr₂O₃. La corrosion par les gaz contenant du soufre peut être très grave car le soufre tend à former des eutectiques à bas point de fusion (par exemple : NiS à 645 °C). Par contre, le chrome forme un sulfure stable CrS dont la température de fusion est élevée (1 350 °C).

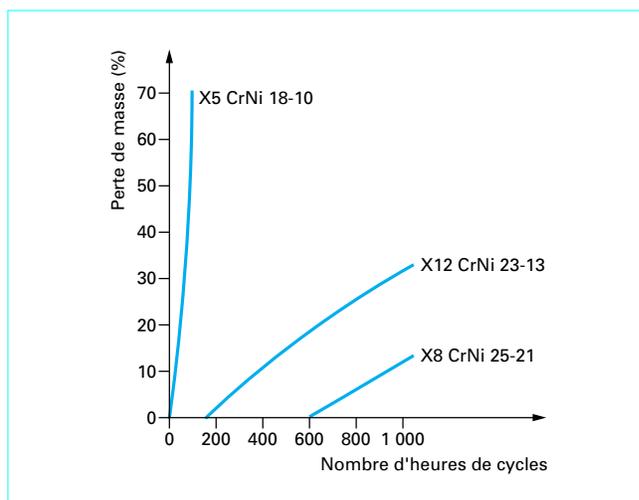
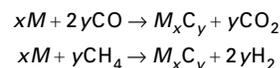


Figure 24 – Influence de la composition chimique (chrome et nickel) sur la résistance à l'oxydation cyclique dans l'air (15 min à 980 °C, 5 min de refroidissement) de nuances austénitiques courantes

1.6.3 Cas des atmosphères réductrices

Les alliages réfractaires peuvent être soumis à l'action d'atmosphères oxydantes, mais également d'atmosphères réductrices contenant du monoxyde de carbone, de l'azote, de l'ammoniac, de l'hydrogène, des hydrocarbures, etc., et dont l'agressivité est fonction de la température.

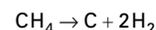
En présence de monoxyde de carbone ou d'hydrocarbures ou plus généralement d'espèces carbonées, les aciers inoxydables peuvent être carburés selon des réactions de type :



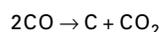
Le carbone ainsi libéré diffuse à l'intérieur de l'alliage et peut précipiter sous la forme de carbures aux joints des grains. Pour ralentir ce phénomène de carburation, le nickel et le silicium sont efficaces. Leur action conjuguée a été quantifiée par la formule :

$$\% Ni + 9 (\% Si).$$

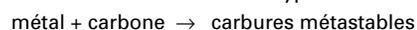
Il existe un mode de corrosion localisée en atmosphère carburante contenant du CO et/ou du CH₄. Il s'agit de la « mise en poudre du métal » (*metal dusting*) suivant un processus complexe qui se manifeste sous la forme de piqûres profondes dont les produits de corrosion sont constitués par du graphite et du métal. En présence de CH₄ le carbone proviendrait de la réaction :



et en présence de CO, la réaction serait :

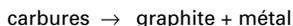


Le carbone ainsi libéré passerait en solution dans une couche mince située à la surface du matériau. Lorsque cette couche serait saturée, on assisterait à une réaction de type :



La croissance de ces carbures métastables serait limitée par un phénomène de taille critique. La réaction devenant instable, on

assisterait à une décomposition rapide des carbures suivant la réaction :



à des températures comprises entre 450 et 800 °C.

Même si cela reste empirique, les alliages dont la composition répond à l'inégalité :

$$\% \text{Cr} + 2 (\% \text{Si}) < 24 \%$$

résisteraient mieux à ce type d'agression.

La **nituration** peut se manifester par interaction entre l'azote obtenu par craquage de l'ammoniac et une surface métallique portée à haute température. L'azote ayant une grande affinité pour le titane, l'aluminium et le chrome, il sera préférentiellement fixé sous la forme de nitrures. Pour renforcer la stabilité de la couche passive, une teneur en nickel supérieure à 35 % est généralement nécessaire. Au-delà d'une teneur en nickel de 80 %, la prise d'azote est quasi nulle. Lorsque la température dépasse 1 000 °C, la dissociation de la molécule d'azote N₂ entraîne une nituration des alliages austénitiques. On observera cependant que dans des atmosphères d'ammoniac craqué, portées à 1 100 °C, l'acier inoxydable contenant 21 % de chrome et 11 % de nickel avec addition de cérium présente une bonne durée de vie. Avec les aciers inoxydables ferritiques dont la teneur en chrome est comprise entre 25 et 30 % et qui contiennent également de l'aluminium et du silicium, la formation de nitrures complexes (Al, Cr, Si) appauvrit la surface du matériau en éléments d'alliage et peut changer complètement sa structure par une transformation de type ferrite → austénite par chauffage puis maintien à 1 200 °C et par une transformation de type austénite → martensite au refroidissement.

Les **atmosphères portées à haute température et contenant de l'hydrogène** ou de ses composés se rencontrent dans de nombreux procédés utilisés dans les industries chimique et pétrochimique. Les principaux d'entre eux sont relatifs à la synthèse de l'ammoniac, à la désulfuration du pétrole et de gaz d'incinération et à certaines opérations en carbochimie et en pétrochimie. Le comportement des aciers inoxydables en présence d'hydrogène est étroitement lié à leur structure cristalline. Si la solubilité de l'hydrogène est beaucoup plus élevée dans l'austénite que dans la ferrite ou la martensite, la situation est inversée en ce qui concerne la diffusibilité. Le tableau 5 résume cette situation à la température ambiante et sous une pression de 1 atmosphère.

Tableau 5 – Solubilité et coefficient de diffusion de l'hydrogène à 25 °C sous 1 atmosphère			
Caractéristiques	Structure α	Structure γ	Rapport α/γ
Solubilité H ₂(p.p.m.)	0,74	70,1	10 ⁻²
Coefficient de diffusion.....(cm ² /s)	1, 1 × 10 ⁻⁷	3, 1 × 10 ⁻¹²	3, 5 × 10 ⁴

Il permet d'expliquer pourquoi les nuances à structure ferritique, caractérisées par une faible solubilité et un coefficient de diffusion élevé, sont généralement sensibles à la fragilisation par l'hydrogène. Les aciers austénitiques stables dont la teneur en chrome est de l'ordre de 20 % sont pratiquement insensibles à la fragilisation par l'hydrogène. Par contre, les nuances instables telles que l'acier X2CrNiN18-7/1.4318 peuvent être sensibles à ce phénomène, car elles sont susceptibles de former de la martensite d'écroissage, notamment à la suite d'une opération d'emboutissage profond. Le changement rapide d'une structure austénitique (structure γ) à une structure martensitique (structure α) peut conduire à une sursaturation en hydrogène de cette dernière et la rendre fragile. À la manière des aciers inoxydables stables, les aciers inoxydables austénoferritiques offrent une bonne résistance à la fragilisation par l'hydrogène. Cela s'explique par le fait que la phase austénitique de ces alliages est très stable et qu'elle sert de piège à l'hydrogène.

1.7 Essais de tenue à la corrosion

1.7.1 Essais normalisés

Les joints de grains étant considérés comme des zones « particulières », les essais normalisés sont majoritairement des essais pour « mesurer » la résistance à la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables. Il faut cependant souligner que ces essais, bien qu'ils soient couramment préconisés et pratiqués, sont éloignés des conditions réelles en service et que, même si leur utilité n'est pas contestable, ils ne peuvent prétendre être des essais de simulation.

Certains aciers inoxydables, notamment les aciers inoxydables ferritiques non stabilisés, sont susceptibles de précipiter des carbures de chrome Cr₂₃C₆ aux joints de grains lorsqu'ils sont soumis à des températures élevées. Dans ces conditions, la zone adjacente au carbure est appauvrie en chrome et se trouve à l'état actif. Le risque de corrosion intergranulaire peut également exister à l'état adouci pour les nuances ferritiques et à l'état hyperefflué pour les nuances austénitiques si les joints des grains sont le siège de ségrégation d'impuretés, notamment celles à base de silicium, de bore, etc. Les trois principaux essais de corrosion intergranulaire, initialement mis au point pour les nuances austénitiques, sont :

- l'**essai de Monypenny-Strauss** (ASTM A 262-98/practice E, NF ISO 3651-2) en milieu acide sulfurique (H₂SO₄)-sulfate de cuivre (CuSO₄) bouillant complété par de l'eau distillée avec des copeaux de cuivre. Il s'applique aux aciers inoxydables, ferritiques, austénitiques et austénoferritiques. L'interprétation de l'essai se fait par examen métallographique de l'échantillon après pliage et aplatissement ;

- l'**essai de Huey** (ASTM A 262-98/practice C, NF ISO 3651-1) en milieu acide nitrique (HNO₃) bouillant. Il s'applique aux aciers inoxydables austénitiques. L'interprétation de l'essai se fait par la mesure de la perte de masse de l'échantillon ;

- l'**essai de Streicher** (ASTM A 262-98/practice B) en milieu acide sulfurique (50 % H₂SO₄)-sulfate ferrique (25-50 g/L Fe₂(SO₄)₃) bouillant. Il s'applique aux aciers inoxydables austénitiques. L'interprétation de l'essai se fait par examen métallographique et/ou par la mesure de la perte de masse.

Les différents essais conventionnels consistent à imposer, par maintien potentiométrique, le potentiel d'un couple rédox (Cu²⁺/Cu⁺ pour l'essai Monypenny-Strauss, Cr⁶⁺/Cr³⁺ pour l'essai Huey et Fe³⁺/Fe²⁺ pour l'essai Streicher) (figure 25).

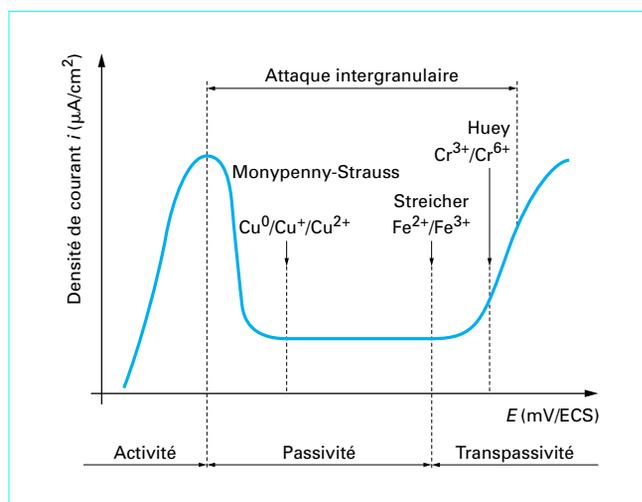


Figure 25 – Signification électrochimique des essais de corrosion intergranulaire. Courbe de polarisation et position des couples rédox

L'essai Monypenny-Strauss concerne les milieux peu oxydants. Il consiste à maintenir l'échantillon métallique dans un état se situant à la limite activité/passivité, le potentiel évoluant de 500 mV/ENH à 300 mV/ENH.

L'essai Huey concerne les milieux très oxydants. Dans cet essai, l'échantillon métallique est maintenu dans un état se situant à la limite passivité/transpassivité.

Dans l'essai Streicher, l'échantillon métallique reste à l'état passif. En milieu ferrique, le potentiel peut évoluer de 900 mV/ENH à 700 mV/ENH.

Les essais décrits ci-dessus s'appliquent aux différentes nuances d'acier inoxydable. Il existe cependant des différences notables entre les aciers austénitiques et ferritiques, notamment lors du processus de déchromisation conduisant à précipiter des composés riches en chrome, de type carbure ou nitrure. Le phénomène de déchromisation est cependant très différent dans le cas des aciers inoxydables ferritiques comparé à celui de leurs homologues austénitiques, car la solubilité du carbone et de l'azote est beaucoup plus faible dans la ferrite et, à l'inverse, leur vitesse de diffusion est beaucoup plus élevée.

Les essais Monypenny-Strauss, Huey et Streicher sont d'une mise en œuvre assez lourde et leur interprétation peut être délicate. C'est la raison pour laquelle on a mis au point une méthode électrochimique, connue sous le nom d'**essai EPR (Electro Potentiokinetic Reactivation)**, consistant à effectuer un balayage en potentiel décroissant depuis le domaine transpassif ou passif vers le domaine actif (réactivation). Cette méthode basée sur la courbe « retour », par opposition à la courbe « aller » (courbe classique), est la plus sensible pour mettre en évidence les zones faiblement déchromées. On montre en effet qu'il existe un pic de densité de courant dit de réactivation dont l'aire (figure 26) présente une bonne corrélation avec les déchromisations. Le milieu est constitué par une solution d'acide sulfurique dans laquelle on a ajouté un activateur de type thiocyanate de potassium ou d'ammonium. L'échantillon doit être parfaitement poli puis nettoyé ; la surface exposée étant de l'ordre de 1,5 cm². La température de l'essai est de 30 °C. L'essai proprement dit consiste à charger l'échantillon cathodiquement (potentiel de -600 mV/ECS) puis à faire un saut de -600 mV/ECS à +200 mV/ECS. La vitesse de balayage retour qui permet de tracer la courbe de polarisation « retour » est d'environ 1,7 mV/s. Les points E₁ et E₂ de la courbe permettent de déterminer la zone hachurée qui représente la charge de réactivation.

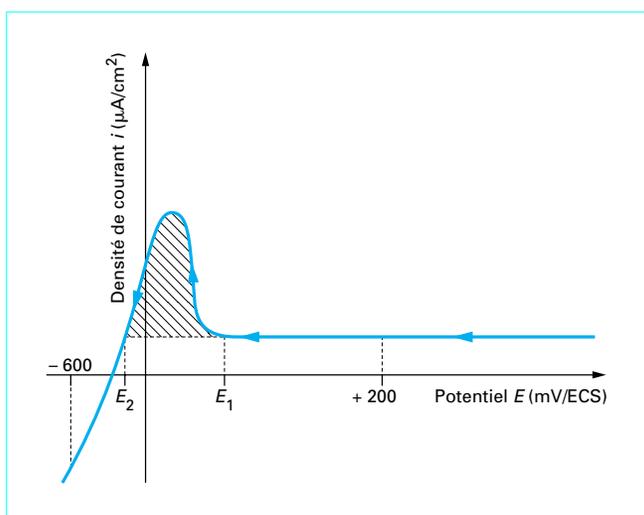


Figure 26 – Signification électrochimique de l'essai EPR. Courbe retour et réactivation

1.7.2 Essais particuliers de laboratoire

■ Essai d'abrasion en milieu humide

L'échantillon utilisé est généralement un élément de tôle de 50 x 25 mm et de quelques millimètres d'épaisseur (figure 27). L'échantillon, après polissage, est lui-même fixé à l'extrémité d'un arbre dont la vitesse de rotation est fixe (environ 600 tr/min), ce qui permet d'obtenir une gamme de vitesses linéaires allant de 0 à environ 1,7 m/s à l'extrémité de l'échantillon. Le milieu est constitué par une solution plus ou moins agressive (solution de NaCl plus acide doux) dans laquelle sont dispersés de petits morceaux de quartz obtenus par concassage, de manière à avoir des arêtes vives de quelques millimètres de largeur, la taille moyenne étant de l'ordre de 5 mm. L'essai proprement dit comporte cinq périodes d'une heure chacune. À l'issue de chaque période, on procède à la pesée de l'échantillon et au remplacement du milieu. Le résultat est exprimé sous la forme de perte de masse cumulée après chaque période et à la fin de l'essai.

■ Essai de corrosion-abrasion

Cet essai est, sous certains aspects, similaire à l'essai d'abrasion en milieu humide. L'échantillon de tôle de 50 x 20 mm et de quelques millimètres d'épaisseur est fixé, après polissage, dans un arbre vertical muni d'une fente horizontale (figure 28). La vis de serrage

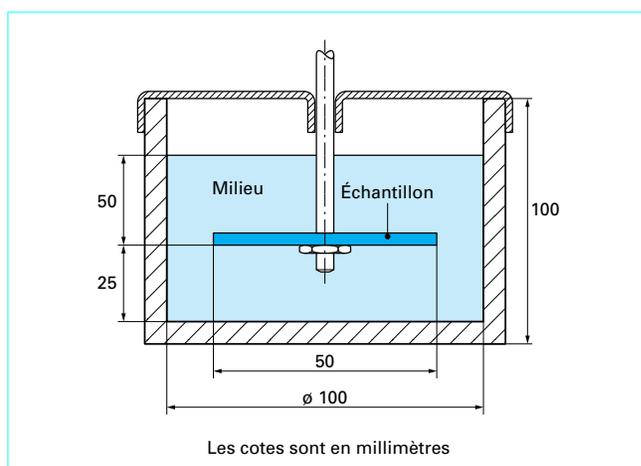


Figure 27 – Dispositif expérimental pour essai d'abrasion humide

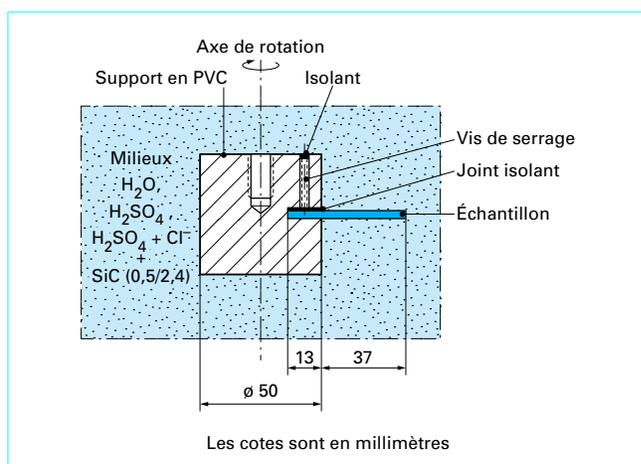


Figure 28 – Dispositif expérimental pour essai de corrosion-abrasion

doit être recouverte d'un vernis isolant afin d'éviter tout risque de couplage. Le milieu est constitué par une solution composée d'eau, d'acide sulfurique (H_2SO_4) avec une teneur en chlorures Cl^- de 500 p.p.m. dans laquelle sont dispersées des particules abrasives de carbures de silicium de trois granulométries différentes (0,5-1,2 et 2,4 mm). La vitesse de rotation de l'arbre est d'environ 200 tr/min, ce qui donne des vitesses linéaires allant de 0,5 à 1,4 m/min à l'extrémité de l'éprouvette. L'essai proprement dit comprend deux périodes de quatre heures. À l'issue de chaque période, les échantillons sont nettoyés puis pesés et le milieu est renouvelé. Le résultat est exprimé sous la forme de perte de masse à la fin de l'essai.

■ Essai de corrosion caverneuse [46]

Il s'agit d'un dispositif expérimental dont le principe est donné à la figure 29. Il est constitué par une lentille de verre appliquée sur l'échantillon métallique à l'aide d'un poids. La zone confinée d'épaisseur variable et donc de sévérité variable est reproductible. On peut y déterminer les paramètres physico-chimiques du milieu, c'est-à-dire : pH, concentration en ions Cl^- et M^+ .

■ Essai de corrosion multipliure [47]

La corrosion par piqûre ayant un caractère probabiliste, on peut soit déterminer l'apparition de la première piqûre, soit considérer l'ensemble des piqûres examinées ensuite par analyse spectrale.

Aujourd'hui, c'est plutôt la première méthode, appelée aussi « multipliure », qui s'est imposée. Elle permet en effet à l'aide du dispositif représenté aux figures 30 et 31 d'effectuer simultanément des mesures sur 12 échantillons et d'effectuer un traitement statistique de la piqûration dans des conditions de rapidité et de fiabilité convenant à un laboratoire industriel.

■ Essai de corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte peut être assez facilement reproduite en laboratoire, soit dans une solution bouillante de chlorure de magnésium, soit dans une solution bouillante de chlorure de magnésium acidifiée à l'aide d'acide chlorhydrique.

La contrainte peut être obtenue par l'intermédiaire d'un bras de levier à l'extrémité duquel est fixé un poids. Bien que la charge appliquée soit constante, la contrainte augmente au fur et à mesure que les fissures se forment et se développent puisque la section réelle de l'échantillon diminue.

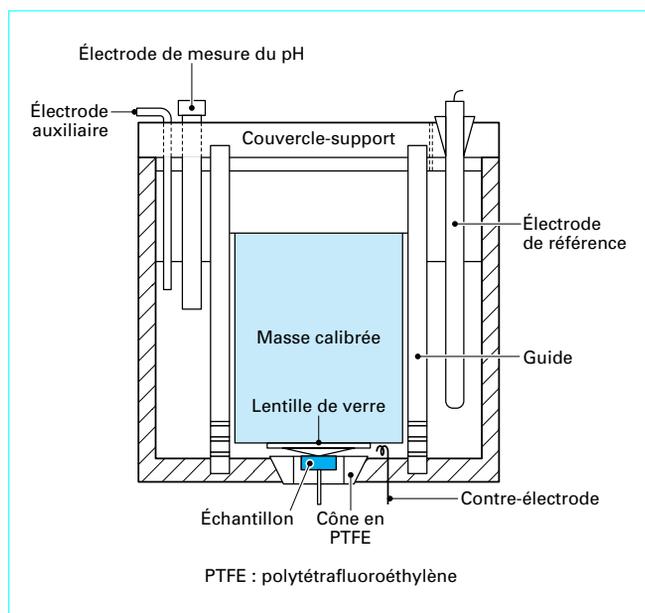


Figure 29 - Cellule d'étude de la corrosion caverneuse, d'après [53]

1.7.3 Études de cas

■ Le premier cas est relatif à une bride en acier inoxydable X2CrNi18-9/1.4307, fixée à un tube de même nuance dans lequel circule de la vapeur à 125 °C sous une pression de 1 bar. Pour assurer une bonne étanchéité et éviter un phénomène de **corrosion caverneuse**, la surface de la bride a été enduite d'un adhésif contenant du chlore. La migration du chlore et les contraintes appliquées ont initié puis développé un processus de corrosion sous contrainte qui s'est manifesté au bout de quelques années. L'utilisation d'un adhésif sans chlore est le remède à ce type de situation.

■ Le deuxième cas concerne la **corrosion par piqûres** d'un tube en acier inoxydable X2CrNiMo17-12-2/1.4404 enterré dans un sol argileux, contenant notamment 600 p.p.m. de chlorures et 1,5 % de fer et dont le pH était de 7,6. Compte tenu du caractère très inhomogène du sol, il est préférable d'enrober le tube d'un revêtement isolant ou, s'il doit rester nu, de remplir la tranchée par du sable non contaminé permettant une aération suffisante.

■ Le troisième cas concerne également un phénomène de **corrosion par piqûres** sur des murs revêtus de X5CrNi18/1.4301. Il s'agit du revêtement mural d'un laboratoire vétérinaire dont l'atmosphère n'est pas agressive. Le protocole de mise en service prévoyait un nettoyage à l'aide d'une solution à base d'acide phosphorique. Le produit réellement utilisé a été une solution dont la teneur en chlorures était de 1 600 p.p.m. et le pH était légèrement inférieur à 1. Le rinçage ayant été imparfait, de nombreuses piqûres se sont développées une semaine après la réception. Cet exemple montre la nécessité de bien respecter les protocoles de mise en service et de toujours faire suivre une opération de nettoyage par un rinçage abondant à l'eau claire.

■ Le quatrième cas est relatif à un tube en X5CrNiMo17-12-2/1.4401 servant au transport d'un gaz chaud (80 °C). L'identification du tube a été faite à l'aide d'un crayon marqueur dont l'encre contenait des chlorures. Après deux ans de service, à l'extérieur du tube des **fissures transgranulaires** se sont développées, sous les repères et ce à l'exclusion de toute autre zone. Cet exemple montre qu'une opération en apparence anodine peut conduire à la mise hors service d'une installation. À l'évidence, il faut utiliser des produits de marquage ne contenant pas de chlorures.

■ Le cinquième cas se réfère à la **corrosion sous contrainte** de tubes en acier inoxydable X2CrNiMo17-12-2/1.4404 qui se sont fissurés en milieu aqueux, contenant des chlorures, porté à la température de 90 °C. Des fissures se sont développées à proximité des soudures circulaires de rabotage des tubes, c'est-à-dire dans la zone où les contraintes résiduelles générées par l'opération de soudage sont les plus importantes. Si l'on ne peut pas contrôler la teneur en chlorures de la solution qui, dans ce cas, était supérieure à 200 p.p.m., il faut pratiquer soit un traitement thermique de détensionnement, soit un traitement d'hypertrempe après avoir réalisé les assemblages.

■ Le dernier cas auquel nous nous référons est celui de réservoirs de stockage cylindriques de grande capacité (1 000 m³ environ) en tôles d'acier inoxydable austénitiques X5CrNi18-10/1.4301 de 6,0 mm d'épaisseur.

Avant mise en service, les réservoirs ont subi un contrôle d'étanchéité en les remplissant d'eau. L'eau utilisée était celle disponible sur le chantier. Les principales caractéristiques étaient : pH = 7, Cl^- = 100 p.p.m., minéralisation = 500 mg/L. Après l'épreuve d'étanchéité, les réservoirs n'ont pas été vidangés et l'eau d'épreuve a stagné pendant plusieurs mois. À l'issue de cette période, des perforations se sont développées à partir de la paroi interne et à proximité et dans les joints soudés. Bien que relativement chargée en ions chlorures, l'eau d'épreuve ne peut expliquer à elle seule l'origine de la corrosion. Ce constat exclut un phénomène de corrosion par piqûres. Par contre, les soudures qui ont été réalisées à l'aide d'électrodes enrobées de type E 308 L présentent de nombreux défauts dont les plus marquants sont des manques de pénétration. Ces manques de pénétration sont en fait des espaces confinés à partir desquels s'est développé un phénomène de **corrosion caverneuse**. Même si l'épreuve d'étanchéité n'a pas été correctement réalisée (nature de l'eau, absence de vidange), c'est la mauvaise qualité des joints soudés qui est à l'origine de ce résultat catastrophique.

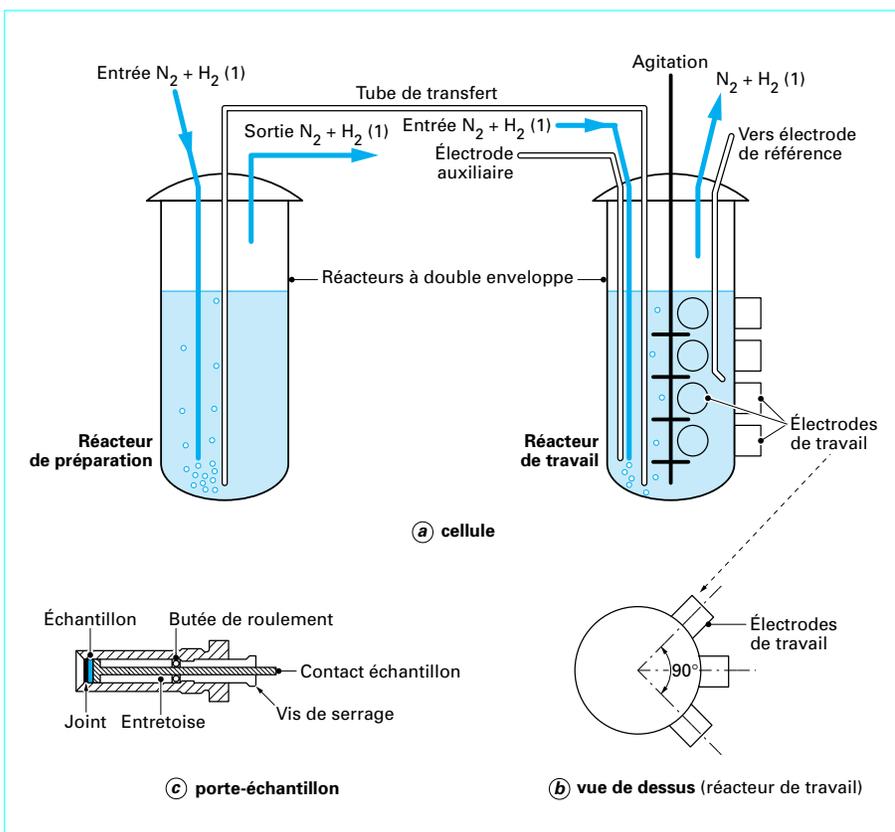


Figure 30 – Cellule électrochimique « multi-pôles »

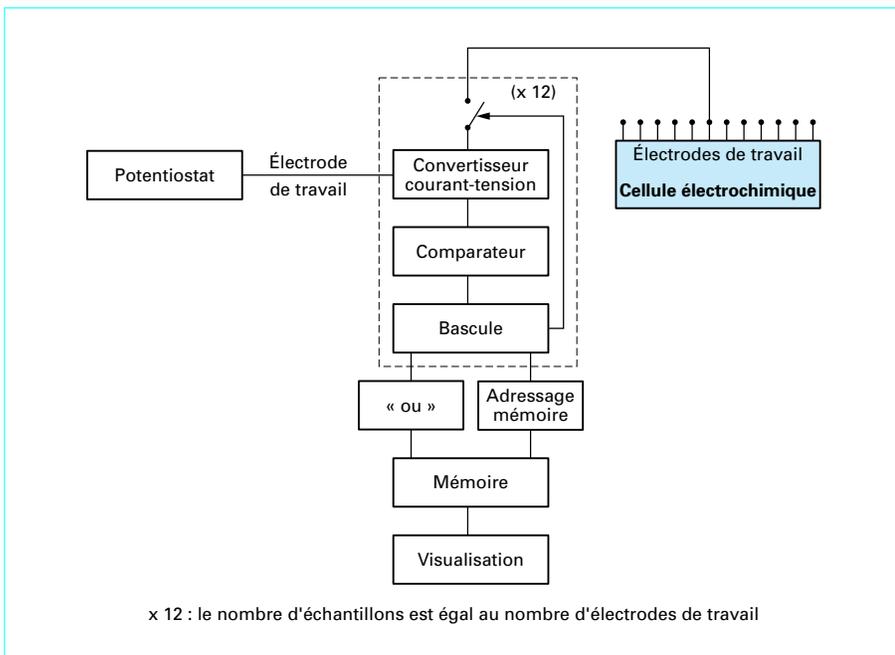


Figure 31 – Dispositif de mesure « multi-pôles », d'après Baroux et al. [47]

2. Propriétés physiques et caractéristiques mécaniques

2.1 Aciers inoxydables martensitiques

Les aciers inoxydables martensitiques sont pratiquement toujours utilisés à l'état trempé et revenu. Les courbes de la figure 32 donnent l'évolution des caractéristiques mécaniques : R_m (résistance à la rupture en N/mm²), $R_{p0,2}$ (limite d'élasticité à 0,2 % d'allongement), A (allongement en %) et KCU (résilience Charpy U en daJ/cm²) de nuances représentatives des différents groupes.

Jusqu'à 300 °C, le traitement de revenu ne modifie pas significativement R_m et $R_{p0,2}$ qui restent quasi constantes. Par contre, on

observe une légère amélioration de l'allongement et de la résilience KCU. Un traitement pratiqué à partir de 550 °C va faire chuter R_m et $R_{p0,2}$ et augmenter de manière significative l'allongement (A) et la ténacité (résilience KCU). Les températures situées entre 350 et 550 °C doivent être évitées car elles provoquent la précipitation de carbures fins de types M_7C_3 , ce qui entraîne une baisse sensible de la ténacité (cf. courbe de résilience KCU) et une augmentation de la dureté (effet de durcissement secondaire).

L'évolution de la dureté en fonction du traitement thermique est généralement donnée sous la forme de courbes :

$$\text{dureté} = f [T(20 + \lg t) \times 10^{-3}]$$

avec T la température (K),

t le temps de maintien (h) ;

le terme $T(20 + \lg t) \times 10^{-3}$ étant connu sous le nom de **paramètre de Larson-Miller**.

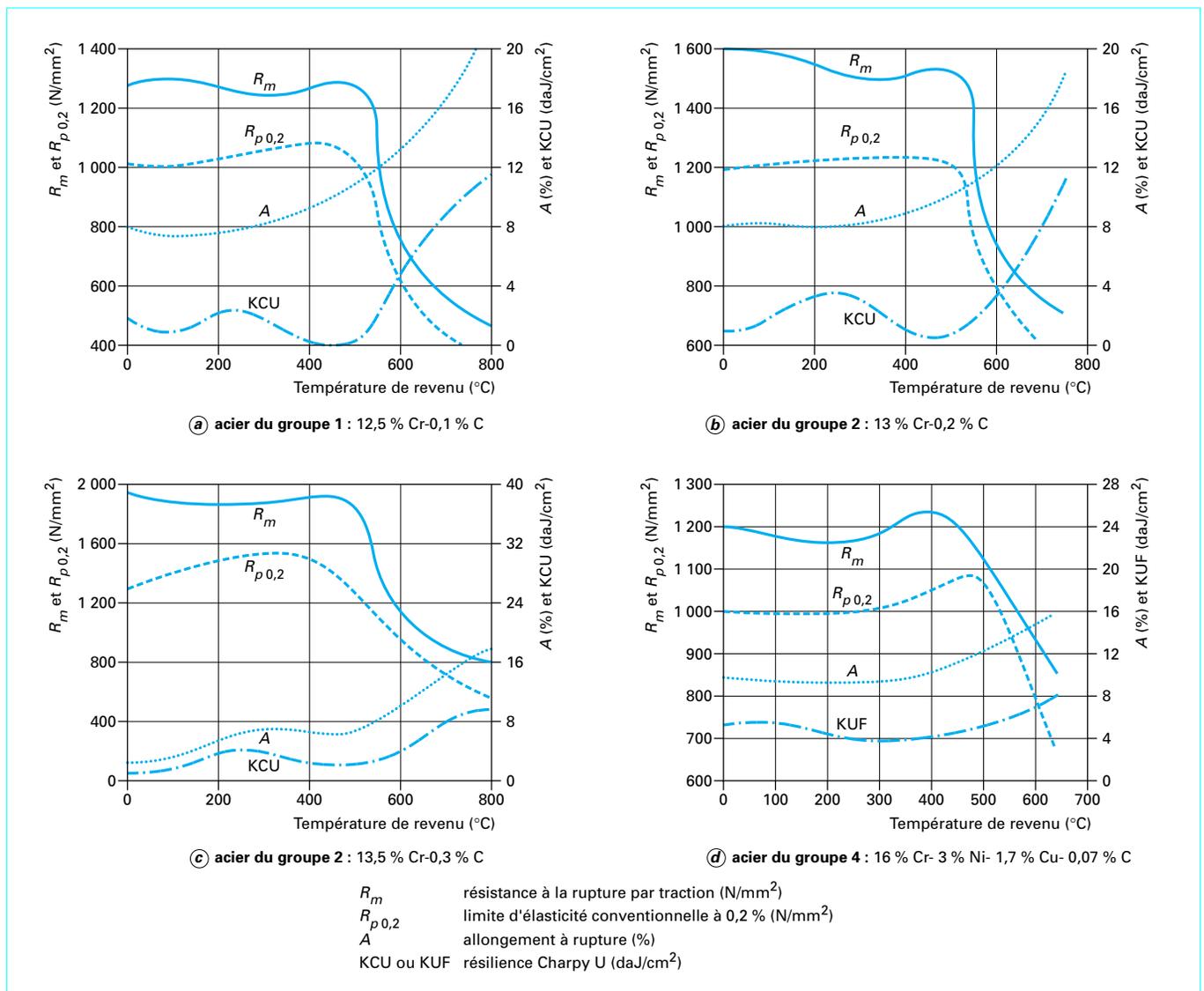


Figure 32 – Caractéristiques mécaniques de différents aciers inoxydables martensitiques pour différentes températures de revenu après trempé à l'huile depuis 1 000 °C

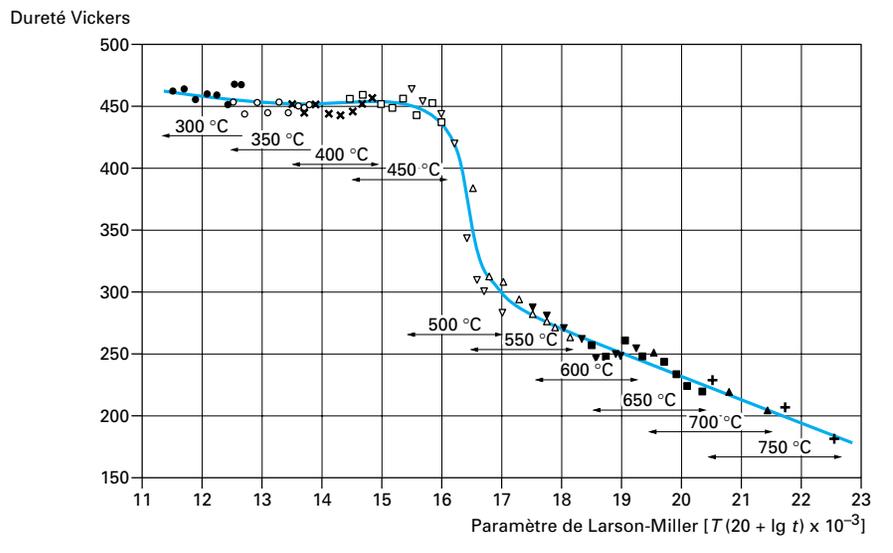


Figure 33 – Revenu d’un acier à 12 % de chrome et à 0,14 % de carbone : évolution de la dureté en fonction du paramètre de Larson-Miller, d’après [18]

La figure 33, empruntée à Irvine et al. [18], illustre cette représentation pour un alliage du groupe 1.

Les traitements thermiques qui viennent d’être décrits ci-dessus correspondent à ceux qui sont pratiqués pour obtenir les caractéristiques finales d’emploi. Cependant, pour réaliser certaines opérations de mise en œuvre, il est peut être nécessaire d’adoucir l’alliage.

Deux traitements thermiques sont couramment utilisés. Le premier, pratiqué à température inférieure à A_{c1} , est en fait un revenu poussé nécessitant généralement un maintien de plusieurs heures. Le second, pratiqué à une température supérieure à A_{c1} , va conduire à une austénitisation (phase γ) partielle ou totale par chauffage entre 900 et 950 °C pendant plusieurs heures. Le chauffage sera suivi d’un refroidissement lent (10 à 20 °C/h). À l’issue de ce traitement, on obtient une structure ferritique plus facile à mettre en œuvre (par exemple par usinage). Lorsque l’opération de mise en œuvre est terminée, il est alors nécessaire de pratiquer le traitement final de type : trempe plus revenu (ou détensionnement).

Les aciers inoxydables martensitiques présentent des propriétés physiques relativement homogènes, elles sont résumées au tableau 6.

Tableau 6 – Principales propriétés physiques des aciers inoxydables martensitiques

Masse volumique	Module d’Young	Coefficient de dilatation linéaire entre 20 et 200 °C	Capacité thermique massique	Résistivité électrique à 20 °C
(kg/dm ³)	(N/mm ²)	(en 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	(J.kg ⁻¹ . K ⁻¹)	(μΩ.m)
7,7	215 000	10,5	460	0,55

2.2 Aciers inoxydables ferritiques

Les aciers inoxydables ferritiques sont le plus souvent livrés à l’état adouci, c’est-à-dire après traitement thermique final de recuit entre 800 et 950 °C suivi ou pas d’un *skin-pass* pour les produits plats. Compte tenu de leur équilibre analytique, les aciers inoxydables ferritiques sont caractérisés par l’absence, ou par une forte réduction, de la transformation ferrite ⇌ austénite. De ce fait, ils ne sont pas durcissables par un traitement thermique mais unique-

ment par écrouissage. Leur courbe de traction présente une forte similitude avec celle des aciers doux dont la première partie est une droite (elle représente le domaine élastique) et dont la suite est une partie curviligne (elle représente le domaine plastique). Entre le domaine élastique et le domaine plastique, il existe une zone de transition, caractéristique d’une certaine instabilité qui est représentée par la limite d’élasticité R_p (N/mm²).

Le domaine élastique permet de définir le module d’élasticité ou module d’Young, E_0 (N/mm²), qui est constant tant que l’effort unitaire de traction ne dépasse pas la limite d’élasticité R_p (N/mm²). Le module d’élasticité E_0 est défini à l’intérieur du domaine élastique par la relation :

$$F/S_0 = E_0 \Delta L / L_0$$

- avec F la force de traction (N),
 S_0 la section initiale de l’éprouvette (mm²),
 L_0 la distance entre les deux repères placés sur la partie calibrée de l’éprouvette (mm),
 $\Delta L = L - L_0$ l’allongement, en valeur absolue, à l’intérieur du domaine élastique (mm).

Pour les aciers inoxydables ferritiques le module d’élasticité est de l’ordre de 220 000 N/mm². Suivant leur teneur en chrome et leur équilibre analytique en général, les valeurs caractéristiques [résistance à la rupture R_m (N/mm²) et allongement conventionnel A (%)] varient dans de larges proportions. les courbes de la figure 34 résumant la situation pour la nuance à 11 % de chrome X2CrNi12/1.4003 qui est utilisée dans la réalisation de structures soudées et la nuance X6Cr17/1.4016 qui est la nuance de base de la famille de ferritiques. Les autres propriétés physiques des aciers inoxydables sont résumées au tableau 7.

Tableau 7 – Principales propriétés physiques des aciers inoxydables ferritiques

Masse volumique	Module d’Young	Coefficient de dilatation linéaire entre 20 et 200 °C	Capacité thermique massique	Résistivité électrique à 20 °C
(kg/dm ³)	(N/mm ²)	(en 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	(J.kg ⁻¹ . K ⁻¹)	(μΩ.m)
7,7	220 000	10	460	0,6

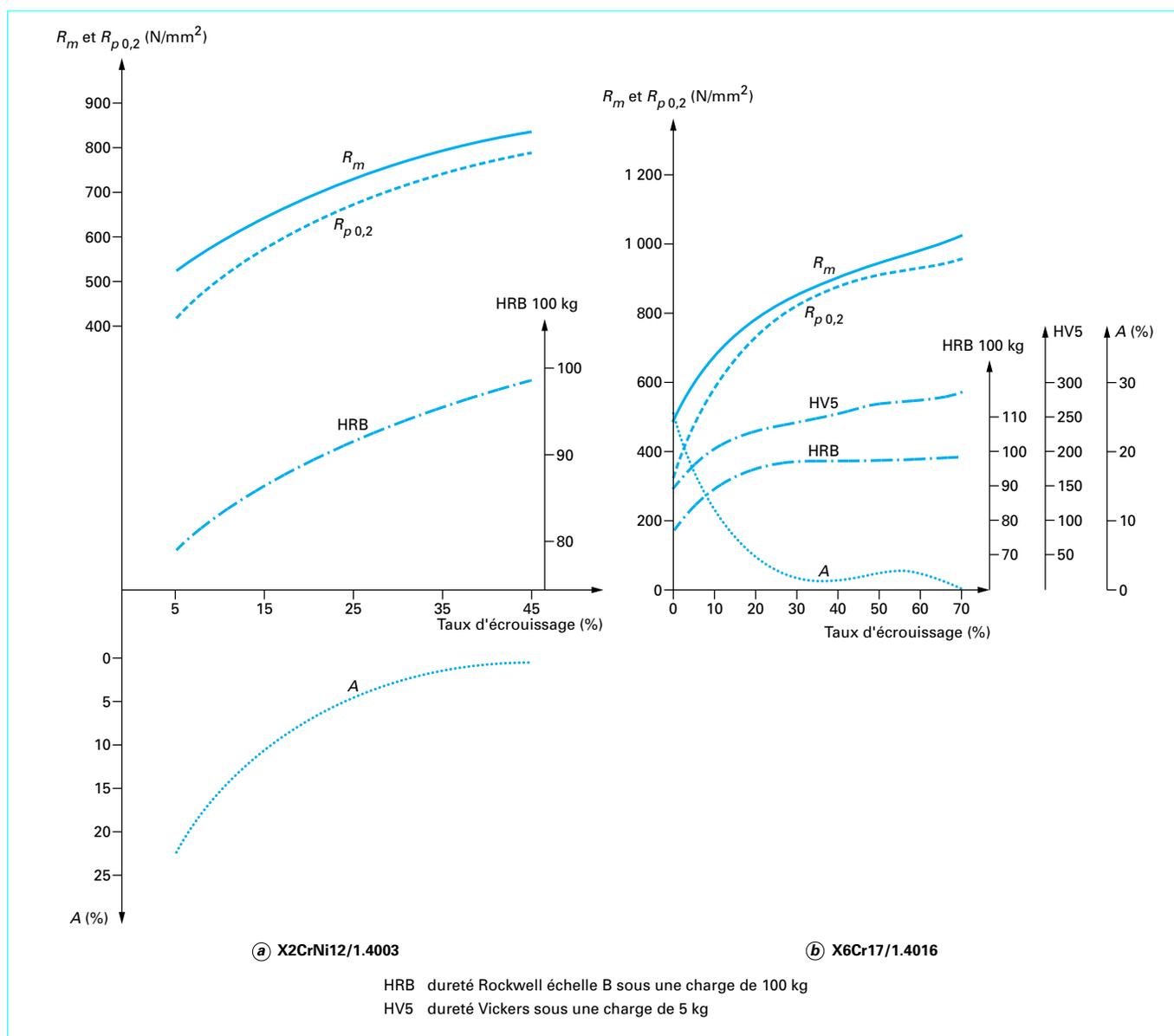


Figure 34 – Évolution des caractéristiques mécaniques de deux aciers inoxydables ferritiques à 11 et 17 % de chrome en fonction du taux d'écroutissage

Les nuances ferritiques stabilisées, dont les propriétés de résistance à la corrosion ont été évoquées précédemment, possèdent également des caractéristiques mécaniques remarquables, notamment en ce qui concerne leur ductilité. C'est ce que traduisent les courbes de la figure 35 pour les nuances stabilisées au titane, en particulier pour la nuance à 12 % de chrome X2CrTi12/1.4512 et pour celle à 17 % de chrome X3CrTi17/1.4510.

2.3 Aciers inoxydables austénitiques

Les aciers austénitiques dont la nuance X5CrNi18-10/1.4301 est la plus représentative présentent, après hypertrempe, à la température ambiante une **structure austénitique métastable**. Suivant son

degré de stabilité, fonction de sa composition chimique, l'austénite va se transformer partiellement en **martensite α'** lorsque le matériau est soumis à un écroutissage suffisant ou à un abaissement de la température. La formation de la **martensite α'** (structure cubique centrée) ne se fait pas, en général, directement à partir de l'**austénite γ** mais par l'intermédiaire d'une phase constituée par une **martensite ϵ** à structure hexagonale compacte qui, contrairement à la martensite α' , n'est pas ferromagnétique. L'équilibre entre les différentes phases : austénite γ , martensite ϵ et martensite α' est fonction de la déformation ou de l'écroutissage. Lorsque la déformation croît, la quantité de martensite ϵ diminue rapidement. La vitesse de formation de la martensite α' pendant la déformation du matériau joue un rôle fondamental dans le phénomène de consolidation qui se manifeste notamment lors de l'essai de traction.

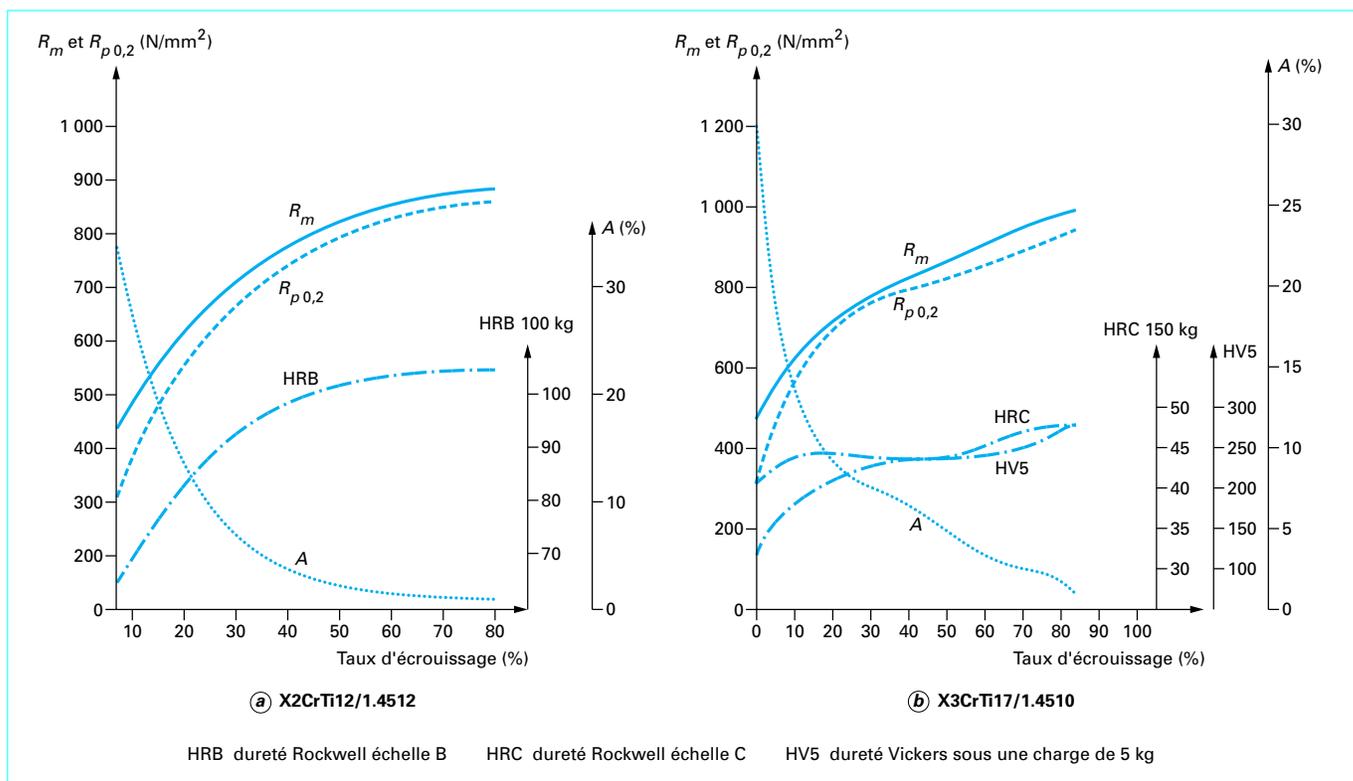


Figure 35 – Évolution des caractéristiques mécaniques de deux aciers inoxydables ferritiques à 12 et 17 % de chrome stabilisés au titane en fonction du taux d'écroutissage

Si l'on compare la courbe de traction « conventionnelle » d'un acier inoxydable ferritique et celle d'un acier inoxydable austénitique à l'état hypereffimé, on voit apparaître une différence fondamentale. Comme nous l'avons indiqué au paragraphe 2.2, la courbe relative à l'acier inoxydable ferritique présente un domaine élastique où le module d'Young est constant.

Au contraire, la courbe d'un acier inoxydable austénitique a une pente continuellement décroissante sans aucune discontinuité. Il n'apparaît aucune séparation entre le domaine élastique et le domaine plastique lorsque des déformations croissantes sont appliquées. C'est fort de ce constat que le modèle analytique généralement adopté pour décrire la courbe contrainte-déformation est basé sur l'équation de Ramberg et Osgood :

$$A = \sigma/E_0 + k(\sigma/R_{p0,2})^n$$

- avec A la déformation normale (%),
- σ la contrainte normale (N/mm²),
- E_0 le module d'élasticité (module d'Young) initial (N/mm²),
- $R_{p0,2}$ la limite d'élasticité à 0,2 % d'allongement (N/mm²),
- k et n des constantes déterminées pour deux contraintes égales à $0,7 R_{p0,2}$ et $0,85 R_{p0,2}$

La modification introduite par Hill [48] permet de calculer n et k à partir de deux couples de valeurs de contrainte (σ)-déformation (A), c'est-à-dire : σ_1/A_1 et σ_2/A_2 .

Dans ces conditions :

$$n = \lg(A_2/A_1) / \lg(\sigma_2/\sigma_1)$$

$$\text{et } k = A_2/(\sigma_2/E_0)^n \quad \text{ou} \quad k = A_1/(\sigma_1/E_0)^n$$

en choisissant $\sigma_2 = R_{p0,2}$ et $A_2 = 0,2 \%$, l'équation $A = f(\sigma)$ devient :

$$A = \sigma/E_0 + 0,002 (\sigma/R_{p0,2})^n.$$

De cette équation, on peut déduire (figure 34) l'expression du *module tangent* :

$$E_t = d\sigma/dA$$

et celle du *module sécant* :

$$E_s = \sigma/A$$

soit :

$$E_t = [1 + 0,002n(E_0/R_{p0,2})(\sigma/R_{p0,2})^{n-1}]^{-1} E_0$$

$$E_s = [1 + 0,002(E_0/\sigma)(\sigma/R_{p0,2})^n]^{-1} E_0$$

Ces modules sont tous les deux fonctions de la contrainte σ appliquée. Ils sont respectivement utilisés dans le calcul d'éléments de structure, le module d'Young considéré comme une constante dans le domaine élastique ne pouvant plus s'appliquer aux alliages austénitiques. Quant à l'exposant, suivant le type de nuance, il peut varier de 4 à 8.

■ Le **comportement à l'écroutissage** des aciers inoxydables repose sur l'analyse de la courbe de traction (figure 36). Une analyse plus précise du comportement des aciers inoxydables austénitiques peut être faite à partir de la courbe rationnelle de traction dont l'équation simplifiée est donnée par la relation établie par Hollomon :

$$\sigma = k\varepsilon^n$$

avec $\sigma = F/S$ la contrainte vraie (N/mm²),

ε la déformation rationnelle définie par la relation :

$$\varepsilon = \int_{L_0}^L d\ell/\ell = \ln \ell/\ell_0$$

où ℓ_0 représente la longueur initiale entre les deux repères placés sur la partie calibrée de l'éprouvette,

ℓ la longueur finale,

n une constante, appelée **coefficient d'écroutissage**,

k un coefficient.

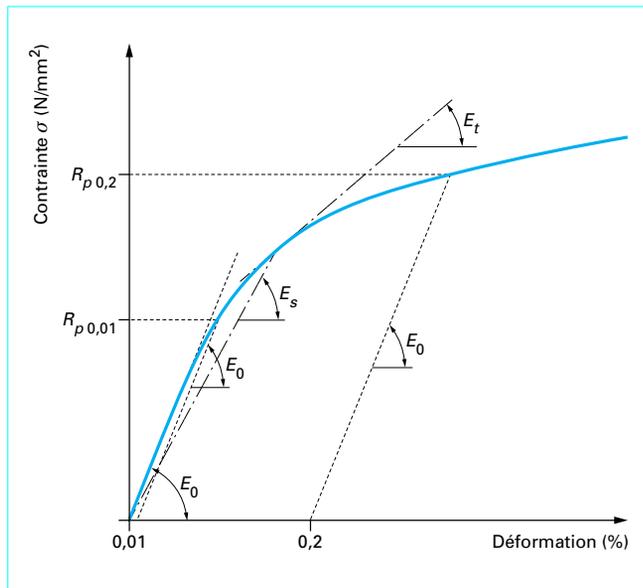


Figure 36 – Représentation schématique de la courbe contrainte-déformation d'un acier inoxydable austénitique

Le **taux d'écroissage** peut être déduit de la relation $\sigma = f(\epsilon)$. Par définition, c'est :

$$d\sigma/d\epsilon = f'(\epsilon)$$

Dans l'essai de traction, la déformation est uniforme jusqu'à l'apparition du phénomène de striction pour lequel l'effort de traction F est maximal. Il lui correspond une déformation uniforme ϵ_n qui est atteinte lorsque $dF = 0$. Comme :

$$F = \sigma S$$

avec S la section vraie de l'éprouvette,

il vient lorsqu'on différencie cette expression :

$$dF/F = d\sigma/\sigma + dS/S$$

soit pour $dF = 0$, c'est-à-dire pour l'effort F maximal :

$$\sigma dS + S d\sigma = 0 \text{ ou } d\sigma/\sigma = -dS/S = d\ell/\ell = d\epsilon$$

d'où l'on déduit :

$$d\sigma/d\epsilon = \sigma$$

Si l'on admet que k et n sont des constantes, on peut écrire l'expression $\sigma = k\epsilon^n$ sous forme logarithmique :

$$\ln \sigma = \ln k + n \ln \epsilon$$

puis en différenciant, il vient :

$$d\sigma/\sigma = n d\epsilon/\epsilon \text{ ou } d\sigma/d\epsilon = n \sigma/\epsilon$$

Nous avons déterminé précédemment que dans les mêmes conditions nous obtenons :

$$d\sigma/d\epsilon = n$$

En comparant les deux expressions ci-dessus de $d\sigma/d\epsilon$, on a déduit la déformation rationnelle répartie :

$$n = \epsilon_n$$

En fait, le rapport $\ln \sigma / \ln \epsilon$ n'est pas correctement représenté par une droite car n n'est pas constant. C'est la raison pour laquelle plusieurs chercheurs ont essayé de trouver une meilleure expression analytique de la relation $\sigma = f(\epsilon)$, mais aucune n'est vraiment satisfaisante pour rendre compte du fait que $d\sigma/d\epsilon$ n'est pas une fonction linéaire de la déformation, mais qu'elle passe, pour les aciers austénitiques instables, par un minimum puis par un

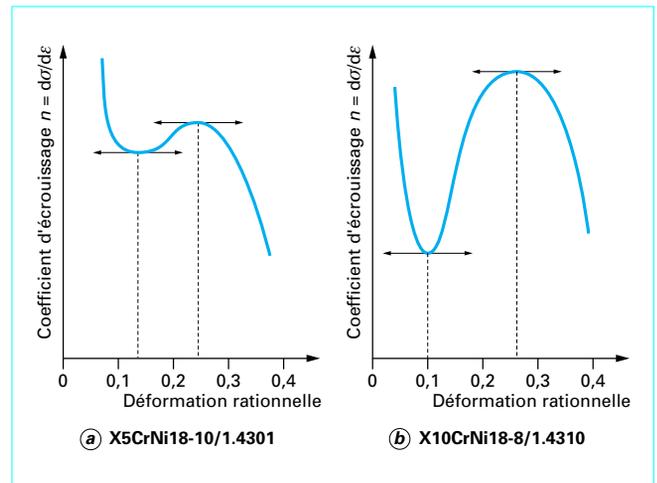


Figure 37 – Courbes dérivées $d\sigma/d\epsilon$ donnant le coefficient d'écroissage ou taux de consolidation en fonction de la déformation rationnelle pour deux nuances austénitiques instables

maximum. Si l'on examine en détail non pas la courbe $\sigma = f(\epsilon)$ mais sa courbe dérivée $d\sigma/d\epsilon = f'(\epsilon)$, le taux d'écroissage :

$$n = d\sigma/d\epsilon$$

présente un minimum et un maximum très nets (figure 37). L'existence de ces deux extremums avec les austénites instables résulte de la formation de martensite pendant la déformation. Le point minimal se situe légèrement en dessous du seuil de formation de la martensite tandis que le point maximal correspond à la déformation pour laquelle la formation de martensite est maximale. La comparaison des deux courbes de la figure 37 montre bien la consolidation supplémentaire due à la formation de la martensite. Le supplément de consolidation conféré par la martensite a pour effet de déplacer vers le haut la courbe $d\sigma/d\epsilon$ et, par conséquent, d'augmenter la déformation maximale.

D'une manière générale, on peut affirmer que la **consolidation globale est la résultante de trois mécanismes** :

- pour des déformations généralement inférieures à 0,15, on observe un écoulement viscoélastique de l'austénite. Il se traduit par une décroissance du coefficient d'écroissage jusqu'à une valeur minimale ;

- avec la formation et la croissance de la martensite, on observe une augmentation rapide du coefficient d'écroissage. Pour une même nuance, cette augmentation est d'autant plus rapide que la température est basse. Entre + 20 et - 80 °C, l'augmentation varie, pour la nuance X5CrNi18-10/1.4301, dans un rapport de l'ordre de 1 à 4 000 ;

- après avoir atteint une valeur maximale pour des déformations de l'ordre de 0,25, le coefficient d'écroissage décroît rapidement. Le phénomène est lié à la saturation des phases présentes et au fait que l'écroissage de la martensite est nettement plus faible que celui de l'austénite.

Cette analyse qualitative montre que les courbes $\sigma = f(\epsilon)$ et $n = f'(\epsilon)$ sont complexes et qu'il n'a pas été possible, jusqu'alors, de les modéliser correctement. Si maintenant, l'on considère la première partie de la courbe de traction, on voit que, pour contrainte inférieure à 100 N/mm², il y a retour au point zéro lorsque la charge est supprimée. Au-delà de 100 N/mm², on passe progressivement du domaine élastique au domaine plastique, puisqu'on observe une déformation permanente lorsque la contrainte est annulée. Ainsi, si l'on soumet le matériau à une contrainte d'environ 130 N/mm², on

observe un allongement résiduel de 0,04 % lorsque la charge est supprimée (figure 38). Si, à partir de cet état, on procède par charges et décharges successives, on voit qu'après chaque nouvelle application de la charge, la relation contrainte/déformation est linéaire jusqu'à une courbe enveloppe qui n'est autre que la courbe de traction obtenue sans décharges intermédiaires.

Grâce à ce traitement de précontrainte, la limite d'élasticité R_p peut être significativement améliorée. Par un traitement de précontrainte consistant à appliquer des charges et décharges successives, on montre ainsi que la limite d'élasticité conventionnelle à p % d'un alliage austénitique partiellement instable précontraint à m % sous un effort de traction est égale à la limite d'élasticité conventionnelle à $(m + p)$ % d'allongement rémanent (par rapport à l'état initial du matériau). C'est ce qu'illustre la figure 38. Il est également important de constater que le matériau écroui de cette manière possède un comportement élastique réversible sous des contraintes pouvant atteindre 85 % de la précontrainte appliquée.

On voit ainsi tout le bénéfice que l'on peut tirer de ce type de traitement lorsqu'il est appliqué sous la forme d'une épreuve hydraulique à des appareils à pression à paroi mince. Le matériau possède alors une élasticité véritable complètement indépendante de la limite d'élasticité mesurée à l'état initial pourvu que la pression hydraulique d'épreuve soit au moins 1,3 fois la pression de service. Lorsque les aciers inoxydables austénitiques « partiellement » instables sont écrouis à l'état de livraison, leur caractéristiques mécaniques (R_m et R_p) peuvent être quasi doublées tout en gardant une réserve d'allongement. La figure 39, donne l'évolution des caractéristiques mécaniques pour deux nuances instables. Elle montre que pour un taux d'écrouissage de l'ordre de 40 %, le niveau des caractéristiques mécaniques (R_m et R_p) obtenu avec la nuance X2CrNi18-7/1.4318 est du même ordre de grandeur que celui obtenu avec la nuance la plus stable X5CrNi18-10/1.4301 pour un taux d'écrouissage d'environ 60 %.

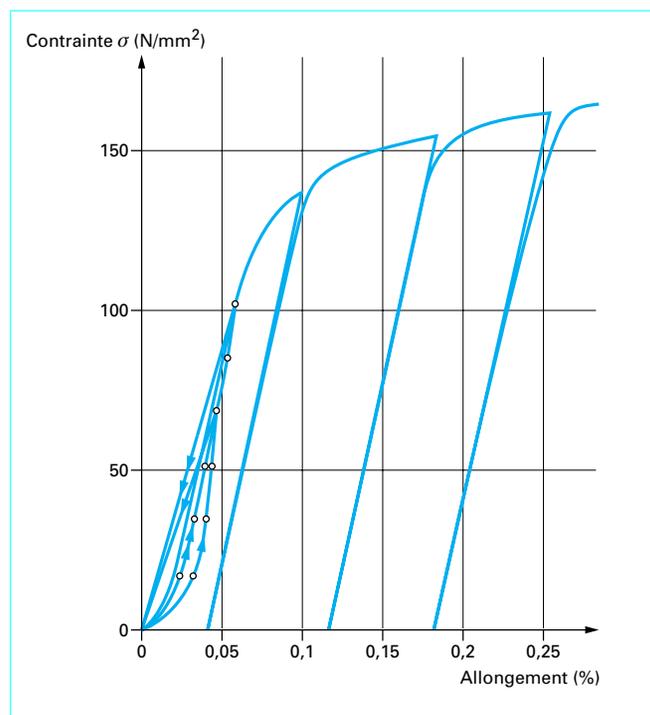


Figure 38 – Courbes contrainte-allongement de la nuance X2CrNi18-9/1.4307 obtenues par la méthode des charges et décharges successives

À l'opposé, une nuance très stable comme le X4CrNi18-12/1.4303 a ses caractéristiques mécaniques qui évoluent peu quel que soit le niveau d'écrouissage. Ses propriétés sont mises à profit dans le cadre d'opérations d'emboutissage par étirage ou par fluotournage cylindrique. Le tableau 8 donne, de manière synthétique, l'évolution des caractéristiques mécaniques des nuances X5CrNi18-10 et X2CrNi18-7 en fonction de leur niveau d'écrouissage.

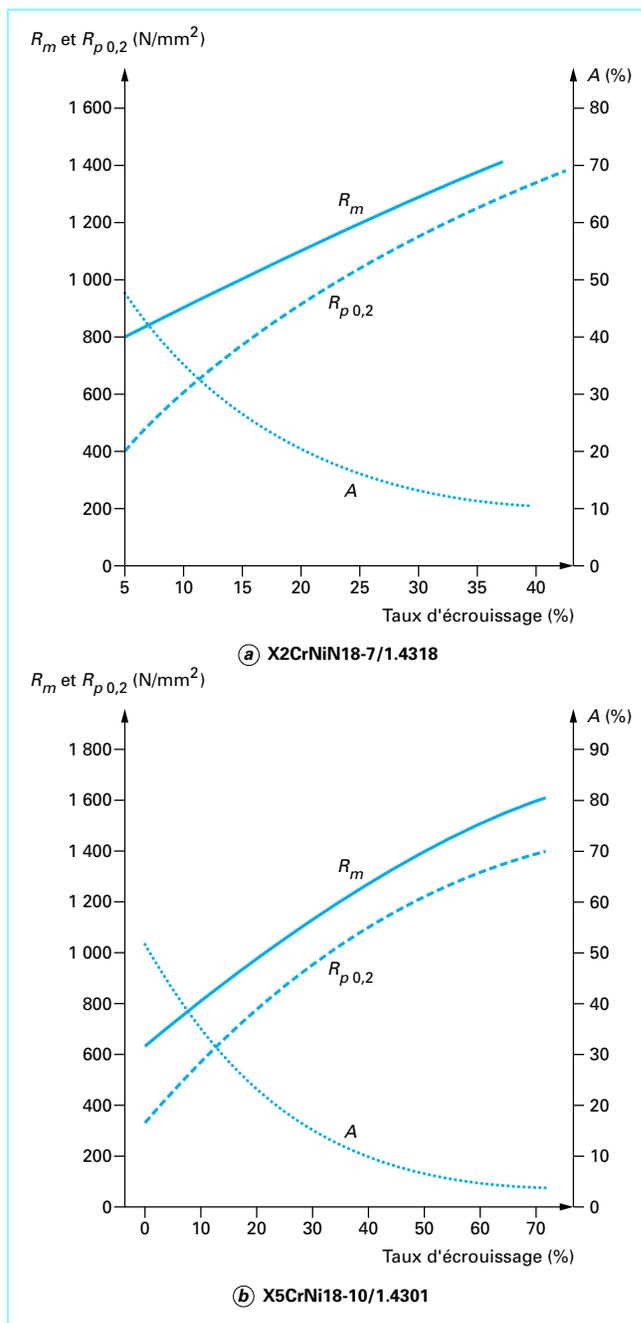


Figure 39 – Évolution des caractéristiques mécaniques de deux aciers inoxydables austénitiques métastables en fonction du taux d'écrouissage

Tableau 8 – Caractéristiques mécaniques des nuances X5CrNi18-10 et X2CrNiN18-7 en fonction de l'état d'écroutissage

Nuance	Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (N/mm ²)	Résistance à la rupture R_m (N/mm ²)	Allongement à rupture A (%)
X2CrNiN18-7 :			
- recuit.....	370	800	53
- C 850 (1/4 dur).....	600	900	35
- C 1000 (1/2 dur).....	880	1 160	20
X2CrNiN18-10 (recuit)			
	270	620	56

(1) Classes d'écroutissage selon la norme EN 10088-2 :
 - C 850 correspond à $R_m = 850$ à 1000 N/mm² ;
 - C 1 000 correspond à $R_m = 1 000$ à $1 150$ N/mm².

Le comportement spécifique des aciers inoxydables austénitiques vis-à-vis des propriétés statiques se retrouve également au niveau de leurs propriétés dynamiques, notamment en ce qui concerne leur capacité à absorber de l'énergie sous l'effet d'un choc. Pour des raisons de simplicité dans la réalisation d'absorbeurs d'énergie, la majorité des expériences ont été réalisées à l'aide de tubes mis en compression sous une charge dynamique conduisant à un flambement que l'on cherche à organiser. L'expérience montre que les meilleures performances des aciers austénitiques métastables sont obtenues lorsqu'on les sollicite dynamiquement en traction ou en expansion afin d'obtenir le plein effet de la consolidation.

Le module d'élasticité des aciers inoxydables austénitiques est de l'ordre de $200\ 000$ N/mm². Comme cela a déjà été indiqué, suivant leur instabilité, leurs caractéristiques mécaniques R_m , R_p et A peuvent varier dans de grandes proportions suivant le taux d'écroutissage qui leur est appliqué. Par rapport aux nuances martensitiques et ferritiques qui sont ferromagnétiques, les alliages austénitiques à l'état hypertexturé, c'est-à-dire lorsque leur structure est entièrement austénitique, sont amagnétiques.

Les autres propriétés physiques des aciers inoxydables austénitiques sont résumées au tableau 9.

Tableau 9 – Principales propriétés physiques des aciers inoxydables austénitiques

Masse volumique	Module d'Young	Coefficient de dilatation linéaire entre 20 et 200 °C	Capacité thermique massique	Résistivité électrique à 20 °C
(kg/dm ³)	(N/mm ²)	(en $10^{-6} K^{-1}$)	(J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	($\mu\Omega.m$)
7,9	200 000	16,0	500	0,73

2.4 Aciers inoxydables austéno-ferritiques

Les caractéristiques mécaniques des aciers inoxydables austéno-ferritiques se distinguent principalement de celles des nuances austénitiques par une limite d'élasticité et une résistance à la rupture élevées. Par contre, leur allongement est nettement plus faible et leur domaine d'utilisation est limité à l'intervalle de température -50 °C/ $+300$ °C. À une limite d'élasticité $R_{p0,2}$ de l'ordre de 620 N/mm² correspondent une résistance à la rupture de 840 N/mm² et un allongement à rupture de 30 %.

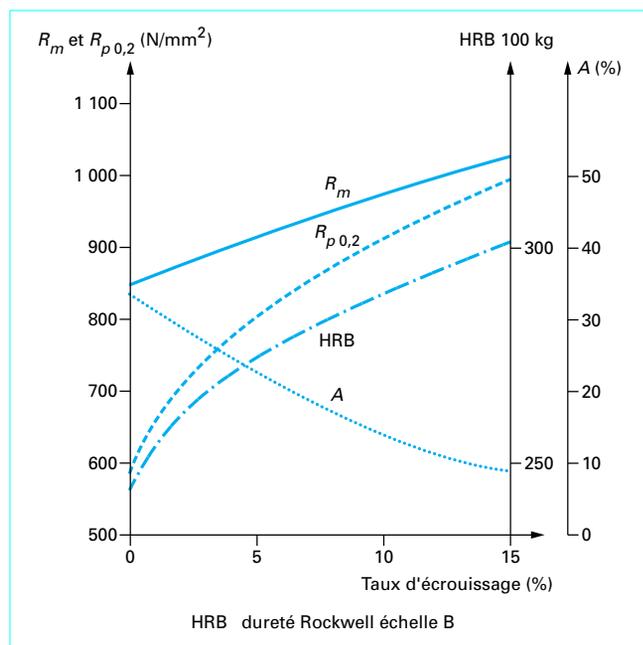


Figure 40 – Évolution des caractéristiques mécaniques de la nuance austéno-ferritique X2CrNiMoN22-5-3/1.4462 en fonction du taux d'écroutissage

Bien qu'inférieure à celle des nuances austénitiques, leur ténacité à basse température demeure élevée. Une valeur de résilience Charpy V (KCV) à -40 °C est couramment de l'ordre de 80 J/cm². Par ailleurs, les aciers inoxydables austéno-ferritiques sont relativement peu sensibles au phénomène d'écroutissage. C'est ce que schématisent les différentes courbes de la figure 40 pour un taux d'écroutissage limité à 15 %. La comparaison des caractéristiques mécaniques conventionnelles des principales nuances d'acier inoxydables en fonction de leur structure est donnée au tableau 10.

L'effet de la structure est particulièrement net sur l'allongement et la limite d'élasticité à l'état recuit.

Quant à leurs propriétés physiques, elles sont intermédiaires entre celles des nuances ferritiques et celles des nuances austénitiques. Le tableau 11 en donne un résumé.

Tout comme pour les caractéristiques mécaniques, on peut dresser un tableau comparatif des propriétés physiques des principales nuances d'aciers inoxydables. Ce résumé est donné au tableau 12.

Tableau 10 – Comparaison des caractéristiques mécaniques des principales nuances d'acier inoxydable

Structure	Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (N/mm ²)	Résistance à la rupture R_m (N/mm ²)	Allongement à rupture A (%)
Ferritique	370	500	26
Austéno-ferritique	620	840	30
Austénitique	270	620	56

Tableau 11 – Principales propriétés physiques des aciers inoxydables austénoferritiques

Masse volumique	Module d'Young	Coefficient de dilatation linéaire entre 20 et 200 °C	Capacité thermique massique	Résistivité électrique à 20 °C
(kg/dm ³)	(N/mm ²)	(en 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	(J.kg ⁻¹ . K ⁻¹)	(μΩ.m)
7,8	200 000	13,0	500	0,8

Tableau 12 – Comparaison des propriétés physiques des principales nuances d'acier inoxydable

Structure	Module d'Young	Coefficient de dilatation linéaire entre 20 et 200 °C	Capacité thermique massique	Résistivité électrique à 20 °C
	(N/mm ²)	(en 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	(J.kg ⁻¹ . K ⁻¹)	(μΩ.m)
Ferritique.....	220 000	10,0	460	0,60
Austénoferritique.....	200 000	13,0	500	0,80
Austénitique...	200 000	16,0	500	0,73

2.5 Aciers inoxydables à durcissement par précipitation

Les aciers inoxydables à **durcissement par précipitation** (DP) ou **precipitation hardening** (PH) sont des alliages dont les caractéristiques mécaniques sont obtenues après un traitement thermique à une température moyenne (température de revenu) qui provoque le durcissement grâce à un phénomène plus ou moins complexe de précipitation.

Comme cela est illustré dans l'article [M 4 540] (figure 21), les aciers à durcissement structural peuvent être classés suivant trois catégories :

- les aciers à transformation martensitique directe dont le plus courant est l'acier X5CrNiCuNb16-4/1.4542 (17-4 PH) ;
- les aciers à transformation martensitique indirecte appelés aussi semi-austénitiques dont le plus courant est l'acier X7CrNiAl17-7/1.4568 (17-7 PH) ;
- les aciers austénitiques dont le plus courant est l'acier X6NiCrTiMoVB25-15-2. C'est uniquement le phénomène de durcissement structural qui permet d'obtenir leurs caractéristiques mécaniques élevées.

En matière de caractéristiques mécaniques, il est absolument nécessaire de bien faire la différence entre les caractéristiques mécaniques à l'état de livraison (tableau 13), qui n'est qu'un état intermédiaire, et après traitement de durcissement par précipitation (tableau 14).

Par contre, les propriétés physiques des principales nuances citées aux tableaux 13 et 14 sont peu différentes. Elles sont résumées au tableau 15.

Tableau 13 – Caractéristiques mécaniques à l'état recuit

Nuance	Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (N/mm ²)	Résistance à la rupture R_m (N/mm ²)	Allongement à rupture A (%)
X5CrNiCuNb16-4 1.4542 (17-4 PH)	940	1 180	6
X8CrNiMoAl15-7-2 1.4532 (PH 15-7 Mo)	370	940	35
X7CrNiAl17-7 1.4568 (17-7 PH)	280	900	35

Tableau 14 – Caractéristiques mécaniques après traitement de durcissement par précipitation

Nuance	Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (N/mm ²)	Résistance à la rupture R_m (N/mm ²)	Allongement à rupture A (%)
X5CrNiCuNb16-4 1.4542 (17-4 PH)	1 300	1 200	8
X8CrNiMoAl15-7-2 1.4532 (PH 15-7 Mo)	1 400	1 450	7
X7CrNiAl17-7 1.4568(17-7 PH)	1 300	1 400	9

Tableau 15 – Propriétés physiques des principaux aciers inoxydables à durcissement par précipitation après traitement de durcissement

Masse volumique	Module d'Young	Coefficient de dilatation linéaire entre 20 et 200 °C	Capacité thermique massique	Résistivité électrique à 20 °C
(kg/dm ³)	(N/mm ²)	(en 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	(J.kg ⁻¹ . K ⁻¹)	(μΩ.m)
7,7	200 000	11,2	460	0,80