



HAL
open science

Corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique oxydant

Adrien Emery

► **To cite this version:**

Adrien Emery. Corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique oxydant. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2020. Français. NNT : 2020UPSLM031 . tel-03097345

HAL Id: tel-03097345

<https://pastel.hal.science/tel-03097345>

Submitted on 5 Jan 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à Mines ParisTech

**Corrosion intergranulaire des aciers inoxydables
austénitiques en milieu acide nitrique oxydant**

Adrien Emery

Soutenue

Le 19/02/2020

Ecole doctorale n° 621

**ISMME - Ingénierie des
Systèmes, Matériaux,
Mécanique, Énergétique**

Spécialité

**Science et Génie des
Matériaux**

Composition du jury :

Vincent MAURICE Directeur de recherche, Chimie ParisTech	<i>Président</i>
Christine BLANC Professeur, Toulouse INP	<i>Rapporteur</i>
Frédéric CHRISTIEN Professeur, MINES St-Etienne	<i>Rapporteur</i>
Dominique MANGELINCK Directeur de recherche, Université Aix-Marseille	<i>Examineur</i>
Laurent JUNOD Expert Senior, Orano	<i>Examineur</i>
Vladimir ESIN Chargé de recherche, MINESParisTech,	<i>Examineur</i>
Pierre LAGHOUTARIS Ingénieur, CEA Saclay	<i>Examineur</i>
Jérôme CREPIN Directeur de recherche, MINESParisTech	<i>Directeur de thèse</i>

Remerciements

« ...les techniques n'existent que par les individus qui les pilotent. »

Jean Le Coze

Au cours de ces trois années de thèse j'ai eu l'occasion de rencontrer et d'échanger avec des gens exceptionnels. Ils ont su m'apporter beaucoup aussi bien scientifiquement qu'humainement et j'aimerais leur adresser mes remerciements.

Je tiens à remercier C. Duhamel, V. Esin et P. Laghoutaris pour m'avoir encadré durant ces trois riches années. Ce manuscrit n'aurait jamais vu le jour s'ils n'avaient fait preuve à mon égard de pédagogie, de patience et de rigueur, malgré leur charge de travail plus que conséquente. Merci à m'eux de m'avoir aiguillé en me laissant beaucoup de liberté. Ils ont toujours trouvé du temps pour répondre à mes questions et sont pour moi des exemples à suivre pour l'avenir.

Je remercie également J. Crépin, mon directeur de thèse, pour avoir suivi cette thèse et avoir su apporter un regard neuf et détaché au cours des réunions d'avancement et de nos autres échanges. Il nous a laissé une grande liberté d'action en nous apportant ces conseils dès que possible.

Je tiens à remercier C. Blanc, F. Christien, L. Junod, V. Maurice et D. Mangelinck pour avoir accepté de prendre part à mon jury de thèse, consacré du temps à mon travail et pour nos échanges au cours de la soutenance.

Mes remerciements vont aussi à mes collègues du LECNA, trop nombreux pour être tous cités, pour m'avoir accueilli aussi chaleureusement durant trois ans. Ce fut trois belles années ponctuées d'échanges légers et ou sérieux qui ont su me donner chaque jour l'envie de continuer de venir travailler avec eux. Je voudrais remercier les membres de l'équipe acide nitrique qui m'ont beaucoup conseillé et toujours ouvert leurs portes pour répondre à mes questions. Enfin, merci à Kévin pour m'avoir supporté pendant trois années dans son bureau, et m'avoir entendu penser à haute voix sans broncher une seule fois.

Je voudrais remercier F. Legendre et R. Robin pour m'avoir accueilli au sein du service et du laboratoire. Je remercie aussi la remplaçante de F. Legendre à la tête du service, F. Balbaud ainsi que D. Féron, adjoint au chef de service qui a bien voulu accepter de venir présenter au séminaire doctorant du CDM au cours de ma troisième année malgré son emploi du temps chargé. Je tiens à remercier chaleureusement M. Belgome, la secrétaire du service, pour son accueil et pour le temps passé à échanger avec moi dans les périodes de doute.

Merci à tous mes collègues du SCCME, du DPC mais aussi du CEA, en particulier de LE2M qui ont su m'accueillir quand j'étais encore étudiant ingénieur. Merci aux deux Sylvain qui m'ont fait entrer dans la maison et de faire de l'étude des métaux le cœur de mon travail. Un merci particulier à James Braun, pour avoir fabriqué mes aciers expérimentaux sans qui il manquerait un chapitre complet à cette thèse.

Je tiens à remercier tous les membres du Centre des Matériaux des Mines Paristech d'Evry pour les trois années passées à travailler avec eux. J'ai eu la chance d'y rencontrer des gens accueillants et chaleureux, toujours prêts à prendre de leur temps pour m'aider dans mes recherches. Je remercie plus particulièrement F. Gaslaing et M. Sennour pour tout le temps passé sur les microscopes électroniques à m'aider à caractériser mes aciers et sans qui rien n'aurait été possible.

J'aimerais remercier tous les membres de l'équipe IMN2P de l'université Aix-Marseille, en particulier D. Mangelinck, K. Hammada et M. Descoins, pour m'avoir accueilli pour réaliser les essais en sonde atomique tomographique et m'avoir accompagné dans l'exploitation des résultats.

Merci à tous les doctorants, du CDM ou du CEA, avec qui j'ai pu échangé au cours de ces trois années de thèse. J'ai passé de superbes moments en votre compagnie que je n'oublierai jamais. Un merci tout particuliers à Marc, Laurent, Julien, Simone, Clara, Barbara, Marie, Quentin et Anne-Cécile qui font partie des belles rencontres que l'on ne fait qu'une fois par vie.

Merci à mon stagiaire, Alexis Fouchereau, pour son travail sérieux et appliqué, avoir su se prendre en charge quand je n'étais pas disponible et avoir toujours été agréable et apprécié dans l'équipe. Il sera un doctorant fantastique et un très bon collègue à l'avenir.

Je voudrais remercier mes amis et ma famille qui ont toujours été là pour moi et qui ont vécu aussi cette aventure à mes côtés.

Enfin, je souhaiterais te remercier Marion, pour avoir été et être encore ma plus belle rencontre, pour ton soutien infailible et ta patience infinie. Ce manuscrit n'aurait pas vu le jour si tu n'étais pas entrée dans ma vie. Merci.

A la mémoire de Christine et Christian

Table des matières

Remerciements	1
Table des matières	3
Introduction	7
Chapitre 1 : Etat de l'art	11
1 Contexte de l'étude	12
1.1 Généralités sur la corrosion	12
1.2 Comportement en corrosion des aciers inoxydables	12
1.3 Milieu nitrique	14
2 Corrosion intergranulaire (CIG).....	15
2.1 Influence de la nature et de la désorientation des joints de grains sur la CIG.....	16
2.2 Influence des éléments d'alliages sur la CIG en milieu acide nitrique	20
2.3 Eléments légers (B, C, P, S et N)	21
3 Origine la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques.....	30
3.1 Hypothèse du carbone dispersé : modèle de Ghiban	30
3.2 Hypothèse à partir des travaux de Kasparova	31
Synthèse de l'état de l'art.....	32
Chapitre 2 : Aciers commerciaux étudiés	34
1 Présentation des aciers commerciaux étudiés	35
2 Composition chimique.....	35
2.1 Méthodes d'analyse	36
2.2 Composition chimique nominale	38
2.1 Homogénéité chimique des tôles.....	38
3 Microstructure	40
3.1 Phases présentes	40
3.2 Taille de grains.....	41
3.3 Texture cristallographique	43
3.4 Nature et désorientation des joints de grains.....	43
Synthèse du chapitre 2	46
Chapitre 3 : Comportement en corrosion des aciers commerciaux	48

Table des matières

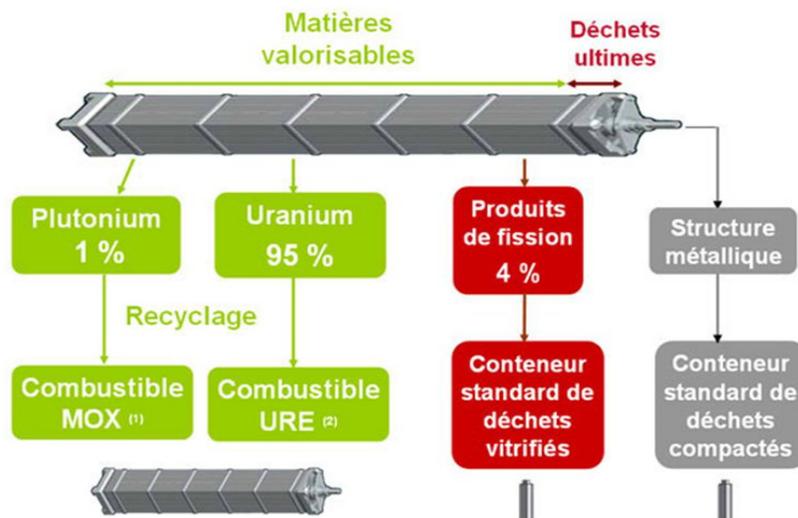
1	Essais de corrosion	49
1.1	Préparation des échantillons.....	49
1.2	Préparation de la solution	50
1.3	Déroulement des essais	50
1.4	Vitesse de corrosion	54
2	Comportement électrochimique.....	60
2.1	Courbes intensité-potentiel	60
2.2	Essais d'immersion à potentiel imposé.....	61
3	Immersion à potentiel libre	63
3.1	Evolution de l'état de surface au cours du temps.....	63
3.1	Sillons d'attaque intergranulaire.....	65
4	Vitesses de corrosion.....	67
4.1	Corrosion déterminée par gravimétrie	67
4.2	Vitesses de corrosion intergranulaire et de surface	69
5	Influence de la composition chimique sur les vitesses de corrosion.....	70
5.1	Silicium	70
5.2	Chrome	71
5.3	Nickel	72
5.4	Molybdène	72
5.5	Eléments légers (C,P,N,S et B)	73
	Synthèse du chapitre 3	74
Chapitre 4 : Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire 76		
1	Nature et désorientation des joints de grains	77
1.1	Influence de la nature des joints de grains sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire	78
1.2	Influence de l'angle de désorientation des joints généraux sur la vitesse de corrosion intergranulaire.....	79
1.3	Récapitulatif des résultats	80
2	Influence de la composition chimique des joints de grains sur la corrosion intergranulaire	81
2.1	Choix des méthodes de caractérisation	81
2.2	Composition chimique des joints de grains par STEM-EDX	83

Table des matières

2.3	Analyse de la composition chimique des joints de grains par sonde atomique tomographique.....	94
3	Comparaison des résultats obtenus par STEM-EDX et par SAT.....	106
4	Compositions des joints de grains de l'acier 304L A vs Uranus S1N.....	107
5	Composition des joints de grains et comportement en corrosion intergranulaire..	109
	Synthèse du chapitre 4	110
	Chapitre 5 : Etude d'aciers expérimentaux : Influence du silicium, du soufre et du phosphore.....	112
1	Elaboration et caractérisation des aciers expérimentaux.....	113
1.1	Aciers visés et élaboration	113
1.2	Composition chimique moyenne	114
1.3	Homogénéité chimique	115
1.4	Microstructure.....	119
2	Corrosion des aciers expérimentaux.....	123
2.1	Essais de voltammétrie linéaire.....	123
2.2	Essais d'immersion	126
3	Comportement en corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique	138
3.1	Effet du silicium	138
3.2	Effet des éléments légers	140
	Synthèse du chapitre 5	141
	Conclusions et perspectives	143
	Références	145
	Annexe A : Composition des aciers industriels d'après les données fournisseurs	149
	Annexe B : Répartition des phases austénitiques et ferritiques dans les aciers commerciaux.....	150
	Annexe C : Figures de pôle.....	152
	Annexe D : Distribution de la désorientation des joints de grains en peau et à cœur des tôles	155
	Annexe E : Effet de la nature des joints de grains sur la sensibilité à la CIG.....	158

Introduction

La France a fait le choix d'un cycle fermé pour le combustible nucléaire, ce qui impose de le recycler après usage. En effet, à la sortie d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée (type de réacteur installé en France), le combustible usé contient 96 % en masse de matières recyclables (95 % d'uranium et 1 % de plutonium) qui peuvent être réutilisées (Figure I.1). Il contient aussi 4 % en masse de déchets (actinides et produits de fission) qui doivent être traités et conditionnés. Le combustible est entreposé en piscine pendant plusieurs années avant d'être envoyé en usine pour être traité et recyclé[1].



(1) MOX : Mixed OXide, (2) URE : Uranium de Recyclage Enrichi

Figure I.1 : Répartition de la matière recyclable ou non dans un bâton de combustible usé[1]

Le recyclage du combustible s'effectue à l'usine de La Hague, entrée en service en 1966, où environ 1700 tonnes de combustible sont traitées par an [2]. Les installations sont soumises à des contraintes liées à la corrosion, notamment en raison des milieux agressifs nécessaires pour le recyclage du combustible.

Le recyclage s'effectue selon le procédé PUREX, pour Plutonium Uranium Refining by Extraction (Figure I.2). Au cours de ce procédé, les crayons de combustible sont cisailés puis dissous dans un bain d'acide nitrique chaud et concentré. La concentration en acide nitrique HNO_3 est comprise entre 0,1 et 14 mol.L^{-1} et la température varie entre la température ambiante et 120 °C, ce qui correspond à la température d'ébullition de l'acide nitrique en solution aqueuse à 14 mol.L^{-1} [3].

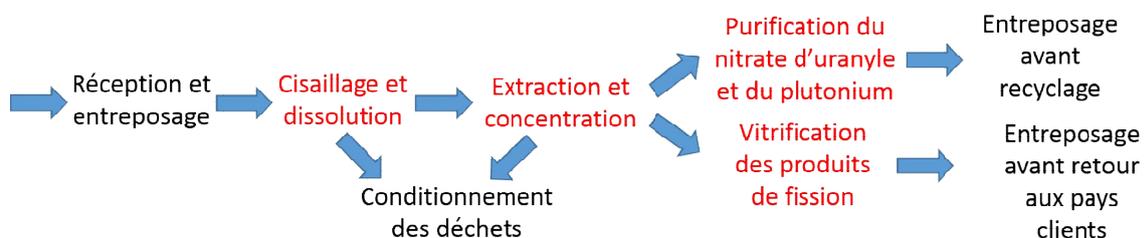


Figure I.2 : Schéma de principe du procédé PUREX : présence d'acide nitrique (température et concentration variables) dans les étapes en rouge [1]

Introduction

Pour résister à ces conditions de service sévères, les installations sont réalisées en aciers inoxydables austénitiques non sensibilisés, i.e sans carbures de chrome aux joints de grains, car ils possèdent une excellente tenue à la corrosion dans ce milieu. Au sein de l'installation de La Hague, trois aciers inoxydables austénitiques sont utilisés en milieu nitrique (Tableau I-1, Figure I.3) :

- l'acier 316L, pour une concentration en acide nitrique inférieure à 3 mol.L⁻¹ jusqu'à 60 °C;
- l'acier 304L, pour une concentration en acide nitrique inférieure à 8 mol.L⁻¹ et une température pouvant atteindre 110 °C (température d'ébullition de l'acide nitrique à 8 mol.L⁻¹);
- l'acier Uranus 65, pour une concentration en acide nitrique comprise entre 8 et 15 mol.L⁻¹ et une température pouvant atteindre 120 °C.

Tableau I-1 : Composition des aciers austénitiques utilisés dans l'usine de retraitement de La Hague (% mass.), la balance est faite avec le fer [4]

Acier	C	Cr	Ni	Si	S	P	Mo	Mn	N	Nb
AISI 304L	≤ 0,03	18	10	≤ 1,0	≤ 0,02	≤ 0,03	-	-	-	-
Uranus 65	≤ 0,015	24-26	19-22	≤ 0,25	≤ 0,005	≤ 0,025	≤ 0,5	≤ 2	-	Addition
AISI 316L	≤ 0,03	17	13	≤ 1,0	≤ 0,02	≤ 0,03	2,5-3	-	-	-
Uranus S1N	≤ 0,015	16-18,5	13,5-15	3,8-4,5	≤ 0,005	≤ 0,025	≤ 0,5	≤ 2	≤ 0,035	Addition

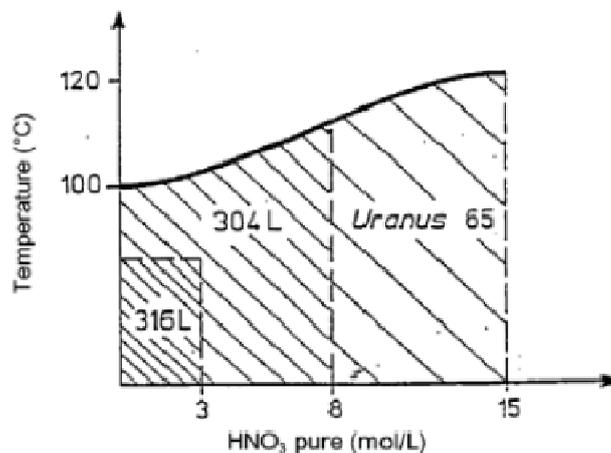


Figure I.3: Domaines d'utilisation des aciers en fonction de la température et de la concentration en acide nitrique [5]

Au cours de l'étape de dissolution du combustible dans l'acide, des ions oxydants (plutonium, neptunium, cérium...) sont libérés dans le milieu nitrique. La présence de ces ions entraîne une modification des propriétés oxydantes du milieu qui peut conduire à l'apparition d'une corrosion localisée au niveau des joints de grains appelée corrosion intergranulaire (CIG) (Figure I.4) [6, 7].

Introduction

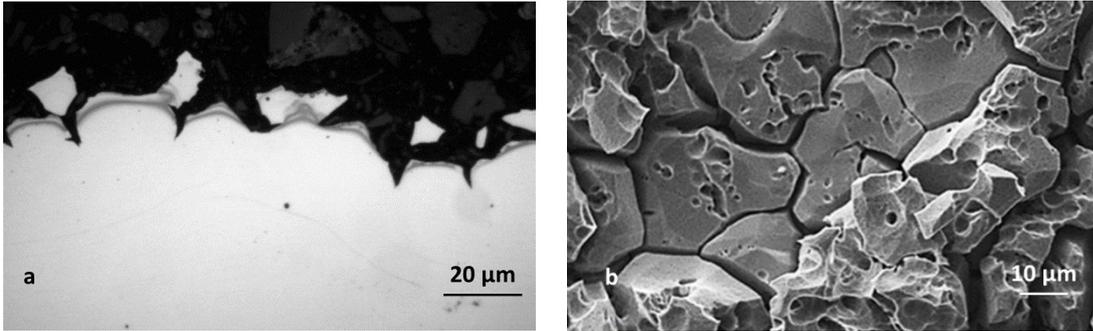


Figure 1.4 : Acier inoxydable 304L ayant subi de la corrosion intergranulaire en milieu acide nitrique bouillant et contenant des ions oxydants (V^{5+}), observations en : a) coupe transverse, b) surface

La majorité des aciers inoxydables austénitiques est sensible à la corrosion intergranulaire. Cette forme de corrosion entraîne le déchaussement des grains, accélérant la perte de matière et limitant la durée de vie des équipements.

Un acier ne présente pas de corrosion intergranulaire dans ce milieu, l'acier Uranus S1N. Cet acier est caractérisé par un taux de 4 % massique de silicium. Son usage est donc privilégié en milieu nitrique contenant des ions oxydants. Il présente toutefois, dans les milieux les plus sévères, une forte vitesse de corrosion de surface, c'est pourquoi des alliages de zirconium peuvent aussi être utilisés en milieu nitrique contenant des ions oxydants si la concentration en acide nitrique dépasse les 7 mol.L^{-1} (Figure 1.5). L'utilisation des alliages de zirconium est toutefois limitée par leur coût très élevé et leur faible résistance à la corrosion en présence de fluor [8].

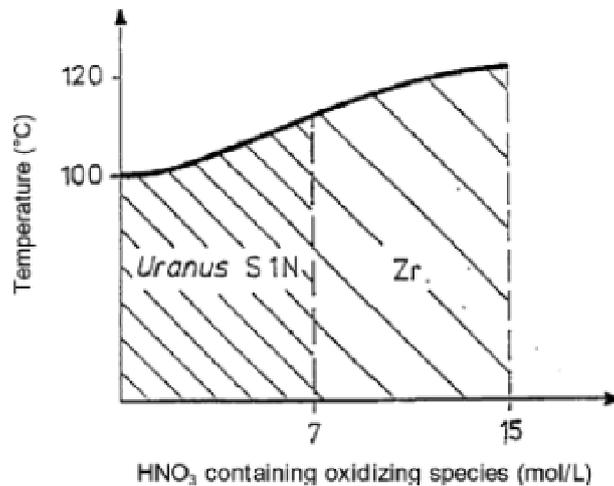


Figure 1.5 : Domaines d'utilisation de l'Uranus S1N et des alliages de zirconium en fonction de la concentration en acide nitrique lorsque la solution contient des ions oxydants [6]

L'objectif de la présente étude est d'améliorer la compréhension de la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique oxydant et bouillant. L'attention se portera principalement sur l'étude des facteurs métallurgiques pouvant être à l'origine de la corrosion intergranulaire. Des études antérieures ont déjà été réalisées pour étudier l'influence du milieu sur la corrosion intergranulaire des aciers austénitiques en milieu acide nitrique oxydant et bouillant, portant notamment sur la réduction de l'acide nitrique [7, 9] ou sur l'influence de divers ions oxydants [10]. C'est pourquoi l'étude sera orientée sur les facteurs métallurgiques en cherchant notamment à mettre en évidence et à comprendre les différences de comportement observées entre des aciers sensibles à la CIG (304L, 316L, Uranus 65), et l'acier Uranus S1N, résistant à la CIG dans ce milieu.

Introduction

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à un état de l'art sur la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables non sensibilisés. Après avoir présenté le contexte général, l'accent est plus particulièrement mis sur les différentes caractéristiques des matériaux (composition chimique, microstructure) pouvant influencer la corrosion intergranulaire. Des modèles permettant de rendre compte de la CIG des aciers inoxydables austénitiques sont également décrits.

Le second chapitre est consacré à la caractérisation des aciers commerciaux étudiés. Leur composition chimique est présentée, suivie par une analyse de la microstructure.

Le troisième chapitre détaille le comportement en corrosion des aciers commerciaux en milieu nitrique oxydant et bouillant. Leur comportement électrochimique est étudié à l'aide de voltammétrie linéaire. Des essais d'immersion sont effectués afin de déterminer les vitesses de corrosion de surface et intergranulaire, à l'aide de gravimétrie et d'observations en microscopie. La méthode SCIANS, développée dans le cadre de précédents travaux sera décrite et appliquée pour estimer la vitesse de corrosion aux joints de grains.

Le quatrième chapitre du manuscrit se focalise sur la caractérisation des joints de grains des aciers commerciaux. La première partie est consacrée à l'étude de l'influence de la nature et de la désorientation des joints de grains sur la corrosion intergranulaire. Dans une seconde partie, la relation entre composition chimique des joints de grains, déterminée par STEM-EDX et par SAT, et la corrosion intergranulaire est étudiée.

Le cinquième chapitre aborde les résultats obtenus sur des aciers expérimentaux ayant vocation à mieux comprendre l'effet du silicium, du phosphore et du soufre sur la corrosion en milieu nitrique oxydant et bouillant.

Enfin, une conclusion générale et quelques perspectives seront proposées.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1	Contexte de l'étude	12
1.1	Généralités sur la corrosion	12
1.2	Comportement en corrosion des aciers inoxydables	12
1.3	Milieu nitrique	14
2	Corrosion intergranulaire (CIG).....	15
2.1	Influence de la nature et de la désorientation des joints de grains sur la CIG.....	16
2.1.1	Rappels	16
2.1.2	Vitesse de corrosion intergranulaire	19
2.2	Influence des éléments d'alliages sur la CIG en milieu acide nitrique	20
2.2.1	Chrome	20
2.2.2	Nickel	20
2.3	Eléments légers (B, C, P, S et N)	21
2.3.1	Silicium	23
2.3.2	Synthèse de l'influence des éléments d'alliages	29
3	Origine la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques.....	30
3.1	Hypothèse du carbone dispersé : modèle de Ghiban	30
3.2	Hypothèse à partir des travaux de Kasparova	31
	Synthèse de l'état de l'art.....	32

La première partie de ce chapitre est consacrée aux quelques généralités sur le comportement en corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique. La seconde partie est consacrée à un état de l'art sur les facteurs métallurgiques pouvant influencer sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire. Enfin, quelques modèles proposés dans la littérature pour rendre compte de la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques sont décrits.

1 Contexte de l'étude

Dans la suite de ce manuscrit les teneurs en éléments chimiques seront données en pourcentage massique, sauf indication contraire.

1.1 Généralités sur la corrosion

La corrosion peut se définir comme « une réaction interfaciale irréversible entre un matériau et son environnement qui conduit à la dégradation du matériau » selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC)[11].

En milieu liquide, le phénomène est piloté par deux réactions chimiques simultanées d'échanges électroniques : l'oxydation du matériau, processus anodique, et la réduction du milieu, processus cathodique. Lorsque l'on immerge le matériau dans un milieu donné, son potentiel se place au potentiel libre du matériau dans le milieu, aussi appelé potentiel de corrosion, E_{corr} (Figure 1.1). A ce potentiel, les courants anodique, associé à l'oxydation du matériau, et cathodique, associé à la réduction du milieu, sont égaux, en valeur absolue, et définissent le courant de corrosion i_{corr} . La vitesse de corrosion est proportionnelle à la densité de courant de corrosion j_{corr} , c'est-à-dire à l'intensité du courant de corrosion i_{corr} rapportée à une unité de surface, et peut se traduire par une perte de masse ou une perte d'épaisseur du matériau par unité de temps.

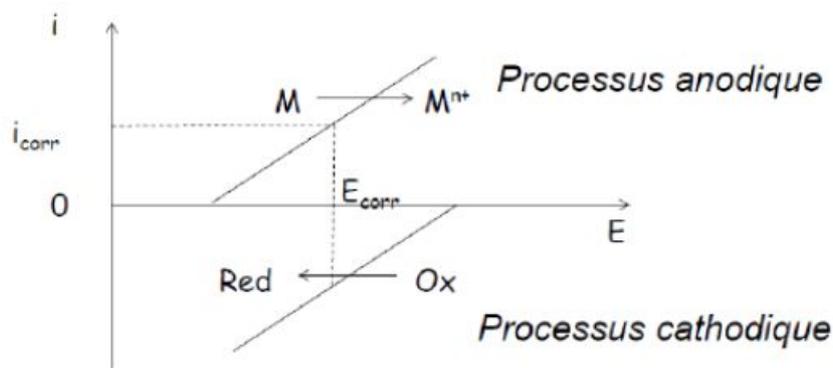


Figure 1.1 : Représentation schématique du comportement électrochimique d'un métal M dans un milieu oxydant Ox [12]

1.2 Comportement en corrosion des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables austénitiques sont des alliages à base de fer et contenant du carbone, de structure cristallographique cubique à faces centrées, contenant plus de 12 % de chrome et généralement plus de 9 % de nickel. La phase austénitique a été choisie car elle présente de meilleures propriétés mécaniques à haute température, en particulier en termes de ductilité, et une meilleure tenue à la corrosion que la phase ferritique.

Le chrome permet d'améliorer la résistance à la corrosion, en formant une couche passive à la surface du matériau [13]. Il s'agit d'un élément alpha-gène, qui stabilise la ferrite. Le nickel, élément

gammagène, est ajouté pour stabiliser la phase austénitique à température ambiante [13]. Le molybdène, introduit dans certaines nuances, est connu pour améliorer la résistance à la corrosion localisée, au fluage et à la fissuration à chaud lors de l'opération de soudage. Il s'agit d'un élément alphagène [13]. Le manganèse améliore les propriétés mécaniques, notamment l'usinabilité du matériau, en captant le soufre pour former des sulfures de manganèse [13]. En cas de risque de sensibilisation de l'acier par précipitation de carbures de chrome intergranulaires, des nuances dites L (pour « low carbon ») peuvent être utilisées. La teneur en carbone est alors inférieure à 0,03 %. Du niobium peut également être ajouté. En effet, il présente une plus grande affinité pour le carbone que le chrome, et limite ainsi la formation de carbures de chrome, notamment lors du soudage [13]. Enfin, le silicium améliore la résistance à la tenue à chaud et la trempabilité des aciers.

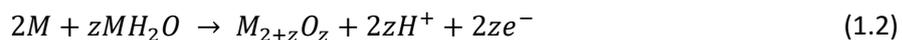
La présence de phosphore, soufre, et bore au sein du matériau n'est souvent pas désirée. Il s'agit d'impuretés chimiques qui ont généralement pour effet de fragiliser le matériau et de diminuer ses propriétés mécaniques ou sa résistance en corrosion.

Les aciers inoxydables austénitiques présentent 3 domaines sur leur courbe de polarisation, qui représente l'évolution du courant de dissolution de l'acier en fonction du potentiel auquel ils sont soumis, $i = f(E)$, indiquant trois comportements différents en fonction de leur potentiel de corrosion (Figure 1.2)[6].

Pour les potentiels de corrosion inférieurs au potentiel de passivation, on parle du domaine actif. Dans ce domaine, les aciers vont présenter une vitesse de dissolution rapide. Cette dissolution sera uniforme à la surface du matériau, selon la réaction (Eq 1.1) :



Pour les potentiels de corrosion situés entre le potentiel de passivation et le potentiel de transpassivation, on parle de domaine passif. Dans ce domaine, l'acier présente une corrosion uniforme et plus lente que dans le domaine actif. Les ions métalliques vont réagir avec le milieu et former une couche d'oxyde protectrice à la surface du métal, ce qui va ralentir la dissolution de ce dernier, selon l'équation (1.2) :



Pour les potentiels de corrosion supérieurs au potentiel de transpassivation, on parle de domaine transpassif. Dans ce domaine, la couche de passivation devient instable, elle peut rompre localement ou se déstabiliser totalement. Dans tous les cas, l'acier présente une vitesse de corrosion plus élevée que dans le domaine passif et présente des cas de corrosion localisée comme la corrosion intergranulaire.

Comme le montre la Figure 1.2, le potentiel de corrosion de l'acier peut changer en fonction du milieu et de la réaction de réduction associée. Dans le cadre du retraitement, les aciers sont exposés à un milieu acide nitrique dont la composition est susceptible d'évoluer. Une présentation de ce milieu est proposée dans la suite de ce chapitre.

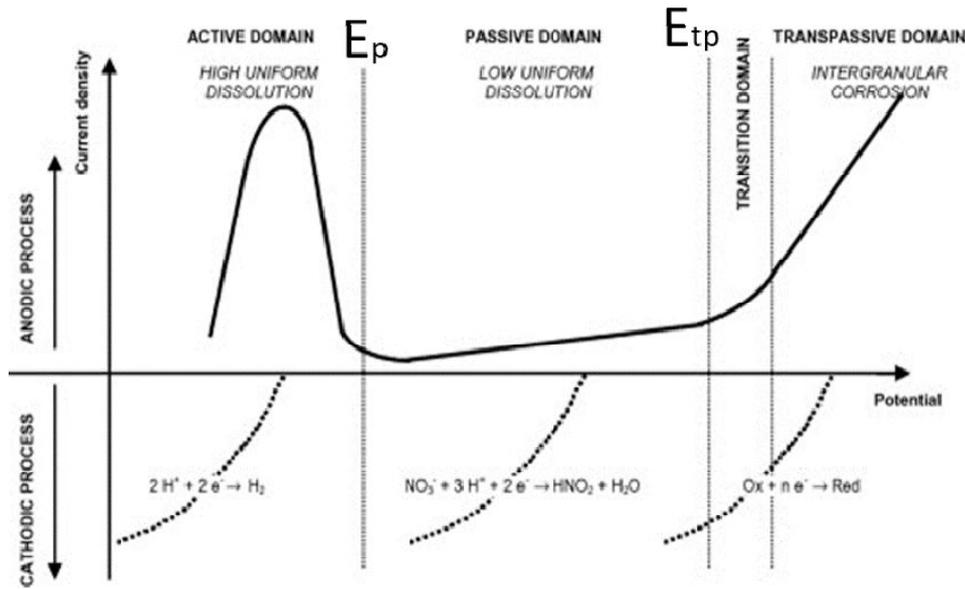


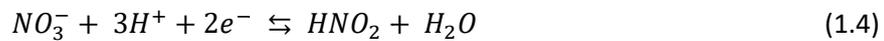
Figure 1.2 : Comportement électrochimique général des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique en fonction du potentiel[5]

1.3 Milieu nitrique

L'acide nitrique HNO_3 est un acide fort qui se dissocie de la façon suivante (Eq 1.3) [5].



Cette dissociation libère des ions NO_3^- qui se réduisent en HNO_2 selon la demi-équation redox suivante (Eq 1.4) :



L'équation de Nernst qui donne le potentiel d'équilibre E_{eq} du couple NO_3^-/HNO_2 est la suivante (Eq 1.5):

$$E_{eq} = E_0 + \left(\frac{2.303RT}{2F} \right) \log \left(\frac{[NO_3^-][H^+]^3}{[HNO_2]} \right) \quad (1.5)$$

Où E_0 est le potentiel standard du couple redox ($E_0 = 0,934 \text{ V/ESH}^1$ à 25°C [5]), R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T est la température absolue, F est la constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}), $[NO_3^-]$ est la concentration en ions nitrate (en mol.L^{-1}), $[H^+]$ est la concentration en ions hydronium (en mol.L^{-1}) et $[HNO_2]$ est la concentration en acide nitreux (en mol.L^{-1}).

Le pouvoir oxydant de l'acide nitrique, qui est lié à son potentiel d'équilibre, évolue avec la température ainsi qu'avec la concentration en HNO_3 et en HNO_2 . A la température d'ébullition, il varie entre 1,10 et 1,45 V/ESH pour des concentrations en acide nitrique comprises entre 0,5 et 14,4 mol.L^{-1} (d'après [5]).

En fonction de la nuance d'acier, de la concentration en acide nitrique et de la présence d'ions oxydants, l'acier peut entrer dans son domaine transpassif. En effet, au cours des opérations de retraitement, principalement lors de la dissolution du combustible nucléaire, des ions oxydants

¹ ESH : Electrode standard à hydrogène

(Pu(IV), Pu(VI), Np(VI), Ce(IV),...) peuvent se libérer dans la solution [5]. Certains de ces ions appartiennent à des couples redox dont le potentiel standard est supérieur à celui du couple redox NO_3^-/HNO_2 (Tableau 1-1 d'après [5]). Par conséquent, en présence d'une forte concentration de ces ions, la réaction de réduction de l'ion oxydant devient prépondérante sur celle de la réduction de l'acide nitrique (Figure 1.2). Le potentiel de corrosion de l'acier dans le milieu augmente alors et le domaine transpassif peut être atteint, ce qui se traduit dans certains cas par l'apparition de corrosion intergranulaire.

Tableau 1-1 : Potentiels standards des couples redox faisant intervenir des ions oxydants susceptibles d'être présents dans le milieu lors du traitement du combustible[5]

Origine	Couple Redox	Potentiel standard E_0 (à 25°C)(V/ESH)
Acide nitrique	N(V)/N(III)	0,934
Produit de fission	Pd(II)/Pd(0)	0,951
Combustible	Pu(IV)/Pu(III)	0,970
	Pu(VI)/Pu(IV)	1,040
Simulation de Pu et Np	V(V)/V(IV)	1,000
Combustible	Np(VI)/Np(V)	1,150
Corrosion	Cr(VI)/(Cr(III))	1,232
Produit de fission	Ru(VII)/Ru(IV)	1,533
	Ru(VIII)/Ru(VII)	1,660
Produit de fission	Ce(IV)/Ce(III)	1,610
Réactif	Mn(VI)/(Mn(IV))	1,679
Réactif	Ag(II)/Ag(I)	1,980

2 Corrosion intergranulaire (CIG)

La corrosion intergranulaire peut se définir comme un « phénomène d'attaque localisée aux joints de grains des métaux et alliages » [14]. Dans ce cas, la vitesse de corrosion d'un joint de grains est supérieure à celle des grains qui l'entourent. Un sillon d'attaque intergranulaire va alors se former entre les grains. A terme, cela peut mener au déchaussement des grains et ainsi fortement accélérer la dégradation du matériau.

La corrosion intergranulaire peut être liée à la formation de carbures de chrome aux joints de grains, à la suite d'un traitement thermique par exemple. Ces carbures de chrome provoquent, du fait de leur formation, une zone appauvrie en chrome aux joints de grains responsable de la dépassivation locale de l'acier. Ce phénomène bien connu [15], peut être évité en utilisant des aciers bas carbone (< 0,03 %) et à l'aide d'un traitement de réausténitisation suivi d'une trempe. Les aciers obtenus sont appelés aciers non sensibilisés. Mais ces derniers peuvent eux aussi présenter une forme de corrosion localisée aux joints de grains sous certaines conditions.

Le phénomène de corrosion intergranulaire prend place lorsque le potentiel de corrosion de l'acier se trouve dans son domaine transpassif. Il est possible de contrôler le milieu pour empêcher cette apparition.

Ainsi qu'évoqué dans la section 1.3, il est possible de contrôler la concentration en acide nitrique dans le milieu pour contrôler le potentiel d'équilibre du couple NO_3^-/HNO_2 (Eq 1.5). La nature des ions présents dans le milieu va aussi affecter fortement le comportement en corrosion. Par exemple, dans une solution d'acide nitrique 4 mol.L⁻¹ à 70 °C, l'ajout de 5.10⁻³ mol.L⁻¹ de Ce(IV) va conduire à une augmentation du potentiel de corrosion de 1,12 V/ESH dans l'acide nitrique seul, à 1,30 V/ESH

avec l'ajout de cérium. De la même manière, l'ajout de 1.10^{-2} mol.L⁻¹ de Pu(VI) augmente le potentiel de corrosion de 1,12 à 1,16 V/ESH [10]. Le milieu est un facteur sur lequel il est difficile d'agir industriellement, puisque la composition de ce milieu nitrique est intrinsèquement liée à la nature et au type de combustible traité.

Comme mentionné précédemment, dans le cadre de cette étude, l'attention est portée sur les facteurs métallurgiques sans négliger pour autant les interactions des aciers avec le milieu. Un intérêt particulier est porté sur l'impact de la composition chimique de l'acier et sur la nature et la composition des joints de grains, souvent cités comme pouvant influencer la résistance à la CIG [16, 17].

2.1 Influence de la nature et de la désorientation des joints de grains sur la CIG

La corrosion intergranulaire est localisée aux joints de grains. Il convient alors dans un premier temps de rappeler quelques notions concernant les joints de grains.

2.1.1 Rappels

Un joint de grains « sépare deux régions de même structure cristalline mais dont les réseaux sont désorientés » [18], les deux régions partageant des atomes communs, comme représenté sur la Figure 1.3.

Il est possible de classer les joints en plusieurs catégories selon différents critères. Si deux cristaux partagent des sites communs (nœuds) de façon non périodique, on parle de joints de grains généraux. A l'inverse, il est possible que les deux cristaux partagent des nœuds communs entre leurs deux réseaux cristallins. Ces sites forment un « réseau de site de coïncidence » (ou Coincidence Site Lattice, CSL). Ce réseau est caractérisé par son indice de coïncidence Σ . Cet indice correspond au rapport entre le volume de la maille du réseau de coïncidence par rapport à la maille cristalline initiale, ce qui revient à dire que c'est l'inverse de la densité de nœuds communs dans la maille de coïncidence [19]. On appelle les joints de grains présentant un réseau de coïncidence des joints spéciaux, ou joints CSL. Par exemple, un joint présentant un réseau de coïncidence dont la densité de nœuds communs entre les cristaux dans la maille de coïncidence est de 1/11 est appelé un joint $\Sigma 11$, comme illustré sur la Figure 1.4 .

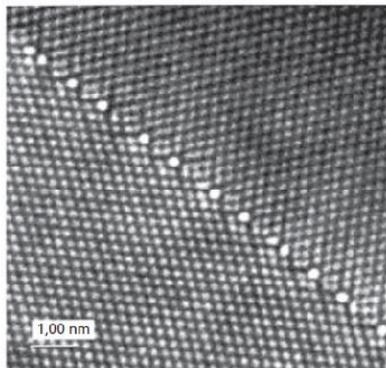


Figure 1.3 : Image en microscopie électronique à transmission haute résolution d'un joint de grains quasi-périodique d'angle 90° autour de [001] et de plan $(110)_1 // (100)_2$ dans l'or [20] d'après [21]

Il est aussi possible de classer les joints de grains selon leur angle de désorientation θ . L'angle θ correspond à l'angle de rotation autour d'une direction cristallographique [uvw] permettant le passage du réseau de l'un des cristaux à l'autre. Selon ce facteur, les joints se classent en deux

grandes catégories, les joints de faible désorientation (la limite d'angle de désorientation θ la plus souvent choisie est 15°) et les joints de forte désorientation.

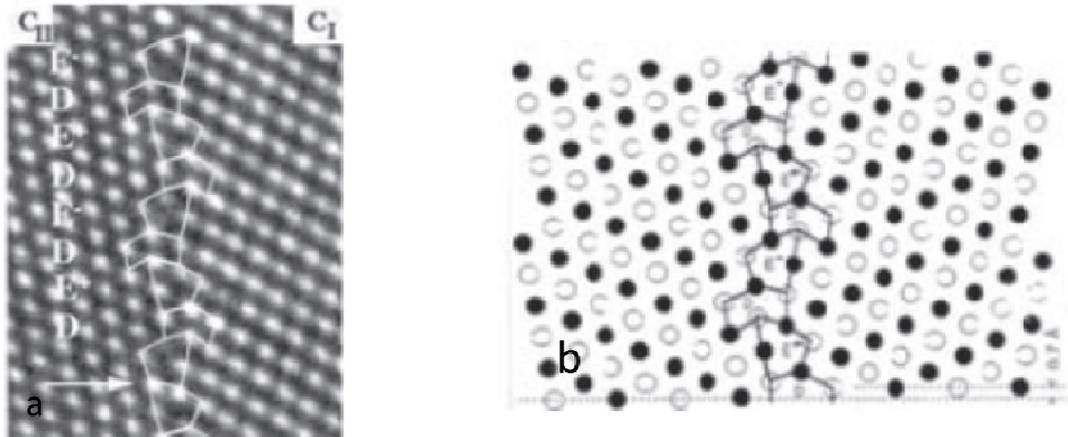


Figure 1.4 : Structure atomique: a) observée, b) simulée du joint de grains $\Sigma 11 \langle 332 \rangle$, dans le nickel avec les unités structurales représentées par des traits [20]

L'angle de désorientation entre les grains va affecter l'énergie des joints de grains. Il a été montré que les joints généraux de faible désorientation présentent une énergie plus faible que celle des joints généraux de forte désorientation [19], ce qui se traduit le plus souvent par une réactivité chimique plus faible. De même, à désorientation équivalente, les joints spéciaux présentent une énergie de joint plus faible que celle des joints généraux de forte désorientation, tel que représenté sur la Figure 1.5.

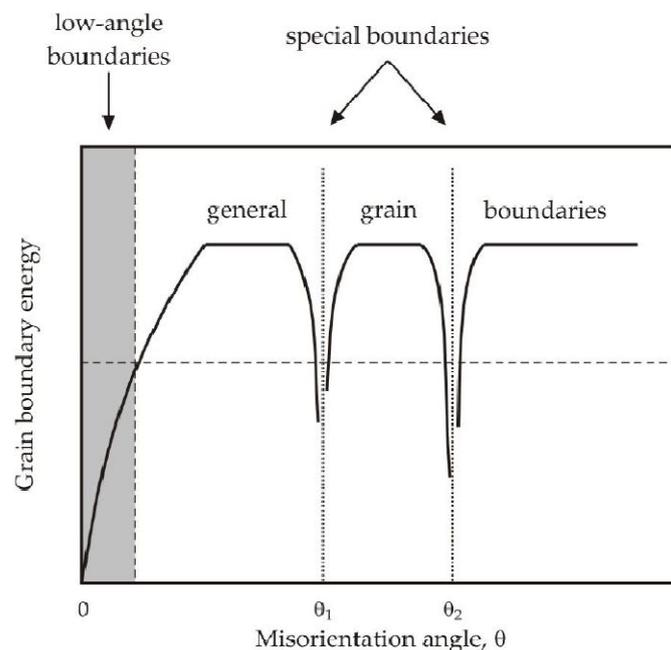


Figure 1.5: Représentation schématique de la variation de l'énergie de joint de grains en fonction de l'angle de désorientation θ du joint [18]

Les joints de grains sont des zones préférentielles pour la ségrégation. Dans les aciers inoxydables par exemple, les éléments légers tels que le bore, le phosphore ou le soufre sont peu solubles dans la matrice austénitique et vont avoir tendance à ségréger aux joints de grains, notamment lors de traitements thermiques entre 500 et 900 °C. Il existe différents modèles thermodynamiques pour décrire cette ségrégation. La relation de Hondros et Seah est souvent utilisée pour estimer le

coefficient d'enrichissement des joints de grains par un soluté[22]. Selon cette relation, le coefficient de ségrégation (ou d'enrichissement moyen β) d'un élément A aux joints de grains généraux est inversement proportionnel à sa solubilité au sein de la matrice d'élément B, selon la formule suivante (1.6) :

$$\beta = \frac{C_i^{JdG}}{C_i} a \frac{1}{C_{i0}} \quad (1.6)$$

Avec :

C_i^{JdG} : Concentration en élément A au joint de grains

C_i : Concentration en élément A au sein de la matrice

C_{i0} : Solubilité de l'élément A dans la matrice

a : Coefficient de proportionnalité valant entre 1 et 10

Hondros et Seah ont déterminé les coefficients d'enrichissement β pour différents solutés dans des matrices de Fe, Cu et Ni, en fonction de la solubilité de ces éléments (Figure 1.6). Il est possible de constater que les éléments légers, notamment le bore et le soufre, ont tendance à fortement s'enrichir aux joints de grains du fer mais aussi des aciers, en raison de leur faible solubilité.

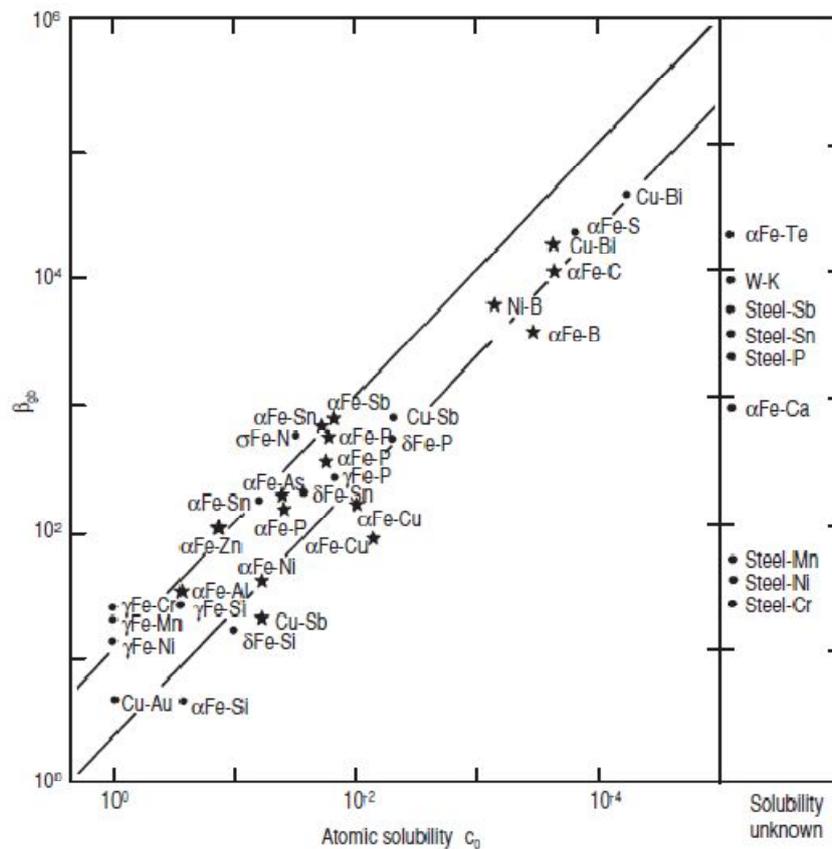


Figure 1.6 : Facteur d'enrichissement β des joints de grains en fonction de la solubilité inverse de l'élément au sein de la matrice[22]

2.1.2 Vitesse de corrosion intergranulaire

Peu d'études sur l'influence de la nature et de l'angle de désorientation des joints de grains sur la corrosion intergranulaire ont été réalisées sur des aciers inoxydables austénitiques non sensibilisés.

Wang a étudié l'influence de la nature du joint de grains sur son comportement en corrosion intergranulaire [23]. Pour cela, il a comparé deux aciers 316L avec des proportions de joints de grains CSL ($\Sigma < 29$) de 52 et 81 %. Ces aciers ont été immergés en milieu nitrique (5 mol.L^{-1}) bouillant et contenant des ions oxydants Cr^{6+} (8 g.L^{-1}). Il a observé que l'acier présentant le plus faible taux de joints généraux présente la plus faible densité de sillons d'attaque intergranulaire, les joints CSL de faible Σ semblant insensibles à la CIG dans ces conditions. Par contre, les profondeurs d'attaque intergranulaire mesurées pour les joints de grains attaqués sont identiques dans les deux matériaux.

Ces résultats ont aussi été observés sur des aciers inoxydables austénitiques sensibilisés. Kunikova a étudié un acier 316L, après un traitement de sensibilisation à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ [24]. Elle a observé que, suite à une attaque à l'acide oxalique, les joints généraux subissent de la corrosion intergranulaire, à l'inverse des joints spéciaux $\Sigma 3$. Un résultat similaire a aussi été obtenu sur un acier 304L sensibilisé à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ et immergé en milieu acide nitrique ($1,4 \text{ mol.L}^{-1}$) et acide fluorhydrique ($0,8 \text{ mol.L}^{-1}$) à température ambiante [25].

La nature du joint de grains a donc une influence sur son comportement en corrosion, possiblement liée à son énergie. En effet, les joints $\Sigma 3$, qui se comportent différemment des joints généraux, présentent aussi généralement une plus faible énergie que ces derniers.

En étudiant la corrosion de bicristaux d'aciers austénitiques bas carbone dans une solution d'acide nitrique 65 % enrichie en ions Cr^{6+} (5 g.L^{-1}), Leggett et Paxton ont observé que la profondeur des attaques intergranulaires était plus faible dans le cas des joints de faible désorientation. L'augmentation de l'angle de désorientation au-delà de 15° n'entraîne pas une augmentation de la profondeur d'attaque [26].

Froment rapporte que dans l'acide sulfurique, la corrosion intergranulaire de bicristaux d'aciers inoxydables austénitiques (17 % de chrome et 13,5 % de nickel) dépend de l'énergie du joint de grains, calculée pour un métal cubique à faces centrées [17]. Il nuance toutefois ce résultat en spécifiant, que dans le cas d'attaque intergranulaire sur des bicristaux d'aluminium, certains joints de macles présentent une très bonne résistance à la corrosion intergranulaire malgré une énergie de joint de grains élevée.

Ces résultats permettent de penser que l'énergie du joint de grains, qui peut varier avec la nature ou la désorientation de ce dernier, est un des facteurs influençant la vitesse de corrosion intergranulaire. Cependant l'énergie du joint de grains est aussi affectée, de manière non négligeable, par sa composition. La relation entre composition chimique du joint de grains et corrosion intergranulaire sera décrite ultérieurement dans ce chapitre.

A ce stade de la bibliographie, il est possible de résumer l'influence de la nature et de l'angle de désorientation des joints de grains de la façon suivante :

- une partie des joints spéciaux $\Sigma 3$ résistent à la corrosion intergranulaire ;
- les joints généraux de faible désorientation présentent une plus faible vitesse de corrosion que les joints généraux de forte désorientation.

2.2 Influence des éléments d'alliages sur la CIG en milieu acide nitrique

2.2.1 Chrome

Le chrome est un élément essentiel des aciers inoxydables. Il permet, en formant une couche passive protectrice, de fortement diminuer la cinétique de corrosion, notamment en milieu nitrique bouillant concentré à 65 %, ainsi que représenté sur la Figure 1.7 [27].

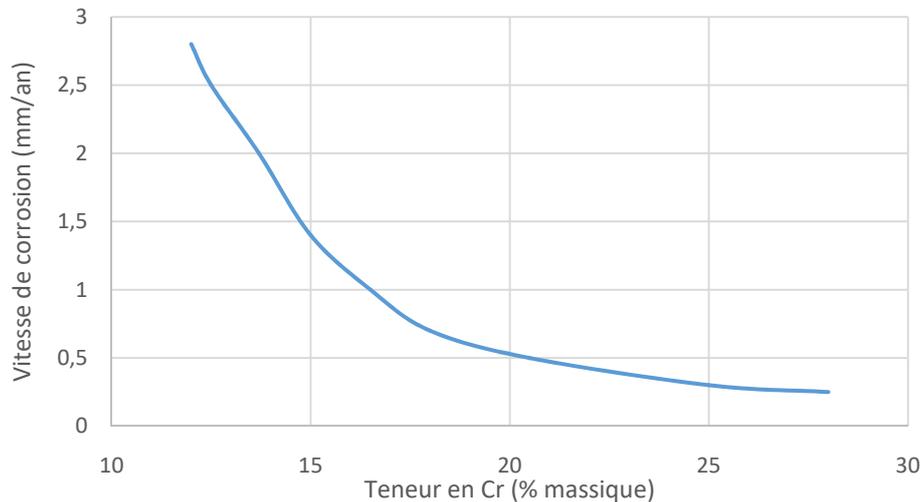


Figure 1.7 : Vitesse de corrosion généralisée des aciers inoxydables austénitiques en milieu HNO_3 (65 %) bouillant ($\approx 110^\circ\text{C}$) en fonction de leur teneur en Cr [28]

La majorité des études réalisées sur l'influence du chrome sur la corrosion intergranulaire concerne les aciers inoxydables austénitiques sensibilisés, et donc la corrosion intergranulaire suite à la déchromisation des joints de grains. Il existe toutefois une étude de Brunet, datant de 1971, où est comparé le comportement en corrosion d'un acier contenant 18 % de chrome et 10 % de nickel avec un acier contenant 25 % de chrome et 20 % de nickel [29]. Les deux aciers sont portés dans leur domaine transpassif pendant 240 h dans une solution d'acide nitrique. La perte de masse par unité de surface est la plus faible pour l'acier contenant le plus de chrome. De plus, l'observation en coupe transverse des échantillons montre que les sillons d'attaque intergranulaire sont plus profonds dans le cas de l'acier contenant 18 % de chrome ($> 50 \mu\text{m}$) par rapport à l'acier contenant 25 % de chrome (30 - 40 μm) dans les mêmes conditions d'essai. Ce résultat reste qualitatif, car la teneur en nickel varie entre les deux aciers, mais semble indiquer un effet positif du chrome sur la vitesse de corrosion intergranulaire.

2.2.2 Nickel

L'augmentation de la teneur en nickel au sein de l'acier a tendance à diminuer la résistance des aciers inoxydables austénitiques à la corrosion généralisée [29].

L'effet de la teneur en nickel sur la corrosion intergranulaire a été étudiée via des essais d'immersion réalisés en milieu nitrique (5 mol.L^{-1}) contenant du Cr^{6+} (1 g.L^{-1}) et bouillant. Pour des teneurs en nickel inférieures à 45 %, une faible augmentation de la perte de masse est observée quand la teneur en nickel augmente (Figure 1.8) [30]. A ce stade il n'est toutefois pas possible d'attribuer cette hausse à une accélération de la corrosion en surface ou à la présence de corrosion intergranulaire.

Au contraire, quand la teneur en nickel augmente au-delà de 50 % et à tailles de grains équivalentes, une forte hausse de la perte de masse est observée (Figure 1.8). Elle peut être attribuée au déchaussement de grains et donc à l'existence de corrosion intergranulaire. Il est à noter que, pour

de telles teneurs en nickel, il n'est plus vraiment possible de parler d'aciers. Il s'agit plutôt d'alliages base nickel.

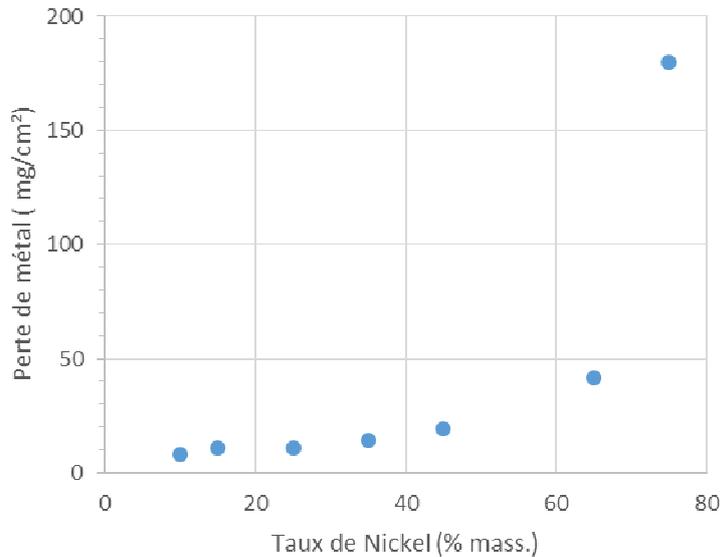


Figure 1.8 : Influence de la teneur en nickel (% mass.) sur la corrosion d'alliages Fe-17Cr-Ni en milieu HNO_3 (5 mol.L^{-1}) et Cr^{6+} (1 g.L^{-1}) bouillant ($T = 108 \text{ }^\circ\text{C}$)[30]

2.3 Éléments légers (B, C, P, S et N)

L'effet de ces éléments sur la CIG a souvent été étudié de manière simultanée dans la littérature car ils sont considérés, sauf dans le cas du carbone, comme des impuretés au sein des aciers. Il s'agit d'éléments qui présentent une faible solubilité au sein de la matrice austénitique.

Armijo a comparé la tenue à la corrosion de nuances d'aciers inoxydables austénitiques non sensibilisés (14 % de chrome et 14 % de nickel) et enrichies en phosphore, en carbone ou en azote dans une solution bouillante d'acide nitrique (5 mol.L^{-1}) contenant des ions Cr^{6+} ($0,46 \text{ mol.L}^{-1}$)[31]. Si l'acier contient moins de 500 ppm massique d'éléments légers cumulés, il ne présente pas de corrosion intergranulaire. Ce résultat a aussi été observé par Mayuzumi, sur un acier contenant 18 % de chrome, 14 % de nickel et moins de 500 ppm d'éléments légers cumulés, dans un milieu nitrique (13 mol.L^{-1}) bouillant ($T > 110^\circ\text{C}$) et contenant du Ce^{4+} ($7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)[32]. A l'inverse, la corrosion intergranulaire est observée pour des teneurs plus élevées en impuretés.

Le résultat donné par Armijo pour un taux d'éléments légers cumulés est tempéré dans le même article par l'essai réalisé avec le phosphore (Figure 1.9), où il est montré que pour une teneur en phosphore supérieure à 100 ppm, il y a apparition de corrosion intergranulaire.

Ioka a montré que, dans le cas d'un acier ultrapur, contenant 24 % de chrome, 21 % de nickel, 0,2 % de titane et moins de 100 ppm cumulés d'autres éléments (en dehors du fer), la présence de 0,7 ppm de bore suffit pour observer de la CIG dans un milieu nitrique (8 mol.L^{-1}) bouillant et contenant du Cr^{6+} (1 g.L^{-1}) [33]. Il a aussi observé que le bore semblait ségréger légèrement aux joints de grains [33].

Dans une étude réalisée sur des nuances d'aciers contenant 18% de chrome et 14% de nickel dopés en phosphore, en soufre, en carbone ou en azote, immergés dans une solution d'acide nitrique (13 mol.L^{-1}) contenant des ions Ce^{4+} ($7,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), Mazyuzumi a démontré que l'ajout de 0,1 % d'azote, ou 50 ppm de phosphore, de carbone ou de soufre suffit à entraîner l'apparition de

corrosion intergranulaire [34]. L'augmentation de la teneur en éléments légers tend aussi à augmenter la vitesse de corrosion intergranulaire (Figure 1.10).

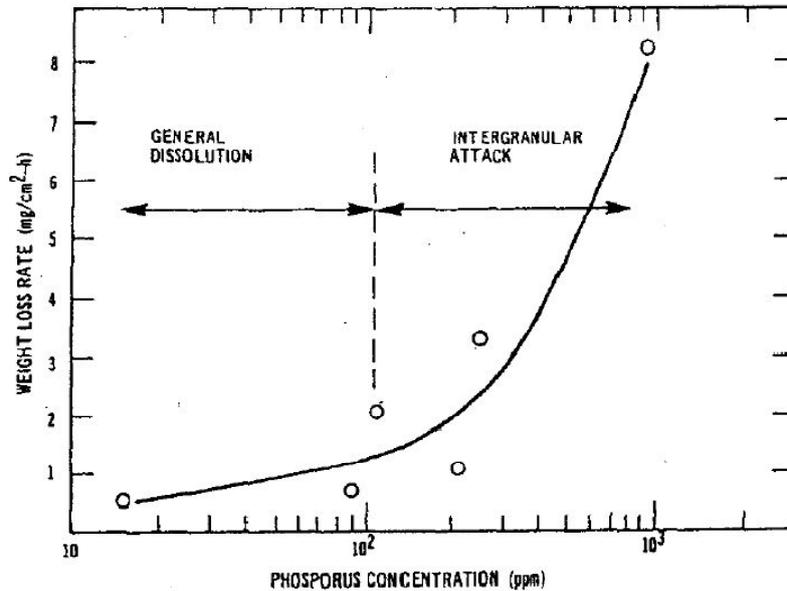


Figure 1.9: Vitesse de perte de masse en fonction de la teneur en phosphore au sein d'un acier 14 % Cr -14 % Ni en milieu HNO_3 (5 mol.L^{-1}) et Ce^{6+} ($0,46 \text{ mol.L}^{-1}$) à ébullition ($T \approx 106 \text{ }^\circ\text{C}$) [31]

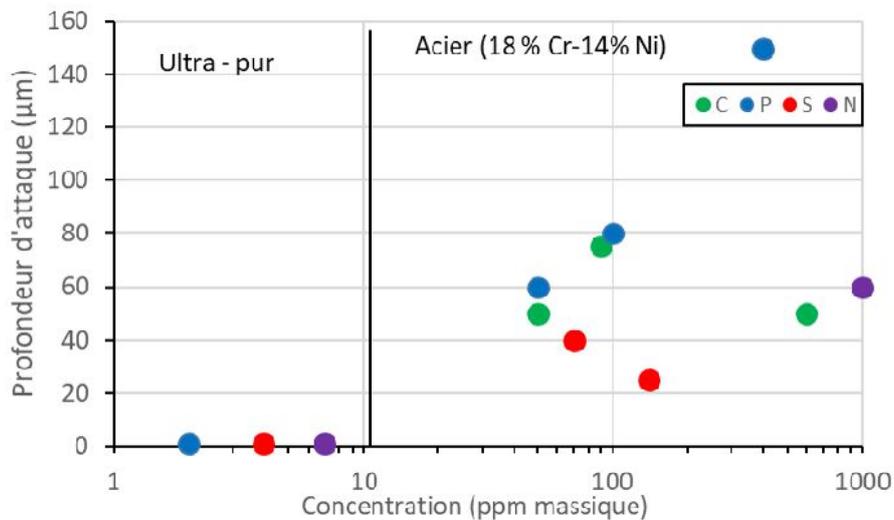


Figure 1.10 : Profondeur moyenne d'attaque intergranulaire en fonction du taux d'impuretés ou de carbone ajouté à un acier austénitique inoxydable ultrapur 18 % Cr-14 % Ni et X % en élément légers en milieu nitrique (13 mol.L^{-1}) contenant des ions Ce^{4+} ($7.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) [35]

Le carbone influence lui aussi le comportement à la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques non sensibilisés. Selon Stolarz, l'absence de carbone provoque une absence de corrosion intergranulaire d'un alliage ultrapur contenant 18% de chrome et 14% de nickel dans un milieu acide nitrique ($14,4 \text{ mol.L}^{-1}$) et bouillant [36].

Tous ces résultats ont été obtenus sur des aciers et dans des milieux différents, mais une constante ressort. Au-delà d'une certaine teneur en éléments légers, qu'il s'agisse d'un seul élément ou d'une teneur cumulée, il y a apparition de corrosion intergranulaire en cas d'immersion dans une solution suffisamment oxydante pouvant placer le matériau dans son domaine transpassif.

En comparant les profondeurs d'attaques intergranulaires en fonction de la concentration en éléments légers (Figure 1.10), pour des concentrations massiques proches, le phosphore, le soufre, le carbone et l'azote ne semblent pas avoir exactement le même effet sur les profondeurs d'attaques par corrosion intergranulaire, donc de facto sur la vitesse de corrosion des joints de grains. Parmi ces quatre éléments, la teneur en phosphore semble être la plus critique.

Des travaux ont été réalisés par Ioka pour comparer l'influence de différents éléments (S, P, B, C, Mn et Si) sur la corrosion de nuances d'aciers inoxydables austénitiques contenant 24-28 % at. de chrome et 18-21 % at. de nickel et enrichies en divers éléments mineurs. Il teste la tenue à la corrosion de ces aciers en les immergeant dans une solution d'acide nitrique (8 mol.L⁻¹) bouillant et contenant du Cr⁶⁺ (1 g.L⁻¹) [37]. En dehors de la nuance d'acier non enrichie et de la nuance présentant une teneur en silicium de 8 % at. (≈ 4 % mass.), tous les aciers testés présentent de la corrosion intergranulaire dans le milieu. A partir de la vitesse de corrosion déterminée par gravimétrie et en utilisant une régression linéaire, il a assigné à chaque élément un coefficient, reflétant son degré d'influence sur la vitesse de corrosion globale, reporté dans l'équation (1.7).

$$V_{corr} = a + b \cdot [B] + c \cdot [C] + d \cdot [Si] + e \cdot [P] + f \cdot [S] + g \cdot [Mn] \quad (1.7)$$

où V_{corr} représente la vitesse de corrosion globale (g.m⁻².h⁻¹), les coefficients a à g traduisent l'effet des éléments (a en g.m⁻².h⁻¹, les autres en g.m⁻².h⁻¹.appm⁻¹) (appm = ppm atomique), et [X] représente la concentration de l'élément X (en appm). Les valeurs identifiées pour chaque coefficient sont données dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2 : Valeurs identifiées des coefficients a à g de l'équation 1.7[37]

Élément	a	b	c	d	e	f	g
	-	B	C	Si	P	S	Mn
Coefficient	2,2	2,1.10 ⁻¹	7,29.10 ⁻³	4,49.10 ⁻⁴	9,50.10 ⁻³	5,26.10 ⁻³	1,43.10 ⁻⁷
Ecart-type	0.7	5,02.10 ⁻²	3,78.10 ⁻³	2,12.10 ⁻⁴	4,16.10 ⁻³	3,96.10 ⁻³	1,83.10 ⁻⁴

Il est spécifié dans l'étude que des grains se sont détachés des aciers à la fin des essais de corrosion. Néanmoins l'auteur n'indique pas dans quelle mesure la perte de masse mesurée est une contribution de la dissolution en surface et/ou de la perte des grains. Afin de discriminer l'effet des éléments mineurs sur la corrosion généralisée de celui sur la corrosion intergranulaire, il aurait fallu poursuivre les essais d'immersion plus longtemps pour atteindre le stade d'un déchaussement généralisé des grains.

Les données du Tableau 1-2 mettent en évidence que l'influence du bore, dont le coefficient d'impureté, égal à 2,1.10⁻¹, est 10 fois supérieure à ceux du carbone, du phosphore ou du soufre, pour des concentrations similaires. Selon ces travaux, le bore a donc l'influence la plus nocive parmi les éléments étudiés. Ce résultat est cohérent avec les résultats vus précédemment qui indiquaient que la présence de 0,7 ppm de bore déclenche l'apparition de la CIG quand il faut 50 ppm de phosphore, de carbone ou de soufre pour le faire [33, 34]. Le très faible coefficient du manganèse, 1,4.10⁻⁷, est lui aussi cohérent avec ce qui a été observé sur l'absence d'influence du manganèse sur la corrosion intergranulaire.

2.3.1 Silicium

Le silicium est un élément connu pour avoir une influence sur la corrosion de surface et la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique.

Corrosion de surface

Le comportement électrochimique de l'acier Uranus S1N (4 % de silicium) et de l'acier 304L (0,5 % de silicium) en milieu nitrique (4 mol.L⁻¹) à 100 °C en présence, ou non, d'ions oxydants V⁵⁺ est donné sur la Figure 1.11[38, 39]. En milieu nitrique seul (Figure 1.11a), les courbes intensité-potentiel obtenues montrent que le potentiel de corrosion de l'acier Uranus S1N (- 0,15 V/MSE²) est plus faible que celui de l'acier 304L (0,18 V/MSE). De plus, la densité de corrosion sur le palier passif est plus élevée pour l'Uranus S1N que pour l'acier 304L, signe d'une vitesse de corrosion de surface (ou généralisée) plus élevée.

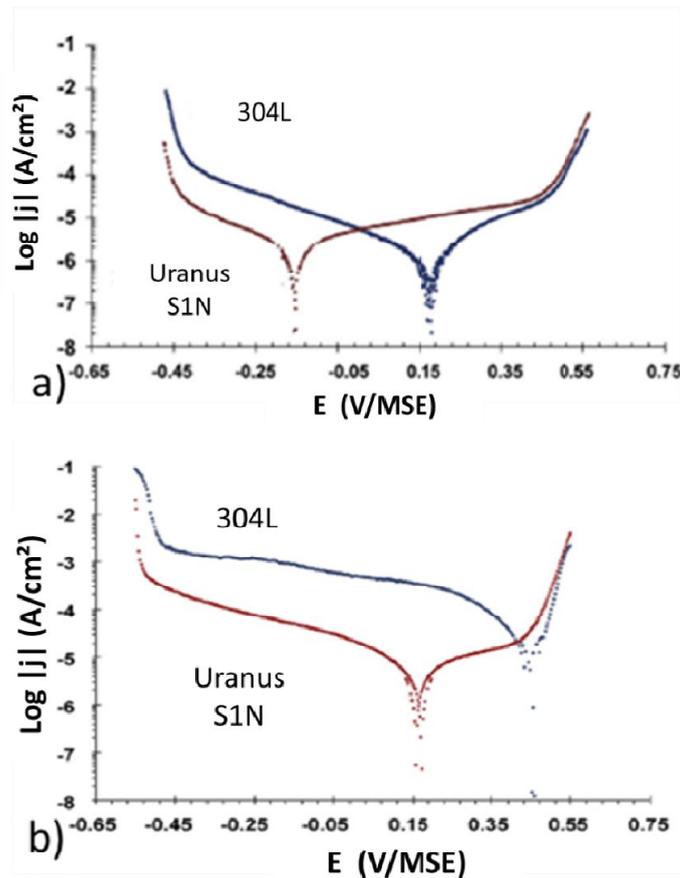


Figure 1.11 : Courbes intensité-potentiel (voltammétrie linéaire 0,2 mV/s) obtenue sur l'acier 304L (0,5 % Si) (en bleu) et l'acier Uranus S1N (4 % de Si) (en rouge) dans une solution d'acide nitrique 4 mol.L⁻¹ à 100 °C : a) sans ions oxydants, b) en présence d'ions V⁵⁺ (1,9.10⁻³ mol.L⁻¹) [38, 39]

Ce décalage du potentiel de corrosion de l'Uranus S1N s'observe aussi en présence d'ions oxydants dans le milieu nitrique. Ainsi les essais de voltammétrie linéaire, réalisés dans une solution d'acide nitrique (4 mol.L⁻¹) bouillante et contenant des ions oxydants V⁵⁺ (1,9.10⁻³ mol.L⁻¹), montrent que l'acier Uranus S1N (en rouge) présente dans ce milieu un potentiel de corrosion de 0,15 V/MSE, situé dans le domaine passif de l'acier (Figure 1.11b). A l'inverse, l'acier 304L (en bleu) présente un potentiel de corrosion de 0,45 V/MSE, situé dans son domaine transpassif [39]. Le potentiel de corrosion de l'acier Uranus S1N étant dans le domaine passif de l'acier, ce dernier n'est pas dans les conditions où se déclenche la corrosion intergranulaire, d'où l'absence de CIG pour cet acier dans ce milieu.

² MSE : Electrode au sulfate mercureux

Etat de l'art

L'effet du silicium sur la vitesse de corrosion de surface a été étudié précédemment par Coriou à l'aide de nuances d'aciers inoxydables austénitiques contenant 16 % de chrome et 14 % de nickel. La teneur en silicium de ces nuances varie entre 0,1 et 4 %. Les aciers sont immergés dans une solution d'acide nitrique (5 mol.L^{-1}) contenant des ions Cr^{3+} (1 g.L^{-1}), afin de les placer dans leur domaine passif, pour déterminer leur vitesse de corrosion de surface. Les résultats sont reportés sur la Figure 1.12. Il est possible de noter que la vitesse de corrosion de surface augmente avec la teneur en silicium de l'acier quand ce dernier dépasse 3,3 %. [40].

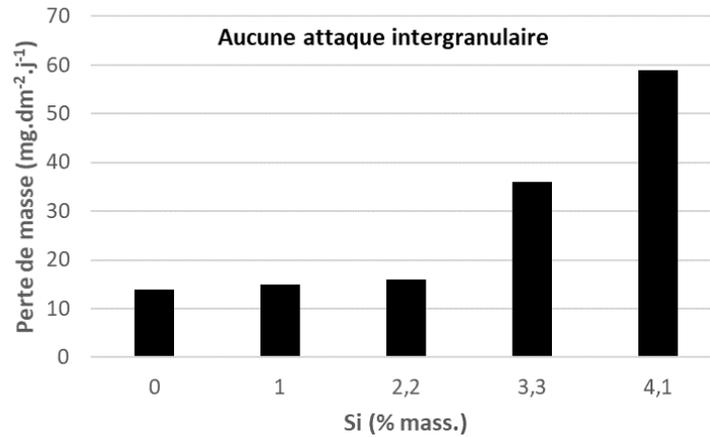


Figure 1.12 : Influence de la teneur en silicium d'aciers contenant 16 % de Cr et 14 % de Ni immergés dans une solution d'acide nitrique (5 mol.L^{-1}) et de Cr^{3+} (1 g.L^{-1}) bouillant (solution renouvelée toutes les 24h)[40]

L'augmentation de la vitesse de corrosion de surface des aciers austénitiques en fonction de leur teneur en silicium pourrait être liée à une évolution de la composition de la couche d'oxyde se formant à la surface du matériau. Robin a comparé les compositions des films formés en surface des aciers 304L et Uranus S1N après polarisation pendant 120 minutes dans de l'acide nitrique à 40,5 % en masse [41]. Les compositions des films, déterminées par XPS, sont rapportées dans la Figure 1.13 où elles sont données en pourcentage atomique.

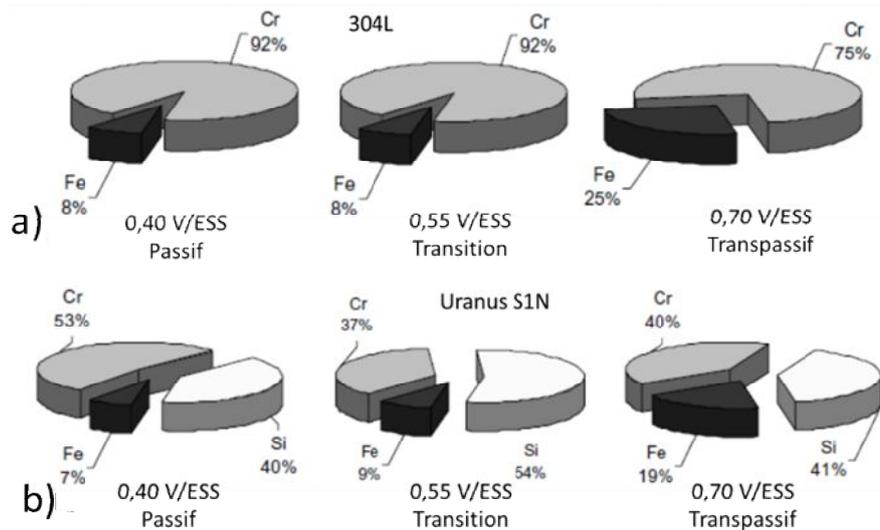


Figure 1.13 : Composition du film formé après polarisation dans une solution d'acide nitrique (40,5 % mass.) à 50°C pendant 120 minutes, a) 304L, b) Uranus S1N [41]

Etat de l'art

L'ajout de silicium au sein de l'acier modifie considérablement la composition du film formé à sa surface. Dans des conditions de passivité (0,40 V/ESS³), la teneur en fer de la couche ne varie pas entre les 2 aciers, mais la teneur en chrome diminue de 92 à 53 % at. entre l'acier 304L et l'acier Uranus S1N, tandis que la teneur en silicium augmente de 0 à 40 %at. La couche passive étant moins riche en chrome avec l'augmentation de la teneur en silicium, ceci pourrait expliquer en partie l'augmentation de la vitesse de corrosion de surface avec le taux de silicium dans les conditions de passivation (Figure 1.12).

Pour un potentiel de polarisation situé au début de la zone transpassive (0,55 V/ESS), la composition de la couche ne varie pas pour l'acier 304L par rapport au domaine passif. Dans le cas de l'acier Uranus S1N, la teneur en silicium augmente, de 40 à 54 % at., tandis que celle en chrome diminue, de 53 à 37 % at.

Enfin, pour un potentiel de polarisation situé dans le domaine transpassif (0,70 V/ESS), le taux de chrome dans le film formé en surface de l'acier 304L diminue par rapport au domaine passif, passant de 92 à 75 % at. tandis que le taux de fer augmente, passant de 8 à 25 % at.. Dans le cas de l'acier Uranus S1N, la teneur en silicium de la couche est similaire à celle obtenue dans le domaine passif. Par contre, la teneur en fer augmente, passant de 7 à 19 %, et la teneur en chrome diminue, passant de 53 à 40 %at. Il est possible de noter que, pour les trois potentiels, le taux de silicium dans la couche est toujours au minimum de 40 % at. Laurent a obtenu des résultats similaires lors de la détermination de la composition de la couche passive de ces deux aciers en milieu nitrique, 4 mol.L⁻¹, à 100 °C [42]. Elle a observé, par STEM-EDX, que la couche passive de l'acier Uranus S1N comprenait deux sous-couches. La première sous-couche, en contact avec le milieu nitrique, est plus riche en chrome que la seconde sous-couche, en contact avec l'acier, qui elle est plus riche en silicium.

Corrosion intergranulaire

Laurent a également noté une absence d'attaque intergranulaire de l'acier Uranus S1N après avoir polarisé un échantillon à 0,65 V/MSE, potentiel situé dans le domaine transpassif de l'acier, pendant 1000 s dans de l'acide nitrique, 4 mol.L⁻¹, à 40 °C (Figure 1.14a)[38]. L'acier 304L, soumis au même traitement, présente des sillons d'attaque intergranulaire (Figure 1.14b).

Nagano a démontré qu'une teneur en silicium de 5 % dans un acier inoxydable du type 25-20 inhibe l'effet négatif du phosphore [43]. Stolarz a pu observer le même effet ; l'impact du carbone sur la CIG est annulé lorsque l'acier contient plus de 4 % de silicium[36].

Ces résultats ont aussi été obtenus sur des aciers ultrapurs. La corrosion intergranulaire disparaît lorsque la teneur en silicium dépasse 2 % lors de l'essai de Coriou [40], 3,3 % lors de l'essai de Pinard-Legry [6] et 4 % dans l'essai de Armijo [31]. D'après ces essais, la présence d'une forte teneur en silicium rend insensible l'acier à la corrosion intergranulaire en milieu nitrique oxydant et bouillant, malgré la présence d'impuretés dans l'acier.

A l'inverse, Armijo montre que l'ajout de silicium au-delà de 0,1 % dans un acier inoxydable austénitique ultrapur contenant 14 % de chrome et 14 % de nickel et moins de 300 ppm d'éléments légers, entraîne l'apparition de corrosion intergranulaire en milieu nitrique (5 mol.L⁻¹) bouillant et contenant des ions oxydants Cr⁶⁺ (0,46 mol.L⁻¹)[31]. Ce résultat est confirmé par Perrin pour un acier de même composition [44].

³ ESS : Electrode au sulfate mercurieux saturé

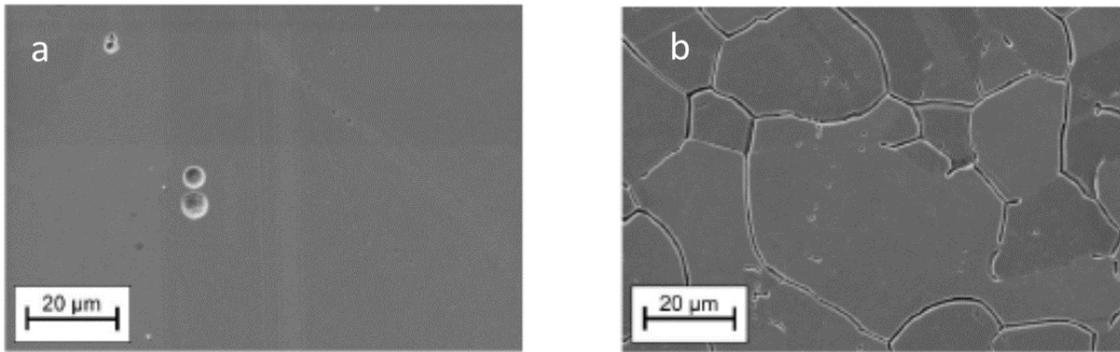


Figure 1.14 : Observation en MEB de la surface d'acier Uranus S1N (a) et 304L (b) après 1000 s de polarisation à 0,65 V/MSE dans une solution d'acide nitrique 4 mol.L⁻¹ à 40 °C [38]

Coriou a montré que tant que la teneur en silicium augmente, entre 0,1 % et 1 %, la vitesse de corrosion totale augmente, ainsi que la profondeur des sillons d'attaque intergranulaire [40]. Ce résultat a aussi été observé par Armijo [31] et par Pinard-Legry (Figure 1.15 ([6]d'après [45])). Ces trois auteurs indiquent aussi que la vitesse de corrosion totale, en milieu nitrique oxydant et bouillant, diminue avec le taux de silicium une fois que ce dernier dépasse 1 % en masse au sein de l'acier.

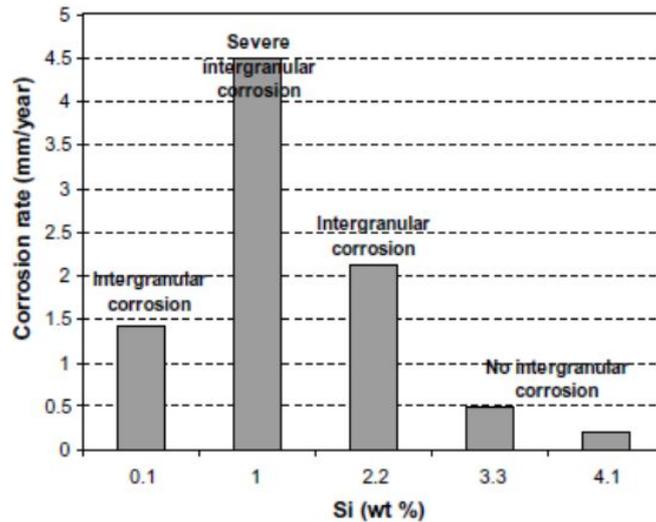


Figure 1.15 : Vitesse de corrosion totale d'un acier contenant 18% de chrome et 14% de nickel en fonction du taux de silicium en milieu nitrique (5 mol.L⁻¹) contenant du Cr⁶⁺ (1g.L⁻¹) [6]d'après [45]

Le silicium joue donc un rôle ambivalent sur la sensibilité des aciers à la corrosion intergranulaire, selon sa teneur dans l'acier. Il favorise la corrosion intergranulaire pour de faibles teneurs (de 0,1 à 1 %) et prémunit l'acier de la corrosion intergranulaire pour des teneurs supérieures à 3,3%.

Les travaux présentés sur la Figure 1.15 peuvent être mis en parallèle avec les travaux réalisés par Desestret pour déterminer l'évolution du rapport entre l'énergie de joints de grains et l'énergie de surface ($E_{\text{joints de grains}}/E_{\text{surface}}$) en fonction de la teneur en silicium [46]. Il a déterminé ce rapport à l'aide d'une attaque thermique sur des aciers contenant 16 % de chrome, 14 % de nickel et une teneur en silicium variant entre 0,1 et 6 %. Les résultats de ces travaux sont rapportés sur la Figure 1.16. Le rapport atteint son maximum pour une teneur en silicium de 1,3 %, ce qui correspond à la vitesse maximale de corrosion totale observée (et à la plus forte intensité de corrosion intergranulaire) sur la Figure 1.15. Au-delà d'une teneur en silicium de 1, % le rapport diminue. Il devient inférieur à celui déterminé pour de très faibles teneurs en silicium, où normalement la corrosion intergranulaire n'est

pas observée, au-delà de 3,5%. Ce résultat est cohérent avec l'absence de corrosion intergranulaire observée au-delà de 3,3 % de silicium par Pinard-Legry[6].

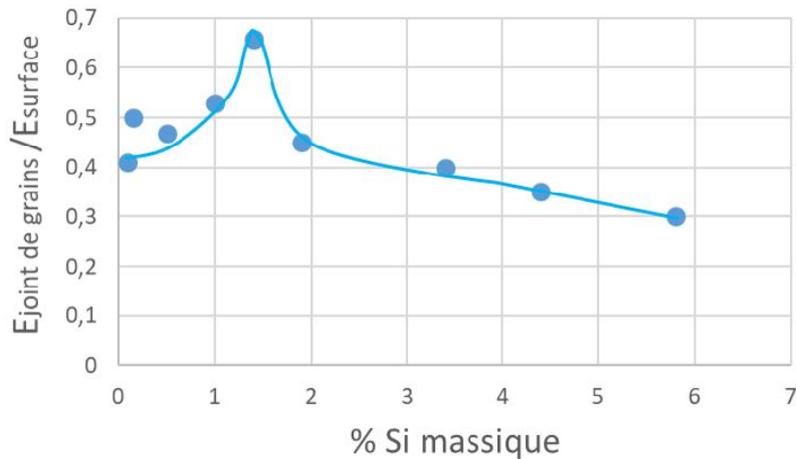


Figure 1.16 : Evolution du rapport énergie de joint de grains ($E_{\text{joints de grains}}$)/ énergie de surface (E_{surface}) en fonction de la teneur en silicium d'un acier 16 %Cr-14 %Ni déterminé par attaque thermique d'après[46]

Néanmoins, Kasparova a mis en évidence, sur un acier contenant 20 % de chrome et 20 % de nickel, un maximum du rapport énergie du joint/énergie de surface pour un taux de silicium de 3,7 %, soit sensiblement supérieur à celui obtenu par Desestret[47].

Par microscopie analytique électronique à haute résolution (HRAEM), Honda a réalisé des profils de composition chimique au niveau de joints de grains de trois nuances d'acier contenant 18% de chrome, 14 % de nickel et entre 0,06 et 3,76 % de silicium(Figure 1.17)[48]. Dans le cas de l'acier contenant 0,06 % de silicium, la teneur en silicium reste inférieure au seuil de détection de la technique (en bleu sur la Figure 1.17). Dans le cas de l'acier contenant 1 % de silicium, un enrichissement en silicium est observé aux joints de grains :la teneur en silicium atteint 4,5 %.Un enrichissement en chrome (+1 %) et un appauvrissement en fer (-1 %), non montrés ici, sont également observés. Enfin, dans le cas de l'acier contenant 3,76 % de silicium, un appauvrissement en silicium est observé au niveau du joint de grains où la teneur est de 4 % contre 5 % dans les grains environnant.

Etat de l'art

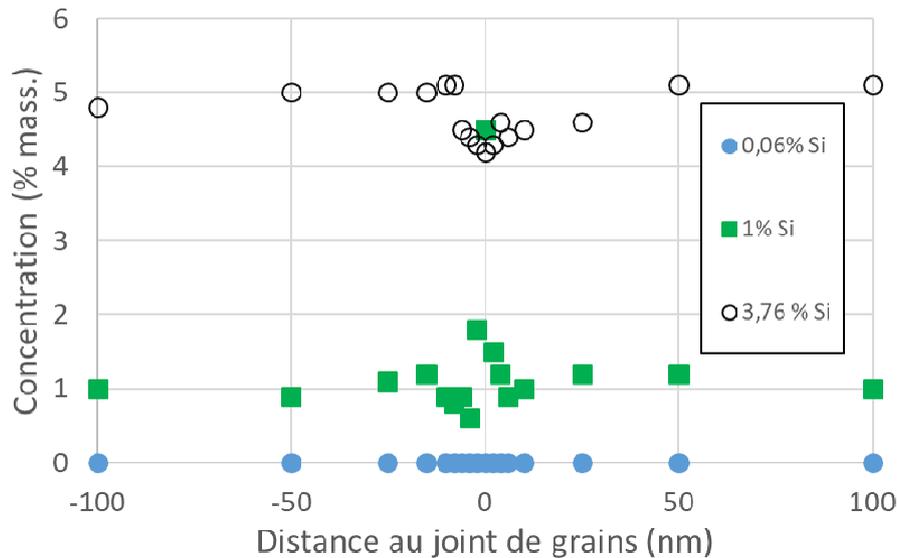


Figure 1.17 : Profils de concentration en silicium mesurés par MET-EDX perpendiculairement à un joint de grains dans 3 aciers inoxydables austénitiques Fe18Cr15NiXSi avec des teneurs variables en silicium (d'après [48]).

2.3.2 Synthèse de l'influence des éléments d'alliages

A ce stade de la bibliographie, il est possible de résumer l'impact des éléments chimiques sur le comportement en corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique oxydant de la façon suivante :

- L'augmentation de la teneur en chrome ralentit les vitesses de corrosion de surface et intergranulaire.
- La présence d'impuretés (S, P, B ou N) ou de carbone entraîne l'apparition de corrosion intergranulaire. La vitesse de corrosion intergranulaire augmente avec le taux d'impuretés et/ou de carbone.
- Une forte teneur en silicium (> 3,3 %) entraîne une hausse de la vitesse de corrosion de surface et modifie la composition de la couche passive. Le potentiel de corrosion de l'acier, en milieu nitrique oxydant et bouillant, se situe dans son domaine passif, ce qui le prémunit de la corrosion intergranulaire. Toutefois, même en conditions de transpassivité, l'acier ne présente pas de signes de corrosion localisée aux joints de grains.
- La corrosion intergranulaire apparaît à partir d'une teneur de 0,1 % en silicium. Elle s'intensifie quand la teneur augmente entre 0,1 et 1 % puis diminue entre 1 et 3,3 %, avant de disparaître.
- Le rapport $E_{\text{joints de grains}}/E_{\text{surface}}$ suit la même évolution que la vitesse de corrosion totale avec la teneur en silicium.
- Dans un acier présentant une teneur de 1 % en silicium, un enrichissement en silicium a été observé au joint de grains. Aucun enrichissement en silicium n'a été observé aux joints de grains d'un acier contenant 3,76 % en silicium.

3 Origine la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques

Dans la littérature, Ghiban et Kasparova ont proposé des explications à l'influence du silicium sur la sensibilité des aciers à la corrosion intergranulaire.

3.1 Hypothèse du carbone dispersé : modèle de Ghiban

Le modèle de Ghiban repose sur l'action couplée du silicium et du carbone. Ces deux éléments ont tendance à ségréger aux joints de grains [27, 48, 49]. Or, du fait de leurs nuages électroniques assez similaires, ils ont une électronégativité proche qui génère des forces de répulsion entre les atomes des deux éléments [50]. Ce phénomène empêche la co-ségrégation de ces deux éléments aux joints de grains lorsque l'un d'eux est présent à une forte teneur dans l'acier.

Selon ce modèle, lorsque l'acier présente un fort taux de silicium et un faible taux de carbone, le silicium ségrége aux joints de grains empêchant la ségrégation du carbone dans ces zones. En cas de précipitation de carbures de chrome, ceux-ci se forment dans la matrice. Suite à la ségrégation du silicium aux joints de grains, et en raison de son caractère électronégatif, les joints de grains vont jouer le rôle de cathode par rapport aux grains adjacents. Cela a pour effet de protéger les joints de grains de la corrosion. Ce modèle est représenté sur la partie a de la Figure 1.18.

Dans le cas d'un acier présentant un fort taux de silicium et de carbone, le carbone va ségréger aux joints des grains en cas de traitement de sensibilisation, entraînant la formation de carbures de chrome et causant l'apparition de corrosion intergranulaire. Ce modèle est représenté sur la partie b de la Figure 1.18.

Le modèle de Ghiban présente des limites par rapport à la thématique de l'étude. Il permet en effet de proposer une explication à la tenue à la corrosion intergranulaire d'aciers sensibilisés présentant de fortes teneurs en silicium. Or, l'étude porte sur la tenue à la corrosion intergranulaire d'aciers inoxydables austénitiques non sensibilisés. Cependant l'intérêt de ce modèle repose dans son explication de l'influence du silicium. La présence d'une forte teneur en silicium aux joints de grains permettrait d'éviter la ségrégation du carbone, et la diminution de la teneur en chrome des joints de grains, et possiblement d'autres impuretés chimiques dans ces zones. Toutefois, en s'appuyant sur les travaux de Laurent, la ségrégation de silicium au joint aurait pour effet de baisser le potentiel de corrosion de ce dernier, de le rendre moins noble que les grains adjacents et donc en faire la zone qui subirait la corrosion.

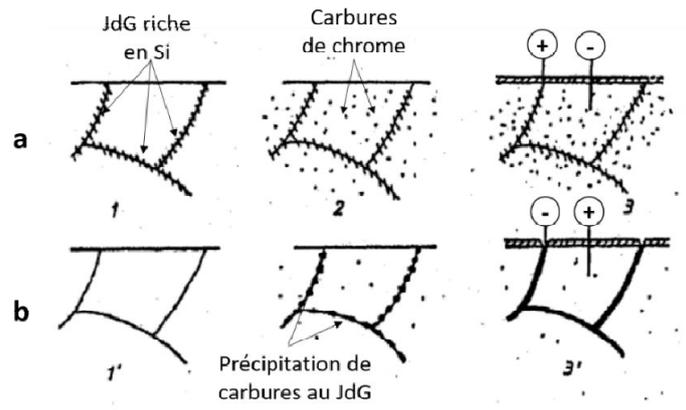


Figure 1.18 : Représentation schématique du modèle de Ghiban : influence du silicium sur le comportement des aciers inoxydables austénitiques face à la corrosion : a) forte concentration en Si et faible concentration en C, b) forte concentration en Si et forte concentration en C

Ghiban parle de la ségrégation aux joints de grains. Or, aucune étude n'a montré de ségrégation du silicium aux joints de grains pour les aciers riches en silicium et insensibles à la CIG. A l'inverse, Honda a montré une ségrégation en silicium pour un acier avec un taux de 1% de silicium mais pas pour un acier présentant un taux de 4 % (Figure 1.17). Il reste néanmoins l'idée qu'en présence d'une forte teneur nominale en silicium dans l'acier, sans entraîner d'enrichissement en silicium aux joints de grains, le carbone (et/ou les autres impuretés) ne pourrait ségréger aux joints de grains. Le joint de grains ne présenterait alors pas de différences de compositions avec les grains adjacents, et donc ne se dissoudrait pas de façon préférentielle dans le domaine transpassif.

3.2 Hypothèse à partir des travaux de Kasparova

Kasparova a étudié l'influence du silicium sur la structure électronique et le comportement électrochimique en corrosion, d'aciers austénitiques contenant 20 % de chrome et de nickel [47, 51-53]. Son objectif est d'étudier l'influence du silicium sur la densité du nuage électronique autour du noyau du ^{57}Fe .

Pour cela la spectroscopie de Mössbauer est utilisée sur des alliages présentant des teneurs en silicium comprises entre 0,05 % et 4,8 %. Lorsque le taux de silicium augmente au sein de l'acier, les spectres mettent en évidence un déplacement isomérique positif des pics singlets, qui correspondent à la densité de distribution des électrons de manière sphérique et symétrique autour du noyau, et doublets, correspondant à la distribution asymétrique. Ce résultat peut se traduire par une diminution de la densité du nuage électronique du fer dans la structure austénitique lorsque le taux de silicium augmente.

A partir de ce résultat, Kasparova explique que le silicium joue un rôle d'accepteur d'électrons par rapport aux atomes de fer dans la matrice. En diminuant la densité du nuage électronique du fer, il va faciliter la réaction des ions de fer en surface avec le milieu auquel il est exposé, facilitant la dissolution de l'acier, surtout dans le domaine transpassif.

A partir de ces résultats, il est possible d'établir une hypothèse pouvant expliquer le rôle ambivalent du silicium dans l'acier. De 0,1 à 1 % de silicium, il y aurait un enrichissement en silicium aux joints de grains, et donc très localement une diminution de la densité du nuage électronique du fer, créant une zone pouvant se dissoudre plus facilement en conditions transpassive.

Au delà de 1 % de silicium, le facteur d'enrichissement en silicium du joint de grains par rapport à la matrice diminuerait. Les atomes de fer des grains deviennent plus réactifs, ce qui conduit à l'augmentation de la vitesse de corrosion de surface, à la diminution du ratio de vitesse de corrosion du joint de grains/vitesse de corrosion du grain et ainsi à la disparition, à terme, des sillons intergranulaires caractéristiques de la corrosion intergranulaire.

Si des enrichissements en silicium ont été observés pour un taux de silicium de 1 % en masse, aucune étude ne mentionne de tels résultats sur des aciers plus pauvres en silicium et présentant pourtant eux aussi de la corrosion intergranulaire. L'effet du silicium ne serait donc pas la seule origine de la CIG.

Les éléments légers (S, P, B, C et N) sont connus pour avoir une plus forte électronégativité que le fer. Si c'est la différence d'électronégativité du silicium qui lui permet d'affecter le nuage électronique du fer, il est possible d'imaginer que ces éléments fassent de même. Leur taux étant très faible dans la matrice leur impact serait négligeable sur la réactivité du grain. Cependant, comme ils ségrégent eux aussi aux joints de grains rien n'interdit de penser qu'ils pourraient reproduire les effets du silicium et causer la corrosion intergranulaire dans les aciers avec de faibles teneurs en silicium.

Synthèse de l'état de l'art

L'objectif de cet état de l'art est de mettre en avant les pistes d'intérêt parmi les facteurs métallurgiques pouvant avoir une influence sur le phénomène de corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques non sensibilisés en milieu nitrique oxydant. Ces facteurs matériaux peuvent être divisés en deux catégories : la nature et désorientation des joints de grains et la composition chimique de l'acier, notamment le silicium et les éléments légers.

En effet, il ressort de la littérature que tous les joints de grains ne sont pas sensibles à la corrosion intergranulaire. Les joints spéciaux $\Sigma 3$ se sont révélés insensibles à ce phénomène, ce pour différents matériaux et différents milieux. Les joints de faible désorientation présentent des vitesses de corrosion intergranulaire plus faibles que les joints de forte désorientation. Ces différences de comportement sont attribuées à une différence d'énergie des joints de grains selon leur nature et leur angle de désorientation. Toutefois, l'énergie du joint de grain est aussi affectée par sa composition chimique. La nature cristallographique du joint de grains ne saurait donc rendre compte seule du comportement en corrosion de ce dernier.

La composition chimique de l'acier présente clairement une influence sur sa tenue à la corrosion intergranulaire. Ainsi, la présence d'impuretés (S, P, B et N) semble augmenter la vitesse de corrosion intergranulaire. Dans le cas d'aciers ultra-purs, l'ajout de ces impuretés entraîne l'apparition de la corrosion intergranulaire. Le carbone, même s'il n'est pas considéré comme une impureté, semble avoir le même effet.

Le silicium est un élément jouant un rôle majeur et ambivalent. Entre 0 et 1 % dans l'acier, il semble augmenter la vitesse de corrosion intergranulaire (ainsi que le rapport entre l'énergie de joint et énergie de surface de l'acier). Lorsque son taux augmente au-delà de 1 %, il va entraîner une diminution puis une disparition de la corrosion intergranulaire, au-delà de 3,3 %. Ce faisant, il va aussi diminuer le potentiel de corrosion de l'acier et modifier la composition de la couche passive et transpassive en surface.

Etat de l'art

La ségrégation du silicium observée aux joints de grains d'un acier contenant 1 % de silicium pourrait être à l'origine de la corrosion intergranulaire. L'acier ayant une teneur en silicium de 4 % ne présente pas de ségrégation et résiste à la corrosion intergranulaire.

Le lien entre composition du joint de grains et comportement de ce dernier face à la corrosion intergranulaire est au cœur des modèles proposés pour expliquer l'origine de la CIG et les mécanismes de protection liés au silicium.

Il apparaît donc nécessaire d'étudier l'influence des facteurs métallurgiques sur la CIG à deux échelles différentes : une échelle macroscopique, en étudiant l'impact de la composition chimique et de la microstructure des aciers sur le comportement face à la CIG, et une échelle micrométrique, en étudiant l'impact de la nature, de la désorientation et de la composition du joint de grains sur la tenue de l'acier face à la corrosion intergranulaire en milieu nitrique oxydant.

Chapitre 2 : Aciers commerciaux étudiés

1	Présentation des aciers commerciaux étudiés	35
2	Composition chimique.....	35
2.1	Méthodes d'analyse	36
2.1.1	Spectroscopie optique couplée à un plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)	36
2.1.2	Spectrométrie de masse à décharge lumineuse (SDL)	36
2.1.3	Dosage du carbone – Analyse par LECO	37
2.1.4	Microsonde de Castaing	37
2.2	Composition chimique nominale	38
2.1	Homogénéité chimique des tôles.....	38
2.1.1	Préparation des échantillons.....	39
2.1.2	Profils de concentration chimique cœur-peau.....	39
3	Microstructure	40
3.1	Phases présentes	40
3.2	Taille de grains.....	41
3.3	Texture cristallographique	43
3.4	Nature et désorientation des joints de grains.....	43
	Synthèse du chapitre 2	46

Ce chapitre présente les différentes nuances d'aciers commerciaux utilisées dans cette étude, en s'intéressant à leur composition chimique et leur microstructure. Six nuances d'aciers, issues de cinq aciers commerciaux, sont étudiées. Elles diffèrent par leurs teneurs en silicium, en chrome et en impuretés.

1 Présentation des aciers commerciaux étudiés

Quatre des cinq aciers étudiés sont utilisés en différents endroits de l'installation de recyclage en fonction de la concentration et de la température de l'acide nitrique [5] :

- l'acier 316L : $T < 50\text{ °C}$, $[\text{HNO}_3] < 3\text{ mol.L}^{-1}$;
- l'acier 304L : $T_{\text{eb}} \approx 115\text{ °C}$, $[\text{HNO}_3] < 8\text{ mol.L}^{-1}$;
- l'acier Uranus 65 : $T_{\text{eb}} \approx 125\text{ °C}$, $[\text{HNO}_3] < 15\text{ mol.L}^{-1}$;
- la nuance d'acier Uranus S1N : $T_{\text{eb}} \approx 115\text{ °C}$, $[\text{HNO}_3] < 7\text{ mol.L}^{-1}$, présence d'ions oxydants.

Deux nuances d'acier 304L sont étudiées (304L A et B). Dans le cadre de cette étude, la nuance 304L A (18,5 % de chrome et 9 % de nickel) constitue le matériau de référence pour les aciers sensibles à la corrosion intergranulaire. La nuance d'acier 304L B présente une teneur légèrement plus faible en silicium et une teneur cumulée en impuretés plus faible que la nuance 304L A.

L'acier 316L contient légèrement moins de chrome (17,5 %) et un peu plus de nickel (12 %) par rapport à l'acier 304L A. Il est également plus riche en molybdène que les autres aciers de l'étude.

L'acier Uranus 65 est étudié pour son fort taux de chrome (25 %) et de nickel (21 %).

Bien que non présent dans l'installation, l'acier Uranus 16 (18 % de chrome et 12 % de nickel) est étudié pour sa faible teneur cumulée en éléments mineurs et impuretés.

Enfin, l'acier Uranus S1N est étudié car il ne présente pas de corrosion intergranulaire en milieu acide nitrique oxydant. Il présente une teneur de silicium de 3,7 % ainsi que 480 ppm de niobium.

Les compositions chimiques des aciers, données par les fournisseurs, sont disponibles dans l'annexe A.

Tous les aciers ont été fournis sous forme de tôles laminées d'épaisseurs différentes et ont subi une austénitisation suivie d'une trempe⁴. Les épaisseurs des tôles ainsi que les paramètres de traitement thermique pour chaque acier sont récapitulés dans le Tableau 2-1. Notons que la température et la durée d'austénitisation ainsi que la vitesse de trempe pour les deux nuances de l'acier 304L et la durée d'austénitisation pour l'acier 316L n'étaient pas connues.

La composition chimique des tôles a été vérifiée, notamment la teneur en impuretés.

2 Composition chimique

Les compositions chimiques nominales des aciers ont été contrôlées par spectroscopie optique couplée à un plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) et spectrométrie de masse à décharge lumineuse (SDL). La teneur en carbone est déterminée à l'aide de spectroscopie infrarouge. L'homogénéité chimique des tôles a été vérifiée à l'aide d'une microsonde de Castaing.

⁴ Un traitement d'austénitisation suivie d'une trempe sera appelé un traitement d'hypertrempe

Tableau 2-1: Récapitulatif des épaisseurs de tôles reçues et des traitements thermiques d'hypertrempe des aciers de l'étude

Acier	Epaisseur de tôle (mm)	Paramètres de traitement d'hypertrempe
304L A	16	non précisés
304LB	12	non précisés
316L	12	1120 °C
Uranus 16	8	900 °C/60 min
Uranus 65	8	1100 °C/10 min
Uranus S1N	8	1135 °C/35 min

2.1 Méthodes d'analyse

2.1.1 Spectroscopie optique couplée à un plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)

La spectroscopie optique couplée à un plasma induit à haute fréquence, ou ICP-OES, est utilisée pour déterminer les concentrations des éléments présents à des taux supérieurs à 1 %, à l'exception du fer[54].

Lors d'une analyse en ICP-OES, le métal (5 à 10 grammes) est généralement dissous dans une solution acide. La solution est ensuite injectée dans un plasma, le plus souvent à base d'argon. La température pouvant atteindre les 8000 °C, le liquide va se vaporiser et les éléments qu'il contient vont s'ioniser et s'exciter[54].

Lors de leur retour à l'état fondamental, ces ions excités vont émettre des photons dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément analysé. Un spectromètre optique va ensuite être utilisé pour séparer les photons en fonction de leur longueur d'onde, les identifier et les compter. Ces données sont ensuite retraitées pour obtenir la composition chimique. Le résultat obtenu est à considérer avec une erreur relative de 3%.

2.1.2 Spectrométrie de masse à décharge lumineuse (SDL)

La spectrométrie de masse à décharge lumineuse, ou SDL, est utilisée pour déterminer les concentrations des éléments présents à des taux inférieurs à 1 %. Lors d'une analyse par la SDL, un gaz d'argon est partiellement ionisé au sein d'une enceinte sous pression réduite (< 10 mbar). Les ions d'argon sont ensuite accélérés en direction de l'échantillon où ils entrent en collision avec les atomes qui le constituent (Figure 2.1)[55].

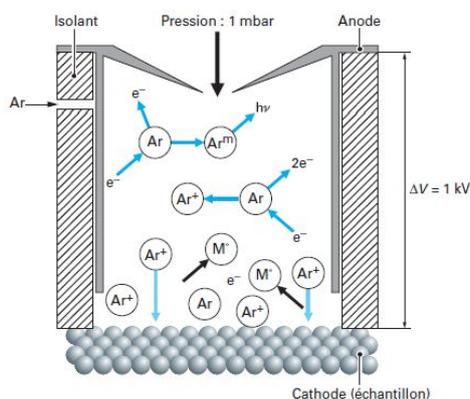


Figure 2.1 : Schéma des processus à l'origine de la spectrométrie à décharge lumineuse [55]

Les atomes de surface pulvérisés et ionisés sont ensuite séparés en fonction de leur masse au sein du spectromètre. L'intensité de leur signal ainsi que leur temps de vol sont alors mesurés. Les résultats sont obtenus avec une erreur relative de 5 %.

2.1.3 Dosage du carbone – Analyse par LECO

Le carbone est dosé à l'aide d'un appareil LECO CS244. La méthode consiste à mettre en état de fusion les matériaux à analyser sous un courant d'oxygène, ce qui va produire du CO₂. Les gaz de combustion sont ensuite analysés par spectrophotométrie infrarouge (IR). Pour déterminer le pourcentage massique global de carbone contenu dans l'échantillon, il faut au préalable étalonner l'appareil avec des standards de calibration, qui sont dans notre cas des aciers ultrapurs contenant entre 0,5 et 5 fois le taux supposé de carbone par rapport aux compositions à analyser. La concentration de carbone ainsi déterminée est à considérer avec une erreur relative de 5 %.

Les analyses par LECO sont réalisées sur des échantillons d'environ 250 mg découpés à l'aide d'une scie à fil pour éviter une contamination lors de la découpe.

2.1.4 Microsonde de Castaing

La microsonde utilisée est une CAMECA SX100 avec une tension d'accélération du faisceau de 15 kV et un courant de sonde de 50 nA. Cette technique permet notamment de réaliser des profils de composition chimique avec une précision de 0,1 %.

La microsonde de Castaing est basée sur le principe de l'analyse des rayons X à l'aide d'un spectromètre à dispersion des longueurs d'onde (ou WDS pour Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy). Lorsqu'un faisceau d'électrons vient interagir avec l'échantillon à analyser, les atomes de ce dernier se retrouvent dans un état excité. Ils émettent en se désexcitant des photons X. Ces photons X sont alors diffractés à l'aide d'un monocristal ce qui permet d'obtenir un spectre de rayons X, chaque élément émettant des photons dotés d'une énergie caractéristique (Figure 2.2). A partir de la longueur d'onde et de l'intensité des raies du spectre des rayons X, il est ensuite possible de remonter à la composition des échantillons [56]. Pour réaliser des analyses quantitatives, l'appareil est d'abord étalonné à partir d'échantillons de composition connue.

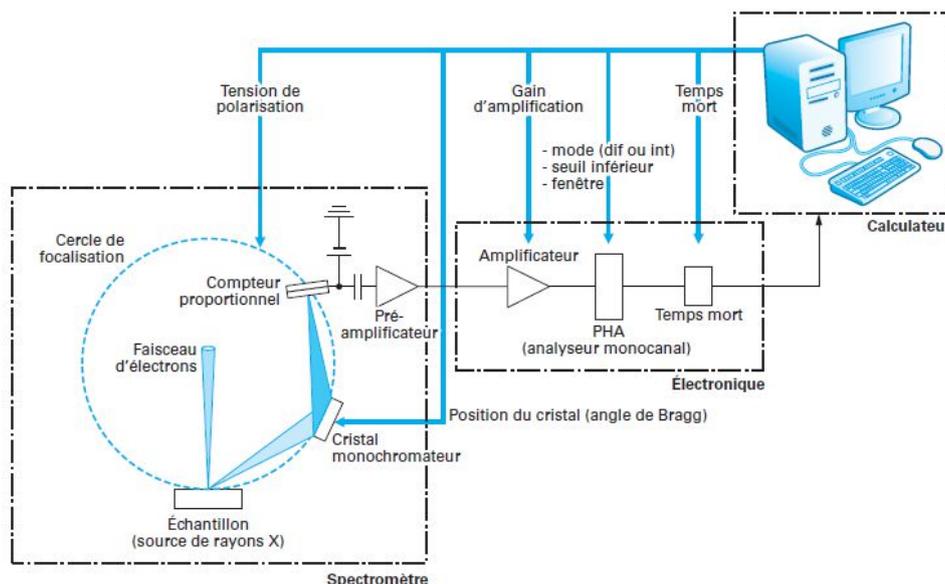


Figure 2.2 : Schéma de principe d'un spectromètre WDS [56]

2.2 Composition chimique nominale

Les compositions chimiques nominales des aciers, déterminées par ICP-OES, SDL et LECO sont réunies dans les Tableaux 2-2 (pourcentage massique) et Tableau 2-3 (pourcentage atomique). Les échantillons utilisés pour déterminer les compositions chimiques des aciers ont été prélevés au cœur des tôles.

Les compositions chimiques déterminées par ces analyses sont proches des données fournisseurs et ont permis de déterminer les teneurs en bore des différents aciers.

Tableau 2-2 : Compositions chimiques nominales (% massique) des aciers commerciaux déterminées par ICP-OES, SDL et LECO

Acier	Composition chimique (%) (ICP-OES et SDL) Erreur relative = ± 3 %					Composition chimique (ppm) (SDL et LECO) Erreur relative = ± 5 %						
	Cr	Ni	Si	Mo	Mn	C	S	P	N	Nb	Co	B
304L A	18,4	9,3	0,52	0,205	1,49	280	2,5	230	-	1,2	850	0,4
304L B	18,8	9,2	0,39	0,129	1,51	85	7,2	120	-	0,5	685	0,1
316L	17,65	11,85	0,28	2,24	1,32	270	7,2	290	-	1,4	1600	1,85
Uranus 16	18,05	12,85	0,107	0,00135	0,69	95	12	125	-	1,2	180	0,15
Uranus 65	25,1	21,85	0,39	0,0075	1,05	45	33	160	-	885	300	2,4
Uranus S1N	17,9	15,25	3,7	0,0025	2,04	75	40	125	158	480	1100	0,25

Tableau 2-3 : Compositions chimiques nominales (% atomique) des aciers commerciaux déterminées par ICP-OES, SDL et LECO

Acier	Composition chimique (%) (ICP-OES et SDL) Erreur relative = ± 3 %					Composition chimique (ppm) (SDL et LECO) Erreur relative = ± 5 %						
	Cr	Ni	Si	Mo	Mn	C	S	P	N	Nb	Co	B
304L A	20	8,9	1	0,1	1,5	1313	4	418	-	0,7	0	2
304L B	20,3	8,8	0,8	0,1	1,5	398	13	218	-	0,3	0	0,5
316L	19,1	11,4	0,6	1,3	1,4	1266	13	527	-	0,8	1528	9,6
Uranus 16	19,5	12,3	0,2	0,001	0,7	445	21	227	-	0,7	0	0,8
Uranus 65	27,2	20,9	0,8	0,02	1,	211	58	290	-	536	0	12,5
Uranus S1N	19,4	14,6	7,4	0,03	2	351	70	227	635	290	1050	1,3

2.1 Homogénéité chimique des tôles

La composition chimique des aciers ayant été contrôlée à cœur de tôle, il est nécessaire de vérifier que cette dernière est bien homogène en tout point de l'épaisseur de la tôle. En effet, des procédés d'élaboration peuvent conduire à des hétérogénéités de composition, il peut résulter une microstructure et des propriétés en corrosion hétérogènes en fonction de l'endroit où les échantillons sont prélevés.

L'homogénéité chimique à travers l'épaisseur des tôles a été analysée par microsonde de Castaing.

2.1.1 Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés sont prélevés de manière à analyser la tôle dans son épaisseur. Un échantillon est prélevé par acier.

Les échantillons sont polis mécaniquement à l'aide d'une polisseuse automatique Struers Tegramin-30 et de papiers abrasifs au carbure de silicium de grade 800 à 2400 puis à lapâte diamantée, de 3 à ¼ µm.

2.1.2 Profils de concentration chimique cœur-peau

Les profils ont été réalisés de la surface vers le cœur de la tôle avec un pas de 200 µm et un temps d'acquisition de 100 s. Un profil a été réalisé par nuance d'acier (Figure 2.3).

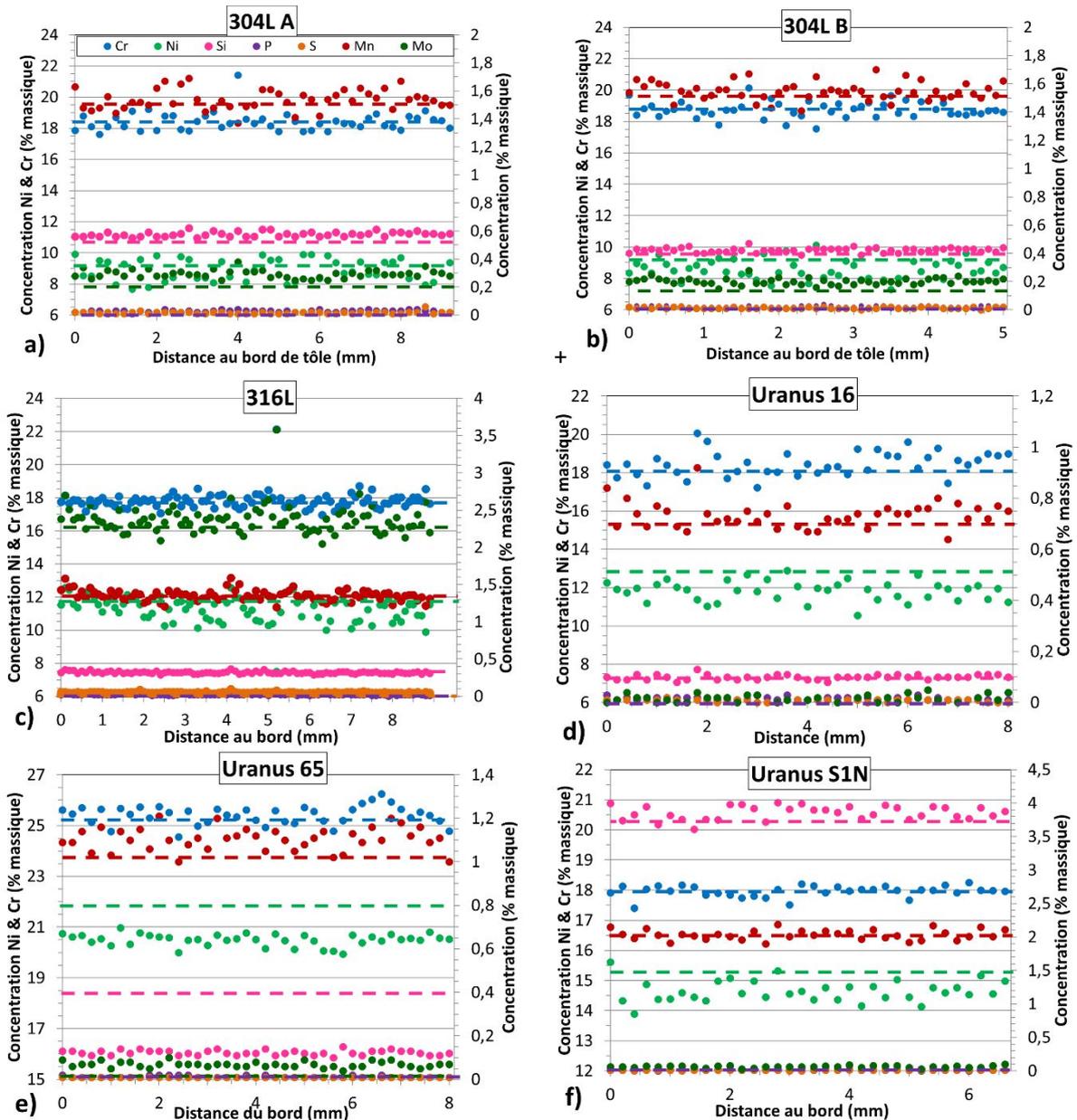


Figure 2.3 : Profils de composition chimique au travers des tôles, dans le sens peau-cœur, par microsonde de Castaing (15 kV, 50 nA, pas : 200 µm, acquisition : 100 s/point) : a) 304L A, b) 304L B, c) 316L, d) Uranus 16, e) Uranus 65, f) Uranus S1N ; teneur nominale en pointillé

La tôle d'acier 304L A présente une bonne homogénéité de composition à travers l'épaisseur. Seule une légère variation locale des taux de Cr et de Ni a été relevée, +3 % de Cr et - 2 % de Ni à 4 mm du bord, possiblement cohérente avec la présence de la phase ferritique au sein de l'acier (Figure 2.3). La composition moyenne obtenue est cohérente avec la composition nominale de l'acier.

Comme l'acier 304L A, l'acier 316L présente un profil de composition homogène. Ponctuellement, une phase enrichie en chrome et nickel est détectée. Il s'agit probablement de ferrite, ce qui sera vérifié par MEB-EBSD (Figure 2.3).

Les tôles des autres nuances d'acier ne présentent pas d'hétérogénéités de composition chimique et présente des compositions chimiques similaires aux compositions chimiques nominales (Figure 2.3).

La composition chimique étant globalement homogène dans l'épaisseur des tôles, la position de prélèvement des éprouvettes en leur sein ne devrait pas avoir d'influence sur la microstructure et le comportement en corrosion étudiés. Tous les échantillons ont été prélevés à cœur de tôle.

Après avoir vérifié l'homogénéité chimique, il convient de caractériser la microstructure des aciers de l'étude.

3 Microstructure

A l'instar de la composition chimique, il a été montré que la microstructure pouvait avoir une influence sur le comportement en corrosion. Avant de réaliser des essais de corrosion sur les aciers commerciaux sélectionnés, il convient de caractériser leur microstructure. Pour cela les phases en présence sont déterminées, ainsi que les tailles de grains et la texture cristallographique. Enfin, la nature et l'angle de désorientation des joints de grains seront examinés. Les analyses ont été réalisées à cœur des tôles ainsi qu'en peau, là aussi pour vérifier l'homogénéité microstructurale.

Pour la microscopie électronique à balayage (MEB), les échantillons sont polis mécaniquement à la polisseuse automatique à l'aide de papier abrasif au carbure de silicium de grade 800 à 2400 puis de pâte diamantée, de 3 à $\frac{1}{4}$ μm . Pour les observations au MEB et les analyses par diffraction des électrons retrodiffusés (EBSD), un polissage final en utilisant de la silice colloïdale (OPS) est réalisé.

Les cartographies EBSD ont été obtenues avec une tension d'accélération de 15 kV, avec un pas de 1 μm , sur un MEB-FEG FEI Nova NanoSEM 450 et sont dépouillées à l'aide du logiciel OIM. Pour l'acier Uranus S1N des cartographies de 980x2900 μm^2 sont acquises du fait de la plus grande taille de grains de ce matériau. Les cartographies sont réalisées sur une surface de 485x485 μm^2 pour les autres aciers.

3.1 Phases présentes

Les analyses EBSD ont mis en évidence la présence de ferrite résiduelle au sein de l'acier 304L A, 2 % en peau et 1 % à cœur. Cette ferrite se présente sous la forme de bandes orientées selon la direction de laminage et pouvant mesurer près de 100 μm de long pour 10 μm de large (Figure 2.4).

Les cartographies acquises pour les autres aciers étudiés sont présentées dans l'annexe B. Les aciers n'ont pas tous été observés dans le sens du laminage des tôles, ce paramètre n'ayant pas été pris en compte lors de la préparation des échantillons pour les cartographies EBSD. D'après ces observations, aucune trace de ferrite n'a été détectée dans l'Uranus S1N. Les 5 autres aciers présentent des fractions surfaciques inférieures ou égales à 2 %, que ce soit à cœur ou en peau. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 2-4.

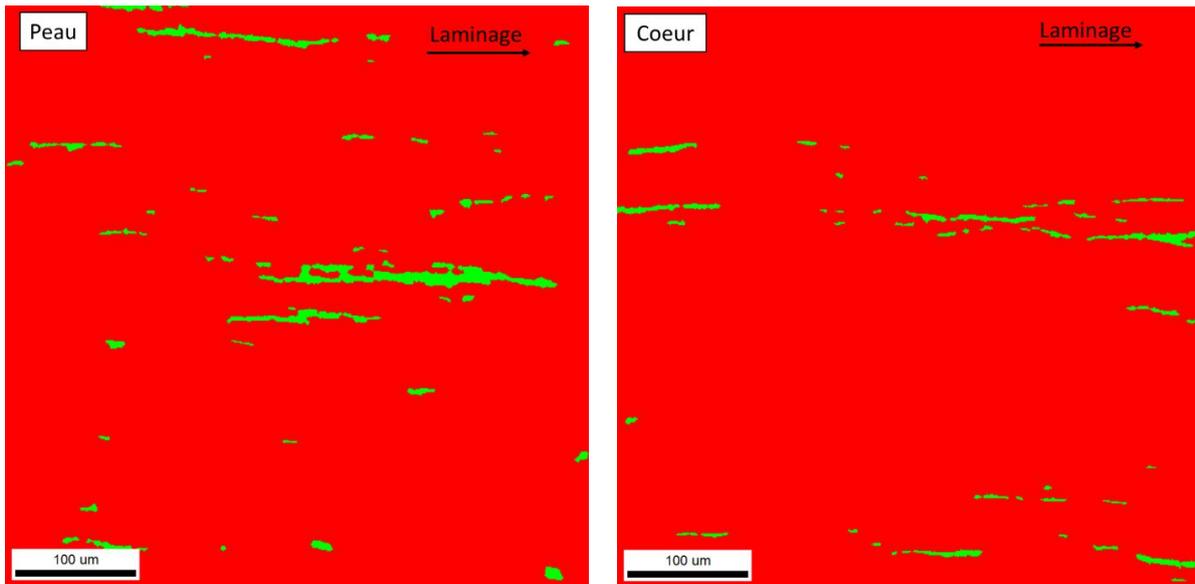


Figure 2.4 : Cartographie des phases obtenue à l'aide de l'EBSA : austénite (en rouge) et ferrite (en vert), dans l'acier 304L, en peau et à cœur de tôle (15 kV, spotsize 5, pas : 1µm), direction de laminage selon la flèche noire

Tableau 2-4 : Fraction surfacique de ferrite dans les différents aciers étudiés à l'état brut de réception obtenue par MEB-EBSA

Acier	304L A	304L B	316L	U16	U65	Uranus S1N
Cœur (%)	1 %	< 1 %	< 1 %	< 1 %	< 1 %	0 %
Peau (%)	2 %	< 1 %	< 1 %	< 1 %	0 %	0 %

3.2 Taille de grains

La peau des tôles étant refroidie plus rapidement que le cœur lors de la trempe, il est nécessaire de vérifier qu'il n'existe pas d'écart significatif de taille des grains entre ces deux zones qui pourrait impacter le comportement des aciers face à la CIG. La mesure de la taille de grains a été réalisée à partir de cartographies EBSD en considérant que les grains sont équiaxes. La taille des grains est estimée par le diamètre équivalent. Les cartographies sont traitées de façon à obtenir une cartographie des grains en excluant les joints de macles ainsi que les grains tronqués situés sur les bords (Figure 2.5). Les joints de macles sont exclus car il s'agit classiquement de joints non réactifs et qui donc n'influeraient pas sur la CIG. Toutefois, leur sensibilité à la CIG devra être étudiée pour confirmer la validité de ce raisonnement.

A partir de la cartographie des grains sans macles et non tronqués, le logiciel détermine le nombre de points dans chaque grain. A partir de ce nombre de points et d'après le pas qui lui a été renseigné, il détermine la surface de chaque grain. Ensuite, en considérant ces grains comme étant sphériques, il en détermine le diamètre équivalent. Il est alors possible d'obtenir la distribution des tailles de grains.

Il est à noter que les aciers présentent une distribution similaire de taille de grains à peau et en cœur de tôle (Figure 2.6).

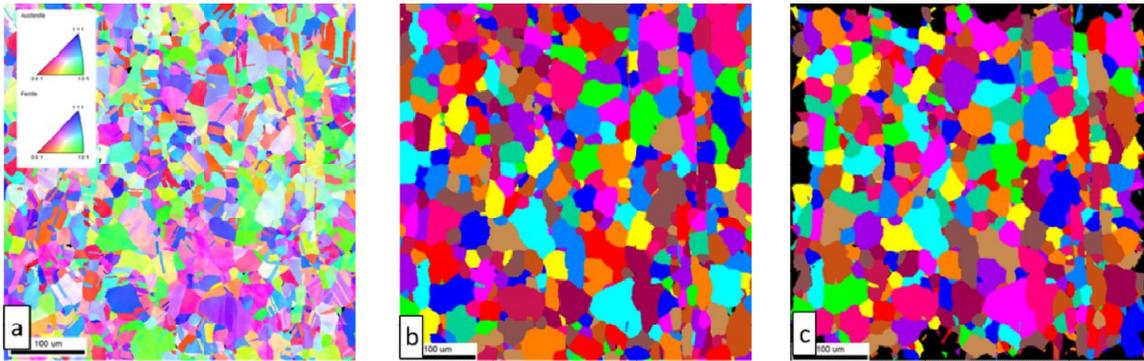


Figure 2.5 :cartographies EBSD utilisée pour obtenir la taille de grains – exemple d’une zone située à cœur d’une tôle d’acier 304L B :a)figure de pôle inverse pour la ferrite et l’austénite (IPF),b) cartographie des grains, macles exclues,c) cartographie des grains, macles exclues, non tronqués

Les tailles de grains moyennes en peau et à cœur sont regroupées dans le Tableau 2-5.

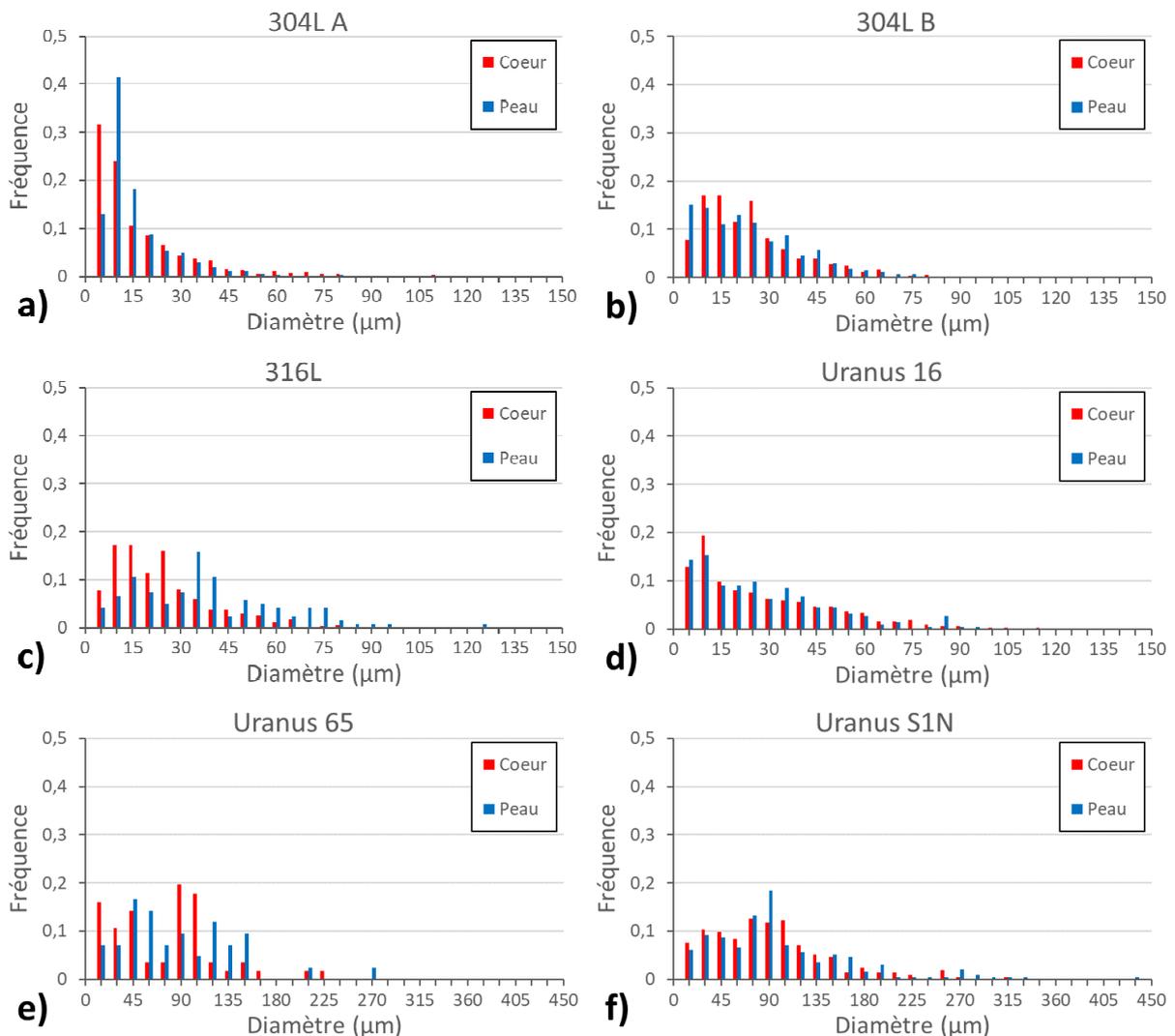


Figure 2.6 : Distribution des diamètres de grains déterminée par EBSD, en rouge : en peau de tôle, en bleu : à cœur de tôle, a) 304L A, b) 304L B, c) 316L, d) Uranus 16, e) Uranus 65, f) Uranus S1N

L’acier 304L A présente la plus faible taille de grains avec 15 µm en moyenne. Les aciers 304L B et Uranus 16 ont des tailles de grains moyennes comparables, 21 et 26 µm à cœur de tôle. L’acier 316L présente une taille de grains moyenne légèrement supérieure, 37 µm. Les aciers Uranus S1N et

Uranus 65 présentent des tailles de grains 5 à 6 fois supérieures à celle de l'acier 304L A, 70 μm à cœur pour l'acier Uranus 65 et 93 μm pour l'acier Uranus S1N.

Tableau 2-5 : Tailles de grains (μm) de l'austénite pour les différents aciers commerciaux étudiés à l'état brut de réception obtenues à partir de cartographies EBSD

Acier	304L A	304L B	316L	U16	U65	Uranus S1N
Cœur	15 \pm 15	21 \pm 16	37 \pm 21	26 \pm 22	69 \pm 48	93 \pm 68
Peau	12 \pm 9	22 \pm 15	36 \pm 23	25 \pm 20	80 \pm 55	93 \pm 68

3.3 Texture cristallographique

Aucune texture cristallographique n'est mise en évidence sur les figures de pôles obtenues pour l'acier 304L A, que ce soit à cœur ou en peau de tôle (Figure 2.7). Ces résultats sont identiques pour tous les aciers de l'étude (Annexe C).

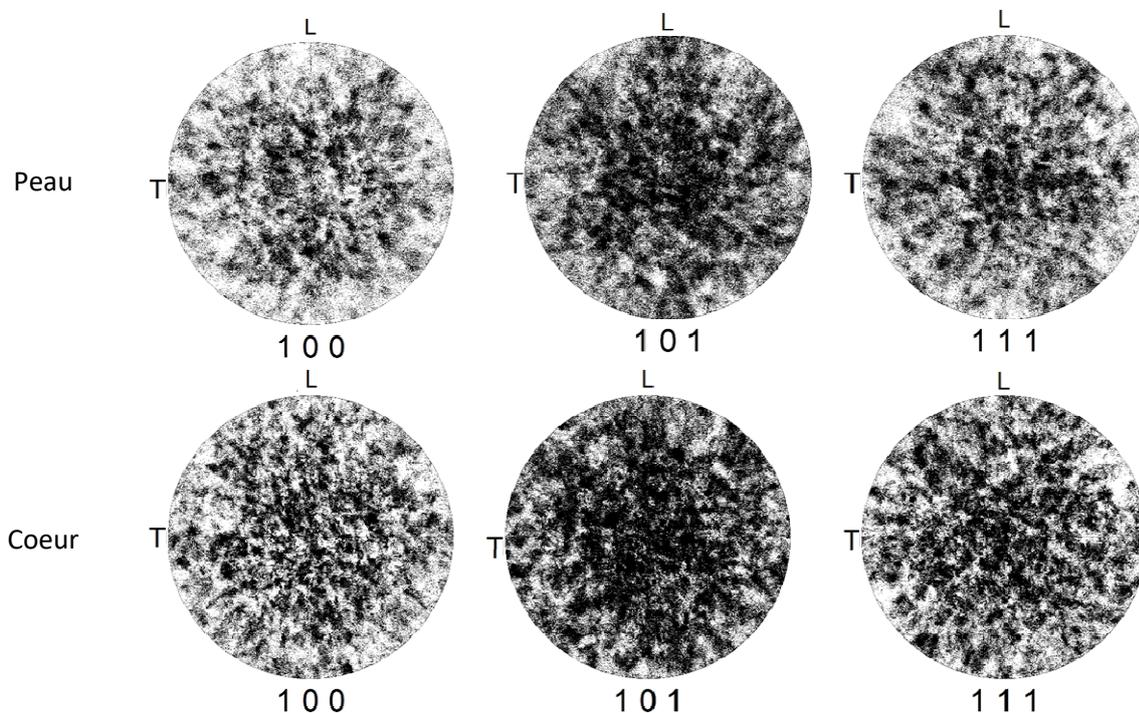


Figure 2.7 : Figures de pôles des grains d'austénite en peau et à cœur de tôle de l'acier 304L A, selon les axes (100), (101) et (111), L : direction de laminage, T : direction transverse

3.4 Nature et désorientation des joints de grains

Dans le cas de cette étude, les joints de grains sont classés en quatre catégories :

- les joints de grains généraux de faible désorientation (inférieure à 15°), notés LAGB (« low angle grain boundaries ») ;
- les joints de grains généraux de forte désorientation (supérieure à 15°), notés HAGB (« high angle grain boundaries ») ;
- les joints de grains spéciaux (CSL) d'indice de coïncidence supérieur à $\Sigma 3$ et inférieur ou égal à $\Sigma 29$;
- les joints $\Sigma 3$.

La distribution surfacique des joints de grains en fonction de leur nature a été déterminée pour chaque acier à l'aide des longueurs de joints mesurées sur les cartographies EBSD. Un exemple de cartographie réalisée sur l'acier 304L B est montré sur la Figure 2.8.

Dans le cas de l'acier 304L A, des disparités de distribution sont présentes entre le cœur et la peau de la tôle. Le taux de joints LAGB est plus élevé de 4 points en peau de tôle qu'à cœur, passant de 2,5 à 6,1 %. Le taux de HAGB est aussi plus élevé en peau de tôle qu'à cœur, 51,5 % contre 43,9 %, tandis que le taux de joints $\Sigma 3$ est plus faible, -12 points en peau de tôle (34,9 %) par rapport au cœur (46,7 %). Le taux de joints CSL hors $\Sigma 3$ est comparable à cœur et en peau (7,5 et 6,9 %).

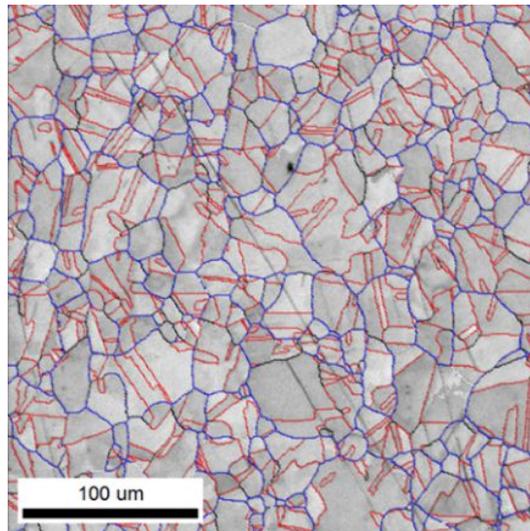


Figure 2.8 : Cartographie EBSD montrant les joints de grains (15 kV, spotsize 5, pas : 1 μ m) : joints $\Sigma 3$ en rouge, joints HAGB en bleu, joints LAGB en blanc, joints CSL hors $\Sigma 3$ en noir

A cœur de tôle, les distributions des natures de joints de grains présentent les mêmes tendances pour les différents aciers. Quel que soit l'acier considéré, les joints $\Sigma 3$ sont majoritaires et représentent de 46,7 à 58,6 % de la longueur totale de joints de grains analysés, contre 34,5 à 43,9 % pour les joints HAGB. Les résultats obtenus pour les différents aciers sont regroupés dans le Tableau 2-6.

Tableau 2-6 : Distribution de la nature des joints de grains en peau et à cœur de tôle

Nature	304L A		304L B		3016L		Uranus 16		Uranus 65		Uranus S1N	
	Peau	Cœur	Peau	Cœur	Peau	Cœur	Peau	Cœur	Peau	Cœur	Peau	Cœur
LAGB	6,1	2,5	1,4	1,5	1,8	2,2	1,9	1,8	2,1	1,5	3,2	2,1
HAGB	51,5	43,9	33,5	34,5	36,9	36,1	37,8	36,0	39,5	43,7	38,5	38,8
$\Sigma 3$	34,9	46,7	60,1	58,6	55,3	55,5	54,9	54,4	51,7	50,0	51,7	54
CSL hors $\Sigma 3$	7,5	6,9	4,9	5,4	6,0	6,2	5,4	7,8	6,7	4,9	6,7	5,1

Il est aussi possible de comparer les distributions des joints de grains en fonction de leur désorientation, en excluant les joints de macles de cette comparaison pour une meilleure lisibilité. Dans le cas de l'acier 304L A (Figure 2.9), la distribution confirme la présence de plus de joints LAGB en peau par rapport au cœur de tôle. Pour les désorientations supérieures à 15°, un comportement similaire est observé entre la peau et le cœur de tôle.

Aciers commerciaux étudiés

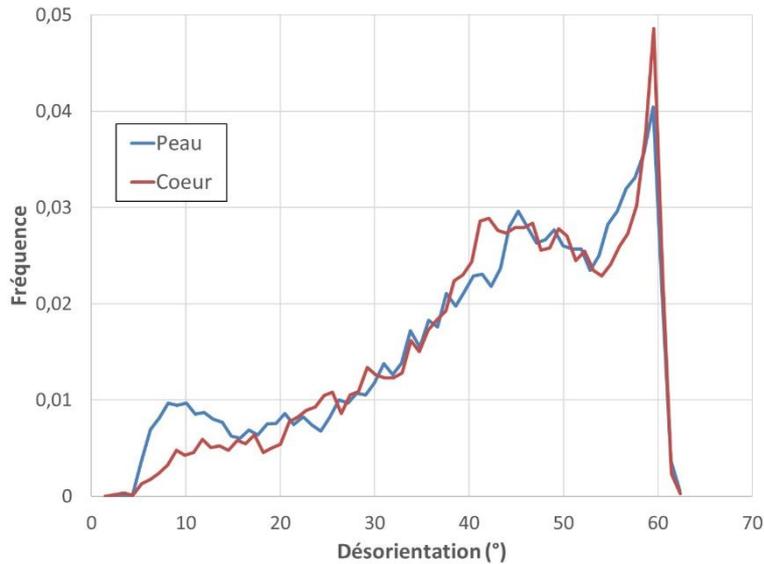


Figure 2.9 : Distribution de la désorientation des joints de grains dans l'acier 304L A (en excluant les joints de macles)

Les autres aciers de l'étude ne présentent pas de différences notables de distribution de l'angle de désorientation de leurs joints de grains entre la peau et le cœur de tôle (Annexe D). Il n'y a pas non plus de différences majeures d'un acier à l'autre. L'aspect moins lisse de la distribution de l'acier Uranus S1N peut s'expliquer par sa plus grande taille de grains et résulte d'une statistique plus faible que pour les autres matériaux. La seconde différence notable vient du fait que l'acier 304L A présente un taux de joints d'une désorientation d'environ 60° plus élevé que les autres aciers de l'étude, environ 5 % contre moins de 2 % pour les autres aciers (Figure 2.10).

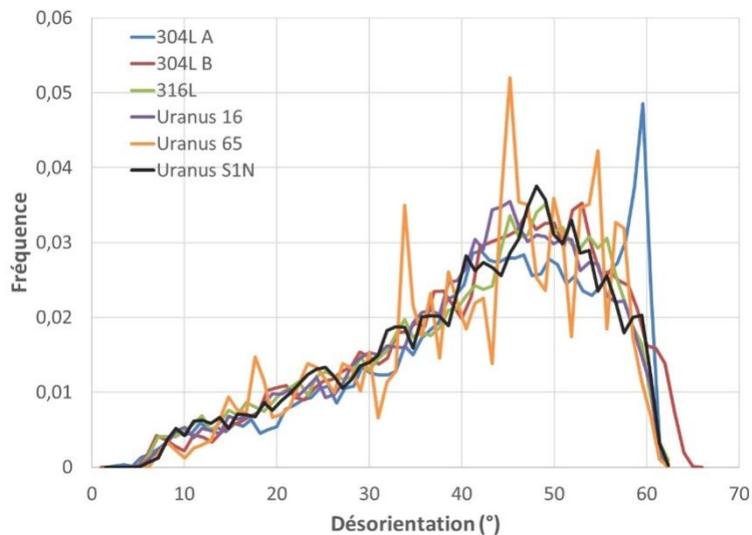


Figure 2.10 : Distribution de la désorientation des joints de grains au cœur des tôles des différents aciers de l'étude

Synthèse du chapitre 2

Six nuances commerciales d'aciers inoxydables austénitiques sont étudiées : deux nuances d'acier 304L (A et B), l'acier 316L, l'acier Uranus 16, l'acier Uranus 65 et l'acier Uranus S1N. Ces aciers sont fournis sous la forme de tôles laminées. Les aciers diffèrent principalement par leurs teneurs en chrome, nickel, silicium et en éléments légers. Pour chaque nuance, la composition chimique globale et locale a été vérifiée et la microstructure a été caractérisée. L'homogénéité chimique et microstructurale au sein de chacune des tôles a également été contrôlée.

La composition chimique des tôles a été vérifiée par ICP-OES, SDL et LECO. Ces analyses ont permis de confirmer que les données fournisseurs étaient correctes. Elles ont aussi permis de déterminer plus finement les compositions en éléments légers, P, S, et B, ce qui sera nécessaire par la suite pour étudier l'influence de ces éléments sur la CIG.

Les analyses par microsonde de Castaing ne mettent en évidence aucune différence de composition chimique à travers l'épaisseur des tôles fournies. De légères variations locales (quelques pourcents) des taux de Ni et Cr sont observées dans les aciers 304L A et 316L. Elles peuvent être attribuées à la présence de bandes de ferrite par ailleurs mises en évidence par des caractérisations par EBSD.

Tous les aciers présentent un taux de ferrite inférieur ou égal à 2 % (fraction surfacique), que ce soit à cœur ou en surface des tôles. La ferrite se présente sous forme de bandes allongées selon la direction de laminage. La taille de grains moyenne de la phase austénitique est de 15 μm pour l'acier 304L A, entre 20 et 25 μm pour les aciers 304L B et Uranus 16 et de 35 μm pour l'acier 316L. Elle est 2 à 2,5 fois plus élevée pour l'acier Uranus 65 (environ 75 μm) et l'Uranus S1N (environ 90 μm). Dans tous les cas, la taille de grains moyenne est homogène au sein de la tôle. Aucune texture cristallographique n'est observée. Toutes les nuances présentent une distribution similaire des joints de grains en fonction de leur nature et/ou de leur angle de désorientation.

D'après les caractérisations réalisées, les aciers de l'étude sont donc homogènes d'un point de vue chimique et microstructural au sein de la tôle. La zone de prélèvement des éprouvettes au sein des tôles n'aura donc pas d'effet sur leur comportement. Par ailleurs, les aciers étudiés ne présentent pas de différences majeures de microstructure, en dehors des tailles de grains moyennes, légèrement supérieures pour l'Uranus 65 et l'Uranus S1N.

Chapitre 3 : Comportement en corrosion des aciers commerciaux

1	Essais de corrosion	49
1.1	Préparation des échantillons.....	49
1.1.1	Essais d'immersion	49
1.1.2	Voltammétrie linéaire	50
1.2	Préparation de la solution.....	50
1.3	Déroulement des essais	50
1.3.1	Essais d'immersion	50
1.3.2	Voltammétrie linéaire	52
1.3.3	Essais d'immersions à potentiel imposé.....	53
1.4	Vitesse de corrosion.....	54
1.4.1	Voltammétrie linéaire	54
1.4.2	Gravimétrie.....	55
1.4.3	Méthode SCIANs	55
1.4.3.1	Modèle de Beaunier (origine de la méthode SCIANs)	56
1.4.3.2	Méthode SCIANs originale	57
1.4.3.3	La méthode SCIANs adaptée.....	58
1.4.3.4	Limites de la méthode SCIANs adaptée	59
2	Comportement électrochimique	60
2.1	Courbes intensité-potentiel	60
2.2	Essais d'immersion à potentiel imposé.....	61
3	Immersion à potentiel libre	63
3.1	Evolution de l'état de surface au cours du temps.....	63
3.1	Sillons d'attaque intergranulaire.....	65
4	Vitesses de corrosion	67
4.1	Corrosion déterminée par gravimétrie	67
4.2	Vitesses de corrosion intergranulaire et de surface	69
5	Influence de la composition chimique sur les vitesses de corrosion	70
5.1	Silicium	70
5.2	Chrome.....	71
5.3	Nickel.....	72
5.4	Molybdène	72
5.5	Eléments légers (C,P,N,S et B)	73
	Synthèse du chapitre 3	74

Ce chapitre présente le comportement en corrosion des aciers commerciaux en milieu nitrique oxydant et bouillant. Le comportement en corrosion a été étudié par mesures électrochimiques (voltammétrie linéaire) et grâce à des essais d'immersion, avec un suivi de perte de masse et des observations microstructurales.

La première partie de ce chapitre présente la préparation des échantillons et du milieu, le déroulement des essais ainsi que les méthodes utilisées pour déterminer les vitesses de corrosion de surface et/ou aux joints de grains. La seconde partie de ce chapitre se concentrera sur les résultats de ces essais. La corrélation entre la composition chimique nominale des aciers et leur sensibilité à la corrosion intergranulaire fera l'objet de la dernière partie.

Les essais de voltammétrie linéaire et d'immersion à potentiel imposé ont été réalisés dans le cadre du stage de M1 d'Alexis Fouchereau, encadré au cours de la présente étude.

1 Essais de corrosion

L'objectif des essais de corrosion est de comparer le comportement en milieu acide nitrique oxydant et bouillant des aciers inoxydables austénitiques de l'étude. Pour cela, le potentiel et la densité de courant de corrosion seront déterminés par voltammétrie linéaire. Le choix de l'ion oxydant s'est porté sur le vanadium au degré d'oxydation +V, oxydant du couple V(V)/V(IV) de potentiel redox standard, $E^0_{25^\circ\text{C}} = 1,00 \text{ V/ESH}$. Ce potentiel est proche de celui des couples Pu(IV)/Pu(III) (0,97V/ESH) et Pu(VI)/Pu(IV) (1,04V/ESH).

1.1 Préparation des échantillons

1.1.1 Essais d'immersion

Les essais d'immersion sont réalisés sur des plaquettes rectangulaires de $20 \times 30 \times 1,5 \text{ mm}^3$ percées d'un trou de diamètre 3 mm situé à 2 mm d'un bord court pour pouvoir les suspendre dans le milieu. Pour chaque nuance d'acier, trois échantillons sont prélevés par électroérosion au sein des tôles présentées dans le chapitre 2. Le prélèvement est réalisé à une distance minimale de 1 mm par rapport à la surface de la tôle. La composition chimique et la microstructure des tôles étant homogènes (Chapitre 2), les trois éprouvettes utilisées sont considérées comme étant équivalentes.

Les plaquettes sont polies mécaniquement à l'aide d'une polisseuse automatique Struers Tegramin 30, d'abord à l'aide de papiers abrasifs au carbure de silicium de grade 800 à 2400, puis à la pâte diamantée, de 3 à $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ de diamètre avec du lubrifiant DP Lubrifiant Blue de Struers. Il s'agit d'un mélange d'éthanol et d'éthan-diol, utilisé pour limiter l'oxydation du matériau. Seules les deux faces avec la plus grande surface sont polies jusqu'au $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ pour obtenir une surface parfaitement plane, nécessaire par la suite pour les mesures par la méthode SCIANS (Simulation de la Corrosion Intergranulaire des Aciers Non Sensibilisés). Les autres faces sont polies au grade 800 seulement pour supprimer les couches d'oxyde et lapollution de surface due à l'usinage.

Après polissage, les échantillons sont mis à température ambiante une heure dans une pièce climatisée pour conserver une température constante de $21,5 \text{ }^\circ\text{C}$. La pesée est réalisée sur une balance XP205 – Metler Toledo, précise à 0,01mg près. Chaque échantillon est pesé jusqu'à obtenir trois résultats successifs présentant moins de 0,05 mg d'écart. La masse est ensuite déterminée en faisant la moyenne de ces trois valeurs. Avant et après chaque série de pesées, la balance est vérifiée en utilisant un étalon de 20 g contrôlé chaque année.

1.1.2 Voltammétrie linéaire

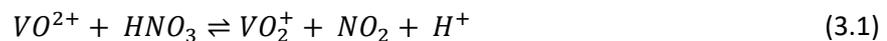
Les échantillons utilisés pour les essais de voltammétrie linéaire sont des cylindres avec une partie hémisphérique pour une surface totale de 200 mm² (éprouvette type « balle de fusil »), usinés mécaniquement. Avant essai, l'échantillon est rincé à l'eau purifiée par résine échangeuse d'ions, puis à l'éthanol et à l'acétone avant d'être pesé.

1.2 Préparation de la solution

Les essais d'immersion et de voltammétrie linéaire sont réalisés dans une solution d'acide nitrique à 5 mol.L⁻¹, contenant des ions vanadium, V⁵⁺, avec une concentration de 4.10⁻³ mol.L⁻¹. Des réacteurs de 2,5 L ont été utilisés, remplis de 2 L de solution.

La solution mère d'acide nitrique est concentrée à 53,6 % massique, pour une densité de 1,33 et une masse molaire de 63,01 g.mol⁻¹. Le vanadium est apporté dans la solution sous la forme de sulfate de vanadyle (VOSO₄). Il s'agit d'une poudre bleue, de masse molaire 163 g.mol⁻¹. Pour obtenir 1 L de solution, on mélange 587,8 g de la solution mère d'acide nitrique à 0,652 g de VOSO₄ et on complète avec de l'eau purifiée. Le mélange est placé sous agitation à température ambiante jusqu'à dissolution complète du sulfate de vanadyle.

Lors de sa mise en solution dans l'acide nitrique, le sulfate de vanadyle va se dissocier en ions SO₄²⁻ et en ions VO²⁺. La solution va alors se colorer en bleu, couleur caractéristique du vanadium au degré d'oxydation +IV. Pour les essais d'immersion, les ions VO²⁺ doivent être oxydés en ions VO₂⁺. Pour réaliser cette oxydation, la solution est portée à ébullition pendant 24h. Les ions VO²⁺ vont s'oxyder selon la réaction suivante (Equation 3.1)[57] :



Cette réaction va entraîner le passage du vanadium du degré d'oxydation +IV (solution de couleur bleue) au degré d'oxydation +V (solution de couleur jaune) (Figure 3.1).

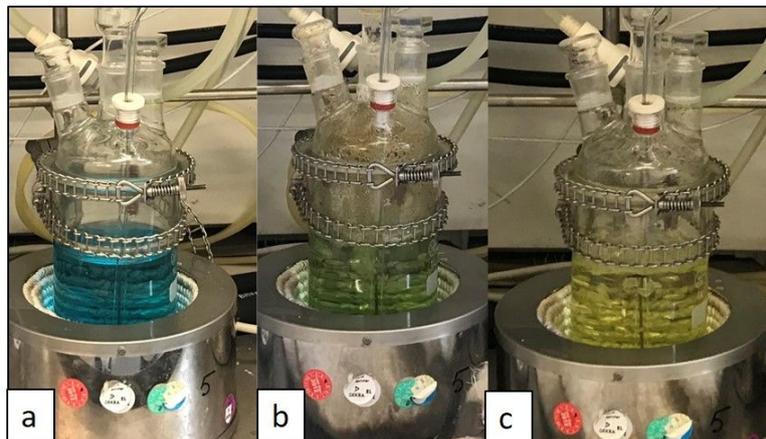


Figure 3.1 : Evolution de la coloration de la solution au cours du chauffage (HNO₃ : 5 mol.L⁻¹, V⁵⁺ : 4.10⁻³ mol.L⁻¹) : a) début de chauffe, b) après 1h de chauffe, c) fin de chauffe (16h)

1.3 Déroulement des essais

1.3.1 Essais d'immersion

Les échantillons sont suspendus aux branches d'un suspensoir en verre par leur trou, puis totalement immergés dans la solution à température ambiante. La solution est ensuite portée à

Comportement en corrosion des aciers commerciaux

ébullition ($108 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) à l'aide d'un chauffe-ballon. Cette période de chauffe dure environ une heure. Le contrôle de la température est effectué à l'aide d'un thermocouple plongé dans un tube en verre rempli d'huile de silicone, le tube en verre étant lui-même plongé dans la solution d'acide nitrique. Un réfrigérant, par circulation d'eau froide, est installé au sommet du réacteur pour empêcher l'évaporation de la solution (Figure 3.2).

Au cours de l'essai, les échantillons sont retirés du milieu plusieurs fois, toutes les 24 à 72 h, afin de les peser et d'observer leur surface par microscopie optique. Pour retirer les échantillons, le chauffage est coupé et les réacteurs sont refroidis à l'aide d'un ventilateur. Lorsque la température du milieu est en dessous de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, environ 1 heure après l'arrêt de la chauffe, les échantillons sont retirés. Une fois sortis du milieu, les échantillons sont rincés pendant 5 à 10 minutes sous un filet d'eau du robinet, puis avec de l'eau purifiée et enfin avec de l'éthanol. Ils sont ensuite séchés à l'air comprimé.

La pesée des échantillons est réalisée selon le même protocole que celui présenté à la section 1.1 de ce chapitre. Les observations de la surface sont réalisées à l'aide d'un microscope optique Olympus GX51. Une fois ces observations et mesures réalisées, les échantillons sont remis dans le milieu et l'essai est relancé tel que décrit précédemment. Les périodes hors ébullition du milieu ne sont pas comptabilisées dans la durée des essais d'immersion. Elles représentent de 10 à 12h sur la durée totale de l'essai.

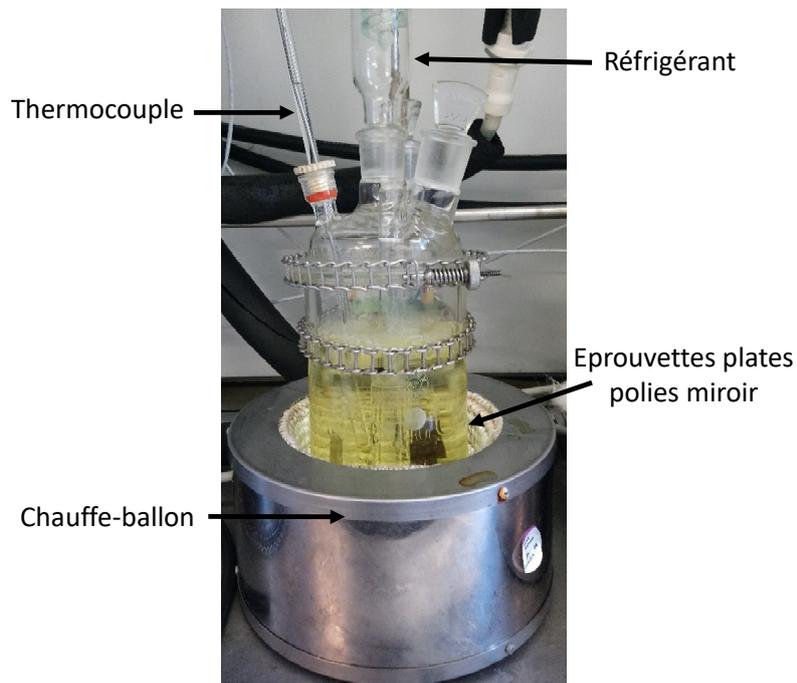


Figure 3.2 : Montage utilisé pour les essais d'immersion

Les essais sont stoppés avant que le déchaussement d'un trop grand nombre de grains ne se produise pour les aciers sensibles à la corrosion intergranulaire. En effet, ceci rendrait inapplicable la méthode SCIANS décrite ultérieurement, utilisée pour mesurer les vitesses de corrosion de surface et aux joints de grains. Cependant, il n'existe pas de critères précis pour décider de la fin de l'essai, elle est laissée à l'appréciation du manipulateur. Dans le cas de l'étude, les essais sont arrêtés après environ 200 heures cumulées à $108 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tableau 3-1).

Tableau 3-1 : Durée d'immersion totale (heures) pour chaque nuance d'acier de l'étude

Aciers	304L A	304L B	316L	Uranus 16	Uranus 65	Uranus S1N
Immersion(h)	202	202	192	208	234	208

La Figure 3.3 présente l'aspect de la surface d'une éprouvette en acier 304L A après un essai d'immersion complet. Il est possible d'observer que les joints de grains sont attaqués. Il est aussi possible de noter que les plus petits grains se sont déchaussés mais que ce nombre reste faible (en rouge sur la Figure 3.3).

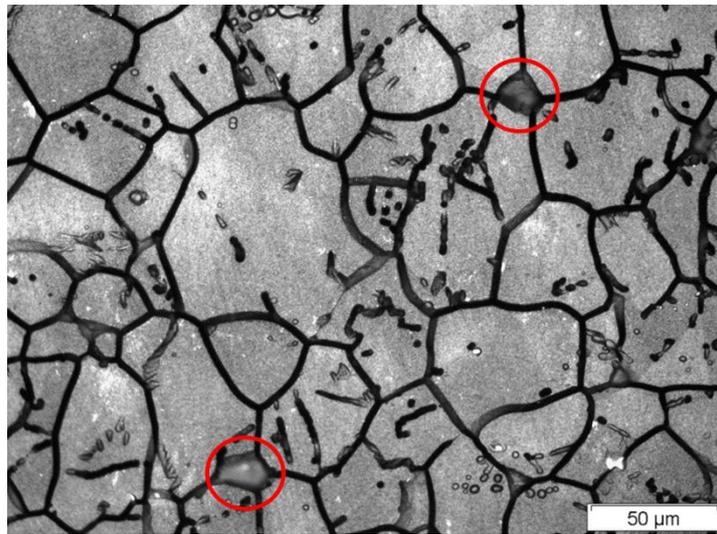


Figure 3.3 : Aspect de surface d'une éprouvette d'acier 304L A à la fin d'un essai d'immersion ($T : 108\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{HNO}_3] : 5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{V}^{5+}] : 4\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t : 202\text{ h}$), en rouge : grains déchaussés

1.3.2 Voltammétrie linéaire

La voltammétrie linéaire permet de mesurer le courant généré par une cellule électrochimique lorsque celle-ci est soumise à un balayage linéaire en potentiel. La cellule électrochimique présente trois électrodes (Figure 3.4). L'échantillon étudié constitue l'électrode de travail. Cette électrode correspond à l'anode du système électrochimique. La contre-électrode est un fil de platine, avec une surface largement supérieure à celle de l'électrode de travail. La contre-électrode ferme le circuit électrique et doit être inerte afin d'éviter que d'autres réactions n'interviennent. La contre-électrode constitue la cathode du système électrochimique.

Enfin, l'électrode de référence utilisée est l'électrode au sulfate mercurieux saturé (MSE). Les couples d'oxydo-réduction associés à cette électrode de référence sont $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (saturés). Son potentiel à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ est de $0,658\text{ V/ESH}$. L'électrode de référence est placée dans une allonge à trois compartiments de composition saline différente (KNO_3 et K_2SO_4 saturés). L'intérêt de cette compartimentation est de protéger l'électrode de référence du milieu expérimental et d'assurer le maintien de l'électrode à une température proche de la température ambiante.

La cellule électrochimique est ensuite reliée à un potentiostat (Figure 3.4).

Avant de réaliser les mesures, l'électrode de travail est immergée dans le milieu à ébullition ($\approx 108\text{ }^{\circ}\text{C}$) pendant 18 h, afin d'atteindre un état stationnaire et de porter l'électrode à son potentiel libre. Après cette étape, une surtension de 30 mV est imposée. Puis, un balayage en potentiel à $0,2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ est effectué vers les potentiels inférieurs au potentiel libre afin d'étudier la réponse cathodique du système. Le balayage est arrêté lorsque la valeur du courant, en valeur absolue, atteint 100 mA.

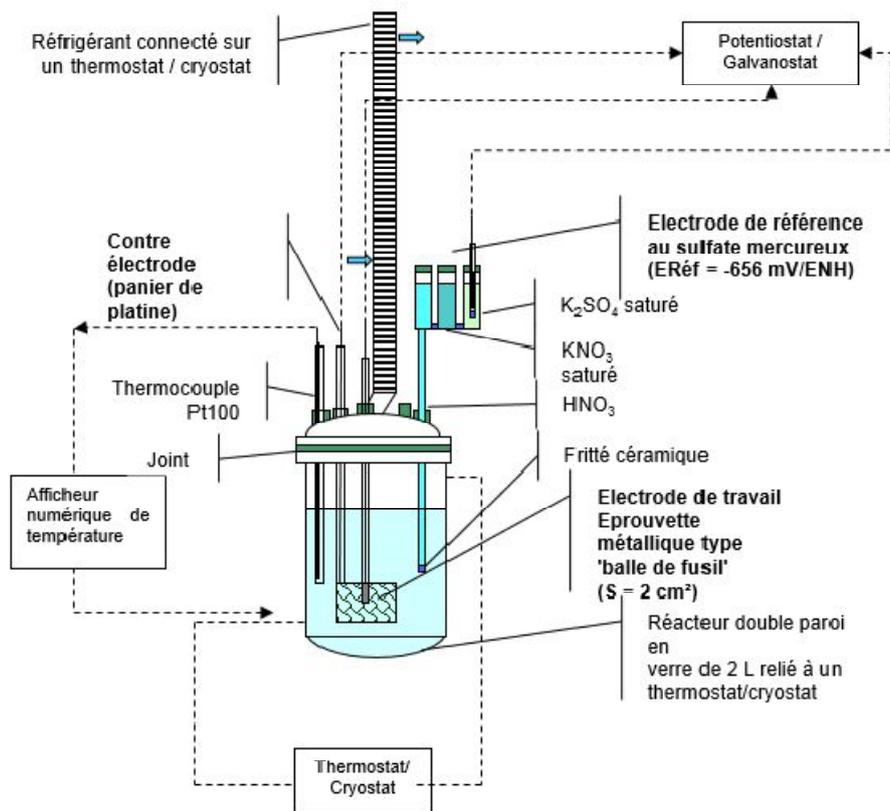


Figure 3.4 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour la voltammétrie linéaire [58]

Une fois le balayage cathodique terminé, l'échantillon est laissé au repos pendant 2 h pour retrouver son potentiel libre. Après cela, une surtension de -30 mV est imposée. Puis, un balayage en potentiel à $0,2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ est effectué vers les potentiels supérieurs au potentiel libre afin d'étudier la réponse anodique du système. Le balayage est arrêté lorsque la valeur du courant, en valeur absolue, atteint 100 mA.

Le potentiel de corrosion, E_{corr} , et la densité de courant de corrosion, j_{corr} , sont alors déduits des courbes intensité-potentiel obtenues.

1.3.3 Essais d'immersions à potentiel imposé

Des essais d'immersion à potentiel imposé sont réalisés sur les aciers Uranus 16 et Uranus S1N pour observer le comportement en corrosion du matériau dans le milieu lorsqu'un potentiel situé dans son domaine de transpassivité lui est imposé.

Le montage utilisé pour ces essais est le même que le montage utilisé pour les essais de voltammétrie linéaire. Les échantillons sont maintenus pendant 5 h à un potentiel de 0,55 V/MSE. Ce potentiel a été choisi d'après les résultats des essais de voltammétrie linéaire, décrits ultérieurement, afin de placer les deux aciers dans leur domaine transpassif.

A la fin des essais d'immersion à potentiel imposé, des coupes transverses des échantillons sont réalisées puis les sections obtenues sont polies pour des observations au microscope optique selon le protocole présenté dans la section 1.1.1.

1.4 Vitesse de corrosion

1.4.1 Voltammétrie linéaire

La densité de courant j est tracée en fonction du potentiel dans une représentation de Tafel sur la Figure 3.5. Le potentiel et la densité de courant de corrosion sont lus à l'intersection des droites de Tafel. Ces droites sont tracées tangentes aux branches anodique et cathodique de la courbe intensité-potential, jusqu'à une valeur de potentiel égale à $E_{corr} \pm 100$ mV. La valeur de 100 mV a été choisie pour que, sur la branche cathodique, la réaction anodique ne contribue pas à plus de 1 % de la densité de courant totale, et inversement[59].

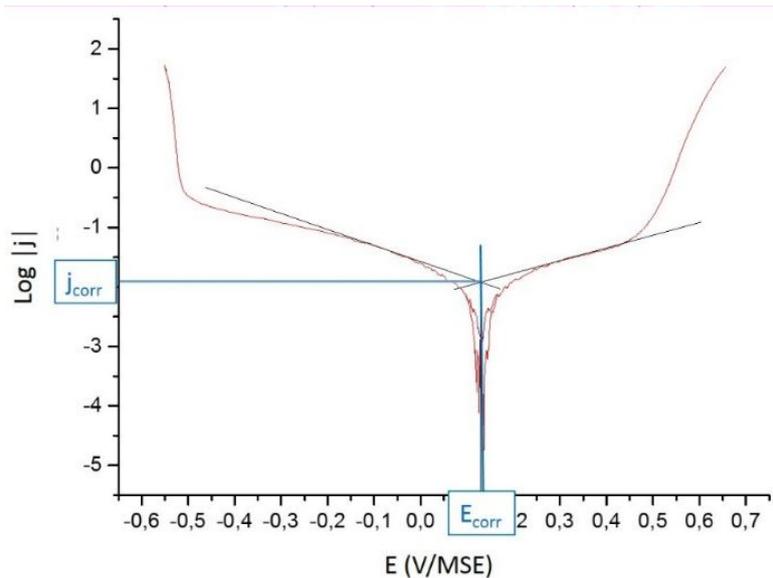


Figure 3.5 : Exemple de courbe intensité-potential en représentation de Tafel, les droites en noires permettent de déterminer E_{corr} et j_{corr} (en bleu)

A partir de la densité de courant de corrosion j_{corr} ainsi déterminée, il est possible de calculer une vitesse de corrosion généralisée du matériau à partir de l'équation 3.2 :

$$v_{corr} = \frac{j_{corr}}{z \cdot F} \times \frac{M}{\rho} \quad (3.2)$$

Où v_{corr} est la vitesse de corrosion généralisée ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), j_{corr} est la densité de courant ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), z est le nombre d'électrons échangés, F est la constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), M est la masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et ρ est la masse volumique ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) du matériau étudié.

Le nombre d'électrons échangés évolue en fonction du potentiel (Figure 3.6). Une fois le potentiel de corrosion mesuré, le nombre d'électrons échangés est déterminé à l'aide des potentiels standard des différents couples d'oxydo-réduction des éléments de l'acier et de leur teneur dans l'acier. Les masses molaires des aciers et les masses volumiques des aciers de l'étude ont été déterminées au cours de travaux antérieurs (Tableau 3-2)[60].

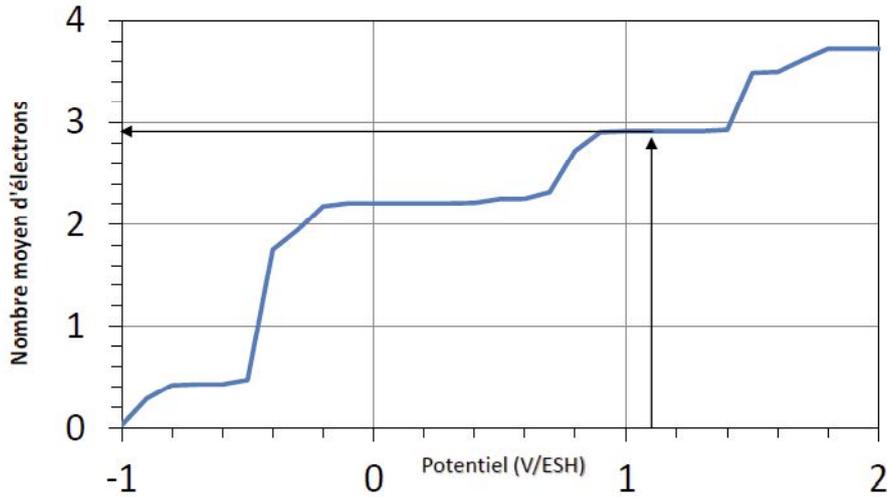


Figure 3.6 : Nombre moyen d'électrons échangés en fonction du potentiel pour l'acier 316L [12]

Les vitesses de corrosion obtenues à partir de l'équation (3.2) seront données en perte d'épaisseur par an, en considérant une hypothèse de corrosion homogène sur la surface du matériau. En toute rigueur, cette hypothèse n'est pas valable pour les aciers sensibles la corrosion intergranulaire. C'est pourquoi les valeurs obtenues seront donc interprétées de manière qualitative.

Tableau 3-2 : Propriétés des aciers utilisées pour le calcul de la vitesse de corrosion selon l'équation (3.2)

Acier	304L A	304L B	316L	Uranus 16	Uranus 65	Uranus S1N
Nombre moyens d'électrons échangés	2,90	2,90	2,91	2,87	2,79	2,74
M (g.mol ⁻¹)	55	55,1	55,7	55,3	55,2	53,5
ρ (g.cm ⁻³)	7,70	7,74	7,81	7,81	7,79	7,21

1.4.2 Gravimétrie

Les échantillons étant pesés régulièrement au cours de l'essai, il est possible de réaliser un suivi de la perte de masse de ces derniers au cours du temps. L'épaisseur d'acier dissoute peut être calculée à partir de l'équation (3.3) :

$$\Delta e = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S} \quad (3.3)$$

Où Δe est l'épaisseur dissoute, Δm est la perte de masse, ρ est la masse volumique de l'acier et S est la surface totale de l'éprouvette.

L'équation (3.3) suppose toutefois que la dissolution se produit de manière homogène sur toute la surface de l'éprouvette. En présence de corrosion localisée, la vitesse de corrosion déterminée par gravimétrie ne correspondra donc pas uniquement à la vitesse de corrosion de surface car elle inclut la matière perdue suite à la dissolution préférentielle des joints de grains. Cette donnée peut toutefois être utilisée en première approximation et sur des temps limités d'immersion pour estimer les vitesses de corrosion de surface des différents aciers de l'étude.

1.4.3 Méthode SCIANS

Dans le cas où les aciers présentent de la corrosion intergranulaire, la vitesse de corrosion totale, c'est-à-dire la perte de masse totale par unité de temps (Figure 3.7a), est la résultante des deux

vitesse de corrosion, la vitesse de corrosion de surface (ou généralisée) V_s , et la vitesse de corrosion du joint de grains V_j (Figure 3.7b). La vitesse de corrosion intergranulaire correspond à la vitesse à laquelle un joint de grains est dissous. La vitesse de corrosion de surface peut être assimilée à la perte d'épaisseur des grains par unité de temps.

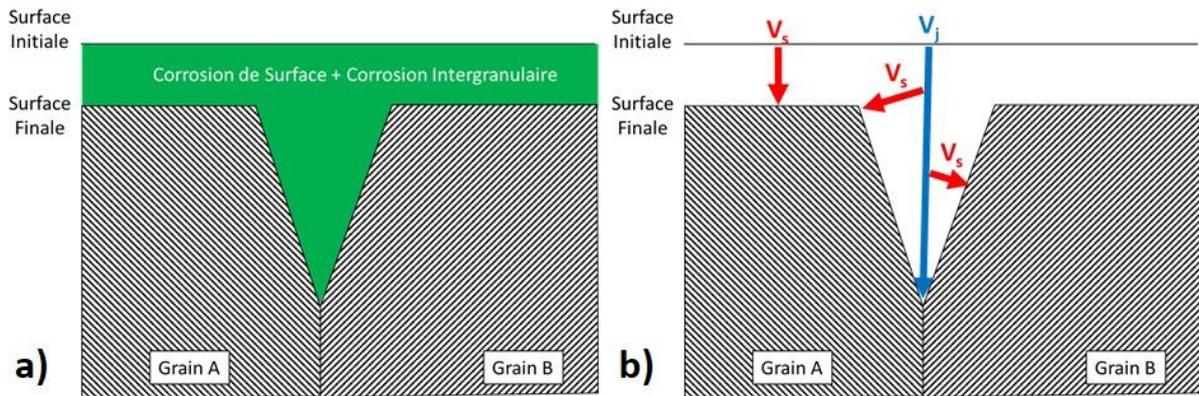


Figure 3.7 : Schéma d'une coupe transverse au voisinage d'un joint de grains subissant de la CIG: a) matière dissoute représentée en vert, b) vitesse de corrosion intergranulaire (V_j , en bleu) et vitesse de corrosion du grain (V_s , en rouge)

1.4.3.1 Modèle de Beaunier (origine de la méthode SCIANS)

Pour pouvoir déterminer les vitesses de corrosion V_j et V_s , il est nécessaire d'en décorréliser les effets. Beaunier fut l'un des premiers à proposer une méthode le permettant. Sa méthode repose sur trois hypothèses [61] :

- le sillon d'attaque intergranulaire est symétrique par rapport au joint de grains dont il est issu ;
- l'angle d'ouverture de ce sillon est identique en tout point et se conserve dans le temps ;
- tous les grains ont la même vitesse de corrosion indépendamment de leur orientation cristallographique.

Ce modèle nécessite l'acquisition de micrographies en coupe transverse d'un échantillon corrodé pour déterminer les différents paramètres (Figure 3.8).

Le modèle de Beaunier conduit à l'équation (3.4):

$$\frac{V_j}{V_s} = \frac{1}{\sin(\alpha/2)} \quad (3.4)$$

où α est l'angle d'ouverture du sillon d'attaque intergranulaire.

A partir de l'équation (3.4), il en déduit l'équation (3.5) :

$$\frac{D'}{d} = \frac{1}{\sin(\alpha/2)} \quad (3.5)$$

où D' est la longueur de joint de grains dissoute et d est l'épaisseur dissoute (Figure 3.8).

Toutefois, il n'est pas possible de déterminer directement D' et d à partir de mesures réalisées sur le sillon d'attaque intergranulaire, c'est-à-dire en utilisant la surface finale comme ligne de base (Figure 3.8). Ainsi d est déterminé à partir de l'angle d'ouverture et de la largeur du sillon d'attaque, W , selon l'équation (3.6) :

$$\frac{W}{2 \left(\frac{1}{\sin(\frac{\alpha}{2})} - 1 \right) \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)} = d \quad (3.6)$$

D' est ensuite déduit de l'équation (3.5).

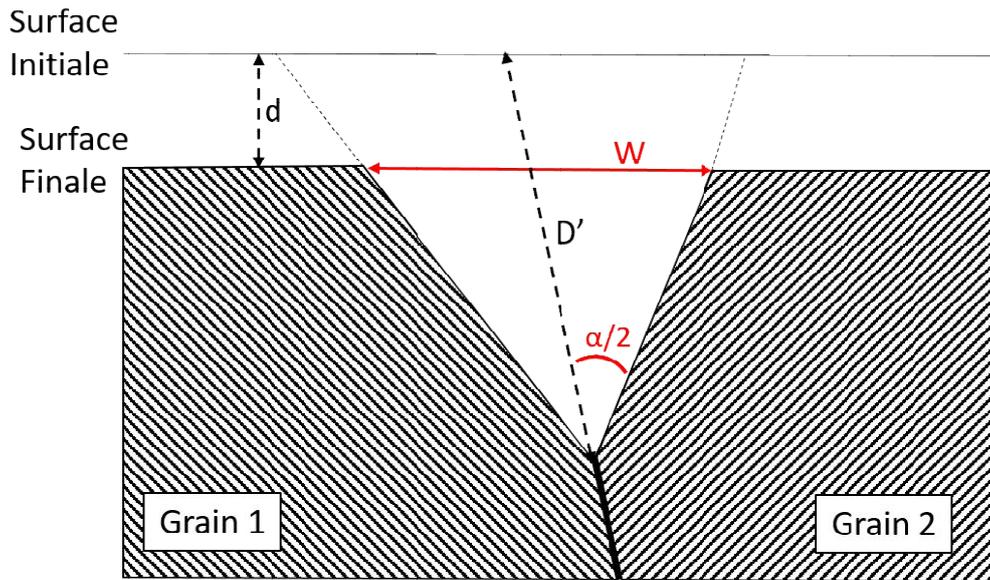


Figure 3.8: Représentation schématique d'un sillon d'attaque intergranulaire, les traits rouges pleins représentent les mesures réalisées pour la méthode de Beaunier (W et $\alpha/2$)

Ce modèle étant principalement basé sur la mesure de la largeur du sillon d'attaque, qui dépend de la vitesse de corrosion de surface, il peut présenter des limites dans les cas où la vitesse de corrosion intergranulaire est forte et la vitesse de corrosion de surface est faible. Un modèle permettant de s'affranchir de ces difficultés a alors été proposé.

1.4.3.2 Méthode SCIANS originale

La méthode SCIANS repose sur les mesures, en coupe transverse, des profondeurs de sillons d'attaque intergranulaire, de leur inclinaison et de leur angle d'ouverture (Figure 3.9) et non plus simplement de la largeur et de l'angle d'ouverture comme dans le modèle de Beaunier présenté précédemment [62].

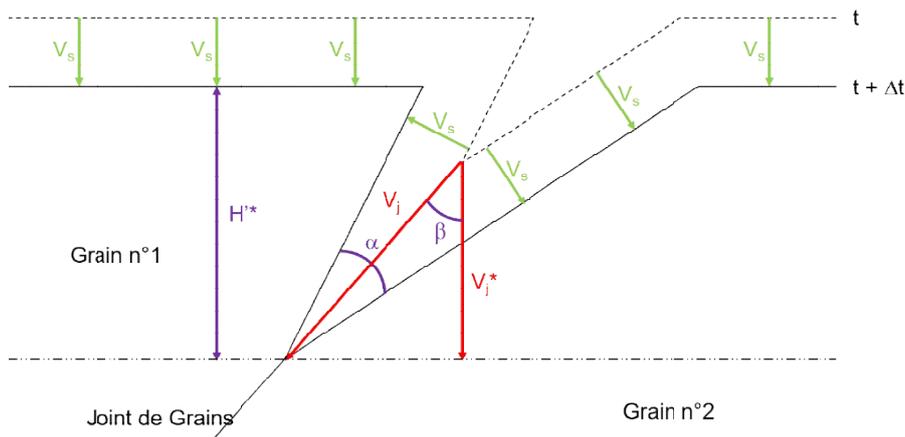


Figure 3.9 : Représentation schématique d'un sillon d'attaque intergranulaire et des mesures réalisées (traits violets) pour utiliser la méthode SCIANS [62]

Il est alors possible de déterminer l'épaisseur de matière affectée par la corrosion intergranulaire en fonction du temps, V_j^* (Eq 3.7).

$$V_j^* = \frac{\cos \beta}{(\cos \beta - \sin \alpha/2)} \frac{H'^*}{t} \approx \frac{1}{(1 - \sin \alpha/2)} \frac{H'^*}{t} \quad (3.7)$$

Où α est l'angle d'ouverture, β est l'angle d'inclinaison, H'^* est la profondeur du sillon d'attaque intergranulaire et t est la durée de l'essai.

La vitesse de corrosion de surface, V_s , est calculée grâce à l'équation (3.8) :

$$V_s = \frac{\sin \alpha/2}{(\cos \beta - \sin \alpha/2)} \frac{H'^*}{t} \approx \frac{\sin \alpha/2}{(1 - \sin \alpha/2)} \frac{H'^*}{t} \quad (3.8)$$

D'un point de vue industriel, la méthode SCIANS convient pour évaluer la durée de vie des équipements puisque V_j^* permet de connaître l'épaisseur affectée par la corrosion intergranulaire. Toutefois, dans le cadre de la présente étude, cette méthode présente une limite car elle tient peu compte de l'angle d'inclinaison du sillon d'attaque par rapport à la surface. Il n'est alors pas possible de disposer de la vraie longueur de joint de grains affectée par la corrosion. Il a donc fallu faire évoluer cette méthode de manière à pouvoir calculer la vitesse de corrosion intergranulaire, V_j .

1.4.3.3 La méthode SCIANS adaptée

La méthode SCIANS adaptée permet la détermination de la vitesse de corrosion intergranulaire V_j en ajoutant aux mesures à réaliser, comme pour la méthode SCIANS initiale, la mesure de la longueur de joint de grains affectée par la corrosion intergranulaire, H' , (Figure 3.10).

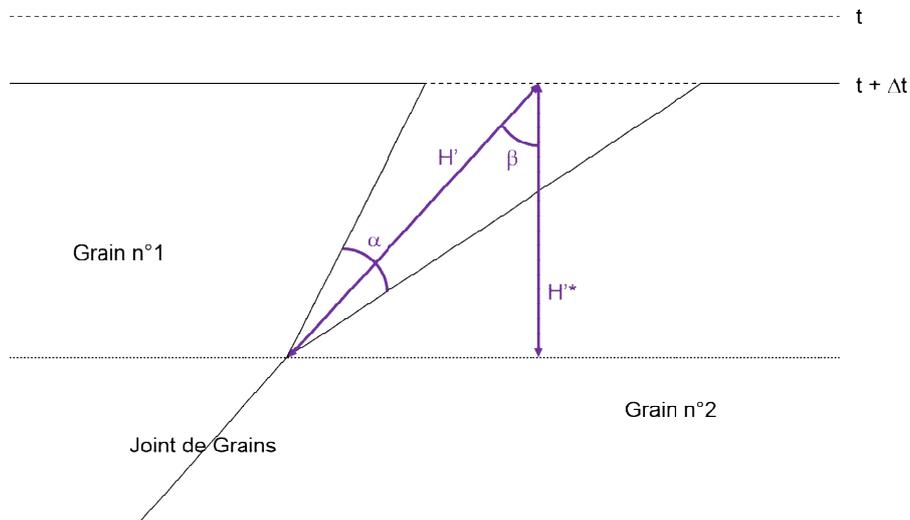


Figure 3.10 : Représentation schématique d'un sillon d'attaque intergranulaire et des mesures réalisées (traits violets) pour la méthode SCIANS adaptée [62]

La vitesse de corrosion intergranulaire, V_j , peut être calculée en utilisant l'équation 3.9 :

$$V_j = \frac{H' + \frac{\sin \alpha/2 H'^*}{\cos \beta (\cos \beta - \sin \alpha/2)}}{t} \quad (3.9)$$

Pour calculer la vitesse de corrosion de surface, V_s , il est possible d'appliquer l'équation 3.10 :

$$V_s = \frac{\frac{\sin \frac{\alpha}{2} H'^*}{\cos \beta - \sin \frac{\alpha}{2}}}{t} \quad (3.10)$$

Toutefois cette méthode n'est pas infaillible et ne permet pas la détermination des vitesses de corrosion pour tous les sillons d'attaque intergranulaire.

1.4.3.4 Limites de la méthode SCIANS adaptée

La première limite des trois méthodes décrites précédemment est la nécessité d'avoir une surface plane (Figure 3.11). C'est pour cette raison que les essais de corrosion intergranulaire sont stoppés avant le déchaussement des grains du matériau.

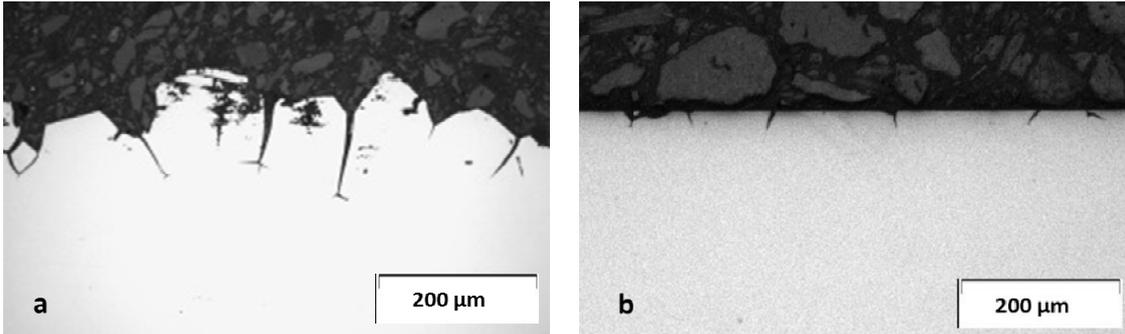


Figure 3.11 : Coupe transverse d'un acier après essai d'immersion : a) surface non plane, et b) surface plane acceptable pour appliquer la méthode SCIANS

La seconde limite de la méthode SCIANS vient de la morphologie de l'attaque intergranulaire. Elle doit avoir la forme d'un seul sillon (cercle rouge sur la Figure 3.12), sans coalescence avec un sillon voisin (à l'inverse du cercle vert sur la Figure 3.12) et sans déchaussement de grains (à l'inverse du cercle bleu sur la Figure 3.12). Dans ces deux derniers cas, il n'est plus possible de déterminer la vitesse de corrosion car il n'est pas possible de définir où doit démarrer la mesure de longueur de joint de grains affectée par la corrosion.

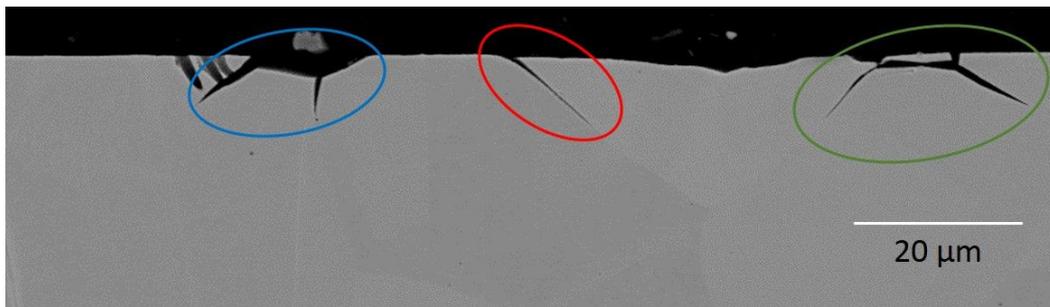


Figure 3.12 : Différentes morphologies de sillons d'attaque intergranulaire observées en MEB. En bleu et en vert : sillons ne permettant pas l'application de la méthode SCIANS, en rouge : sillon permettant l'application de la méthode SCIANS

Dans le cas d'un sillon d'attaque intergranulaire simple, les mesures de H' , α et β peuvent être réalisées directement sur le sillon (Figure 3.13a à c). Mais dans le cas où les sillons intergranulaires se prolongent sur plusieurs joints de grains au-delà du premier point triple, chaque branche doit être traitée séparément. La valeur de H' est alors égale à l'addition des longueurs h' . Sur la Figure 3.13 (d à f), dans le cas où le second joint part sur la gauche après le point triple, H'_1 correspond à la somme de h'_1 et h'_2 . Dans le cas où le joint part sur la droite après le point triple, H'_2 correspond à la somme de h'_1 et h'_3 . Les mesures de α et β doivent être réalisées sur la partie supérieure du sillon intergranulaire.

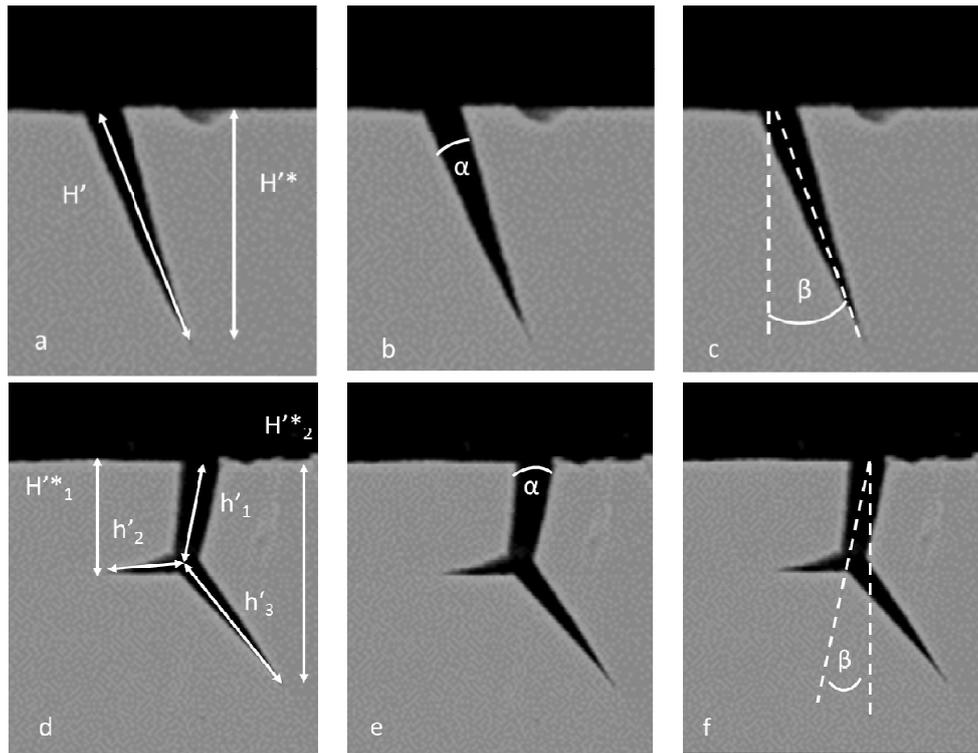


Figure 3.13 : Mesures réalisées sur des sillons d'attaque : a,b,c) se propageant sur un seul joint de grains; d,e,f) se propageant sur plusieurs joints de grains

2 Comportement électrochimique

2.1 Courbes intensité-potentiel

En comparant les courbes intensité-potentiel obtenues à partir des essais de voltammétrie linéaire, il est possible d'observer des différences entre l'acier Uranus S1N et les autres aciers de l'étude (Figure 3.14). Le potentiel de corrosion de l'Uranus S1N est égal à 0,14 V/MSE. Il est inférieur aux potentiels de corrosion des autres aciers commerciaux, tous compris entre 0,43 et 0,46 V/MSE (Tableau 3-3).

Un palier est visible au-delà du potentiel de corrosion de l'Uranus S1N, qui s'étend entre 0,15 et 0,4 V/MSE. Il s'agit du palier passif, que ne présente pas les autres aciers. A l'inverse, le potentiel de corrosion des autres aciers se trouve dans leur domaine transpassif (Figure 3.14). Pour les conditions d'essai choisies, l'acier Uranus S1N ne va pas présenter de corrosion intergranulaire.

L'acier Uranus S1N présente la plus forte densité de courant et l'acier Uranus 65 la plus faible (Tableau 3-3). Il est possible de noter que les deux aciers 304L présentent la même densité de courant, ce qui peut s'expliquer par leur composition chimique proche.

Les vitesses de corrosion sont déterminées à partir de l'équation (3.2) et sont regroupées dans le Tableau 3-4.

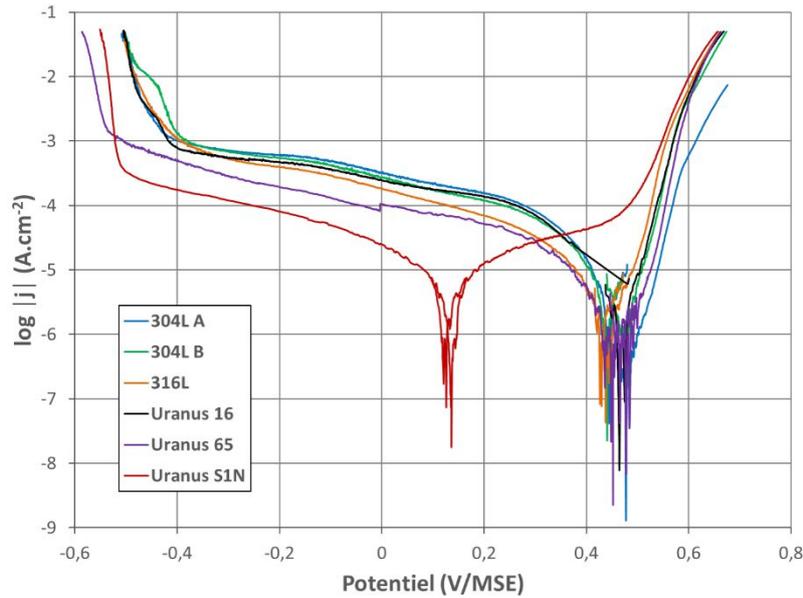


Figure 3.14 : Courbes intensité-potential des aciers commerciaux en milieu nitrique oxydant et bouillant ($\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{V}^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T_{eb} : 108 \text{ }^\circ\text{C}$)

Tableau 3-3 : Potentiel (E_{corr}) et densité de courant (j_{corr}) de corrosion des aciers de l'étude dans le milieu d'essai ($\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{V}^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T_{eb} : 108 \text{ }^\circ\text{C}$)

Acier	304L A	304L B	316L	Uranus 16	Uranus 65	Uranus S1N
E_{corr} (V/MSE) $\pm 0,03$	0,44	0,44	0,43	0,46	0,45	0,14
j_{corr} (A.cm^{-2}) Erreur relative $\pm 10 \%$	$7,1.10^{-6}$	$7,1.10^{-6}$	$5,6.10^{-6}$	$6,3.10^{-6}$	$5,10^{-6}$	$7,9.10^{-6}$

La vitesse de corrosion généralisée de l'Uranus S1N est plus élevée que celles des autres aciers de l'étude (Tableau 3-4). Pour ces derniers, la vitesse de corrosion est comprise entre 42 et 57 $\mu\text{m.an}^{-1}$. Parmi eux, l'acier Uranus 65 présente la plus faible vitesse de corrosion généralisée, alors que l'acier 304L présente la vitesse de corrosion la plus élevée, indépendamment de la nuance considérée.

Tableau 3-4 : Vitesses de corrosion déterminées à partir des densités de courant de corrosion mesurées par voltammétrie linéaire

Acier	304L A	304L B	316L	Uranus 16	Uranus 65	Uranus S1N
V_{corr} ($\mu\text{m/an}$) Erreur relative $\pm 10 \%$	57 ± 6	57 ± 6	45 ± 5	51 ± 5	42 ± 4	70 ± 7

2.2 Essais d'immersion à potentiel imposé

L'absence de sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'acier Uranus S1N en milieu nitrique oxydant et bouillant s'explique par le fait que son potentiel de corrosion se situe dans le domaine passif dans ces conditions (à savoir : $\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{V}^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T_{eb} : 108 \text{ }^\circ\text{C}$).

Des essais d'immersion à un potentiel imposé de 0,55 V/MSE pendant 5h ont été réalisés. Le comportement de l'acier Uranus S1N dans ces conditions est comparé à celui de l'acier Uranus 16, sensible à la corrosion intergranulaire. Le potentiel imposé a été choisi de manière à placer les deux aciers dans leur domaine transpassif (Figure 3.14). Des coupes transverses de ces échantillons ont été réalisées après essai pour observer la présence ou non d'attaque intergranulaire.

Comme attendu, l'observation de l'acier Uranus 16 montre des sillons d'attaque intergranulaire. Leur profondeur est de 5 à 10 μm (Figure 3.15).

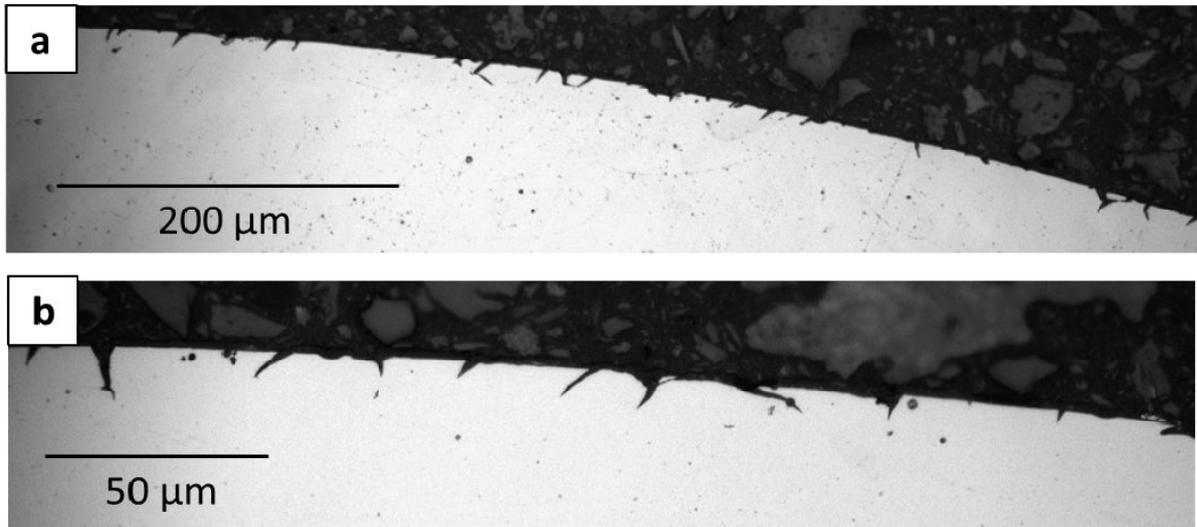


Figure 3.15 : Micrographies optiques d'une coupe transverse de l'échantillon d'Uranus 16 après l'essai d'immersion à potentiel imposé de 0,55 V/MSE pendant 5h en milieu nitrique oxydant et bouillant (HNO_3 : 5 mol.L⁻¹, V^{5+} : 4.10⁻³ mol.L⁻¹, T_{eb} : 108 °C), a) grossissement X50, b) grossissement X200

L'observation de la coupe transverse de l'échantillon d'acier Uranus S1N, dans les mêmes conditions, ne permet pas de détecter la présence de sillons d'attaque intergranulaire, bien que le matériau soit dans le domaine transpassif (Figure 3.16). L'acier Uranus S1N n'est donc pas sensible à la corrosion intergranulaire en milieu nitrique oxydant et bouillant. Un résultat similaire a été observé par Laurent [42]. Dans son essai, l'acier Uranus S1N est soumis à un potentiel de 0,65 V/MSE, dans une solution d'acide nitrique de concentration 4 mol.L⁻¹ à 40 °C pendant 1000 s.

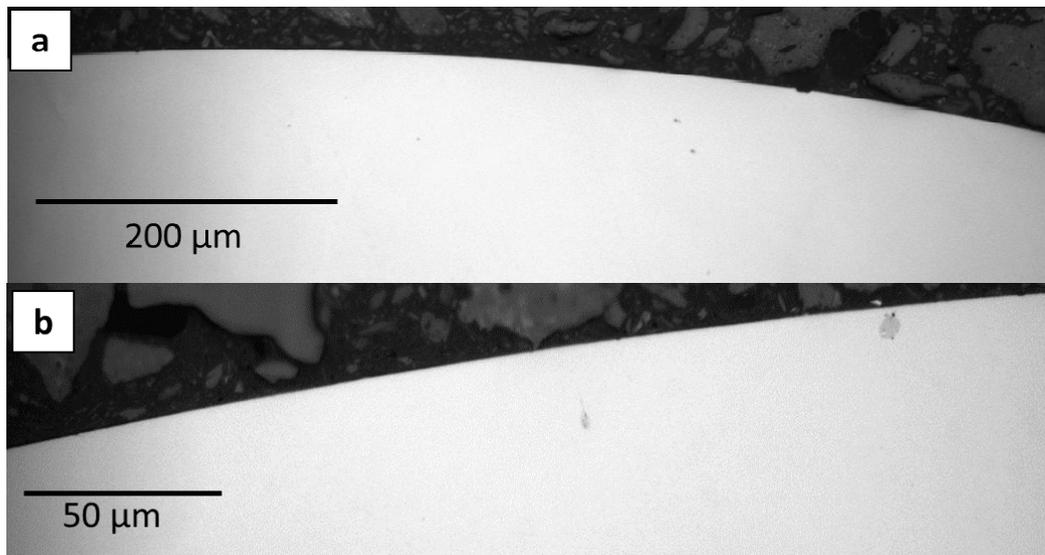


Figure 3.16 : Micrographies optiques d'une coupe transverse de l'échantillon d'Uranus S1N après l'essai d'immersion à potentiel imposé de 0,55 V/MSE pendant 5h en milieu nitrique oxydant et bouillant (HNO_3 : 5 mol.L⁻¹, V^{5+} : 4.10⁻³ mol.L⁻¹, T_{eb} : 108 °C), a) grossissement X50, b) grossissement X200

3 Immersion à potentiel libre

3.1 Evolution de l'état de surface au cours du temps

L'état de surface des éprouvettes est contrôlé régulièrement au cours des essais d'immersion, de manière à détecter la présence de corrosion intergranulaire et à stopper les essais avant que le déchaussement des grains n'empêche l'application de la méthode SCIANS pour estimer les vitesses de corrosion de surface et intergranulaire

L'évolution de la surface d'un échantillon d'acier 304L A au cours d'un essai d'immersion est illustrée sur la Figure 3.17. Il est possible d'observer l'apparition de corrosion intergranulaire dès 48 h d'immersion (Figure 3.17a), ce qui rejoint le fait que l'acier 304L A se trouve dans son domaine transpassif en milieu nitrique oxydant et bouillant selon les essais de voltammétrie linéaire. Au cours de ces essais, certains joints semblent ne pas s'attaquer. Il semble s'agir des joints de macle. Concernant les joints de grains attaqués, l'attaque semble se produire de manière homogène le long du joint de grains.

Après 97h d'immersion, certains petits grains se sont déchaussés (cercle rouge sur la Figure 3.17b), mais ils restent trop peu nombreux pour introduire un biais lors de l'utilisation de la méthode SCIANS. A partir de ce temps d'essai, certains joints, possiblement des joints de macles cohérents, présentent une forme d'attaque discontinue le long du joint.

A partir de 137 h d'immersion, la formation des sillons aux joints de grains est visible, il est possible de distinguer au microscope optique une différence de profondeur entre les bords et le centre du joint de grains lorsque l'angle d'inclinaison de ce dernier le permet (Figure 3.17c).

Après 202h d'immersion, les sillons d'attaques intergranulaires paraissent nettement creusés. L'essai est alors arrêté (Figure 3.17d). Les éprouvettes d'acier 304L B, 316L, Uranus 65 et Uranus 16 présentent la même évolution au cours de l'essai d'immersion. Leur état final sera comparé par la suite.

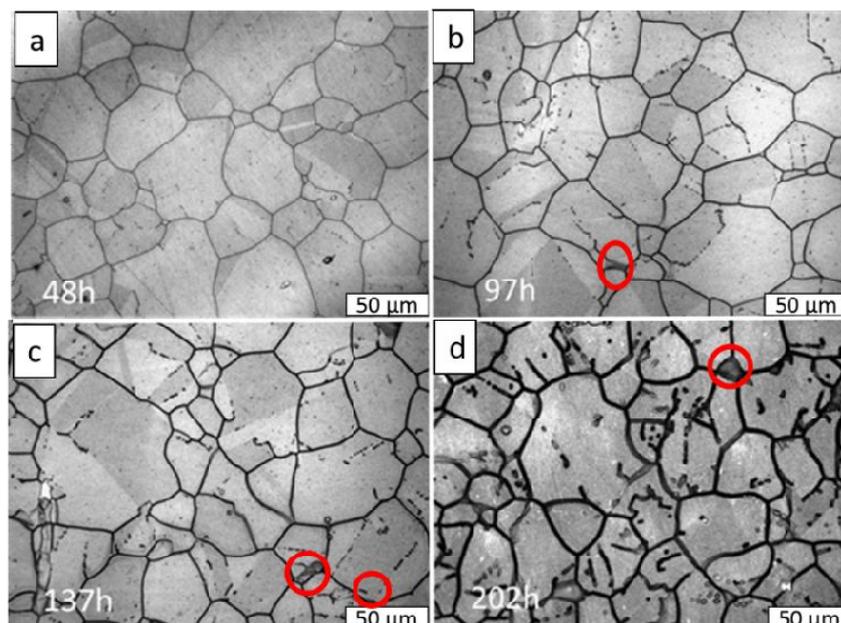


Figure 3.17 : Evolution de l'état de surface de l'éprouvette en acier 304L A au cours de l'essai d'immersion après : a) 48h, b) 97h, c) 137h, d) 202h

L'évolution de la surface d'un échantillon d'Uranus S1N au cours d'un essai d'immersion, dans les mêmes conditions, est illustrée sur la Figure 3.18. Après 87h d'immersion, les joints de grains sont visibles (Figure 3.18a). Toutefois, aucune attaque continue sur la longueur du joint de grains n'est observée.

Pour des temps d'immersion plus longs, cet aspect discontinu des joints de grains se renforce, prenant l'apparence d'une accumulation de « cavités hémisphériques » (Figure 3.18b et c). Après 202h d'immersion (Figure 3.18d), aucune attaque continue des joints de grains n'est observée. La morphologie est très différente de celle observée sur l'acier 304L A pour une durée proche.

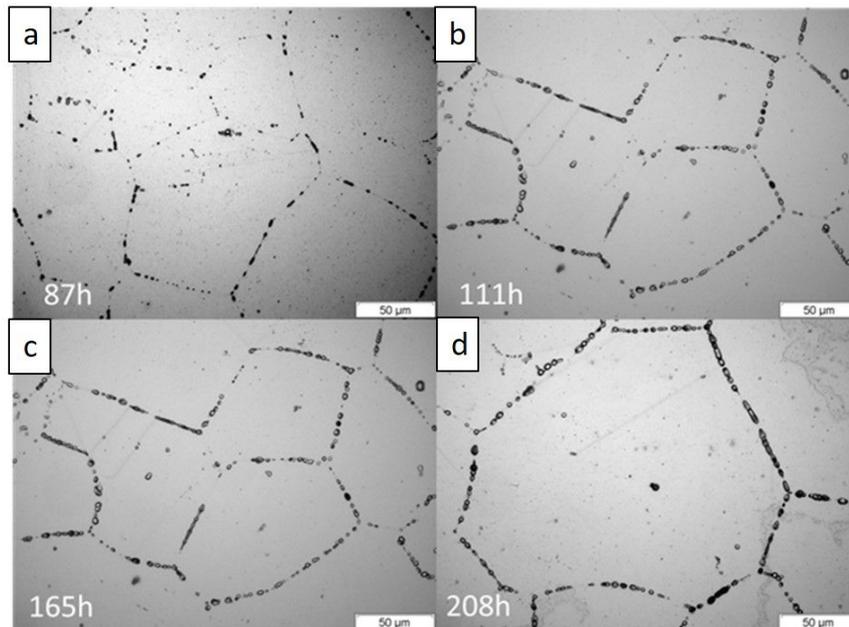


Figure 3.18 : Evolution de l'état de surface de l'Uranus S1N au cours des essais d'immersion après : a) 87h, b) 111h, c) 165h, d) 208h.

En observant l'état de surface final des six aciers, il est possible de constater que l'acier Uranus S1N présente un aspect différent des cinq autres aciers. Les joints de grains ne sont pas attaqués de manière similaire et l'attaque paraît moins intense (Figure 3.19).

Les cinq autres aciers présentent le même aspect en surface : les joints des grains sont marqués et semblent creusés. Dans ces cinq aciers, des grains se sont détachés du matériau mais leur faible nombre et leur répartition ne devraient pas entraîner la disparition d'une ligne de base plane, nécessaire pour réaliser des mesures avec la méthode SCIANS. Après cette observation de l'état de surface, une observation des échantillons en coupe transverse a été réalisée.

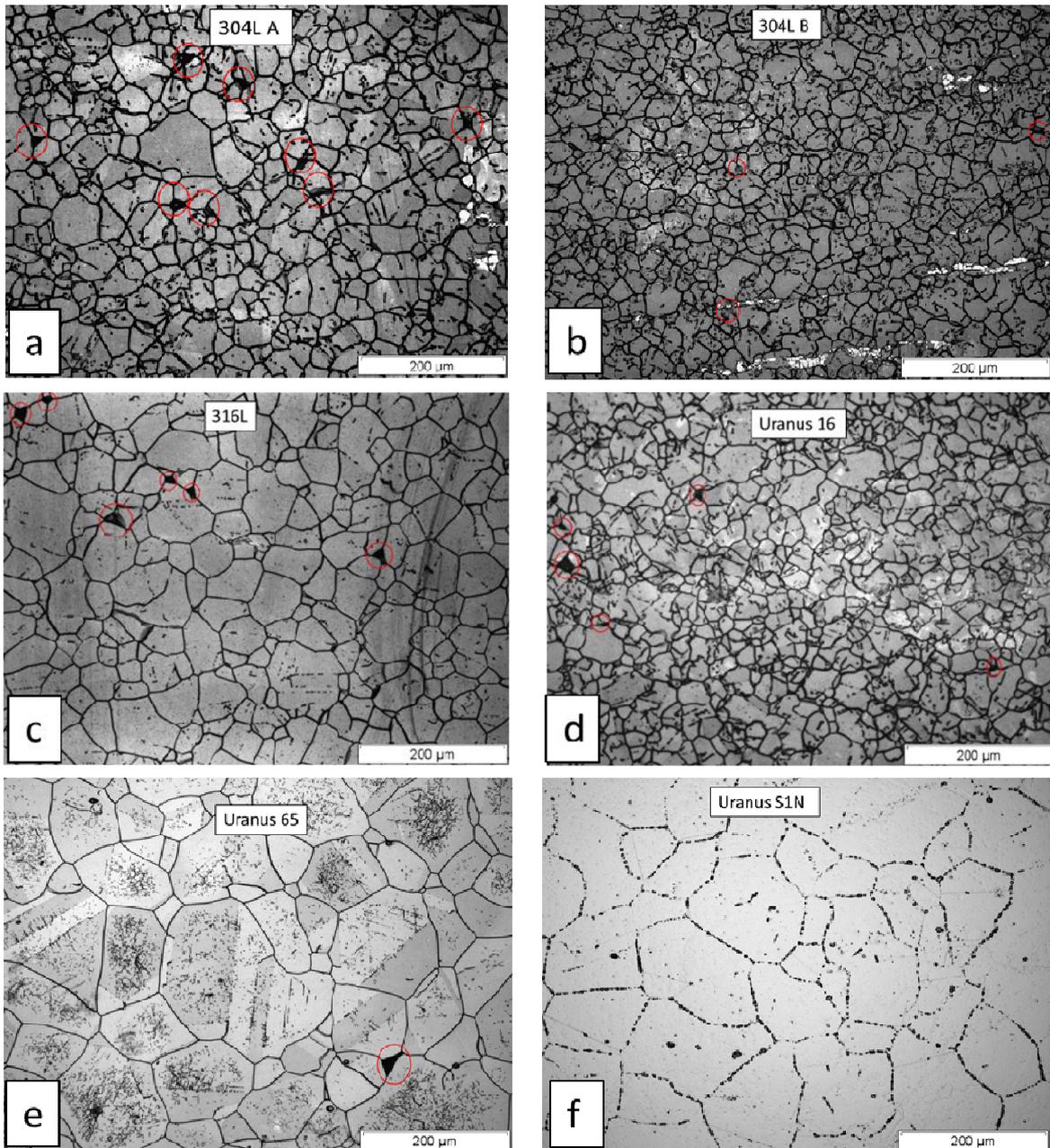


Figure 3.19 : Micrographies optiques des surfaces des échantillons des aciers étudiés après 202 h essais d'immersion (208 h pour l'Uranus S1N et 235h pour l'Uranus 65) : a) 304L A, b) 304L B, c) 316L, d) Uranus 16, e) Uranus 65, f) Uranus S1N. Les grains déchaussés sont entourés d'un cercle rouge

3.1 Sillons d'attaque intergranulaire

Des coupes transverses des différents aciers après essai d'immersion (202 h pour les aciers 304L, 316L et Uranus 16, 208 h pour l'acier Uranus S1N et 235h pour l'acier Uranus 65) sont observées en microscopie optique et présentées sur la Figure 3.20. Il est possible de noter que tous les aciers présentent une surface plane. Les essais d'immersion ont donc été arrêtés à un moment convenable pour pouvoir réaliser les mesures en utilisant la méthode SCIANS.

A l'exception de l'acier Uranus S1N, tous les aciers de l'étude présentent des sillons d'attaque intergranulaire. La plupart de ces sillons semble n'affecter qu'un seul joint de grains en profondeur. L'acier Uranus S1N présente des zones très localisées de dissolution préférentielle mais qui restent très peu profondes (cercle rouge sur la Figure 3.20f). Il ne semble donc pas présenter de corrosion

intergranulaire, ce qui s'explique par son potentiel de corrosion dans le domaine passif dans les conditions d'essai (Figure 3.14).

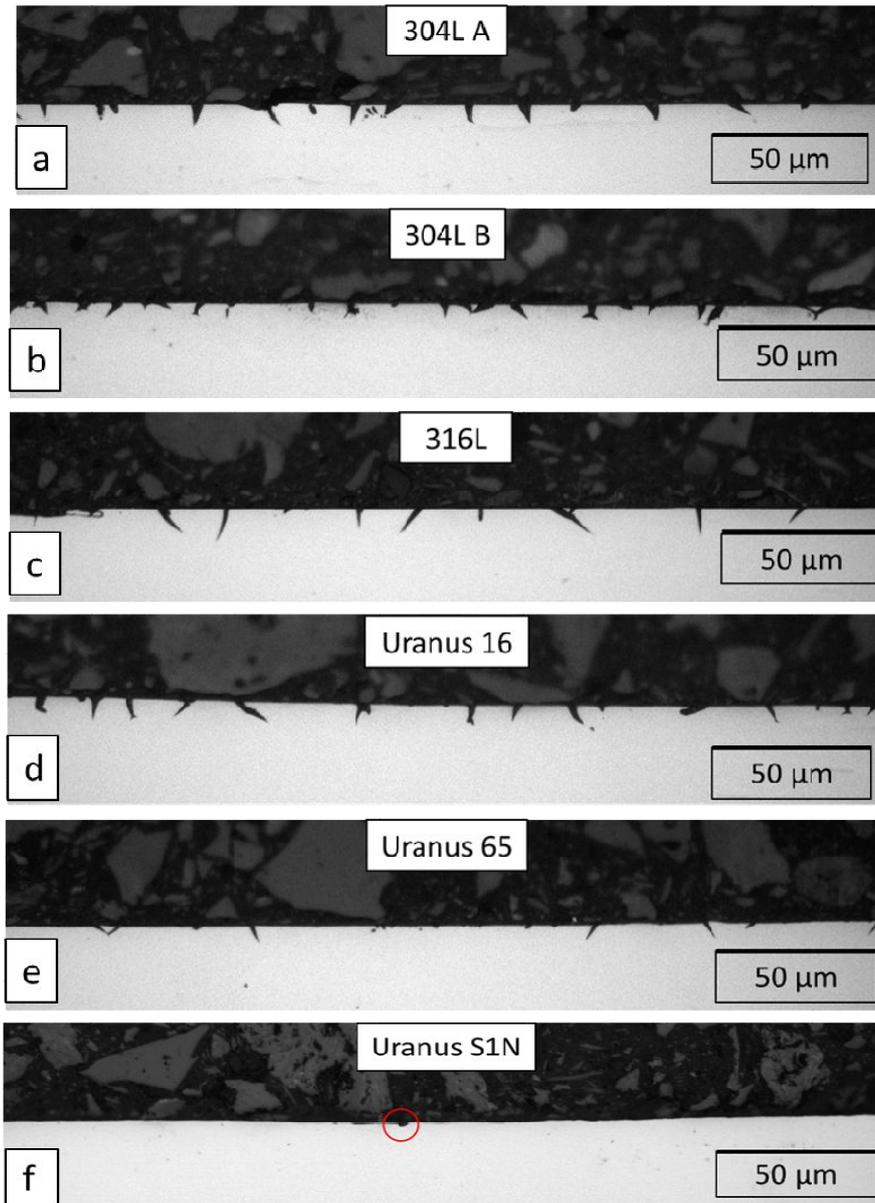


Figure 3.20 : Coupes transverses des échantillons de différents aciers après essai d'immersion observées en microscopie optique ($\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{V}^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T_{eb} : 108 \text{ }^\circ\text{C}$, $t : 200\text{h}$), a) 304L A, b) 304L B, c), 316L, d) Uranus 16, e) Uranus 65, f) Uranus S1N

Parmi les aciers présentant des sillons d'attaque intergranulaire, on peut noter que ces derniers sont moins ouverts et moins profonds dans le cas de l'acier Uranus 65, signe d'une vitesse de corrosion intergranulaire plus faible que pour les autres aciers de l'étude sensibles à cette corrosion localisée.

4 Vitesses de corrosion

4.1 Corrosion déterminée par gravimétrie

La pesée des éprouvettes au cours de l'essai d'immersion permet de déterminer les vitesses de corrosion totale des aciers. A l'exception de l'acier 304L A, il est possible de constater que la perte de masse en fonction du temps est la même pour les trois échantillons analysés de chaque acier (Figure 3.21), signe de la reproductibilité des essais. Dans le cas de l'acier 304L A, deux éprouvettes présentent le même comportement. Pour la troisième, la perte de masse est légèrement plus faible, quelle que soit la durée considérée. Ce sont les deux éprouvettes présentant une évolution similaire qui seront alors utilisées par la suite pour les calculs des vitesses de corrosion.

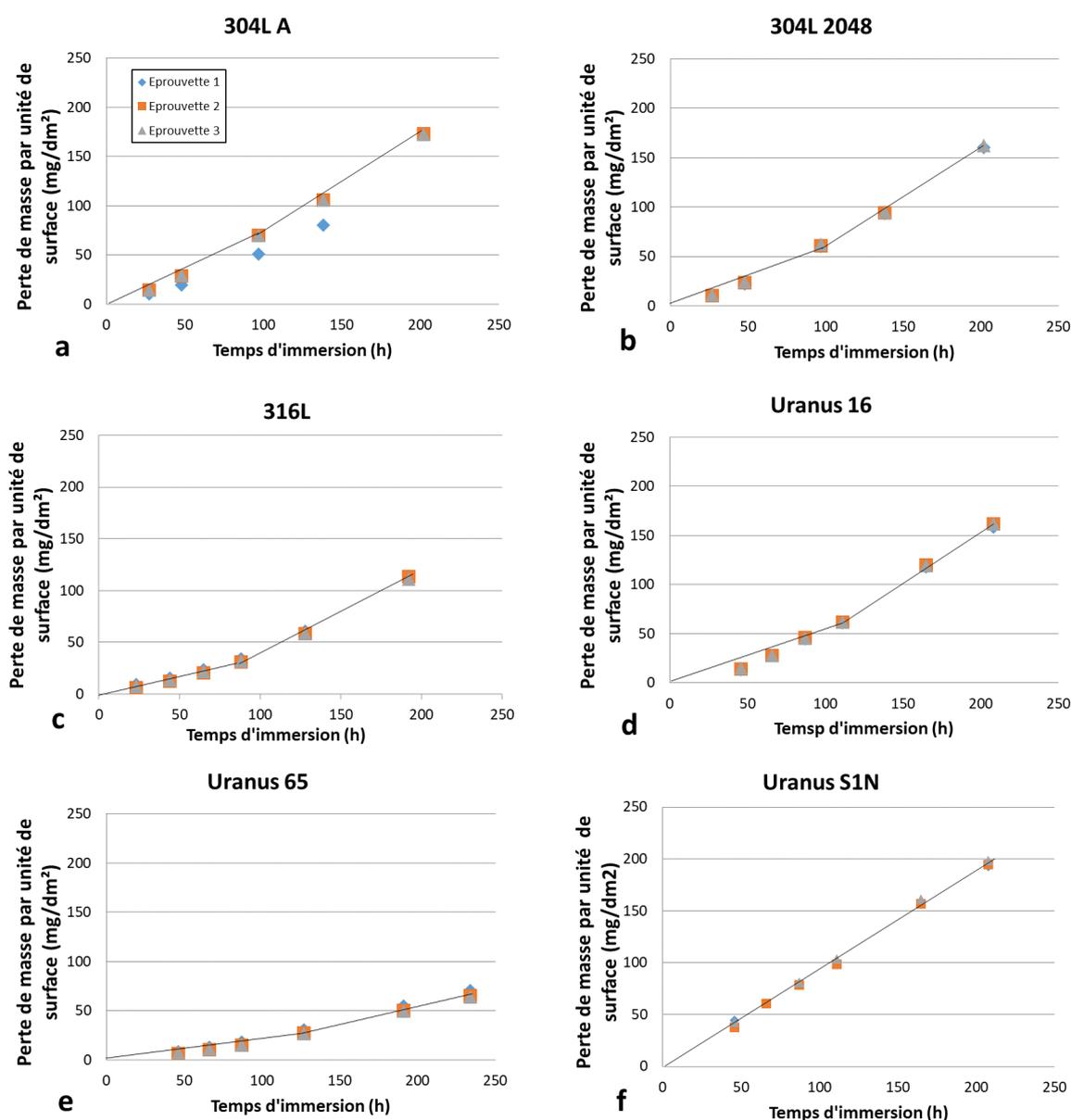


Figure 3.21 : Perte de masse par unité de surface en fonction du temps d'immersion et de la nuance d'acier en milieu nitrique oxydant et bouillant ($\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{V}^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T_{eb} : 108^\circ\text{C}$) : a) 304L A, b) 304L B, c) 316L, d) Uranus 16, e) Uranus 65, f) Uranus S1N

A l'exception des aciers Uranus S1N et Uranus 65, un changement de vitesse de corrosion peut être observée sur les courbes de perte de masse en fonction du temps d'immersion, le plus souvent après 100 h d'essai (Figure 3.21). Ce changement de vitesse est plus marqué pour l'acier 316L. Il peut être lié au déchaussement des grains en surface du matériau. Dans le cas de l'acier Uranus S1N, la vitesse de corrosion ne semble pas évoluer au cours de l'essai d'immersion, ce qui est cohérent avec l'absence de corrosion intergranulaire observée par microscopie. Dans le cas de l'acier Uranus 65, cela peut être lié à un faible détachement des grains, ces derniers étant de diamètre plus important que ceux des autres aciers commerciaux (à l'exception de l'acier Uranus S1N), il faut un temps d'immersion plus long pour que démarre le déchaussement des grains, à vitesse de corrosion intergranulaire égale.

Les vitesses de corrosion totale déterminées sur les cent premières heures d'immersion et sur les cent dernières heures à partir des pertes de masse sont regroupées dans le Tableau 3-5 et comparées avec les vitesses de corrosion déterminées à partir des courbes intensité-potentiel. Ces vitesses ont été ramenées à une perte d'épaisseur par unité de temps afin d'être comparées aux vitesses déterminées par les courbes intensité-potentiel.

Tableau 3-5 : Vitesses de corrosion globale ($\mu\text{m}/\text{an}$) des différents aciers commerciaux, déterminées par suivi de perte de masse, pour un temps t d'immersion inférieur ou supérieur à 100 h et vitesse de corrosion généralisée déterminée par voltamétrie linéaire en milieu nitrique oxydant et bouillant ($\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $V^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T_{eb} : 108 \text{ }^\circ\text{C}$)

Méthode		304L A	304L B	316L	Uranus 16	Uranus 65	Uranus S1N
Immersion : Suivi de perte de masse	t < 100 h	81 ± 11	71 ± 14	36 ± 2	55 ± 20	22,5 ± 2	103 ± 10
	t > 100 h	110 ± 10	106 ± 14	89 ± 10	111 ± 8	40,5 ± 3	110 ± 10
Voltammétrie linéaire		57 ± 6	57 ± 6	45 ± 5	51 ± 5	42 ± 4	70 ± 7

Ces résultats confirment les observations faites, sur la Figure 3.21, il y a bien une augmentation de la vitesse de corrosion totale des aciers au cours de l'essai d'immersion, liée à la perte des grains, excepté dans le cas de l'acier Uranus S1N.

Avant 100 h d'immersion, les vitesses de corrosion estimées à partir de la perte de masse suivent les mêmes tendances que les vitesses de corrosion obtenues par voltammétrie linéaire. La vitesse de corrosion de l'acier Uranus S1N est la plus élevée alors que celle de l'Uranus 65 est la plus faible. Les vitesses de corrosion des autres aciers s'échelonnent de manière similaire quelle que soit la méthode utilisée.

L'écart de valeur de vitesse de corrosion entre les deux méthodes varie de -20,5 à +33 $\mu\text{m}/\text{an}$, la voltammétrie linéaire conduisant à des valeurs supérieures (respectivement inférieures) à celles estimées par perte de masse pour les aciers les moins sensibles (respectivement les plus sensibles) à la corrosion généralisée. Ceci peut en partie s'expliquer par la difficulté de déterminer la densité de courant de corrosion précisément avec la méthode des droites de Tafel, notamment en conditions de passivité. Il faut aussi noter la non prise en compte, dans la durée d'immersion, des périodes de chauffe et de refroidissement des réacteurs entre chaque pesée (durée cumulé inférieure à 10 % de la durée d'immersion totale), ce qui tend à surestimer légèrement les vitesses de corrosion lors de la détermination par suivi de perte de masse.

Après 100h d'immersion, la vitesse de corrosion totale de tous les aciers, à l'exception de l'Uranus S1N, augmente nettement, en accord avec un début de déchaussement des grains. Il n'est plus possible de négliger la contribution de la corrosion intergranulaire à la perte de masse totale. La

vitesse de corrosion totale de l'acier Uranus S1N ne change pas, ce qui peut s'expliquer par son absence de corrosion intergranulaire.

Cette évolution de la vitesse de corrosion globale des aciers sensibles à la corrosion intergranulaire justifie la nécessité de la méthode SCIANS. En permettant la détermination des vitesses de corrosion intergranulaire, elle permet ensuite une véritable comparaison du comportement en corrosion des aciers de l'étude.

4.2 Vitesses de corrosion intergranulaire et de surface

La méthode SCIANS a été appliquée afin d'estimer les vitesses de corrosion en surface (V_s) et aux joints de grains (V_j) des aciers sensibles à la CIG. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 3-6 et sur la Figure 3.22 et comparées aux vitesses de corrosion totale pendant les cent premières heures d'immersion (en vert sur la Figure 3.22). Les mesures ont été réalisées sur 80 sillons d'attaque intergranulaire pour l'acier Uranus 65 et sur 110 à 115 sillons pour les autres aciers sensibles à la corrosion intergranulaire.

On peut noter que les vitesses de corrosion de surface (en rouge sur la Figure 3.22) déterminées par la méthode SCIANS sont du même ordre de grandeur que les vitesses de corrosion totale déterminées par gravimétrie pour un temps inférieur à 100 h d'immersion, aux incertitudes de mesure près (Tableau 3-6 et Figure 3.22). L'acier Uranus 65 présente une bonne résistance à la corrosion en surface avec une vitesse V_s de $29 \pm 19 \mu\text{m}/\text{an}$. La nuance 304L B présente la plus faible tenue à la corrosion de surface parmi les aciers sensibles à la corrosion intergranulaire, proche de $93 \mu\text{m}/\text{an}$ (Tableau 3-6). Les incertitudes de mesures de V_s liées à la méthode SCIANS sont très élevées ($> 50\%$ de la mesure), ce qui laisse penser qu'il ne s'agit pas de la méthode la plus adaptée pour déterminer la vitesse de corrosion de surface.

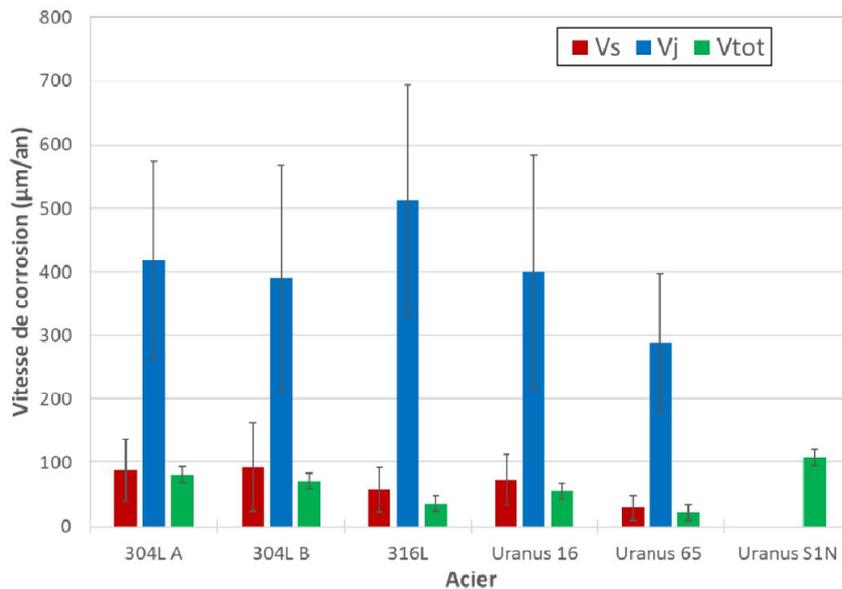


Figure 3.22 : Vitesses de corrosion de surface (V_s), intergranulaire (V_j) après 200 heures d'immersion et vitesse de corrosion totale (V_{tot}) durant les 100 premières heures d'immersion en milieu nitrique oxydant et bouillant ($\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $V^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T_{eb} : 108 \text{ }^\circ\text{C}$), pour les différents aciers commerciaux étudiés

Les résultats du Tableau 3-6 montrent que, parmi les 5 nuances affectées par la CIG, l'acier 316L est le matériau présentant la vitesse de corrosion intergranulaire la plus élevée, égale à $512 \pm 108 \mu\text{m.an}^{-1}$. A l'inverse, l'Uranus 65 est celui pour lequel la vitesse de corrosion intergranulaire est la plus faible,

de l'ordre de $289 \pm 108 \mu\text{m}/\text{an}$. Les deux aciers 304L et l'acier Uranus 16 présentent une vitesse de corrosion intergranulaire proche de $400 \pm 180 \mu\text{m}/\text{an}$.

Tableau 3-6 : Vitesses de corrosion ($\mu\text{m}/\text{an}$) intergranulaire (V_j) et de surface (V_s) déterminées par la méthode SCIANS après 200 h d'immersion et vitesse de corrosion totale (V_{tot}) durant les cent premières heures d'immersion, en milieu nitrique oxydant et bouillant pour chaque acier de l'étude ($\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $V^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T_{\text{eb}} : 108 \text{ }^\circ\text{C}$)

Acier	304L A	304L B	316L	Uranus 16	Uranus 65
V_j	419 ± 155	391 ± 177	512 ± 181	400 ± 184	289 ± 108
V_s	88 ± 49	93 ± 70	57 ± 35	73 ± 40	29 ± 19
V_{tot}	81 ± 11	71 ± 14	36 ± 2	55 ± 20	$22,5 \pm 2$

5 Influence de la composition chimique sur les vitesses de corrosion

Pour analyser l'effet de la composition chimique des aciers sur les vitesses de corrosion de surface et intergranulaire, les valeurs de V_s et V_j déterminées précédemment sont tracées en fonction de la teneur en divers éléments d'alliage afin d'identifier celui ou ceux ayant un rôle prépondérant pour la résistance à la corrosion intergranulaire de ces matériaux.

La méthode SCIANS ne permettant pas de déterminer V_s pour l'acier Uranus S1N, les vitesses de corrosion de surface utilisées dans la suite de ce chapitre correspondront aux vitesses de corrosion totale estimées par perte de masse pendant les 100 premières heures d'immersion, ceci afin de permettre la comparaison de résultats issus de la même méthode.

Afin de mieux rendre compte des effets des éléments, leurs teneurs sont exprimées en pourcentage atomique (Tableau 2-3).

Les éléments présentés par la suite sont ceux ayant un effet observé dans la littérature ou au cours des essais et sont classés selon du plus influent au moins influent sur la corrosion intergranulaire.

5.1 Silicium

La vitesse de corrosion en fonction de la teneur en silicium est représentée sur la Figure 3.23.

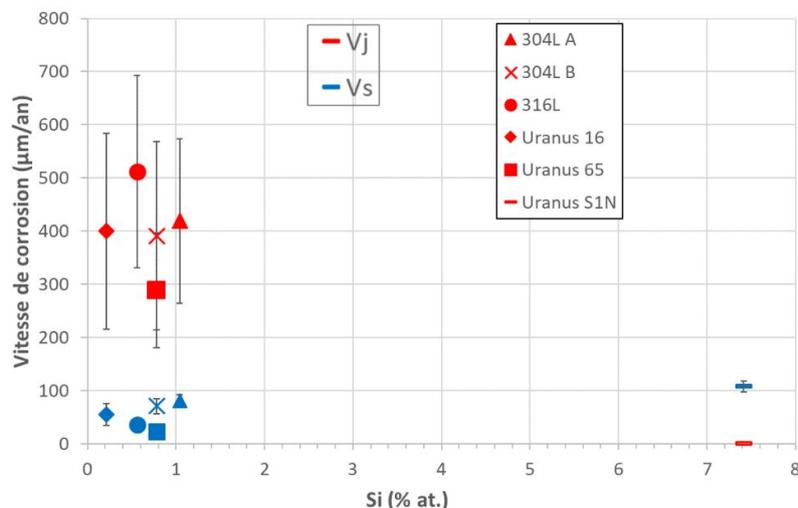


Figure 3.23 : Vitesses de corrosion intergranulaire (V_j) et de surface (V_s) en fonction de la teneur en silicium dans les aciers (Milieu $\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $V^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T_{\text{eb}} : 108 \text{ }^\circ\text{C}$)

La vitesse de corrosion de surface la plus élevée (110 $\mu\text{m}/\text{an}$) est obtenue pour l'acier avec la plus forte teneur en silicium, l'Uranus S1N (7,4 % at.) (Figure 3.23). Pour des teneurs en silicium inférieures à 1 % at., une légère augmentation de la vitesse de corrosion de surface avec la teneur en silicium est observée en comparant les deux aciers 304L et l'Uranus 16, qui présentent, par ailleurs des compositions chimiques très proches. Cette légère hausse est toutefois à nuancer du fait des incertitudes de mesures associées.

D'après la Figure 3.23, lorsque le silicium est présent à une teneur de 7,4 % atomique dans l'acier, ce dernier ne présente pas de corrosion intergranulaire en milieu acide nitrique oxydant et bouillant. A l'inverse, tous les aciers dont la teneur en silicium est comprise entre 0,2 et 1 % at. sont sensibles à la corrosion intergranulaire. Par contre, aucune corrélation entre la teneur en silicium et la vitesse de corrosion intergranulaire n'est mise en évidence sur la Figure 3.23 dans cette gamme de teneurs.

L'étude de l'effet du silicium sera approfondie dans le chapitre 5 grâce à l'étude d'aciers expérimentaux dont la composition chimique est similaire à celle de l'Uranus S1N mais présentant des variations de la teneur en silicium entre 2 et 8 % at. (soit 1 à 4 % mass.).

5.2 Chrome

La vitesse de corrosion de surface la plus faible est obtenue pour l'acier Uranus 65, le plus riche en chrome (27 % at.) (Figure 3.24). La hausse de la teneur en chrome de 19 à 27 % at. entraîne donc une diminution de la vitesse de corrosion de surface. Aucun effet n'est observé pour une hausse de la teneur en chrome de 19 à 20,5 % atomiques.

La teneur en chrome de l'Uranus S1N est proche des teneurs en chrome des aciers 304L, 316L et Uranus 16. Elle ne permet donc pas d'expliquer à elle seule la résistance de l'acier Uranus S1N à la corrosion intergranulaire. Une tendance se dégage toutefois si l'on ne considère que les aciers sensibles à la corrosion intergranulaire. L'acier Uranus 65 présente la plus faible vitesse de corrosion intergranulaire et la plus forte teneur en chrome. A l'inverse, l'acier 316L, qui présente la plus faible teneur en chrome, est le matériau le plus sensible à la corrosion intergranulaire.

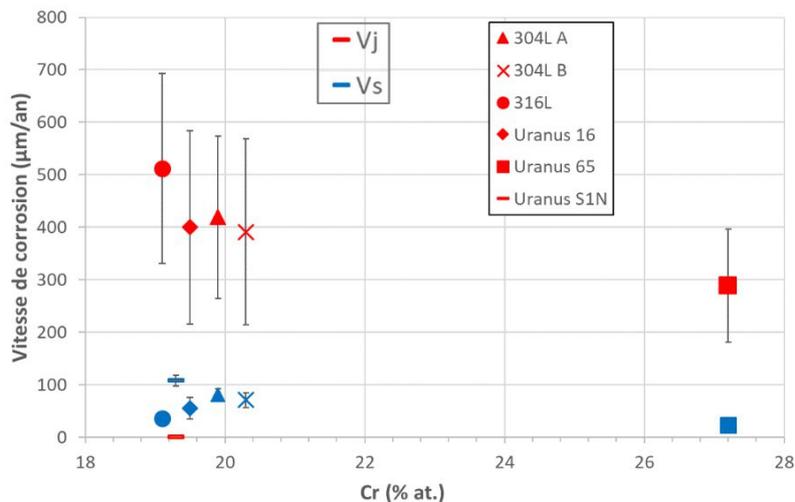


Figure 3.24 : Vitesses de corrosion intergranulaire (V_j) et de surface (V_s) en fonction du taux de chrome nominal dans les aciers (Milieu HNO_3 : 5 mol.L^{-1} , V^{5+} : $4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, T_{eb} : $108 \text{ }^\circ\text{C}$)

L'effet bénéfique du chrome sur la tenue à la corrosion de surface a été confirmé. Concernant la corrosion intergranulaire, le chrome semble avoir un effet du second ordre. Il diminue la vitesse de corrosion intergranulaire lorsque son taux augmente mais ne permet pas de la prévenir.

5.3 Nickel

En représentant l'évolution des vitesses de corrosion intergranulaire et de surface des aciers en fonction du taux de nickel, le résultat obtenu est le même que pour le chrome (Figure 3.25). La littérature n'indiquant pas d'effet de cet élément sur la CIG ou la corrosion de surface, ce résultat est sans doute lié au fait que le nickel est ajouté à l'acier pour contrebalancer l'effet alphagène du chrome, ce qui implique que le taux de nickel augmente avec celui du chrome.

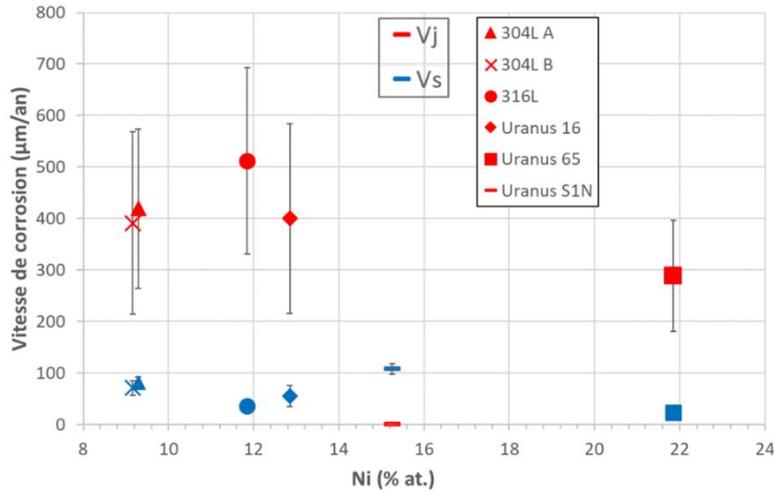


Figure 3.25 : Vitesses de corrosion intergranulaire (V_j) et de surface (V_s) en fonction du taux de nickel nominal dans les aciers (Milieu HNO_3 : 5 mol.L^{-1} , V^{5+} : $4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, T_{eb} : $108 \text{ }^\circ\text{C}$)

5.4 Molybdène

Parmi les aciers contenant 19% de chrome (304L, 316L et Uranus 16), l'acier 316L, le plus riche en molybdène (1,3% at.), présente la plus faible vitesse de corrosion de surface (Figure 3.26). L'ajout de molybdène semble donc entraîner une diminution de la vitesse de corrosion de surface.

Dans le cas de la corrosion intergranulaire, c'est l'acier avec la plus forte teneur en molybdène (1,3 % at.) qui présente la plus forte vitesse de CIG. Aucun effet n'est observé pour une hausse de la teneur entre 0 et 0,15 % atomiques. Les aciers Uranus 16, Uranus 65 et Uranus S1N présentant des teneurs similaires en molybdène, ce ne doit pas être la très faible teneur en molybdène de l'acier Uranus S1N qui est responsable de sa résistance à la corrosion intergranulaire.

Le molybdène semble présenter une influence positive sur la vitesse de corrosion de surface et négative sur la vitesse de corrosion intergranulaire. Son effet est du second ordre par rapport à l'effet du silicium sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire. Son influence négative sur la vitesse de corrosion intergranulaire paraît au moins aussi importante que l'influence bénéfique du chrome.

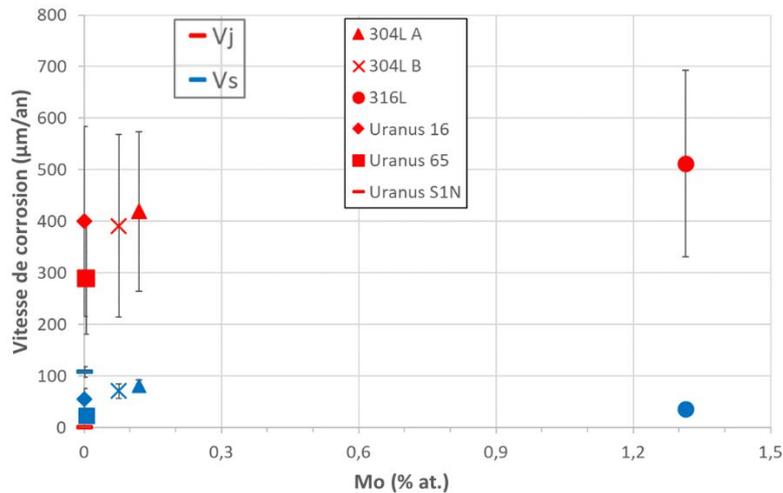


Figure 3.26 : Vitesses de corrosion intergranulaire (V_j) et de surface (V_s) en fonction du taux de molybdène nominal dans les aciers (Milieu $\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $V^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T_{eb} : 108 \text{ }^\circ\text{C}$)

5.5 Éléments légers (C,P,N,S et B)

Aucun élément léger ne présente d'effet du premier ou du second ordre sur les corrosions intergranulaire ou de surface lorsqu'ils sont considérés séparément. Pour caractériser les éventuels effets de cumul des éléments légers, il est possible de tracer l'évolution des vitesses de corrosion intergranulaire et de surface en fonction des teneurs cumulées en éléments légers, pour les aciers présentant des teneurs similaires en chrome, silicium et molybdène, les aciers 304L A et B et l'Uranus 16 (Figure 3.27).

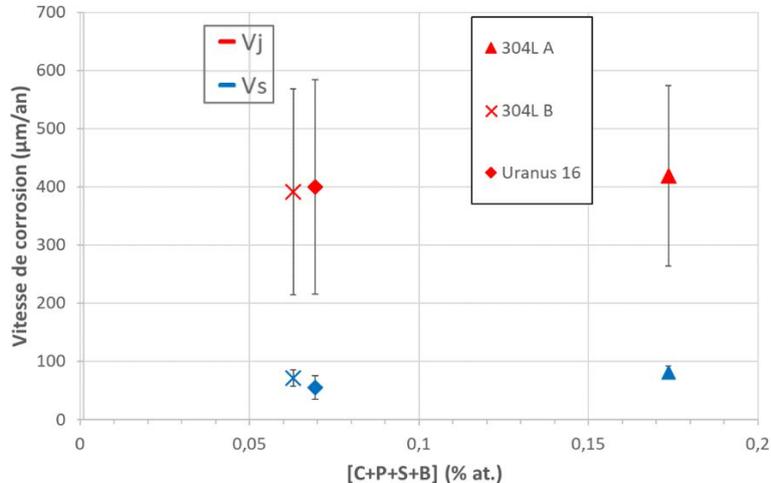


Figure 3.27 : Vitesses de corrosion intergranulaire (V_j) et de surface (V_s) en fonction de la teneur cumulée en carbone, phosphore, soufre et bore (Milieu $\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $V^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T_{eb} : 108 \text{ }^\circ\text{C}$)

Aucune augmentation (ou diminution) importante des vitesses de corrosion de surface et/ou intergranulaire n'est observée avec la hausse de la teneur cumulée. L'influence des éléments légers sur la corrosion intergranulaire serait donc du troisième ordre, derrière les influences du silicium, du chrome et du molybdène. La gamme de teneurs en éléments légers étant presque dix fois plus faible que dans la littérature, ces résultats ne contredisent pas ceux obtenus précédemment.

Synthèse du chapitre 3

Des essais de voltammétrie linéaire et d'immersion, à potentiel libre ou imposé, ont été réalisés sur les nuances d'aciers commerciaux de l'étude, en milieu acide nitrique (5 mol.L^{-1}) bouillant et contenant des ions oxydants (V^{5+} à $4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

Dans un premier temps, les essais d'immersions à potentiel libre ont permis de mettre en évidence la présence de sillons d'attaque intergranulaire sur tous les aciers de l'étude à l'exception de l'acier Uranus S1N, confirmant la résistance de cet acier à la corrosion intergranulaire dans ce milieu.

Les courbes intensité-potentiel ont montré que le potentiel de corrosion de l'Uranus S1N se situait dans son domaine passif, dans le milieu de l'étude, ce qui explique l'absence de corrosion intergranulaire dans ces conditions. Cependant, des essais d'immersion à potentiel imposé dans le domaine transpassif ont montré, qu'après 5 h, l'acier Uranus S1N reste insensible à la corrosion intergranulaire. A l'inverse, l'acier Uranus 16 testé dans les mêmes conditions présente des sillons d'attaque intergranulaire similaire à ceux observés après 200 h d'immersion dans le même milieu mais au potentiel libre. Il est alors possible de considérer que l'Uranus S1N n'est pas sensible à la corrosion intergranulaire, y compris dans son domaine transpassif.

Les essais d'immersion à potentiel libre ont permis, à l'aide du suivi de perte de masse, d'estimer les vitesses de corrosion de surface à partir des résultats des 100 premières heures d'immersion. Pour les aciers sensibles à la CIG, ces vitesses sont toutes inférieures à la vitesse de corrosion de surface de l'Uranus S1N.

Les vitesses de corrosion intergranulaire des aciers sensibles ont été déterminées à partir de la méthode SCIANS. Ces vitesses varient d'un acier à l'autre. En première approche, des corrélations ont été faites avec la composition chimique moyenne de chaque acier. Parmi les éléments d'addition, seul le silicium semble avoir un effet du premier ordre sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire. Ainsi, une teneur en silicium de 7,4% at. (3,7% mass.) prémunit le matériau de la CIG. Le chrome et le molybdène présentent un effet du second ordre sur la vitesse de corrosion intergranulaire, respectivement bénéfique et néfaste. Dans la gamme de teneurs considérée, aucune influence des éléments légers n'a été observée. Toutefois ces éléments sont connus pour ségréger aux joints de grains et ne doivent donc pas être négligés. C'est pourquoi l'effet de la nature des joints de grains et de leur composition chimique fait l'objet du chapitre suivant.

Toutes les vitesses de corrosion intergranulaire sont supérieures (d'un facteur 2 à 5) à la vitesse de corrosion de surface de l'Uranus S1N. Les aciers sensibles à la CIG présentent des différences de vitesses de corrosion de surface et intergranulaire liées à leur composition chimique, leur microstructure étant similaire d'après les caractérisations (Chapitre 2).

Chapitre 4 : Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

1	Nature et désorientation des joints de grains	77
1.1	Influence de la nature des joints de grains sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire	78
1.2	Influence de l'angle de désorientation des joints généraux sur la vitesse de corrosion intergranulaire.....	79
1.3	Récapitulatif des résultats.....	80
2	Influence de la composition chimique des joints de grains sur la corrosion intergranulaire	81
2.1	Choix des méthodes de caractérisation	81
2.2	Composition chimique des joints de grains par STEM-EDX	83
2.2.1	Préparation des échantillons et méthodologie expérimentale.....	83
2.2.2	Acier 304L A.....	84
2.2.1	Acier 304L B.....	86
2.2.2	Acier Uranus 65	87
2.2.3	Acier Uranus S1N.....	90
2.2.4	Synthèse des analyses en STEM-EDX	93
2.3	Analyse de la composition chimique des joints de grains par sonde atomique tomographique.....	94
2.3.1	Description de la technique.....	94
2.3.2	Préparation des pointes	95
2.3.3	Conditions expérimentales.....	97
2.3.4	Cartographies chimiques 3D	97
2.3.5	Composition chimique des joints des grains	99
2.3.6	Calcul de la composition chimique des joints de grains.....	101
3	Comparaison des résultats obtenus par STEM-EDX et par SAT	106
4	Compositions des joints de grains de l'acier 304L A vs Uranus S1N	107
5	Composition des joints de grains et comportement en corrosion intergranulaire ..	109
	Synthèse du chapitre 4	110

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

Dans ce chapitre, l'attention est portée sur l'influence des joints de grains sur la corrosion intergranulaire, via leur nature et leur désorientation pour les aspects cristallographiques et leur composition chimique.

La première partie du chapitre porte sur l'étude de l'effet de la nature et de la désorientation d'un joint de grains sur sa sensibilité à la corrosion intergranulaire. Cette étude est réalisée en couplant les essais d'immersion du chapitre 3 à des analyses par MEB-EBSD.

La seconde partie du chapitre porte sur la caractérisation de la composition des joints de grains d'aciers sensibles ou insensibles à la CIG par MET-EDX mais aussi par sonde atomique tomographique.

1 Nature et désorientation des joints de grains

Les observations systématiques, par microscopie optique, des échantillons en surface au cours des essais d'immersion puis en coupe, ont permis de montrer que, pour un acier donné, les joints de grains n'étaient pas tous attaqués, ou qu'ils ne se dissolvaient pas à la même vitesse. C'est pourquoi il a été décidé d'étudier l'effet de la nature et de la désorientation des joints sur le comportement en CIG.

Pour cela, des cartographies EBSD ont été réalisées sur les coupes transverses pour estimer les vitesses de corrosion intergranulaire par la méthode SCIANS et présentées au chapitre 3. Il est ainsi possible de corréler, pour chaque joint de grains analysé, vitesse de corrosion intergranulaire et nature/désorientation du joint de grains.

Il s'agit de corréler, sur une même zone, les micrographies optiques des coupes transverses des échantillons après essai d'immersion avec les cartographies EBSD. Les échantillons sont polis miroir pendant 10 minutes dans un mélange OPS-eau (50/50) de manière à obtenir une bonne indexation en EBSD.

Pour chaque acier, cinq cartographies de $1000 \times 200 \mu\text{m}^2$, continues avec 10 % de recouvrement, sont réalisées sur la longueur de l'échantillon, avec un pas de $1 \mu\text{m}$ à 15 KV. La position des sillons d'attaque déterminée sur les micrographies optiques est reportée sur les cartographies EBSD correspondantes, de manière à déterminer la nature et la désorientation des joints de grains attaqués (Figure 4.1).

Les joints sont ensuite classés en 4 catégories :

- joints généraux de forte désorientation ($>15^\circ$) notés par la suite HAGB pour High Angle Grain Boundary (en blanc sur la Figure 4.1),
- joints généraux de faible désorientation ($<15^\circ$) notés par la suite LAGB pour Low Angle Grain Boundary (en bleu sur la Figure 4.1),
- joints spéciaux CSL (pour Coincident Site Lattice) $\Sigma 3$ (en rouge sur la Figure 4.1)
- joints spéciaux CSL hors $\Sigma 3$ ($\Sigma 5$ à 29 inclus) (en vert sur la Figure 4.1).

Cette étude a été menée sur plus de 80 joints de grains pour chaque acier sensible à la corrosion intergranulaire.

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

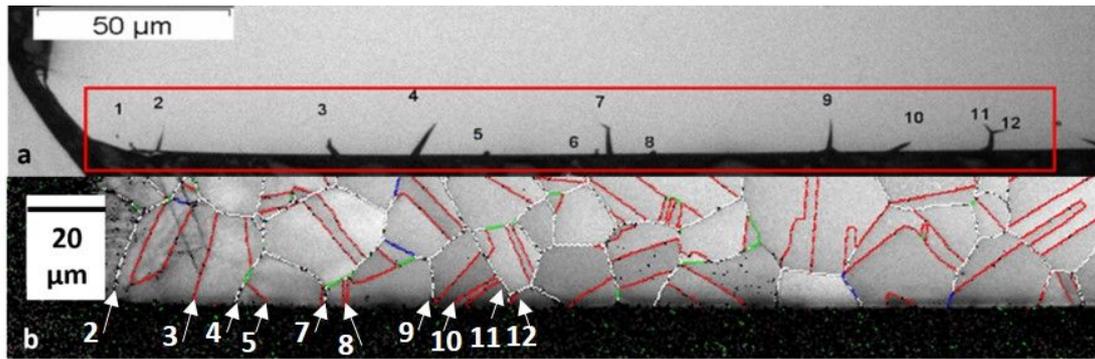


Figure 4.1 : (a) Micrographie optique et (b) cartographie EBSD correspondant utilisées pour déterminer la sensibilité des joints de grains à la CIG selon leur nature sur l'acier 316L après 200h d'immersion ; rectangle rouge : zone cartographiée par EBSD, en blanc : joints généraux fortement désorientés ($>15^\circ$), en bleu : joints généraux faiblement désorientés ($\leq 15^\circ$), en rouge : joints spéciaux $\Sigma 3$, en vert : joints spéciaux hors $\Sigma 3$

1.1 Influence de la nature des joints de grains sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire

L'effet de la nature de joint de grains sur la sensibilité à la CIG est illustré sur la Figure 4.2 pour l'acier 304L A. Dans cet histogramme, l'enveloppe correspond à la distribution de la nature des joints de grains dans l'acier. Pour chaque famille de joints de grains, la proportion de joints de grains attaqués est représentée en rouge. Cet histogramme traduit seulement la sensibilité des joints de grains à la CIG. L'effet de la nature de joint de grains sur la vitesse de corrosion intergranulaire sera étudié dans un second temps.

Ainsi, tous les joints de grains généraux et spéciaux hors $\Sigma 3$ de l'acier 304L A sont sensibles à la corrosion intergranulaire, de même que les quelques joints de grains de faible désorientation observés. Parmi les joints $\Sigma 3$, seuls 20 % sont sensibles à la CIG (Figure 4.2). Il pourrait s'agir des joints de macles incohérents, bien que ce point n'ait pas été vérifié au cours de ces travaux. Ces résultats sont identiques pour tous les aciers sensibles à la CIG (Annexe E).

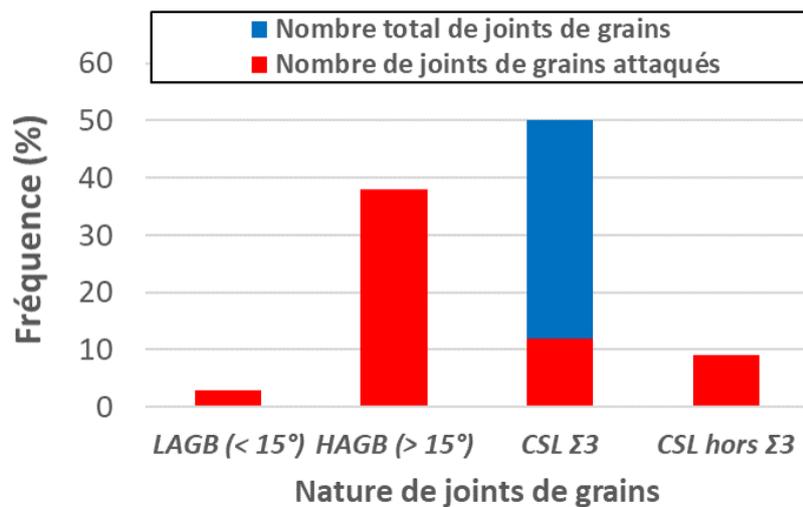


Figure 4.2 : Distribution de la nature des joints attaqués pour l'acier 304L A après 200h d'immersion

1.2 Influence de l'angle de désorientation des joints généraux sur la vitesse de corrosion intergranulaire

Les joints de grains généraux étant tous sensibles à la corrosion intergranulaire, il a été décidé d'étudier l'effet de l'angle de désorientation de ces derniers sur leur vitesse de corrosion.

Pour chaque joint de grains général identifié, la vitesse de corrosion intergranulaire est déterminée en utilisant la méthode SCIANS décrite précédemment. La vitesse de corrosion intergranulaire en fonction de l'angle de désorientation est représentée sur la Figure 4.3 dans le cas de l'acier 304L A, pour une population de 109 joints de grains, après un essai d'immersion de 200 h. Nous rappelons que cet acier présente une vitesse de corrosion intergranulaire moyenne de $419 \pm 155 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$. La valeur moyenne est représentée par la ligne noire horizontale alors que les deux lignes vertes matérialisent l'écart-type. Parmi la population de joints de grains étudiée, seuls 4 joints de grains présentent une vitesse de corrosion intergranulaire qui ne se situe pas dans l'intervalle de confiance défini par l'écart-type. Par ailleurs, aucune tendance entre désorientation du joint de grains et vitesse de corrosion intergranulaire ne peut être dégagée de la Figure 4.3. Seuls trois joints de grains de faible désorientation ont pu être observés ce qui ne permet pas non plus de donner une tendance sur leur comportement.

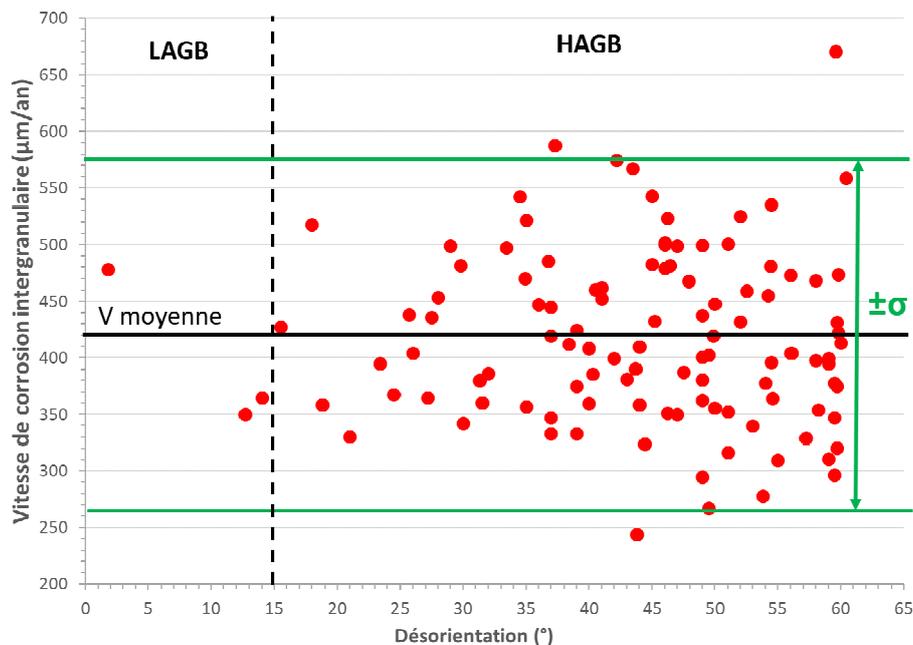


Figure 4.3 : Vitesse de corrosion intergranulaire obtenue par la méthode SCIANS en fonction de l'angle de désorientation des joint de grains généraux de forte et faible désorientation pour l'acier 304L A, en milieu nitrique oxydant et bouillant ($\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{V}^{5+} : 4\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T_{eb} \approx 108^\circ\text{C}$, $t : 200 \text{ h}$)

Pour disposer d'une statistique plus importante, les résultats obtenus pour tous les aciers sensibles à la corrosion intergranulaire de l'étude, soit environ 460 joints de grains analysés, ont été regroupés sur un même graphe (Figure 4.4). Ces aciers ayant toutefois des vitesses de corrosion intergranulaire moyennes différentes, pour un acier donné, la vitesse de corrosion de chaque joint de grains est normalisée par la vitesse de corrosion intergranulaire moyenne de cet acier. Sur la Figure 4.4, la ligne noire représente la vitesse de corrosion intergranulaire moyenne normalisée pour l'ensemble des nuances et les lignes vertes correspondent à l'écart-type.

La Figure 4.4 montre que toutes les nuances d'acier présentent un comportement équivalent : aucune tendance entre l'angle de désorientation du joint de grains et vitesse de corrosion

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

intergranulaire n'est observée pour les joints de grains généraux de forte désorientation. Une forte dispersion de la vitesse de CIG est observée, indépendamment de l'angle de désorientation considéré. De la même manière, toutes les nuances d'acier sont représentées parmi les joints de grains ayant une vitesse de corrosion située en dehors de l'écart-type (Figure 4).

Au total, 22 joints de grains sur 460 présentent une désorientation inférieure à 15° et sont reportés sur la Figure 4.4. Ce nombre reste faible mais permet malgré tout de dégager une tendance. Sur ces 22 joints, seuls 6 présentent une vitesse de corrosion normalisée supérieure à 1. De plus, la vitesse de corrosion normalisée moyenne calculée pour ces joints est égale à 0,84 et est donc inférieure à celle obtenue sur les joints de forte désorientation, qui est égale 1,01. D'après ces résultats, les joints de grains généraux de faible désorientation ont donc une vitesse de corrosion intergranulaire légèrement plus faible que les joints de grains de forte désorientation.

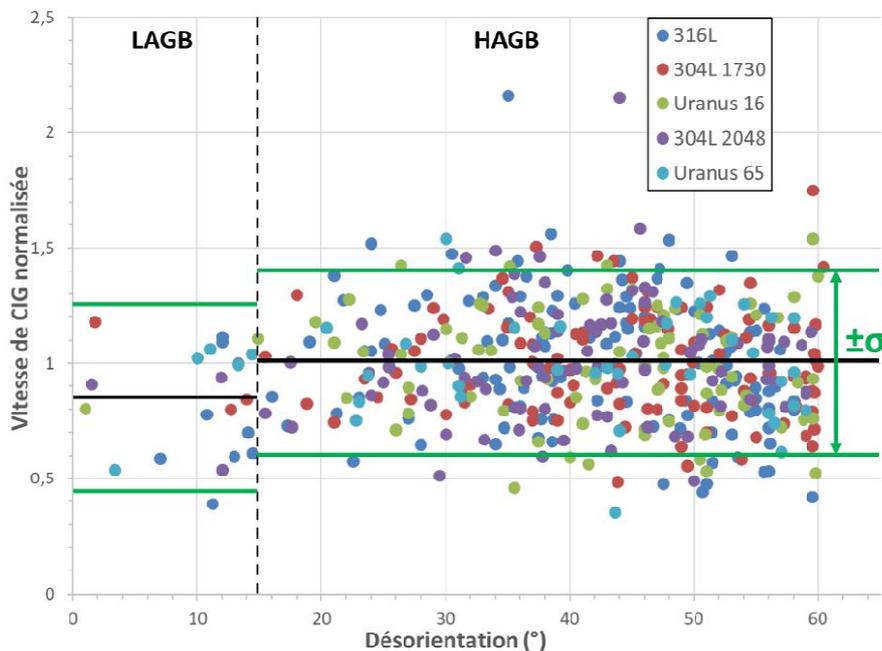


Figure 4.4 : Vitesse de corrosion intergranulaire, normalisée par la vitesse moyenne, des joints de grains généraux en fonction de la désorientation pour tous les aciers commerciaux étudiés, en milieu acide nitrique oxydant et bouillant ($\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{V}^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T_{eb} \approx 108^\circ\text{C}$, $t=200\text{h}$)

1.3 Récapitulatif des résultats

L'étude de la sensibilité des joints de grains à la corrosion intergranulaire en fonction de leur nature et de leur angle de désorientation a permis de mettre en évidence que :

- tous les joints de grains généraux, de faible ou forte désorientation, dans tous les aciers (à l'exception de l'Uranus S1N) sont sensibles à la corrosion intergranulaire. Le résultat est le même pour tous les joints de grains spéciaux en dehors des joints $\Sigma 3$. Parmi les joints $\Sigma 3$, seuls 20 % sont sensibles à la corrosion intergranulaire quel que soit l'acier considéré (à l'exception de l'Uranus S1N) ;
- les joints de grains de faible désorientation présentent une vitesse de corrosion légèrement plus faible que les joints de grains de forte désorientation ;
- parmi les joints de grains généraux de forte désorientation, aucun effet de l'angle de désorientation sur la vitesse de corrosion intergranulaire n'a été mis en évidence.

Il y a donc un effet de la nature des joints de grains sur la tenue à la CIG, les joints de grains les plus sensibles semblant être les joints généraux de forte désorientation. C'est en raison de cette plus forte sensibilité à la CIG que ce type de joint a été ciblé pour analyser la corrélation entre la composition chimique des joints de grains et les propriétés en corrosion.

2 Influence de la composition chimique des joints de grains sur la corrosion intergranulaire

D'après l'étude bibliographique présentée dans le chapitre 1, il apparaît que les éléments légers ont une influence négative sur la tenue des aciers à la corrosion intergranulaire. Ces éléments sont peu solubles dans l'austénite et peuvent avoir tendance à ségréger aux joints de grains.

De plus, un enrichissement en silicium des joints de grains a été observé pour un acier inoxydable austénitique contenant 1 % en masse de silicium [48]. Cette teneur en silicium correspond à celle pour laquelle un acier inoxydable austénitique présente la plus mauvaise résistance à la CIG [6]. A l'inverse, aucune variation de la teneur en silicium des joints de grains par rapport aux grains n'est observée pour une teneur en silicium de 3,76%, très proche de celle de l'Uranus S1N, insensible à la CIG.

La composition chimique des joints de grains et son éventuelle variation par rapport à celle des grains adjacents est donc susceptible d'avoir une influence sur la résistance à la CIG des aciers. La composition des joints de grains dans divers aciers commerciaux de cette étude a ainsi été déterminée. D'après les résultats obtenus dans la première partie de ce chapitre, il a été choisi de cibler les caractérisations sur les joints de grains généraux de forte désorientation, qui se sont révélés les plus sensibles à la corrosion intergranulaire lorsque l'acier y est sensible.

2.1 Choix des méthodes de caractérisation

Des difficultés peuvent être rencontrées lorsque l'on cherche à analyser la composition chimique des joints de grains. En premier lieu, les joints de grains sont théoriquement des défauts planaires et ne présentent pas d'épaisseur. D'un point de vue expérimental, il est commun dans la littérature de leur donner une épaisseur de 0,5 nm [63]. La plupart des méthodes d'analyses ne dispose pas d'une résolution spatiale suffisante. De plus, pour s'assurer de l'aspect statistique des résultats, il faudrait pouvoir caractériser une population de joints de grains suffisante, ce qui n'est pas possible avec toutes les techniques d'analyse. Enfin, les limites de détection des différentes techniques ne sont pas toujours adaptées, notamment lorsque l'on cherche à détecter les éléments légers. Néanmoins, trois techniques d'analyse se dégagent pour analyser la composition chimique des joints de grains : le STEM-EDX, la spectroscopie Auger et la sonde atomique tomographique (SAT).

STEM-EDX

Le STEM-EDX repose sur l'analyse des rayons X émis par un échantillon soumis à un faisceau d'électrons. Sur un MET-FEG classique; le diamètre de sonde est estimé à 1 nm à l'entrée de la lame mince. Afin d'évaluer au plus près la composition chimique du joint de grains, il est nécessaire de l'incliner le plus parallèlement possible au faisceau d'électrons. Toutefois, la limite de la résolution spatiale entraîne une dilution du signal issu du joint de grains dans le signal provenant de la matrice.

Dans des conditions standard, la précision des mesures est de l'ordre de 1 % atomique [64]. Les éléments de numéro atomique inférieur à celui du carbone ne sont pas quantifiables en raison de la très faible énergie de leur raie K_{α} (moins de 1 keV). Enfin, la quantification du carbone est également

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

délicate. En effet, la présence de l'élément peut-être liée à une pollution de la lame et il n'est généralement pas possible de mesurer sa teneur dans le matériau par STEM-EDX

Spectroscopie d'Auger

La spectroscopie des électrons Auger est une technique de spectroscopie de surface qui repose sur l'analyse des électrons Auger émis par les atomes soumis à un faisceau d'électrons. Ces électrons ont une faible énergie et le signal obtenu correspond aux premières couches atomiques de l'échantillon (5 à 10 nm). Cette technique est particulièrement adaptée pour l'analyse des éléments légers qui produisent plus d'électrons Augers que les éléments lourds. Cependant dans le cas de l'analyse des joints de grains, il est nécessaire de pouvoir rompre le matériau de manière intergranulaire, sous vide pour éviter de polluer la surface au contact de l'air ambiant.

Sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique est une technique d'analyse chimique tridimensionnelle, haute résolution, qui repose sur l'évaporation des atomes de la surface d'un matériau sous l'effet d'un champ électrique pulsé[65, 66]. Les atomes sont évaporés un par un, ionisés puis collectés par un détecteur 2D qui renseigne sur la position de l'atome analysé. Sa nature chimique est identifiée à l'aide d'un spectromètre de masse à temps de vol. Cette méthode permet de reconstruire le volume en 3 dimensions, possède une résolution spatiale de l'ordre de taille d'un atome et présente une limite de détection d'environ 100 ppm atomiques qui peut descendre jusqu'à 10 ppm. Dans le cadre de nos travaux, la méthode de la sonde atomique ne permet pas l'analyse du soufre, présent à quelques dizaines de ppm au maximum dans les aciers de l'étude, car son signal ressort aux mêmes raies que le nickel, présent entre 9 et 15 % selon l'acier, et que l'oxygène, pollution toujours présente.

Les avantages et les inconvénients des trois méthodes sont résumés dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Avantages et inconvénients des méthodes d'analyse de la composition chimique des joints de grains : MET-EDX, spectroscopie Auger et Sonde Atomique Tomographique

Méthode	STEM-EDX	Spectroscopie Auger	Sonde Atomique Tomographique (SAT)
Avantages	<ul style="list-style-type: none">Mise en œuvre plus simple que SAT ou spectroscopie Auger	<ul style="list-style-type: none">Bonne sensibilité aux éléments légers	<ul style="list-style-type: none">Limite de détection élevéeRésolution spatiale (échelle atomique)
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none">Volume analysé >« volume » du JdGÉléments légers difficilement quantifiablesLimite de détection	<ul style="list-style-type: none">Rupture fragile intergranulaire difficile	<ul style="list-style-type: none">Réalisation des pointes difficileTaux de réussite de l'évaporation des pointes variable

Les aciers de la présente étude sont des aciers austénitiques présentant une excellente ductilité, même dans l'azote liquide. Il n'a pas été possible de réaliser de rupture intergranulaire, ce qui a empêché l'utilisation de la spectroscopie Auger. La caractérisation des compositions chimiques des joints de grains est donc effectuée à l'aide de STEM-EDX et de la sonde atomique tomographique.

2.2 Composition chimique des joints de grains par STEM-EDX

La composition chimique des joints de grains de 4 aciers a été étudiée par STEM-EDX pour :

- l'acier 304L A, le matériau de référence parmi les aciers sensibles à la CIG ;
- l'acier 304L B, de meilleure pureté que l'acier 304L A ;
- L'acier Uranus 65, plus riche en chrome (25 % contre 18 % pour les autres nuances);
- L'acier Uranus S1N, seul acier insensible à la CIG et qui présente la teneur la plus élevée en silicium.

Le choix de ces nuances a été fait de manière à mettre en évidence d'une part, l'effet de la teneur en Si, Cr et en impuretés des joints de grains, d'autre part l'effet du taux d'enrichissement du joint de grains en chacun de ces éléments sur la CIG.

2.2.1 Préparation des échantillons et méthodologie expérimentale

Les lames minces pour l'analyse en STEM-EDX sont préparées par amincissement électrolytique. D'abord, des disques d'épaisseur comprise entre 350 et 500 μm sont découpés à l'aide d'une tronçonneuse dans des cylindres de 3 mm de diamètre usinés par électroérosion. Chaque disque est ensuite poli mécaniquement sur du papier SiC de grade 1200 jusqu'à une épaisseur de 100 μm . L'amincissement électrolytique est réalisé à l'aide d'un dispositif Fishione model 120-230, dans une solution composée, en volume, de 87 % d'éthanol, 11 % d'acide perchlorique et de 2 % de butoxy-éthanol à -18°C et à une tension de l'ordre de 17 V. La lame mince obtenue est ensuite rincée dans de l'éthanol refroidi à 0°C puis dans l'éthanol absolu à température ambiante.

Chaque lame mince est cartographiée par EBSD afin de déterminer la nature des joints de grains situés au bord du trou et d'identifier les positions des joints de grains généraux de forte désorientation (Figure 4.5). Préalablement aux analyses en MET, les lames sont nettoyées à l'aide d'un plasma cleaner Gatan Solarus.

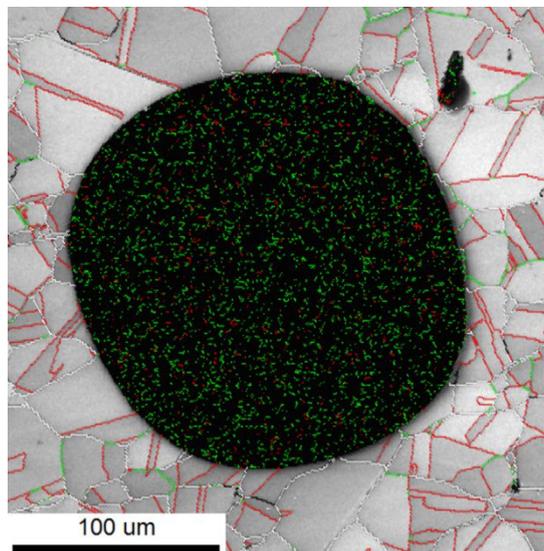


Figure 4.5 : Cartographie d'indice de qualité d'indexation superposée à la cartographie des joints de grains des abords d'un trou de lame mince d'acier 304L B : en blanc les joints HAGB, en noir les joints LAGB, en rouge les joints $\Sigma 3$ et en vert les joints spéciaux hors $\Sigma 3$ (15 kV, spotsize 5, pas : 1 μm)

Les analyses par STEM-EDX ont été réalisées à l'aide d'un MET Tecnai F20-ST avec un canon à émission de champs et opéré à 200 kV. Dans un premier temps, les analyses ont été effectuées avec un détecteur EDAX-Si(Li), doté d'une fenêtre ultrafine et le logiciel TIA. Dans ce cas, le pas et le temps d'acquisition choisis sont respectivement de 1 nm et 100 s par point. Suite à un changement

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

d'équipement pendant la réalisation de l'étude, les analyses ont ensuite été réalisées à l'aide d'un détecteur EDX XFlash 6T160 de Brücker. Afin de limiter les problèmes de dérive du faisceau au cours de l'acquisition, le temps d'acquisition est alors choisi égal à 30 s par point avec un pas de 0,5 ou 1 nm selon le profil. Dans ce qui suit, l'origine des profils de concentration (distance = 0) sera positionnée au niveau du joint de grains.

Quelques spectres ont aussi été acquis sur des zones de 1 nm de large pour 3 à 5 nm de long, au niveau de la matrice et du joint de grains pour des temps d'acquisition de 100 à 200 s.

Par la suite, les joints de grains analysés sont présentés et numérotés selon leur ordre d'analyse pour chaque acier.

2.2.2 Acier 304L A

Cinq joints de grains, issus de 2 lames minces différentes, ont été caractérisés pour l'acier 304L A. Des profils de concentration ont été réalisés sur trois d'entre eux, sur les deux autres seuls des spectres ont été acquis.

Un premier résultat qualitatif peut être obtenu en superposant le spectre d'énergie obtenu au niveau d'un joint de grains à celui obtenu dans un grain adjacent (Figure 4.6). Afin de s'affranchir de la différence de taux de comptage entre les deux acquisitions, chaque spectre est normalisé par le nombre de coups maximal, obtenu pour la raie K_{α} du fer.

Dans le cas de la matrice, la raie K_{α} du silicium (1,74 keV) est détectée, avec une intensité légèrement plus forte dans le cas du joint de grains, mais trop faible pour permettre de quantifier la différence. Par contre, la raie K_{α} du phosphore (2,01 keV) n'est pas observée. Aux alentours de 2,3 keV, un très léger pic peut être deviné. Il peut s'agir de la raie L_{α} du molybdène (2,290 keV) et/ou de la raie K_{α} du soufre (2,307 keV). La raie K_{α} du molybdène (17,44 keV, non représentée ici) n'est pas détectée. Enfin, un léger pic est visible peu après 2,6 keV, qui pourrait correspondre à la raie K_{α} du chlore.

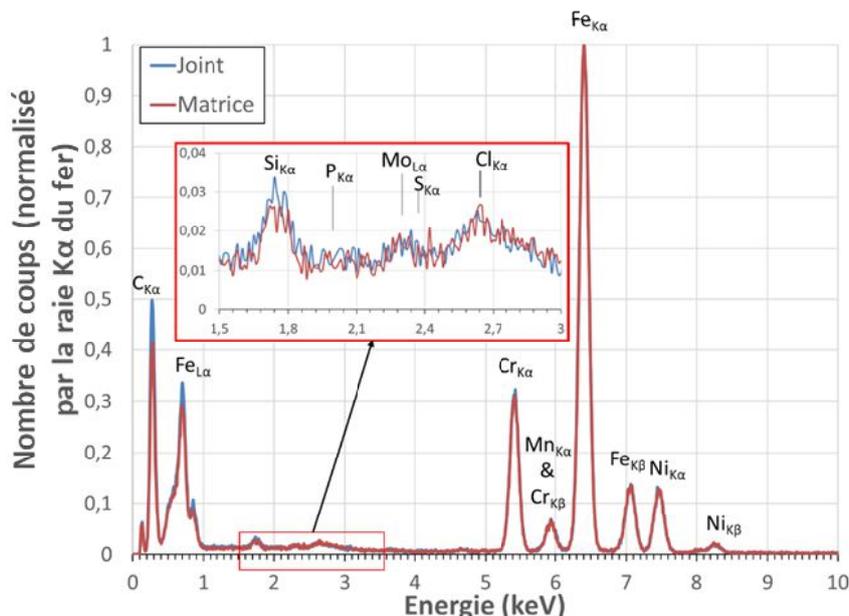


Figure 4.6 : Comparaison des spectres EDX normalisés par la raie K_{α} du fer acquis sur un joint de grains (en bleu) et un grain (en rouge) de l'acier 304L A

Le profil de concentration obtenu perpendiculairement à un joint de l'acier 304L A est représenté sur la Figure 4.7. Ce profil est représentatif de l'ensemble des profils acquis sur ce matériau. La concentration en fer est représentée sur l'axe de droite, la concentration des autres éléments sur

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

l'axe principal à gauche. Quel que soit l'élément considéré, aucun enrichissement ou appauvrissement au niveau du joint de grains n'est observé en STEM-EDX dans l'acier 304L A. Les variations de concentrations observées pour chaque élément n'excèdent pas $\pm 1\%$ ce qui est de l'ordre de grandeur de la précision des mesures. Ces variations ne sont donc pas considérées comme étant significatives.

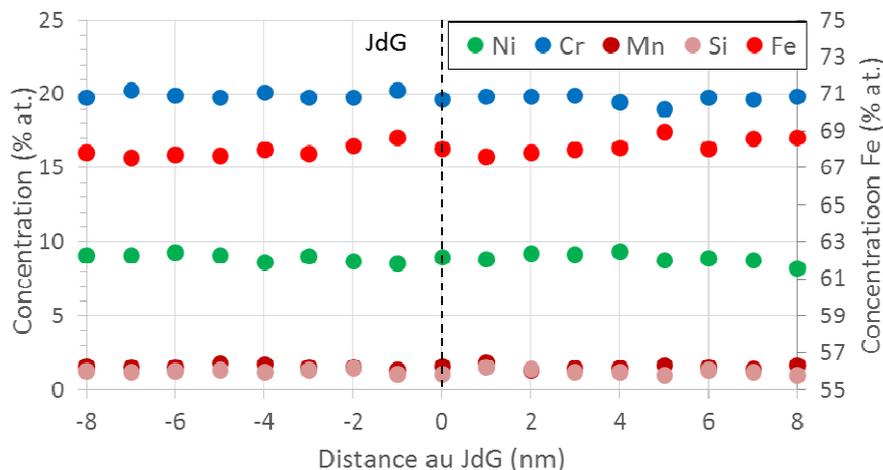


Figure 4.7 : Profil de composition chimique perpendiculairement à un joint de grains (distance = 0) obtenu par STEM-EDX dans un acier 304L A, (TIA, pas 1nm, $t_{acquisition}$: 100 s/point)

Les concentrations moyennes en chaque élément déterminées à partir de chaque profil réalisé sont regroupées dans le Tableau 4-2. Les concentrations obtenues à partir d'analyses globales sur un volume centré sur le joint de grains et sur la matrice environnante sont également reportées. Ces résultats confirment qu'aucune différence notable de composition n'est observée entre le joint de grains et les grains environnants. De plus, dans tous les cas, les résultats obtenus par STEM-EDX sont en accord avec la composition nominale de l'acier 304L A déterminée par ICP-OES et SDL (Chapitre 2).

Tableau 4-2 : Compositions chimiques (en % atomique) nominale (ICP-OES et SDL) et déterminées par analyses STEM-EDX, de l'acier 304L A,

Méthode	Zone d'analyse	Éléments					
		Fe	Cr	Ni	Mn	Si	
ICP-OES et SDL (\pm Erreur Relative : 3 %)	Echantillon massif	68,3 \pm 2,0	19,9 \pm 0,6	8,9 \pm 0,3	1,5 \pm 0,1	1 \pm 0,1	
STEM-EDX ($\pm\sigma$)	Autour du JdG 1	67,2 \pm 1,5	21,8 \pm 1,4	8,5 \pm 0,2	1,4 \pm 0,2	0,8 \pm 0,2*	
	Autour du JdG2	68 \pm 0,4	19,8 \pm 0,2	8,9 \pm 0,2	1,6 \pm 0,2	1,3 \pm 0,2	
	Autour du JdG5	68,5 \pm 1	19,5 \pm 1	8,9 \pm 0,5	1,4 \pm 0,3	1 \pm 0,3	
	Autour du JdG 3	Joint de grains	67,6	20	9,1	1,6	1,2
		Matrice	68,2	19,7	9,3	1,6	0,8*
	Autour du JdG4	Joint de grains	67	20,1	9,1	1,7	1,1
Matrice		67,7	19,6	9,2	1,8	1,1	

* taux inférieur à la précision des mesures donnés à titre indicatif

2.2.1 Acier 304L B

Cinq joints de grains ont été analysés sur une lame mince d'acier 304L B en réalisant un profil de composition chimique au travers du joint de grains. Cet acier est étudié car il présente des teneurs en éléments légers plus faibles que l'acier 304L A, à l'exception du phosphore. Les compositions chimiques nominales des deux aciers sont rappelées dans le Tableau 2-3.

Pour quatre des joints de grains analysés, la superposition des spectres EDX acquis sur le joint et sur les grains adjacents ne révèle pas de différence. Notons que les éléments légers (B, S, P et C) n'ont pas pu être détectés. Un pic a été observé au niveau de la raie K_{α} du silicium mais avec une intensité trop faible pour permettre une quantification (encart sur la Figure 4.8). Le spectre du cinquième joint de grains présente une raie K_{α} du chrome légèrement plus intense que les spectres obtenus sur les grains adjacents (Figure 4.8). Les profils réalisés sur ces joints ne présentent pas d'enrichissement ou d'appauvrissement au niveau du joint de grains. Les seules variations de compositions chimiques observées le long du profil résultent de la dispersion des mesures.

Le profil réalisé perpendiculairement au joint de grains 5 (Figure 4.9) montre un léger enrichissement du joint de grains en chrome, avec une teneur de 22,8 % contre $21,5 \pm 0,3$ % at. en moyenne dans les grains environnants, en accord avec l'analyse des spectres (Figure 4.8). Cet enrichissement en chrome s'accompagne d'un appauvrissement en fer. Ainsi, sa teneur diminue de $69,1 \pm 0,4$ % at. dans les grains adjacents à 67,0 % at. dans le joint de grains. Aucun autre effet d'enrichissement ou d'appauvrissement n'est observé pour les autres éléments majoritaires de cet acier.

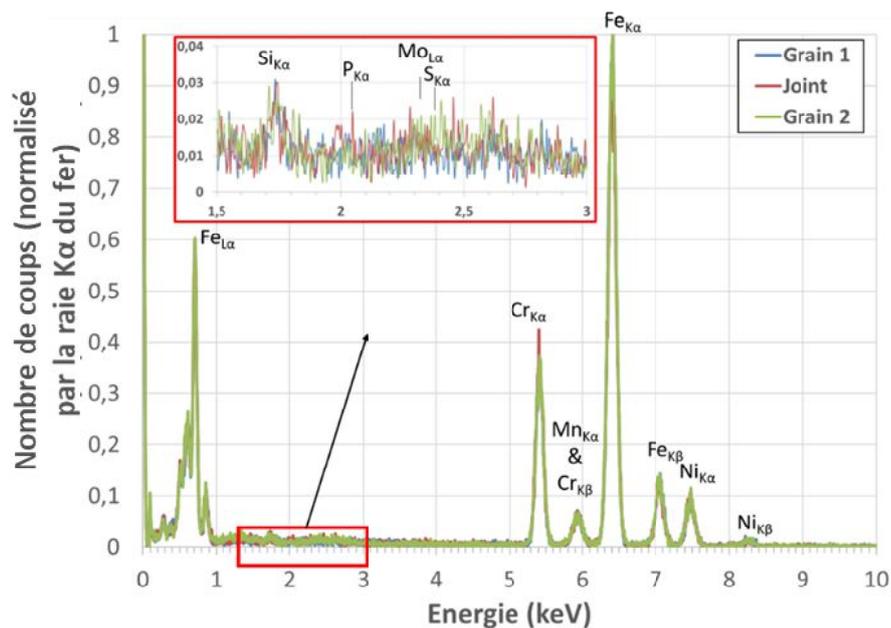


Figure 4.8 : Comparaison des spectres EDX du joint de grains 5 de l'acier 304L B et de ses grains adjacents, normalisés par le nombre de coups maximal de la raie K_{α} de fer

Les compositions du joint de grains et des grains adjacents sont données dans le Tableau 4-3 et comparées avec la composition nominale et les compositions moyennes déterminées à partir des autres profils en STEM-EDX.

Aux précisions de mesure près, les taux des éléments déterminés sur les profils des joints de grains 1 à 4 sont similaires à la composition nominale de l'acier 304L B. Dans le cas du joint de grains 5, la teneur moyenne en nickel mesurée dans les grains est plus faible ($7,1 \pm 0,2$ % at.) que celle de la

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

composition nominale ($8,8 \pm 0,3$ % at.). Ceci est contrebalancé par une teneur en chrome légèrement plus élevée. L'origine de cette différence n'est pas identifiée. Les concentrations des autres éléments sont en accord avec la composition nominale.

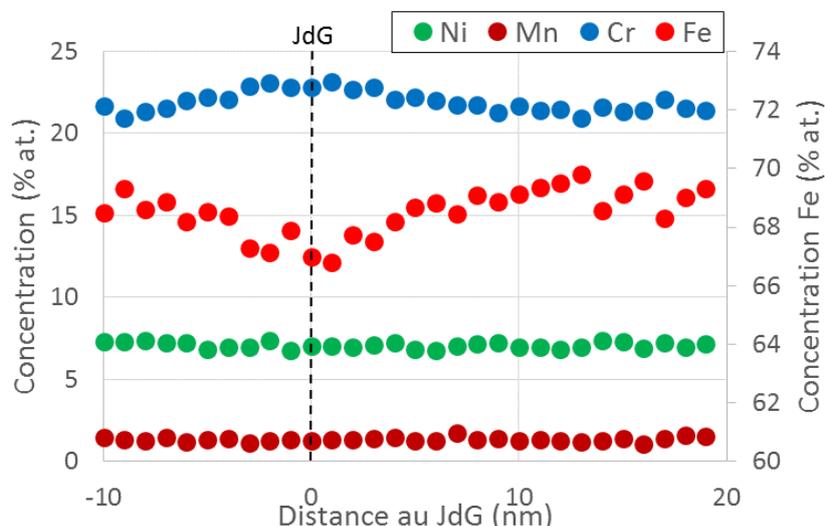


Figure 4.9 : Profils de composition chimique par STEM-EDX perpendiculairement au joint de grains 5 de l'acier 304L B (ESPRIT, pas 1nm, $t_{acquisition}$: 30 s/point)

Tableau 4-3 : Compositions chimiques (en % atomique) nominale (ICP-OES et SDL) et déterminées par les profils et les analyses de zone des joints de grains, par STEM-EDX, de l'acier 304L B

Méthode	Zone d'analyse	Éléments			
		Fe	Cr	Ni	Mn
ICP-OES et SDL (\pm Erreur Relative : 3 %)	Echantillon massif	$68,4 \pm 2$	$20,3 \pm 0,6$	$8,8 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,1$
STEM-EDX ($\pm\sigma$)	Autour du JdG 1	$66,7 \pm 0,4$	$21,1 \pm 0,2$	$9,3 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,1$
	Autour du JdG 2	$66,7 \pm 0,4$	$20,9 \pm 0,4$	$9,2 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$
	Autour du JdG 3	$66,6 \pm 0,5$	$20,8 \pm 0,5$	$9,4 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,2$
	Autour du JdG 4	$66,4 \pm 0,4$	$21 \pm 0,3$	$9,7 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$
	Autour du JdG 5	Joint de grains	67,0	22,8	7,0
Matrice		$69,1 \pm 0,4$	$21,5 \pm 0,3$	$7,1 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,1$

2.2.2 Acier Uranus 65

L'acier Uranus 65 est étudié pour déterminer l'effet de la teneur en chrome et en niobium sur la corrosion intergranulaire.

Les spectres EDX de 4 des 5 joints de grains sont similaires aux spectres de leurs grains adjacents. Sur tous les spectres sont nettement visibles les raies du fer, du chrome, du nickel et du manganèse. À l'inverse, aucun pic ne ressort au niveau des raies du silicium, du molybdène et/ou du soufre, du phosphore et du niobium. Pour le joint de grains 3, le spectre acquis au niveau du joint de grains présente un pic de chrome moins intense (diminution de l'ordre de 10 %) que ceux acquis dans les grains adjacents (Figure 4.10). De plus, un pic est observé au niveau de la raie L_{α} du niobium (2,16

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

keV), qui n'apparaît pas sur les spectres acquis dans les grains adjacents. La présence de niobium dans le joint est aussi confirmée par un pic au niveau de sa raie K_{α} (16,58 keV), non visible sur la Figure 4.10. A cause de la faible intensité du pic, la teneur en niobium du joint de grains ne peut être quantifiée.

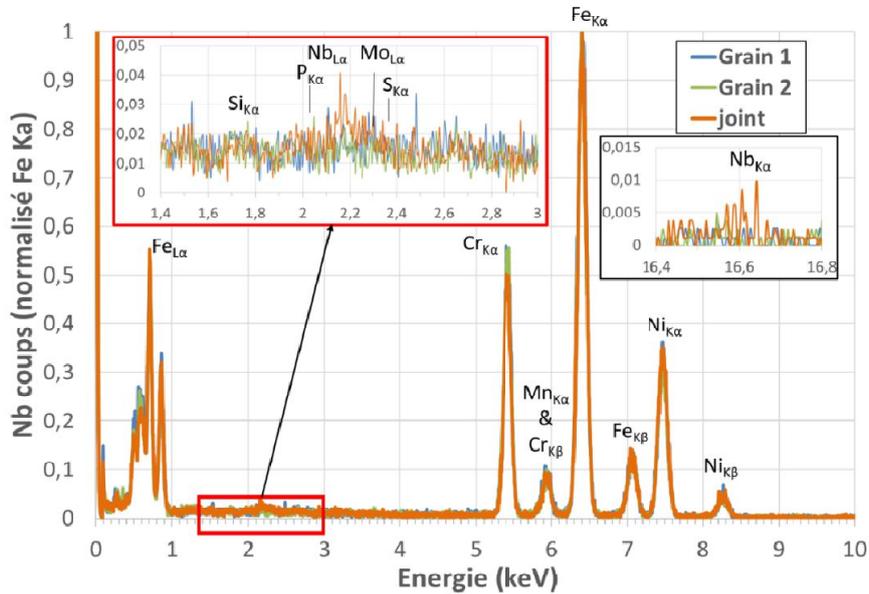


Figure 4.10 : Comparaison des spectres EDX du joint de grains 3 de l'acier Uranus 65 et des grains adjacents, normalisés par le nombre de coups de la raie K_{α} de fer

Les profils réalisés sur 4 des 5 joints de grains de l'acier Uranus 65 n'ont pas montré de variations de composition chimique sur la longueur analysée. Les concentrations moyennes déterminées à partir de ces profils sont réunies dans le Tableau 4-4, et comparées à la composition nominale de l'acier. Les teneurs en manganèse, en silicium et en niobium sont inférieures à 1% at. et ne sont représentées ni sur les profils, ni dans le tableau car inférieures à la limite de détection.

Les profils des éléments majeurs obtenus pour le joint de grains 3 sont représentés sur la Figure 4.11a.

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

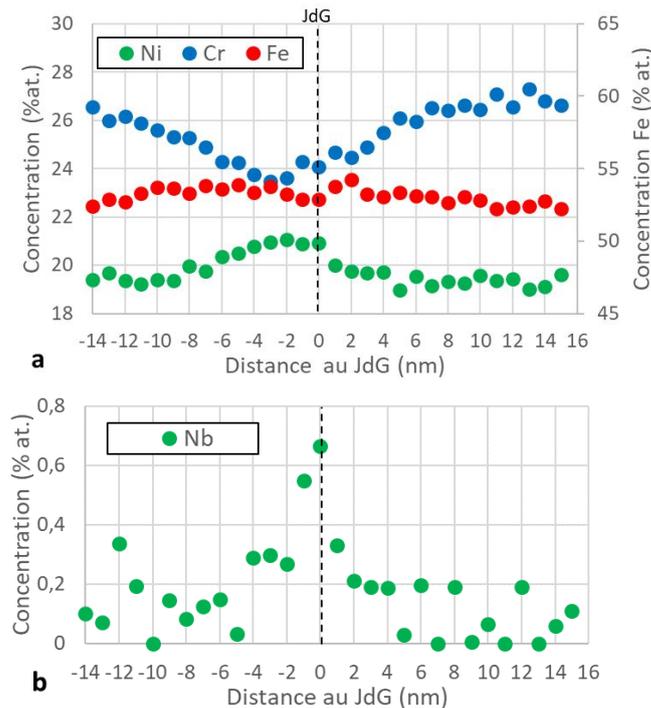


Figure 4.11 : Profil de composition chimique acquis en STEM-EDX perpendiculairement au joint de grains 3 de l'acier Uranus 65 (ESPRIT, pas 1nm, $t_{acquisition}$: 30 s/point) : a) profils du fer, du chrome et du nickel, b) profil du niobium

L'appauvrissement en chrome identifié sur la Figure 4.10 est confirmé puisque sa teneur diminue de 27 ± 1 % at. dans les grains à $24 \pm 0,5$ % at. au niveau du joint de grains (Figure 4.11a et Tableau 4-4). D'après le profil, il est possible que le joint de grains ne fut pas parfaitement parallèle au faisceau, ce qui aurait eu pour effet d'étaler l'appauvrissement en chrome sur 2 à 3 nm. Dans ce cas, l'appauvrissement en chrome est sous-estimé par rapport à l'appauvrissement réel. L'enrichissement en niobium du joint de grains, visible sur la Figure 4.10 se retrouve sur le profil de la Figure 4.11b. On note que l'enrichissement reste inférieur à 1 %, seuil de précision de la technique, il est donné par la suite à titre indicatif. Une légère augmentation de la teneur en nickel de $19,4 \pm 0,2$ % à 21,0 % at. est également visible, associée à un léger appauvrissement de la teneur en fer.

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

Tableau 4-4 : Compositions chimiques (en % atomique) nominale (ICP-OES et SDL) et déterminées par les profils et les analyses de zone des joints de grains, par STEM-EDX, de l'acier Uranus 65

Méthode	Zone d'analyse		Éléments			
			Fe	Cr	Ni	Nb
ICP-OES et SDL (± Err. Relative : 3 %)	Echantillon massif		49,9 ± 1,5	27,2 ± 0,8	20,9 ± 0,6	0,05 ±0,01
STEM-EDX (± σ)	Autour du JdG 1		52,5 ± 0,4	26,2 ± 0,3	20,1 ± 0,3	0,1 ± 0,1*
	Autour du JdG 2		51,6 ± 0,4	25,9 ± 0,3	21,1 ± 0,3	0,1 ± 0,1*
	Autour du JdG 3	<i>Joint de grains</i>	52,9	24,1	20,9	0,7*
		<i>Matrice</i>	52,6 ± 0,4	26,6 ± 0,4	19,4 ± 0,2	0,1 ± 0,1*
	Autour du JdG 4		51,1 ± 0,6	27,6 ± 0,6	19,5 ± 0,6	0,1 ± 0,1*
	Autour du JdG 5		53 ± 0,6	24,7 ± 0,7	20,9 ± 0,5	0,1 ± 0,1*

* : Taux inférieur à la précision des mesures donné à titre indicatif

Aux incertitudes de mesure près, les compositions déterminées dans les joints de grains 1, 2 et 4 (et leurs grains adjacents) par STEM-EDX sont similaires à la composition nominale de l'acier. Dans le cas du joint 3, les taux de fer et de chrome dans la matrice sont similaires à la composition nominale de l'acier mais le taux de nickel est inférieur de 1 % par rapport à la composition nominale. Cette différence est équivalente à la précision de mesure de la méthode STEM-EDX, et n'est donc pas forcément significative. Il est à noter que la composition du joint de grains 3 est équivalente à la composition moyenne déterminée sur le profil du joint 5.

En résumé, les analyses STEM-EDX ont donc permis de détecter un enrichissement en nickel et en niobium couplé à un appauvrissement en chrome dans l'Uranus 65 à un joint de grains parmi les cinq caractérisés (Figure 4.10 et Figure 4.11 , Tableau 4-4).

2.2.3 Acier Uranus S1N

Parmi les matériaux d'étude, l'acier Uranus S1N est le seul acier résistant à la CIG. Cet acier diffère des autres aciers principalement par sa teneur élevée en Si (7,4 % atomique).

Six joints de grains, issus de deux lames minces différentes (trois joints de grains par lames), ont été analysés pour l'Uranus S1N. Des cartographies élémentaires en STEM-EDX ont été acquises sur les trois premiers joints de grains à l'aide d'un MET TITAN³ G2 opéré à 200 kV et équipé d'un détecteur ChemiSTEM (4 détecteurs EDX)⁵. Les cartographies élémentaires du joint de grains 1 sont réunies sur la Figure 4.12.

⁵ Caractérisations réalisées dans le cadre de l'Equipex MATMECA, financé par l'ANR (numéro de contrat : ANR-10-EQPX-37) sur un équipement situé au laboratoire MSSMat, CNRS, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay, France

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

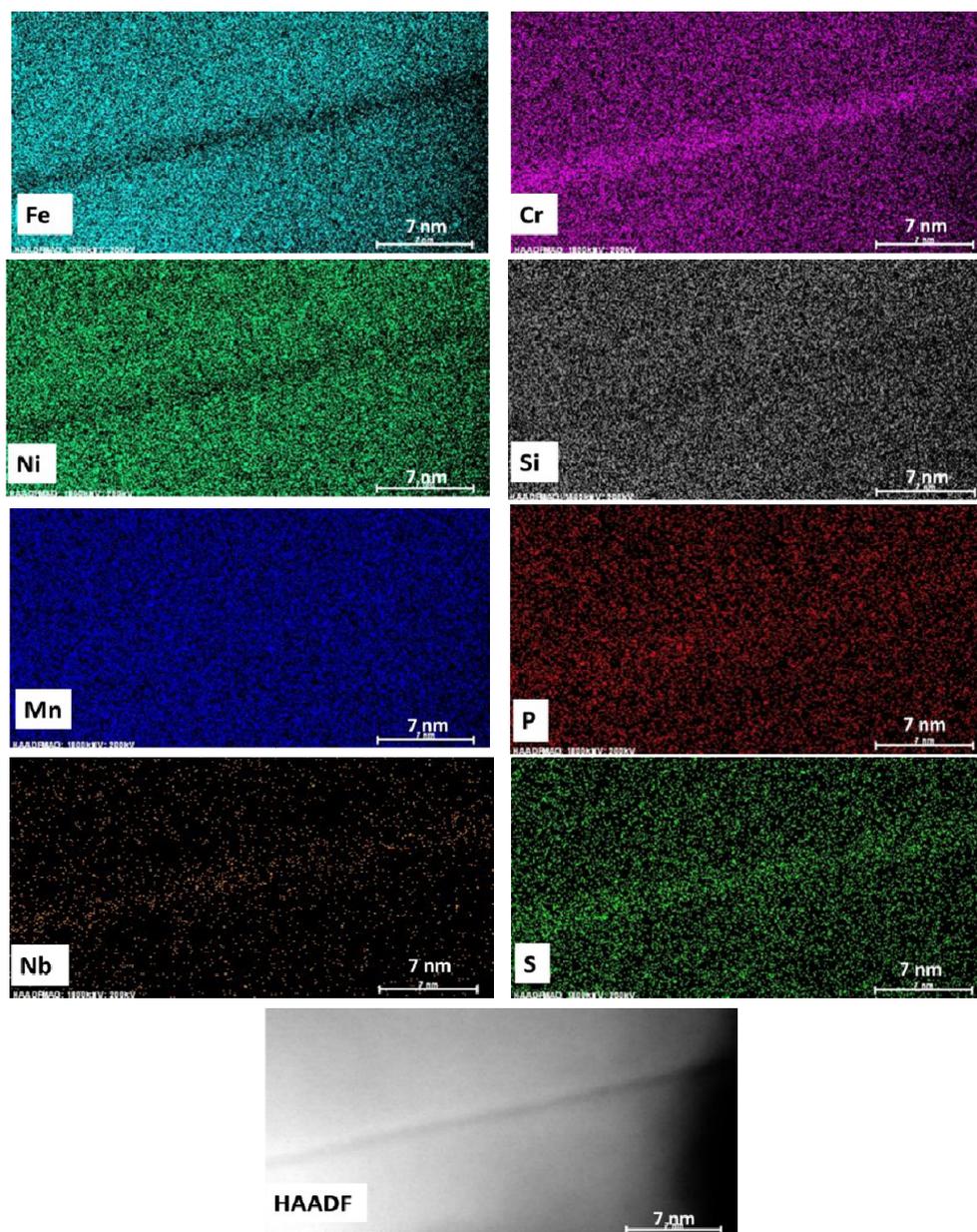


Figure 4.12 : Cartographies élémentaires EDX et image STEM-HAADF⁶ associée du joint 1 de l'acier Uranus S1N

Ces cartographies mettent en évidence un net enrichissement du joint de grains en chrome, accompagné par un appauvrissement en fer et en nickel. Un léger enrichissement en soufre et en niobium est également observé. Des tendances similaires sont obtenues pour les joints 2 et 3.

Afin de confirmer ces résultats, des profils STEM-EDX ont été réalisés sur les joints 1, 2, 4 et 5 tandis qu'une analyse moyenne du joint et de la matrice adjacente a été réalisée sur les joints 3 et 6.

Les profils de composition chimique réalisés sur le joint 4 sont donnés, à titre d'exemple, sur la Figure 4.13. Ces profils confirment l'enrichissement en chrome du joint de grains, avec une teneur de

⁶ HAADF : Détecteur annulaire champ sombre à grand angle, permet d'obtenir une image dont le contraste est relatif au numéro atomique en s'affranchissant des effets de diffraction

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

22,5 % at. contre $19,5 \pm 0,5$ % at. dans les grains adjacents, couplé à un appauvrissement en fer avec 56,2 % at. au niveau du joint contre $59,1 \pm 0,6$ % at. dans la matrice environnante (Figure 4.13).

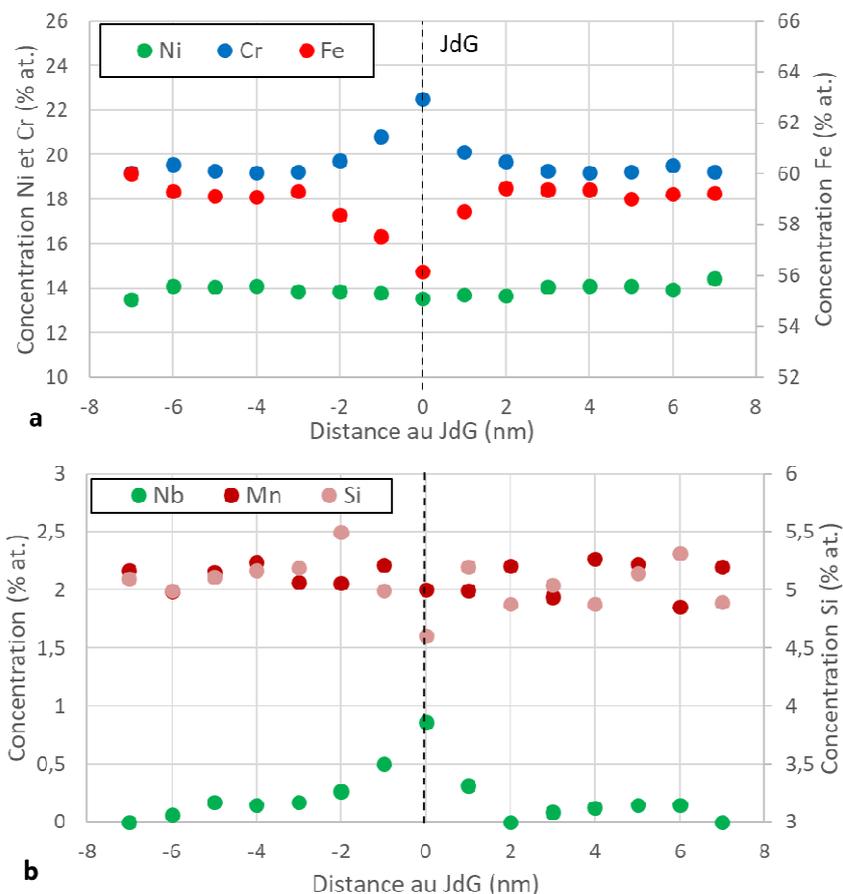


Figure 4.13 : Profils de composition chimique (% at.) acquis par STEM-EDX perpendiculairement au joint de grains 4 de l'acier Uranus S1N (ESPRIT, pas 1 nm, $t_{acquisition}$: 30 s/point) : a) fer chrome et nickel, b) manganèse, silicium et niobium

La teneur en niobium, dont l'enrichissement est visible sur les cartographies, reste inférieure à 1% at. même au niveau du joint de grains (Figure 4.13b). Cette valeur étant inférieure à la précision de la technique, ce résultat est donné à titre indicatif. Enfin, le silicium semble présenter un léger appauvrissement au niveau du joint de grains, où sa teneur est de 4,6 % at. contre $5,1 \pm 0,2$ % at. dans les grains adjacents. Cet écart est toutefois inférieur à la précision de la mesure et doit donc être considéré avec précaution.

Les profils obtenus sur les autres joints présentent des tendances similaires aux profils du joint 4. Les compositions chimiques des joints et des grains adjacents, déterminées par STEM-EDX, sont regroupées dans le Tableau 4-5 et comparées à la composition nominale de l'acier.

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

Méthode	Zone d'analyse		Éléments				
			Fe	Cr	Ni	Mn	Si
ICP-OES et SDL (Erreur relative $\pm 3\%$)	Echantillon massif		56,2 \pm 1,7	19,3 \pm 0,6	14,6 \pm 0,4	2,1 \pm 0,1	7,4 \pm 0,4
STEM-EDX ($\pm\sigma$)	Autour du JdG 1	Joints de grains	56,5	21,7	13,3	1,9	7,6
		Matrice	59 \pm 0,3	19,1 \pm 0,2	13,7 \pm 0,1	2 \pm 0,1	7,9 \pm 0,2
	Autour du JdG 2	Joints de grains	57,3	22,5	12,8	1,9	6,2
		Matrice	59,9 \pm 0,5	19,1 \pm 0,6	13,6 \pm 0,2	2 \pm 0,1	6,7 \pm 0,2
	Autour du JdG 3	Joints de grains	57,8	19	13,3	2	7,4
		Matrice	59	18,4	13,6	2	6,8
	Autour du JdG 4	Joints de grains	56,2	22,5	13,5	2	4,6
		Matrice	59,1 \pm 0,6	19,5 \pm 0,5	14 \pm 0,2	2,1 \pm 0,1	5,1 \pm 0,2
	Autour du JdG 5	Joints de grains	57,5	21	13,7	2,1	5
		Matrice	58,9 \pm 0,3	19,2 \pm 0,3	14,1 \pm 0,2	2,1 \pm 0,1	5,3 \pm 0,2
	Autour du JdG 6	Joints de grains	57,7	20,4	13,8	2,0	5,2
		Matrice	58,6	19,4	13,8	2,2	5,6

Tableau 4-5 : Compositions chimiques, en % atomique, nominale (ICP-OES et SDL) et déterminées par STEM-EDX, de l'acier Uranus S1N

D'après les résultats, les grains adjacents aux joints étudiés présentent, dans l'ensemble, une composition similaire à la composition nominale de l'acier, aux incertitudes de mesure près. Seule la teneur en silicium est, dans certains cas, légèrement plus faible ($5,2 \pm 0,3\%$ at.) que celle attendue (7,4 % at.). Ceci pourrait être lié à une variation locale du taux de silicium au sein de la tôle ou à un effet d'épaisseur de la lame. D'après les analyses MET, les joints de grains HAGB de l'acier Uranus S1N sont enrichis en chrome (+1 à 2% par rapport à la teneur nominale de 19,3% at.) en niobium et en soufre. Le taux de silicium ne varie pas de façon significative entre les joints et leurs grains environnants. La composition chimique des joints d'Uranus S1N est donc légèrement différente de celles des grains les environnants.

2.2.4 Synthèse des analyses en STEM-EDX

Les analyses en STEM-EDX ont permis d'estimer les teneurs des aciers en fer, chrome, nickel, manganèse et silicium aux joints de grains. Les analyses réalisées ont permis de déterminer que :

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

- pour l'acier 304L A, les joints de grains présentent la même composition chimique que les grains ;
- pour l'acier 304L B, seul un des cinq joints étudiés présente une composition légèrement différente de celle des grains environnants : le joint de grains est légèrement enrichi en chrome (+1%) ;
- pour l'acier Uranus 65, un des cinq joints étudiés présente un enrichissement en nickel et en niobium et un appauvrissement en chrome (-2% at.) ;
- les joints de grains de l'acier Uranus S1N présentent un enrichissement en chrome (+1-2%), en niobium et en soufre. Aucune variation notable de la teneur en silicium au niveau du joint n'est observée ;
- le soufre est le seul éléments légers à avoir été détecté et uniquement dans l'Uranus S1N.

2.3 Analyse de la composition chimique des joints de grains par sonde atomique tomographique

Deux aciers ont été étudiés en sonde atomique tomographique (SAT): l'acier 304L, matériau de référence pour les aciers sensibles à la CIG, et l'acier Uranus S1N, matériau résistant à la CIG. La préparation des échantillons et les analyses en SAT sont réalisées en collaboration avec l'Université Aix-Marseille (Marion Descoins, Khalid Hoummada et Dominique Mangelinck).

2.3.1 Description de la technique

L'échantillon type utilisé pour l'analyse par SAT est usiné sous forme de pointe, avec un rayon de courbure à l'apex de quelques dizaines de nanomètres, pour maximiser le champ électrique en surface et polariser au maximum les atomes (Figure 4.14). L'analyse se déroule sous ultravideet l'échantillon est refroidi à une température comprise entre 20 et 80K. Cette température permet de limiter la diffusion de surface[65]. Dans certains cas on peut avoir fracture de la pointe, ce qui implique l'arrêt de l'analyse.

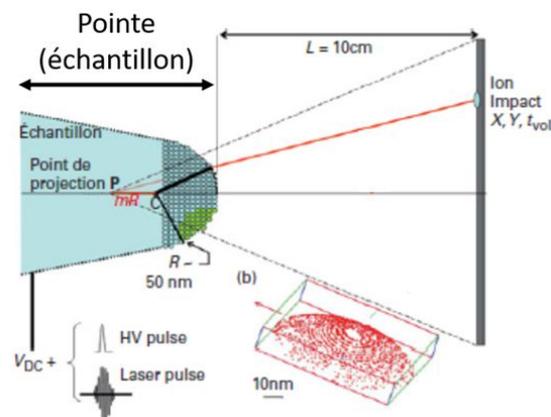


Figure 4.14 : Principe physique d'une analyse par sonde atomique tomographique : à gauche l'échantillon analysé, pointe de rayon de courbure R soumise à un potentiel continu et un courant/laser pulsé ; à droite le détecteur 2D d'impact des atomes ionisés détachés de la pointe[65]

L'ionisation des atomes se produit à chaque impulsion, électrique si le matériau est conducteur, laser s'il ne l'est pas. Les ions évaporés atteignent ensuite un détecteur spatial, sensible à la position d'impact (X et Y à droite de la Figure 4.14). Le temps de vol (t_{vol}) mis par ces ions pour atteindre le détecteur va permettre de remonter à leur masse, connaissant leur énergie cinétique et la différence de potentiel entre le détecteur et l'échantillon [66]. Il est nécessaire pour cela d'utiliser un courant

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

pulsé, ou des pulses laser, ce qui permet de déterminer le temps de vol des ions après chaque impulsion, ce qui ne serait pas possible si l'ionisation se déroulait en continu.

En fonction de la position d'impact de l'ion sur le détecteur 2D, il est possible de remonter par projection inverse à sa position sur la surface de la pointe. Il est ensuite possible de reconstruire atome par atome le volume total ionisé.

2.3.2 Préparation des pointes

Tout d'abord, des cartographies EBSD ont été réalisées en surface des aciers, afin de repérer les joints de grains généraux de forte désorientation qui seront ensuite utilisés pour la préparation des pointes.

La taille des cartographies EBSD est adaptée à la taille des grains de manière à disposer d'un nombre suffisant de joints de grains généraux de forte désorientation : $900 \times 900 \mu\text{m}^2$ pour l'Uranus S1N, $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ pour l'acier 304L A. Un exemple de cartographie EBSD obtenue sur l'Uranus S1N est montré sur la Figure 4.15. La position de joints de grains généraux de forte désorientation (en bleu) est repérée préalablement aux analyses par SAT. Il convient de cibler les joints les plus rectilignes possibles, mesurant au moins $10 \mu\text{m}$ de long.

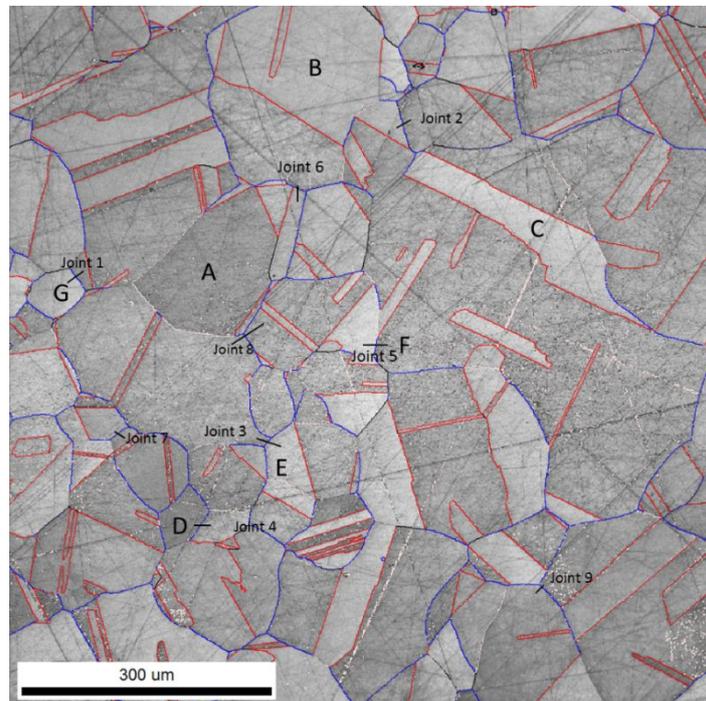


Figure 4.15 : Cartographie EBSD d'un échantillon d'Uranus S1N acquise avant la préparation des pointes pour l'analyse en SAT. Les joints de grains généraux de forte désorientation sont indiqués en bleu, les joints CSL $\Sigma 3$ en rouge. Des segments noirs traversent les joints susceptibles d'être caractérisés

La préparation des pointes à analyser par SAT est effectuée à l'aide d'un MEB FIB Helios NanoLaB 600 FEI. Le faisceau ionique est un faisceau d'ions gallium Ga^+ . Les différentes étapes de préparation des pointes sont illustrées sur la Figure 4.16.

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

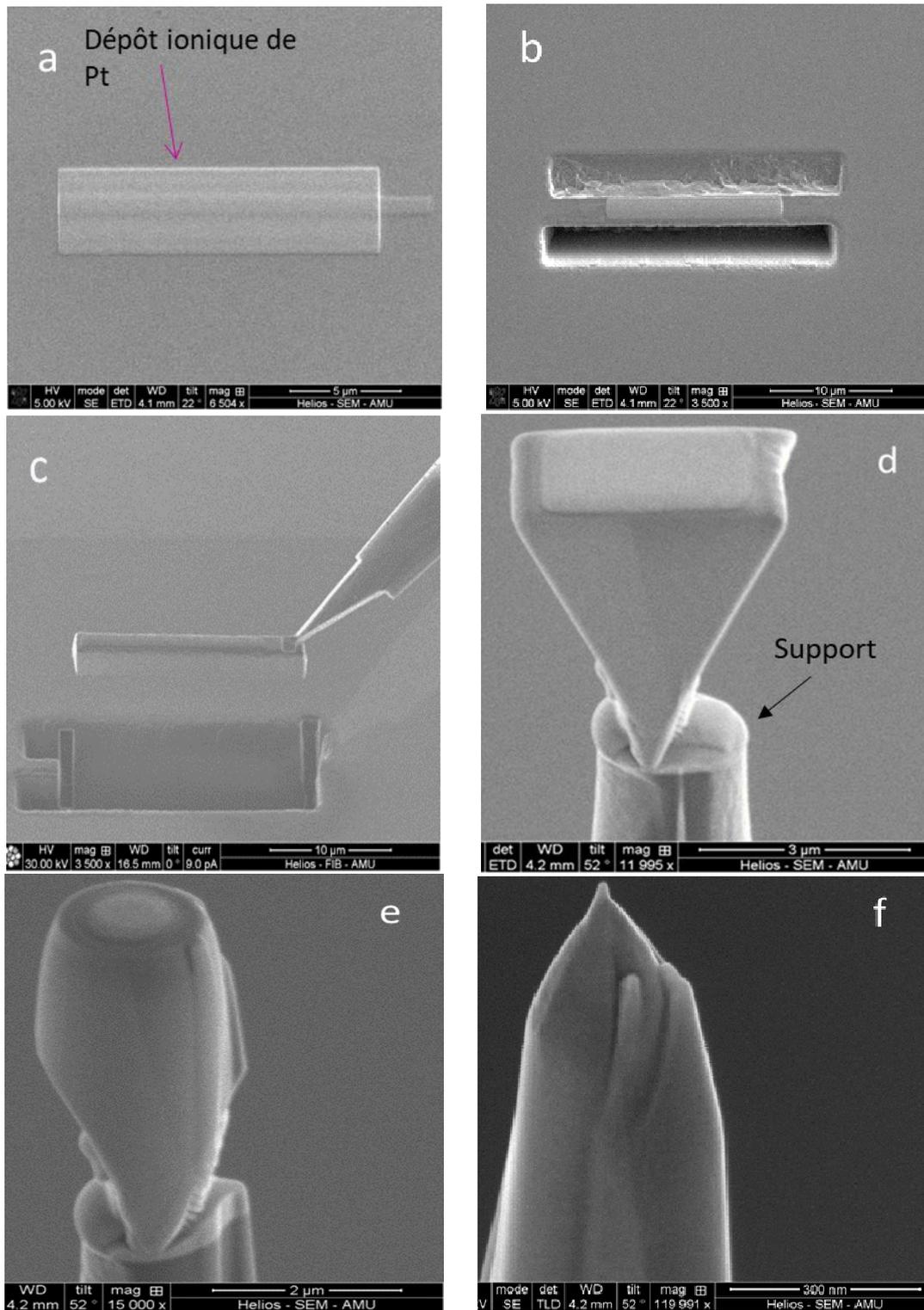


Figure 4.16 : Etapes de prélèvement et d'usinage d'une pointe pour analyse en SAT par MEB-FIB : a) dépôt de platine, b) découpe autour du joint de grains, c) extraction du wedge, d) tranche du wedge en pré-pointe, e) usinage de la pointe, f) pointe finale

Deux dépôts de platine sont réalisés en surface du joint de grains d'intérêt, afin de le protéger et de le préserver lors de l'usinage des pointes (Figure 4.16a). Un volume de matière, d'une longueur de 10 à 20 μm , d'une largeur en surface de 5 μm et de section triangulaire d'environ 18 μm^2 , appelé « wedge », est ensuite extrait en creusant, à l'aide du faisceau ionique, deux tranchées de part et d'autre du joint de grains (Figure 4.16b). Juste avant son extraction complète, ce volume est soudé à

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

un micromanipulateur (Figure 4.16c). Le volume ainsi extrait est ensuite découpé, dans sa longueur, en pré-pointes (Figure 4.16d). Ces pré-pointes sont ensuite usinées par amincissement ionique annulaire de manière à obtenir une pointe dont le rayon de courbure en surface est de l'ordre de 10 nm (Figure 4.16e et f).

La difficulté de cette étape d'usinage des pointes réside dans le fait d'obtenir le joint de grains débouchant à l'apex de la pointe et le plus perpendiculaire possible, sachant que l'on part d'un wedge de 5 µm de large sur lequel il n'est pas toujours possible de déterminer, à chaque étape de l'usinage, la position du joint de grains. Il s'agit de l'étape la plus critique de la manipulation pour laquelle le savoir-faire de l'expérimentateur est le plus crucial.

Deux wedges ont été prélevés sur deux joints de grains de l'acier 304L A (un par joint de grains) dans chacun desquels cinq pointes ont ensuite été usinées. Sur ces dix pointes, quatre ont pu être analysées (deux par wedge) mais seulement deux contenaient un joint de grains.

Dans le cas de l'acier Uranus S1N, cinq wedges ont été prélevés sur cinq joints de grains (un par joint de grains) et ont permis d'usiner plus de vingt-cinq pointes. Dix-huit pointes ont pu être analysées et seules trois, issues de deux wedges différents, ont permis l'observation de joints de grains, ce qui confirme la difficulté de conserver un joint de grains dans la pointe lors de sa préparation.

2.3.3 Conditions expérimentales

L'analyse des pointes a été réalisée à l'aide d'une sonde atomique LEAP 3000 XHR. L'échantillon est maintenu à une température de 80 K. La tension augmente au cours de l'essai de façon à maintenir l'évaporation des atomes de la pointe. La tension initiale est réglée par l'opérateur de façon à déclencher l'évaporation et varie entre chaque échantillon. Le matériau étant conducteur électronique, l'impulsion nécessaire est fournie sous la forme d'une tension pulsée de fréquence 100 kHz, d'une valeur de 20% de la tension continue, pour un taux d'évaporation de 0,2%.

Ces conditions ont été choisies pour obtenir une analyse la plus efficace possible, en termes de rapidité et de précision. Le post-traitement des données, qui permet de reconstruire le volume analysé en 3D, se fait à l'aide du logiciel IVAS.

Pour les matériaux d'étude et les éléments recherchés, nous considérons que la limite de détection est de l'ordre de 50 ppm. Il n'a pas été possible de quantifier des éléments dont le taux est inférieur à 60 ppm atomique. Pour les éléments dont la concentration est inférieure à 1% at., la précision des mesures est de $\pm 0,06\%$ en valeur absolue. Pour les éléments dont le taux est supérieur à 1% at., la précision de mesure sera de $\pm 5\%$ en valeur relative.

2.3.4 Cartographies chimiques 3D

Les cartographies chimiques 3D obtenues pour chacune des pointes contenant un joint de grains sont présentées dans la suite de cette partie. La position du joint de grains est repérée grâce à la présence d'un enrichissement local en éléments, systématiquement observé par SAT aux joints de grains dans les aciers, quelle que soit leur histoire thermique. Les cartographies présentées sont des projections 2D du volume 3D reconstruit après que ce dernier ait été orienté de manière à ce que les enrichissements aux joints de grains soient les plus visibles.

304L A

Les cartographies obtenues pour les deux pointes exploitables pour l'acier 304L A présentent les mêmes tendances. Les cartographies de l'une des deux pointes sont présentées sur la Figure 4.17. Il est possible d'observer un net enrichissement en bore, en carbone, en phosphore et en molybdène

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

ainsi qu'un léger enrichissement en vanadium au niveau du joint de grains. A l'inverse, le joint de grains est appauvri en fer et en nickel.

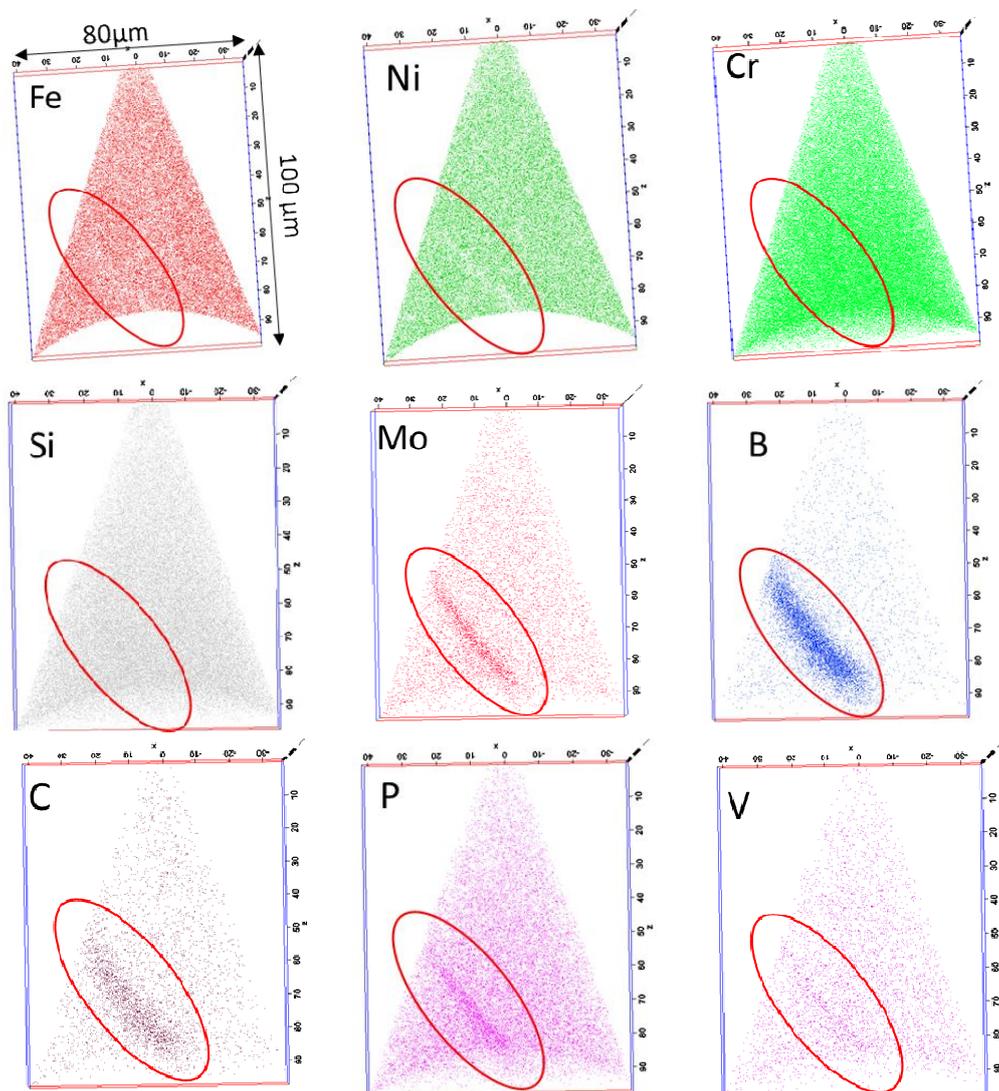


Figure 4.17 : Cartographies chimiques en SAT d'une pointe issue de l'acier 304L A, la région contenant le joint de grains est entourée en rouge.

Uranus S1N

Les cartographies obtenues pour l'une des pointes de l'acier Uranus S1N sont réunies sur la Figure 4.18. Elles sont représentatives des trois pointes analysées pour cet acier. Sur ces cartographies, il est possible d'observer un net enrichissement du joint de grains en bore, en niobium, en phosphore et en carbone. Il est aussi possible de voir un léger enrichissement en molybdène. Un léger appauvrissement en fer et nickel apparaît, couplé à ces enrichissements locaux.

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

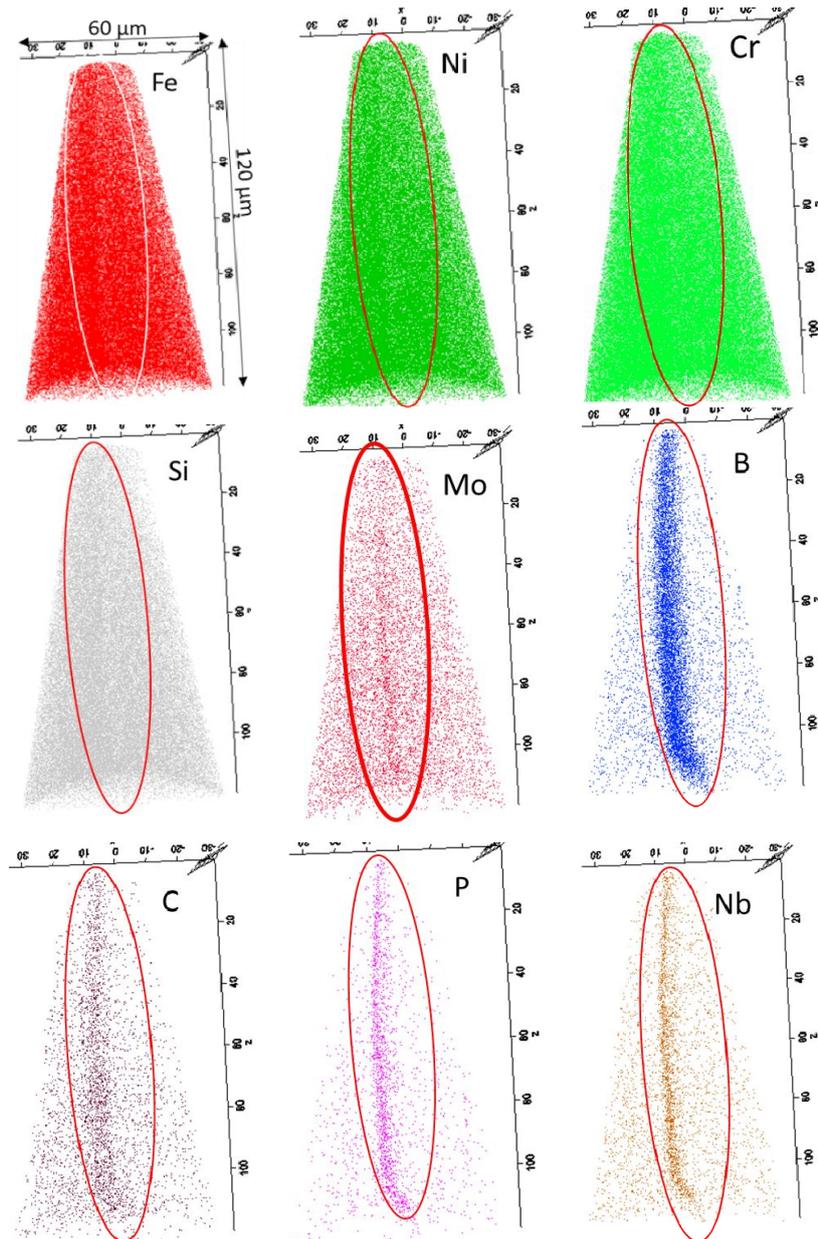


Figure 4.18 : Cartographies chimiques en SAT d'une pointe issue de l'acier Uranus S1N, la région contenant le joint de grains est entourée en rouge.

Les deux aciers semblent présenter des enrichissements en éléments légers et molybdène au niveau des joints de grains du matériau, avec en plus un enrichissement en niobium pour l'acier Uranus S1N, d'après les cartographies élémentaires.

2.3.5 Composition chimique des joints des grains

Des profils de composition chimique sont extraits des volumes reconstruits à l'aide du logiciel IVAS (Figure 4.19). Ces derniers sont obtenus en positionnant un cylindre d'analyse de diamètre r dont l'axe (noté axe z) est le plus perpendiculaire possible au plan du joint de grains.

Le diamètre du cylindre varie selon la position du joint dans la pointe de manière à être le plus grand possible sans dépasser du volume de la pointe. Ce cylindre est découpé en tranches d'épaisseur de 0,3 à 0,5 nm perpendiculairement à l'axe z . L'épaisseur des tranches correspond au pas d'analyse et est choisie pour être du même ordre de grandeur que « l'épaisseur » généralement admise pour un joint de grains, à savoir 0,5 nm [19]. Le profil de composition est obtenu en mesurant le nombre

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

d'atomes de chaque élément en chacune des tranches de manière à calculer la composition locale. Le positionnement du cylindre peut donc fortement affecter la composition chimique du joint de grains déterminée par la suite.

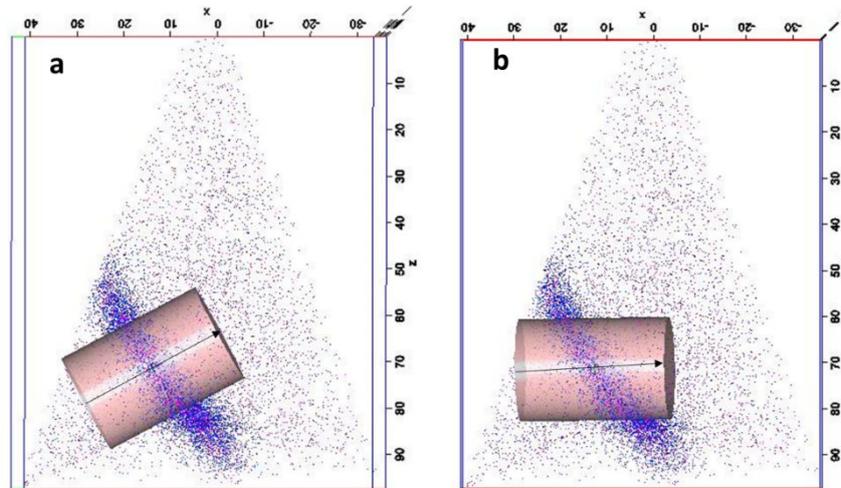


Figure 4.19 : Extraction d'un profil de composition chimique à partir d'un volume analysé en SAT, a) bonne position du cylindre, b) mauvaise position du cylindre, flèche noire : direction de l'axe z du cylindre

304L A

Le profil de composition chimique réalisé sur le joint de grains de la Figure 4.18 est présenté sur la Figure 4.20. Les mêmes tendances sont obtenues sur la seconde pointe analysée. Le profil de la Figure 4.20 confirme les enrichissements en bore, en phosphore, en carbone, en molybdène et en vanadium (Figure 4.20b) observés sur les cartographies élémentaires, ainsi que les appauvrissements en fer et en nickel (Figure 4.20a). Il est aussi possible d'observer un léger enrichissement en silicium et en chrome. Les taux de cobalt, de manganèse et d'azote sont constants tout au long du profil, aux incertitudes de mesures près.

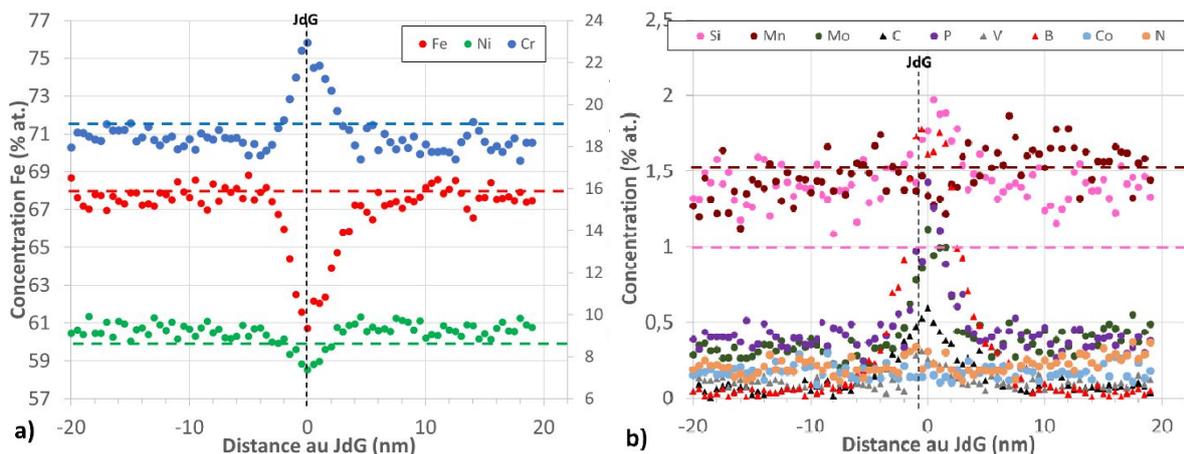


Figure 4.20 : Profils de composition chimique au travers du joint de grains d'une pointe analysée par SAT issue de l'acier 304L A, a) éléments majoritaires, b) éléments minoritaires; lignes pointillées : teneur nominale des éléments présents à plus de 0,5 % atomique

Uranus S1N

Le profil de composition chimique réalisé sur une des pointes de l'Uranus S1N est présenté sur la Figure 4.21. Ce profil confirme les enrichissements en bore, niobium, phosphore, carbone et molybdène observés sur les cartographies élémentaires (Figure 4.21b). Il permet aussi d'observer un

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

enrichissement en chrome couplé à un appauvrissement en nickel et en fer (Figure 4.21a). Les teneurs en manganèse, silicium et vanadium ne présentent pas de variations au niveau du joint de grains. Les mêmes tendances sont observées pour les autres pointes analysées. A noter toutefois qu'un léger enrichissement en silicium est également observé pour l'une d'entre elles.

Sur le profil de la Figure 4.21, il est aussi possible de constater que les grains adjacents au joint de grains présentent de légères différences de composition chimique. Ce constat a été fait sur les trois pointes analysées, sachant que deux des pointes sont issues du même wedge alors que la troisième est issue d'un wedge différent. Toutefois, ce résultat n'est pas suffisamment statistique pour conclure à une variabilité significative de composition d'un grain à l'autre de l'Uranus S1N. Il pourrait uniquement s'agir d'un artefact d'analyse lié à l'orientation cristallographique des grains et pouvant entraîner une différence dans l'évaporation des atomes de la pointe de chaque côté du joint.

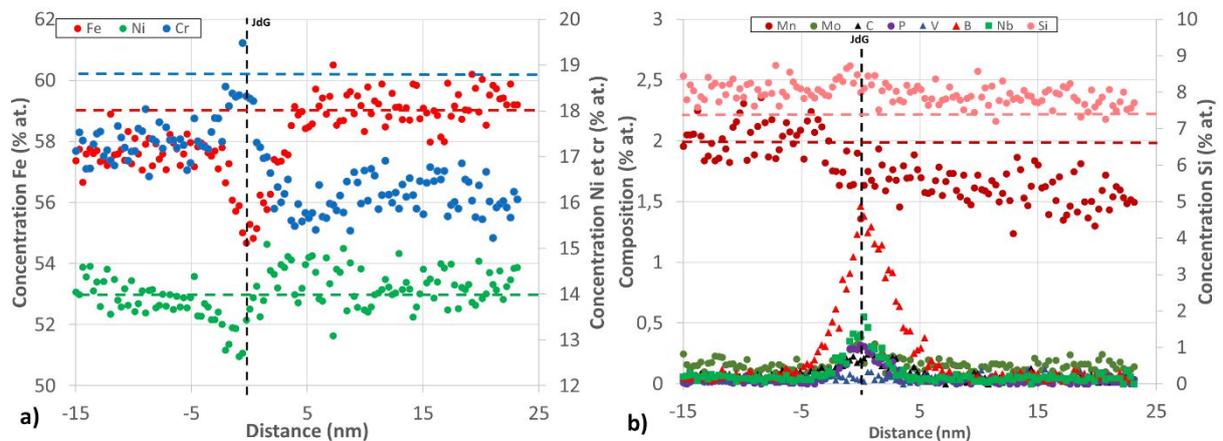


Figure 4.21 : Profil de composition chimique au travers du joint de grains d'une pointe analysée Par SAT issue de l'acier Uranus S1N : a) éléments majoritaires, b) éléments minoritaires ; lignes pointillées : teneur nominale des éléments présents à plus de 0,5 % atomique

2.3.6 Calcul de la composition chimique des joints de grains

Les profils de composition établis précédemment permettent de mettre en évidence les enrichissements et appauvrissements d'éléments au joint de grains. Cependant, la forme exacte du profil au niveau du joint va dépendre de la précision de l'orientation du cylindre de dépouillement par rapport au plan de joint ainsi que du pas d'analyse choisi. Ceci est susceptible de générer une incertitude sur la position précise du joint et surtout sur la teneur exacte de ce dernier en un élément considéré.

Afin de déterminer de manière plus précise la composition du joint de grains, la méthode proposée par Krakauer et Seidman est utilisée [67]. Cette méthode repose sur la détermination de l'excès de l'élément considéré au joint de grains selon le modèle de Gibbs.

Pour déterminer la composition d'un élément A donné dans les grains et dans le joint de grains, on commence par tracer le nombre d'atomes cumulé de l'élément A en fonction du nombre d'atomes total cumulé (Figure 4.10). Le cumul est effectué sur la longueur de l'axe z du cylindre d'analyse. Ainsi, sur la Figure 4.22, le premier point du graphique a pour abscisse le nombre total d'atomes de la première tranche du profil et pour ordonnée, le nombre d'atomes de l'élément A dans cette même tranche. Le deuxième point du profil a pour abscisse le nombre total d'atomes contenus dans les deux premières tranches et pour ordonnée, le nombre d'atomes de l'élément A contenus dans ces deux mêmes tranches et ainsi de suite.

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

Tant que la fraction atomique de A, notée x_A , ne varie pas d'une tranche à l'autre, la courbe est une droite dont la pente est égale à x_A . La composition des grains étant homogène, les portions de courbe correspondant aux grains sont donc linéaires (portions bleu et rouge de la courbe sur la Figure 4.22). A l'inverse, s'il y a un enrichissement (respectivement un appauvrissement) en élément A associé à un joint de grains, la fraction atomique augmente (respectivement diminue) et un changement de pente est observé (portion verte de la courbe sur la Figure 4.22). Si la composition chimique du joint de grains est constante cela se traduit graphiquement par une partie linéaire (flèche verte le long de la courbe de la Figure 4.22). Il est ainsi possible d'estimer la fraction atomique de l'élément A au sein du joint de grains à partir du coefficient directeur de la droite extrapolée. Notons que dans le modèle de Gibbs on parle plutôt de l'excès Γ_A d'atomes A par unité de surface de joint de grains et non de la composition du joint de grains. Le nombre d'atomes, N_{GB} , présents dans le joint de grains se lit directement sur la Figure 4.22 et l'excès de Gibbs est obtenu en divisant ce nombre par la surface du joint de grain analysée.

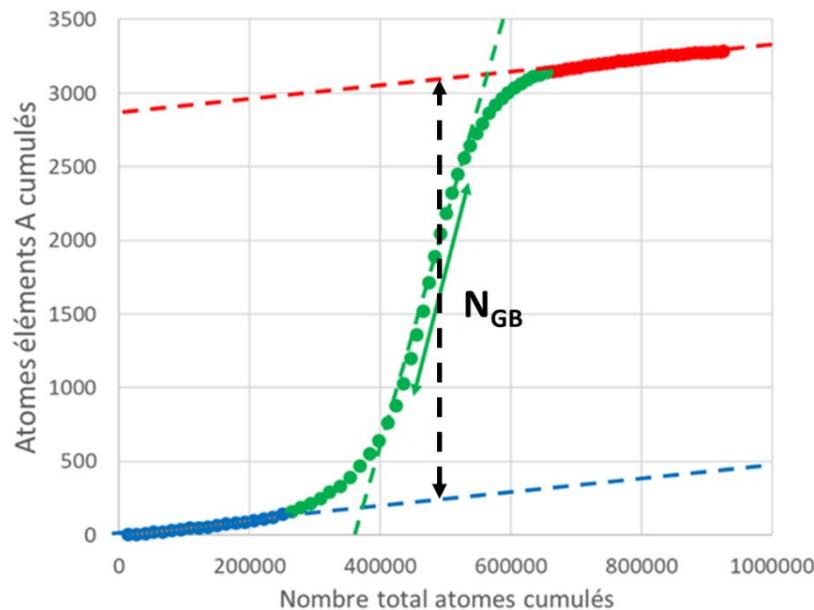


Figure 4.22 : Evolution de l'accumulation d'un élément A en fonction du nombre total d'atomes accumulés au travers du profil de composition chimique, extrapolation des parties linéaires en pointillés, flèche verte : intervalle permettant le calcul de la composition chimique du joint de grains

Cette méthode a été appliquée pour calculer la composition atomique de tous les joints de grains caractérisés par SAT. Les parties linéaires associées à un enrichissement due à un joint de grains, (flèche verte sur la Figure 4.22) ont été utilisées. D'après les profils obtenus pour les aciers 304L A et Uranus S1N, les bornes de cet intervalle sont définies à partir du profil du bore.

A partir des résultats obtenus, il est aussi possible de calculer, pour un élément donné, le facteur d'enrichissement (ou d'appauvrissement) aux joints de grains qui est défini comme le rapport entre la teneur de l'élément considéré dans le joint divisée par sa teneur moyenne dans les grains adjacents.

304L A

Les compositions des joints et des grains adjacents des deux pointes d'acier 304L A déterminées en appliquant la méthode précédente sont regroupés dans le Tableau 4-6. La composition nominale de l'acier est également indiquée.

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

Au sein des pointes, les compositions des grains sont similaires entre elles. Les deux pointes étant issues du même wedge (du même joint de grains), ce résultat permet de confirmer une bonne reproductibilité des analyses.

Tableau 4-6 : Composition nominale mesurée par ICP-OES et SDL et composition des joints et des grains déterminée par SAT de l'acier 304L A (% at.), - : teneur inférieure ou égale à 0,06% at.

	C	Co	Cr	Cu	Fe	Mn
02	0,1	0,08	19,4	0,25	67,9	1,5
	-	0,18	18,5	0,21	67,6	1,4
	0,08	0,18	18,1	0,24	67,8	1,6
	0,46	0,14	21,5	0,22	62,5	1,4
	0,08	0,16	18,2	0,27	68,1	1,5
	0,09	0,15	18,5	0,28	67,6	1,6
3	0,37	0,15	18,8	0,28	65,9	1,4

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

Pour le fer, le nickel, le manganèse, le cuivre et le vanadium, les compositions des grains sont similaires, aux incertitudes de mesure près, à la composition nominale de l'acier. La teneur en chrome déterminée par SAT dans les grains est légèrement plus faible, entre 18,1 et 18,5 % at., que la teneur de la composition nominale, 19,4 % at. Cet écart reste faible, environ 1% at., de l'ordre de grandeur des précisions de mesure. La teneur en bore des grains ne peut être quantifiée avec précision par SAT car elle est trop faible (teneur nominale : 2 ppm atomique). La teneur en cobalt mesurée dans les grains, de l'ordre de 0,17 % at., est environ deux fois supérieure à la teneur nominale, égale à 0,08 % at., de même pour la teneur en vanadium, de l'ordre de 0,1 % at. par SAT contre 0,04 % at. dans la composition nominale.

Dans le cas du phosphore, les grains de la pointe 1 présentent une teneur dix fois supérieure à la teneur nominale de l'acier. Ce résultat a été confirmé par d'autres mesures réalisées au sein de la même pointe, loin du joint de grains. Par contre, cet élément n'est pas détecté dans les grains de la seconde pointe, signe que sa teneur est alors inférieure à 60 ppm. La teneur en carbone déterminée par SAT dans les grains est en accord avec la teneur nominale, à savoir 0,1 % at. Enfin, de l'azote a été détecté à hauteur de 0,2 % at. dans les grains et le joint de grains. Cet élément n'avait pas été quantifié par ICP-OES et SDL.

La teneur en silicium des grains déterminée par SAT est légèrement plus élevée que celle de la composition nominale. L'écart reste faible (de l'ordre de 0,4 % at.) mais il est supérieur à la précision de mesure des deux techniques ($\pm 0,06$ % at.). Des mesures de compositions réalisées plus loin des joints de grains (≈ 50 nm) et dans des pointes sans joint de grains, donnent le même résultat.

Les facteurs d'enrichissement et d'appauvrissement au joint de grains sont donnés dans le Tableau 4-7. Dans le cas où la concentration n'a pas pu être quantifiée par SAT car inférieure à 0,06 % at., pour le bore par exemple, c'est la valeur de la composition nominale qui est utilisée pour le calcul.

Tableau 4-7 : Facteurs d'enrichissement des éléments aux joints des grains de l'acier 304L A déterminés à partir des analyses par SAT (ratio entre la teneur de l'élément au joint de grains et la teneur moyenne de l'élément dans les grains)

Eléments	B	C	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	N	Ni	P	Si	V
Enrichissement Pointe1	8000	5	0,8	1,2	1	0,9	1	2,4	1	0,9	2,6	1,2	2
Enrichissement Pointe 2	4650	4,4	0,9	1	1	1	1	1,7	1	1	7,2	1,1	1,6

Parmi tous les éléments considérés, le bore présente de loin le plus fort taux d'enrichissement, avec un facteur supérieur à 4000 dans les deux pointes, soit une teneur proche ou supérieure à 1 % at. au niveau du joint de grains. D'autres éléments (C, Cr, Mo, P, Si, V) présentent des facteurs d'enrichissement beaucoup plus faibles, compris entre 1 et 7,2 selon l'élément et la pointe considérés. Le fer, le nickel et le cobalt présentent un léger appauvrissement, qui se traduit par un facteur inférieur à 1.

Uranus S1N

Les compositions des grains et des joints de grains déterminées par SAT sont regroupées dans le Tableau 4-8. Les pointes 1 et 2 sont issues du même wedge (même joint de grains).

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

Tableau 4-8 : Composition nominale mesurée par ICP-OES et SDL et composition des joints et des grains déterminée par SAT de l'acier Uranus S1N (% at.), - : teneur inférieure ou égale à 0,06% at.

	C	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	N
	0,02	0,1	18,8	0,15	58,8	2	0,001	0,
	-	0,17	16,6	0,21	58,9	1,7	0,15	
	-	0,15	17,1	0,21	58,8	1,9	0,12	
	0,18	0,14	17,8	0,21	57,1	1,6	0,2	0,
	-	0,14	17	0,21	57,8	1,9	0,13	
	-	0,15	16,1	0,21	59,2	1,5	0,13	
	0,26	0,14	18,8	0,19	53,7	1,6	0,33	0
	-	0,2	17,2	0,21	57,7	2	0,16	
	-	0,21	16,2	0,22	58,1	1,6	0,14	
	0,22	0,22	18	0,20	55,3	1,7	0,3	0

Les compositions des grains des trois pointes sont similaires, en dehors de la teneur en cobalt plus élevée dans les grains de la pointe 3, égale à 0,21 % at., contre 0,15 % at. dans les grains des autres pointes. Cela confirme la bonne reproductibilité des mesures.

Les teneurs en fer, en nickel, en silicium et en cuivre des grains sont en accord avec la composition nominale de l'acier. La teneur en chacun des éléments légers (bore, carbone et phosphore) ainsi que celle en niobium et en vanadium est trop faible pour être quantifiée à partir des analyses SAT, ce qui suggère que la teneur en ces éléments est inférieure à 0,06% at. Ceci est cohérent avec les très faibles teneurs mesurées par ICP-OES et SDL. La teneur moyenne en molybdène déterminée à partir des profils de composition obtenus par SAT est environ 100 fois supérieure à la teneur attendue. Cependant, des analyses réalisées sur des pointes ne présentant pas de joints de grains donnent des teneurs en molybdène plus faibles, voire inférieures à la limite de détection. Ceci pourrait indiquer que l'enrichissement en molybdène, par ailleurs observé au niveau du joint de grains, affecte également le volume des grains situé à proximité du joint. Enfin, la teneur en cobalt est légèrement supérieure (facteur 1,5 à 2) à la teneur attendue alors que la teneur en chrome est inférieure de 1,6-2,7 % at. à celle mesurée par ICP-OES. Un phénomène similaire ayant été observé dans l'acier 304L, cette différence pourrait être liée à la SAT (peut-être un problème de déconvolution du bruit au niveau des raies du chrome, lors de la quantification, lié à un élément ayant une raie proche).

Les facteurs d'enrichissement des joints de grains sont réunis dans le Tableau 4-9. Le très net enrichissement en bore du joint de grains est confirmé, avec un facteur d'enrichissement compris entre $7 \cdot 10^3$ et $1,7 \cdot 10^4$ selon les pointes. Les enrichissements en niobium, phosphore et carbone sont beaucoup moins élevés, et compris entre 5 et 20 selon la pointe et l'élément considéré. La pointe 1 présente des enrichissements systématiquement plus faibles que la pointe 2, alors qu'elles sont issues du même joint de grains. Toutefois ces derniers restent du même ordre de grandeur que dans les autres pointes analysées. Dans le joint de grains où la teneur en vanadium a pu être quantifiée, le facteur d'enrichissement est de 7. Pour les autres éléments, les facteurs d'enrichissement et

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

d'appauvrissement sont faibles et compris entre 0,9 et 1,1. Les différences de résultats entre la pointe 1 et la pointe 3 pourraient être liées à un effet d'orientation du joint de grains lors de l'analyse.

Tableau 4-9 : Facteurs d'enrichissement des éléments aux joints des grains de l'acier Uranus S1N déterminés à partir des analyses par SAT

Eléments	B	C	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Nb	Ni	P	Si	V
Enrichissement Pointe 1	7000	9	0,9	1	1	1	1	1,5	4,7	1	8,5	1,1	-
Enrichissement Pointe 2	17000	13	1	1,1	1	0,9	1	2,5	16,7	0,9	20	1,1	7
Enrichissement Pointe 3	12000	11	1	1,1	1	1	1	2	13,3	1	13,5	1,05	-

Synthèse des résultats obtenus en SAT

La sonde atomique tomographique a permis d'étudier la composition d'un joint de grains pour l'acier 304L A, grâce à deux pointes, et de deux joints de grains pour l'acier Uranus S1N, deux pointes pour le premier joint et une pointe pour le second.

Les résultats obtenus montrent que, dans l'ensemble, la composition des grains déterminée à partir des analyses SAT est en accord avec la composition moyenne mesurée par ICP-OES et SDL, que ce soit pour l'acier 304L A ou pour l'Uranus S1N. La teneur en silicium déterminée par SAT dans l'acier 304L A est très légèrement supérieure à celle attendue.

Quel que soit l'acier considéré, un très net enrichissement en bore du joint de grains est observé. Le facteur d'enrichissement est de l'ordre de 6 ± 2.10^3 pour l'acier 304L A et varie entre 7.10^3 et 17.10^3 pour l'Uranus S1N. Un enrichissement en carbone, phosphore et molybdène est également observé pour les deux aciers, bien que dans une moindre mesure. Pour ces éléments également, l'Uranus S1N présente un facteur d'enrichissement plus élevé que l'acier 304L A. Pour l'Uranus S1N, l'enrichissement en molybdène semble s'étendre dans le volume des grains situé à proximité du joint de grains. Un léger enrichissement en chrome est également observé dans les deux cas. Enfin, l'Uranus S1N présente également un enrichissement en niobium, élément non détecté dans l'acier 304L A.

3 Comparaison des résultats obtenus par STEM-EDX et par SAT

Les joints de grains austénitiques généraux de fortes désorientation des aciers 304L A et Uranus S1N ont été analysés par STEM-EDX et par SAT, ce qui permet de comparer les résultats obtenus avec chacune des techniques. Ces résultats sont regroupés dans le Tableau 4-10.

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

Tableau 4-10 : Comparaison des résultats d'analyse de composition des joints de grains, dans les aciers 304L A et Uranus S1N en fonction de la technique utilisée. En vert : éléments détectés, en rouge : éléments non détectés, + : enrichissement mesuré au joint de grains, = : composition chimique du joint similaire aux grains adjacents, - : appauvrissement mesuré au joint de grains, +* : enrichissement détecté non mesurable, (+) : enrichissement observé sur 1 pointe uniquement

Acier	Méthode	B	C	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	N	Nb	Ni	P	Si	V	S
304L A	STEM-EDX				=		=	=				=		=		
	SAT	+	+	=	=	=	=	=	+	+		=	+	=	+	
US1N	STEM-EDX				+		-	=			+*	-		=		+*
	SAT	+	+	=	=	=	=	=	+		+	=	+	=	(+)	

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont similaires pour les éléments majoritaires, les enrichissements et appauvrissements aux joints de grains mesurés en STEM-EDX dans l'Uranus S1N étant faibles (1 à 2% at.). Les enrichissements observés en SAT et non détectés en STEM-EDX correspondent aux éléments légers (B,P), au carbone ou aux éléments en très faible teneur dans l'acier, moins de 0,5% (Cu, Co, Mo, V). La méthode STEM-EDX n'est pas très adaptée pour ces éléments ou ces teneurs, il est cohérent de ne pas avoir pu les mettre en évidence.

On retrouve des tendances similaires entre les deux techniques pour l'analyse des éléments d'addition majeurs, ce qui permet de penser que l'enrichissement en soufre observé par STEM-EDX, aux joints de grains de l'acier Uranus S1N, est cohérent avec les résultats SAT où l'on observe des enrichissements en éléments légers aux joints de grains.

Il ressort que la SAT est la méthode la plus adaptée des deux pour pouvoir comparer les compositions des joints de grains, le STEM-EDX ne permettant pas de détecter les éléments légers présents en faible quantité. C'est pourquoi les résultats SAT seront utilisés par la suite pour comparer la composition chimique des joints de grains des aciers 304L A et Uranus S1N.

4 Compositions des joints de grains de l'acier 304L A vs Uranus S1N

Les joints de grains généraux de forte désorientation dans les deux aciers contiennent les mêmes éléments, à l'exception du niobium que l'on ne retrouve que dans la composition de l'acier Uranus S1N. En dehors du niobium, les mêmes éléments s'enrichissent aux joints de grains dans les deux aciers : le bore, le carbone, le phosphore, le molybdène et le vanadium (Tableau 4-10).

Les facteurs d'enrichissement observés dans les deux aciers sont du même ordre de grandeur (Tableau 4-11). Toutefois, ils sont environ deux fois plus élevés en moyenne dans l'acier Uranus S1N pour les éléments légers et pour le vanadium.

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

Tableau 4-11 : Facteurs d'enrichissement des joints de grains d'acier 304L A et Uranus S1N d'après les analyses SAT

Aciers		B	C	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	N	Nb	Ni	P	Si	V
Uranus S1N	Pointe 1	7000	9	0,9	1	1	1	1	1,5	-	4,7	1	8,5	1,1	-
	Pointe 2	17000	13	1	1,1	1	0,9	1	2,5	-	16,7	0,9	20	1,1	7
	Pointe 3	12000	11	1	1,1	1	1	1	2	-	13,3	1	13,5	1,05	-
304L A	Pointe 1	8000	5	0,8	1,2	1	0,9	1	2,4	1	-	0,9	2,6	1,2	2
	Pointe 2	4650	4,4	0,9	1	1	1	1	1,7	1	-	1	7,2	1,1	1,6

Les compositions chimiques des joints de grains analysés dans les pointes des deux aciers sont rappelées dans le Tableau 4-12, avec la composition moyenne par acier.

Bien que les facteurs d'enrichissement en éléments légers soient plus élevés pour l'Uranus S1N, la teneur moyenne des joints de grains en chacun de ces éléments reste globalement du même ordre de grandeur voire supérieure dans l'acier 304L A par rapport à celle dans l'Uranus S1N. Parmi les éléments majoritaires les joints de grains de l'acier Uranus S1N sont plus riches en nickel (+4,7 % at.) et plus pauvres en fer (-8,8 % at.) que ceux de l'acier 304L A. La teneur en silicium est nettement plus élevée dans les joints de l'acier Uranus S1N (+6,8 % at./304L A), l'écart correspondant à la différence de teneur en silicium entre les deux compositions nominales des aciers. La même observation peut être faite pour le manganèse (+0,3 % at./304L A).

L'une des pointes issue de l'acier 304L A présente un léger enrichissement en chrome mais la teneur en chrome du second joint est similaire à celle des joints de l'acier Uranus S1N. Lorsque l'on considère les éléments légers ou minoritaires, on constate que les joints de l'acier Uranus S1N sont moins riches en phosphore (-0,3 % at.), en carbone (-0,2 % at.) et en molybdène (-0,4 % at.) que ceux de l'acier 304L A. La teneur en bore est similaire aux joints de grains des deux aciers. Les joints de grains de l'acier Uranus S1N contiennent aussi du niobium (+0,4 % at./304L A). Les joints de grains de l'acier 304L A, sensible à la CIG, sont donc nettement moins riches en silicium et plus riches en éléments légers et en molybdène que ceux de l'acier Uranus S1N.

Tableau 4-12 : Composition des joints de grains austénitiques dans les aciers 304L et Uranus S1N d'après les mesures SAT (% at.) ; - : taux inférieurs à 0,06 % at.; précision : $\pm 0,06$ % si $x < 1$ %, erreur relative = 5 % si $x > 1$ %

Cr	21,5	18,8	18	17,8	20,1	18,8	18,2
Cu	0,22	0,28	0,20	0,21	0,25	0,20	0,20
Fe	62,5	65,9	55,3	57,1	64,2	53,7	55,4
Mn	1,4	1,4	1,7	1,6	1,4	1,6	1,63
Mo	0,8	0,5	0,3	0,2	0,7	0,3	0,2

5 Composition des joints de grains et comportement en corrosion intergranulaire

Lors des essais d'immersion et de voltammétrie linéaire présentés dans le chapitre 3, il a été observé qu'une teneur nominale en silicium de 7,4 % at. (Uranus S1N) prévient de la corrosion intergranulaire en milieu nitrique oxydant, notamment en conditions de transpassivité. Cet élément présente un effet du premier ordre sur la corrosion intergranulaire. L'effet des éléments légers n'a pas été clairement observé lors des essais d'immersion mais il est régulièrement cité dans la littérature.

Parmi les origines possibles de la corrosion intergranulaire, l'enrichissement des joints de grains en silicium a été évoqué. Dans la littérature, un acier contenant 2 % at. de silicium et présentant un net enrichissement en silicium des joints de grains d'un acier (+7% at.) est sensible à la corrosion intergranulaire. A l'inverse, un acier contenant 7,5% at. de silicium mais sans enrichissement en silicium des joints de grains est résistant à la corrosion intergranulaire [48].

Dans la présente étude, pour l'acier 304L A, sensible à la CIG, aucun enrichissement en silicium du joint de grains analysé par SAT n'a été observé. Ce résultat tend à montrer qu'un enrichissement en silicium du joint de grains ne serait pas la seule origine possible de la CIG. Ceci mériterait toutefois d'être confirmé par l'analyse de la composition chimique d'autres joints de grains du même matériau. En corollaire, cela signifierait que la résistance de l'acier Uranus S1N à la corrosion intergranulaire n'est pas liée uniquement à une absence d'enrichissement en silicium aux joints de grains.

Un enrichissement en éléments légers et molybdène a été observé aux joints des grains des aciers 304L A et Uranus S1N. Bien que les joints de grains de l'acier Uranus S1N contiennent moins d'éléments légers (autres que le bore) et de molybdène, ce résultat laisse à penser que ce n'est pas l'absence d'impuretés aux joints de grains qui permet la résistance de cet acier à la corrosion intergranulaire mais bien l'influence du taux de silicium. Toutefois l'enrichissement des joints de grains en éléments légers pourrait être à l'origine de la CIG des aciers sensibles, qui présentent une faible teneur en silicium. Pour ces aciers, la teneur nettement plus élevée en bore, et autres éléments légers, des joints de grains augmenterait la réactivité de ces derniers par rapport aux grains adjacents, ce qui pourrait provoquer un phénomène de pile électrochimique extrêmement localisée. Ce résultat est cohérent avec le fait que lorsque le taux d'impuretés dans l'acier augmente, la vitesse de corrosion intergranulaire augmente (Chapitre 1).

Un enrichissement en niobium aux joints de grains a été observé dans l'Uranus S1N par SAT. Toutefois il a aussi été observé dans l'acier Uranus 65 en STEM-EDX. Cet élément ne semble donc pas responsable de la résistance à la corrosion intergranulaire de l'acier Uranus S1N. L'acier Uranus 65 présentant la plus forte teneur en chrome et la plus faible vitesse de corrosion intergranulaire parmi les aciers sensibles, l'effet du niobium ne semble pas particulièrement néfaste à la tenue à la corrosion intergranulaire. Du moins son influence est moindre par rapport à celle de la teneur nominale en chrome.

La comparaison des compositions chimiques des joints de grains des deux aciers semble indiquer que l'influence du silicium sur la corrosion intergranulaire est liée à sa teneur nominale dans l'acier et non uniquement aux joints de grains. L'effet néfaste des impuretés pourraient être lié à leur enrichissement aux joints de grains, quand l'acier ne présente pas un taux suffisant de silicium pour prévenir la corrosion intergranulaire.

Synthèse du chapitre 4

L'effet de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur la corrosion intergranulaire a été étudié dans ce chapitre.

Les résultats obtenus sur les aciers sensibles à la corrosion intergranulaire, ont montré que tous les joints de grains sont sensibles à la CIG, à l'exception de la majorité des joints $\Sigma 3$ (environ 80 %), qui résistent à cette corrosion localisée. Toutefois, la vitesse de corrosion intergranulaire dépend de la nature du joint de grains et de l'angle de désorientation. Ainsi, les joints de grains généraux de faible désorientation ($\leq 15^\circ$) se dissolvent plus lentement que les joints de grains généraux de forte désorientation ($> 15^\circ$). Enfin, parmi les joints de grains généraux de forte désorientation, aucune désorientation ne semble favoriser la corrosion intergranulaire. Ces joints étant les plus sensibles à la CIG, il a été décidé de les cibler pour étudier l'effet de la composition chimique des joints de grains.

Parmi les trois méthodes pouvant être utilisées pour analyser la composition chimique des joints de grains, le STEM-EDX et la sonde atomique tomographique ont été retenus. La spectroscopie Auger n'a pu être employée car il n'a pas été possible de fracturer de façon intergranulaire les aciers de l'étude, condition nécessaire pour l'analyse de la composition chimique des joints de grains par cette technique.

Les analyses en STEM-EDX ont permis d'étudier quatre aciers, les nuances 304L A et B, l'Uranus 65 et l'Uranus S1N. Cinq joints en moyenne ont été caractérisés par acier. Dans tous les aciers analysés, les teneurs globales (intragranulaires) en fer, chrome, nickel, silicium et manganèse ont pu être quantifiées. Dans le cas des aciers Uranus 65 et Uranus S1N, le niobium a pu être détecté. Le soufre a été détecté dans l'acier Uranus S1N. Les compositions des grains des différents aciers sont similaires à leur composition nominale mesurée par ICP-OES et SDL. Aucune différence entre la composition du joint de grains et de la matrice austénitique n'a été observée pour l'acier 304L A. Dans le cas de l'acier 304L B, un léger enrichissement en chrome a été observé pour l'un des joints de grains analysés. Au sein de l'acier Uranus 65, c'est un enrichissement en niobium qui a été observé sur trois joints de grains. Enfin au sein de l'acier Uranus S1N, un enrichissement des joints en chrome, niobium et soufre a été observé.

Des analyses par sonde atomique tomographique ont été réalisées sur l'acier 304L A, sensible à la CIG et qui constitue l'acier de référence de la présente étude, ainsi que sur l'acier Uranus S1N, insensible à la CIG. Dans les deux cas, les joints de grains analysés sont enrichis en éléments légers ainsi qu'en molybdène (304L A) ou en niobium (Uranus S1N). Bien que les facteurs d'enrichissement en éléments légers soient plus élevés pour l'Uranus S1N, leur concentration au niveau du joint de grains est plus faible ou du même ordre de grandeur, que celle déterminée dans l'acier 304L A. Par ailleurs, un léger enrichissement en chrome est observé dans les deux nuances ainsi qu'un très léger enrichissement en silicium pour l'acier 304L A. Cependant, la teneur en silicium des joints de grains dans l'acier 304L A reste bien inférieure à celle obtenue dans l'Uranus S1N.

Par conséquent, la meilleure tenue à la CIG de l'Uranus S1N ne peut être expliquée par une variation locale de la teneur en silicium aux joints des grains austénitiques. Elle semble plutôt reliée à la concentration nominale en silicium. De plus, l'enrichissement des joints de grains de l'Uranus S1N en impuretés (C, P, B) tend à appuyer le fait qu'une teneur « élevée » en silicium permettrait de contrebalancer l'effet supposé néfaste de ces impuretés sur la résistance à la CIG. Enfin, le rôle du niobium, présent aux joints de grains de l'Uranus S1N, reste encore à éclaircir.

Influence de la nature, de l'angle de désorientation et de la composition chimique des joints de grains sur leur tenue à la corrosion intergranulaire

Des essais d'immersion en milieu nitrique du Chapitre 3 et de la caractérisation des joints de grains de ce Chapitre 4 ressort nettement l'effet du silicium sur la sensibilité de l'acier à la corrosion en fonction de son taux au sein de l'acier. Dans la suite de l'étude, il a été choisi d'étudier le comportement en corrosion de nuances expérimentales avec une teneur variable en silicium, afin de mieux comprendre le rôle de cet élément. La composition de ces aciers est définie sur la base de la composition de l'acier Uranus S1N.

Bien que leur effet sur le comportement de l'acier en corrosion en milieu nitrique soit moins important que celui du silicium, le rôle des éléments légers ne doit pas être négligé car il pourrait être à l'origine de la corrosion intergranulaire en modifiant localement la réactivité de l'acier. Des nuances d'aciers expérimentales contenant 4% en masse de silicium, basées sur l'Uranus S1N, et dopées en éléments légers ont également été étudiées. Les résultats obtenus sur ces matériaux font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 5 : Etude d'aciers expérimentaux : Influence du silicium, du soufre et du phosphore

1	Elaboration et caractérisation des aciers expérimentaux.....	113
1.1	Aciers visés et élaboration	113
1.2	Composition chimique moyenne	114
1.3	Homogénéité chimique	115
1.3.1	A l'échelle du lingot	115
1.3.2	Homogénéité chimique locale.....	116
1.4	Microstructure.....	119
1.4.1	Préparation des échantillons.....	119
1.4.2	Phases présentes.....	120
1.4.3	Taille de grains de l'austénite et des dendrites de solidification	121
2	Corrosion des aciers expérimentaux.....	123
2.1	Essais de voltammétrie linéaire.....	123
2.1.1	Milieu nitrique et ions oxydants.....	123
2.1.2	Milieu nitrique seul.....	125
2.2	Essais d'immersion	126
2.2.1	Evolution de l'état de surface des plaquettes	127
2.2.2	Observations des coupes transverses	129
2.2.3	Suivi par gravimétrie.....	131
2.2.4	Effet des hétérogénéités chimiques sur la vitesse de corrosion	132
	Récapitulatif des résultats obtenus sur les aciers expérimentaux	137
3	Comportement en corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique	138
3.1	Effet du silicium	138
3.2	Effet des éléments légers	140
	Synthèse du chapitre 5	141

L'effet du silicium sur le comportement en corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique oxydant a été observé dans la littérature, ainsi que lors des essais d'immersion réalisés sur les aciers commerciaux dans le chapitre 3. Pour rappel, dans la littérature, en milieu nitrique (5 mol.L⁻¹) oxydant (1 g.L⁻¹ de Cr⁶⁺) et bouillant (106 °C), la vitesse de corrosion totale (intergranulaire + surface) d'un acier inoxydable contenant 18 % mass. de chrome et 14 % mass. de nickel diminue lorsque sa teneur en silicium dépasse 1 % mass., teneur pour laquelle la corrosion intergranulaire est la plus sévère. Le matériau devient ensuite insensible à la corrosion intergranulaire lorsque la teneur en silicium dépasse 3,5 % mass. [6]. De plus, les essais réalisés dans le cadre de cette étude sur des aciers industriels ont permis de confirmer que le silicium semble jouer un rôle de premier ordre sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire. Ainsi, les aciers présentant une teneur en silicium inférieure à 0,5 % mass. sont tous sensibles à la CIG alors que l'Uranus S1N, avec une teneur de 3,7 % mass., y est insensible.

Pour avoir de plus amples informations sur l'origine de l'effet du silicium et des impuretés, des aciers expérimentaux, tous dérivés de l'acier Uranus S1N mais avec un taux de silicium variant entre 1 et 4 % mass. ont été élaborés et étudiés. Deux nuances d'aciers supplémentaires contenant 4 % mass. de silicium, ont été enrichies respectivement en soufre et en phosphore afin d'étudier le rôle des impuretés sur la sensibilité à la CIG. Dans ce chapitre, le procédé d'élaboration utilisé pour produire des aciers expérimentaux sera tout d'abord décrit. La caractérisation des lingots obtenus et le comportement de ces aciers en milieu nitrique oxydant seront ensuite présentés.

1 Elaboration et caractérisation des aciers expérimentaux

1.1 Aciers visés et élaboration

Les teneurs sont exprimées en pourcentage massique, sauf indication contraire.

Cinq aciers expérimentaux présentant des teneurs en fer, chrome, nickel et manganèse similaires à celles de l'Uranus S1N mais des teneurs en silicium variables ont été élaborées. Les teneurs en silicium choisies sont égales à 1, 2 et 4 % dans les aciers nommés UR1, UR2 et UR4 respectivement. Deux nuances dérivées de l'UR4 mais enrichies soit en soufre (100 ppm – acier UR4S) soit en phosphore (800 ppm – acier UR4P) ont également été préparées. Les compositions moyennes visées sont données dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1 : Compositions (en % massique) des aciers expérimentaux visés comparées à celle de l'Uranus S1N

Aciers	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	C	S	P
Uranus S1N	64	18	15	3,7	2	0,01	0,004	0,012
UR1	64	18	15	1	2	0,01	-	-
UR2	63	18	15	2	2	0,01	-	-
UR4	61	18	15	4	2	0,01	-	-
UR4S	61	18	15	4	2	0,01	0,01	-
UR4P	61	18	15	4	2	0,01	-	0,08

Les aciers expérimentaux ont été fabriqués, en collaboration avec le Laboratoire de Technologie des Matériaux Extrêmes du CEA Saclay, à partir de fer, de nickel, de chrome et de manganèse approvisionnés sous forme de granules de pureté 99,95 % (Neyco, France). Les teneurs en soufre, en phosphore et en carbone ont été obtenues par dilution en utilisant des poudres de fer, dopées à 1 %

en soufre ou en phosphore (mélange d'une pureté de 99,5 %) ou en carbone (mélange d'une pureté de 99,9 %) (Neyco, France).

Les aciers ont été élaborés par fusion par arc électrique dans un four ALD VARL 200 utilisé avec une intensité comprise entre 600 et 700 A. Avant la fusion, le four est purgé de l'oxygène en faisant deux cycles de mise sous vide à 1.10^{-3} mbar suivis d'une remise sous pression à environ 1 bar, avec de l'argon de haute pureté (99,9999 %). En appliquant une différence de potentiel (50 V) et en rapprochant suffisamment une électrode du métal à fondre, un arc électrique se forme, entraînant ainsi la fusion du métal. Dans le four utilisé, l'électrode, en tungstène thorié, peut être déplacée au-dessus de la surface du métal à fondre pour créer un brassage du métal en fusion par convection. Cette étape dure de 2 à 3 minutes. L'acier est ensuite refroidi par échange thermique avec le creuset en cuivre, ce dernier étant en contact avec la double enveloppe du four où circule de l'eau froide. Les lingots d'aciers expérimentaux ont été soumis au processus de fusion six fois pour homogénéiser la composition en retournant le lingot entre chaque nouvelle fusion.

Les lingots mesurent 12 cm de long pour 8 cm de large et 2 cm d'épaisseur et pèsent près de 800 g. Après l'élaboration, un traitement d'hypertrempe a été appliqué à tous les aciers. Ce traitement consiste en un chauffage à 10 °C/min jusqu'à la température d'austénitisation de 1100 °C sous argon, suivi d'un maintien en température pendant 30 minutes puis d'une trempe à l'eau.

1.2 Composition chimique moyenne

La composition chimique moyenne des aciers expérimentaux a été analysée par ICP-OES, SDL et LECO tel que décrit au chapitre 2. Les résultats des analyses sont regroupés dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2 : Composition chimique (% mass.) des aciers expérimentaux élaborés et de l'acier Uranus S1N d'après les analyses ICP-OES, SDL et LECO

Eléments	% massique (erreur relative = 3%)				ppm (erreur relative = 5%)							
	Cr	Ni	Mn	Si	C	S	P	B	Nb	Cu	Co	Mo
Uranus S1N	17,9	15,2	2	3,7	75	40	125	0,25	480	1800	1100	25
UR1	16,5	14,9	2	1,2	60	8,5	6,2	2,2	-	180	7,2	38
UR2	17,5	15,9	1,6	1,9	53	5,1	4,9	2,5	13	230	6	80
UR4	16,9	14,8	1,9	3,6	54	4,5	3,5	1,9	-	185	4,5	185
UR4S	16,6	14,8	2,1	3,9	59	63	4,4	2	19	64	43	130
UR4P	17,2	14,7	2	3,6	78	13	780	5,8	16	139	159	106

D'après le Tableau 5-2, les teneurs en chrome des aciers expérimentaux sont comprises entre 16,5 et 17,5%, ce qui est légèrement plus faible que celle de l'Uranus S1N. Les teneurs en nickel, variant entre 14,7 et 15,9% et en manganèse, comprises entre 1,6 et 2,1 %, sont similaires à celles de l'Uranus S1N. Les teneurs en molybdène, comprises entre 38 et 185 ppm, sont légèrement supérieures à celle de l'Uranus S1N, mais restent dans les spécifications de composition de cette nuance, c'est-à-dire inférieures à 0,5% [6]. Les teneurs en silicium sont conformes aux valeurs visées : 1,2% pour l'UR1, 1,9% pour l'UR2 et 3,6 à 3,9% pour l'UR4, l'UR4S et l'UR4P. La teneur en carbone est comprise entre 60 et 78 ppm, inférieure aux 100 ppm visés mais conforme aux spécifications (moins de 150 ppm de carbone).

En dehors du carbone, les aciers UR1, UR2 et UR4 présentent de faibles teneurs en éléments légers : moins de 10 ppm pour le soufre et le phosphore (soit bien inférieures à celles de l'Uranus S1N) et moins de 5 ppm pour le bore. L'acier UR4S contient 63 ppm de soufre au lieu des 100 ppm visées. L'écart peut s'expliquer par une possible évaporation d'une partie du soufre lors de la fusion.

Néanmoins, cet acier présente le plus fort taux de soufre de tous les aciers expérimentaux permettant alors d'étudier son effet sur le comportement en corrosion. Le taux de phosphore dans l'acier UR4P est égal à 780 ppm, très proche des 800 ppm visées. Pour le niobium, le cuivre et le cobalt, les teneurs obtenues sont bien plus faibles que celles de l'acier Uranus S1N. Nous pouvons conclure donc que les compositions des aciers expérimentaux élaborés (Tableau 5-2) sont conformes aux compositions visées (Tableau 5-1).

1.3 Homogénéité chimique

Des éventuelles hétérogénéités de la composition chimique des aciers expérimentaux (due à la ségrégation pendant la solidification, par exemple), peuvent être à l'origine d'une variabilité du comportement en corrosion en fonction de la zone analysée. Il est donc important de connaître l'homogénéité chimique des lingots élaborés.

1.3.1 A l'échelle du lingot

En raison de contraintes de temps et de disponibilité des outils de caractérisation, l'homogénéité chimique des aciers expérimentaux à l'échelle du lingot a été étudiée par microsonde de Castaing uniquement pour les nuances UR1 et UR4 tandis que des analyses en EDX au MEB ont été réalisées pour les aciers UR2, UR4S et UR4P.

Les profils obtenus par microsonde de Castaing ont été réalisés en traversant une section de lingot d'un bord à l'autre avec un pas de 100 μm , en démarrant et en s'arrêtant à 500 μm des bords. Une telle analyse permet donc d'avoir un aperçu sur l'homogénéité chimique « macroscopique » du lingot. Les éléments légers étant présents à moins de 100 ppm chacun, largement sous le seuil de détection de la technique, ils n'ont pas pu être quantifiés.

Les profils obtenus par MEB-EDX, quant à eux, ont été réalisés en traversant une section du lingot d'un bord à l'autre, avec un pas de 500 ou 600 μm , en démarrant et en s'arrêtant à 500 μm des bords. Cette analyse permet également d'avoir un aperçu de l'homogénéité macroscopique du lingot, même si la technique MEB-EDX ne permet pas d'obtenir des valeurs de concentration quantitatives contrairement à la microsonde de Castaing. Les éléments légers n'ont pas pu être quantifiés car leur taux est inférieur à la limite de détection de la technique.

Dans le cas des aciers UR1, UR4 et UR4P, aucune hétérogénéité majeure n'est observée à l'échelle du lingot (Figure 5.1). Les compositions déterminées par microsonde de Castaing sont similaires à la composition moyenne de l'acier, aux incertitudes de mesures près.

L'acier UR2 présente une hétérogénéité de composition située entre 7,2 et 8 mm par rapport au bord du lingot en direction du centre du lingot (Figure 5.1). Dans cette zone, les taux de chrome et de nickel diminuent, le chrome passe de 17 à moins de 14 %, le taux de nickel diminue de 13 à 6-7 %, tandis que le taux de fer augmente de 67 à 77 %. Sur le reste du profil, la composition est similaire à la composition nominale de l'acier.

Dans le cas de l'acier UR4S, une hétérogénéité de composition peut être observée, à 5 mm de la surface du lingot, où le taux de chrome atteint 24% et le taux de nickel chute à 7,5 % (Figure 5.1). Sur le reste du profil, la composition est similaire à la composition globale de l'acier.

Nous pouvons alors conclure que les lingots d'aciers expérimentaux présentent une composition chimique globalement homogène et similaire à la composition moyenne.

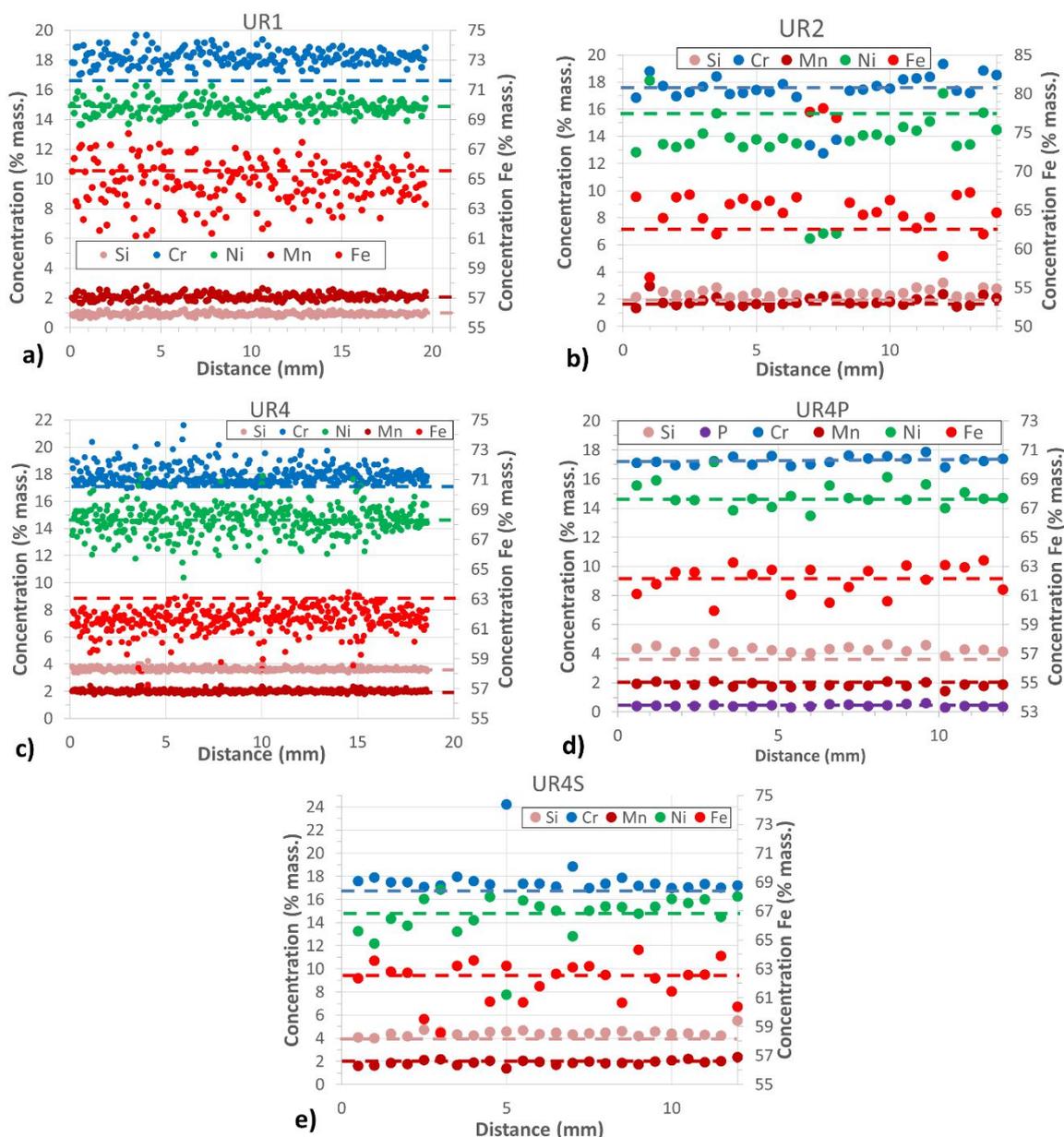


Figure 5.1 : Profils de composition chimique (% mass.) au travers des lingots des aciers expérimentaux : a) UR1, b) UR2, c) UR4, d) UR4P et e) UR4S ; teneurs nominales en pointillés

1.3.2 Homogénéité chimique locale

L'homogénéité chimique des aciers expérimentaux à l'échelle micrométrique a été caractérisée à l'aide de cartographies EDS⁷.

Il est possible d'observer, pour les cinq nuances, des variations de composition chimique caractéristiques d'une microstructure de solidification avec des dendrites et des espaces

⁷ Dans le cas des aciers UR1 et UR4, les cartographies ont été réalisées à l'aide d'un MEB FEG NOVA à 15 kV, sur une surface de 504×377µm² avec un pas de 1 µm.

Dans le cas des aciers UR2, UR4S et UR4P, les cartographies ont été réalisées à l'aide d'un MEB FEG ZEISS ULTRA 55 à 15 kV sur une surface de 376×282 µm², avec un pas de 0,63 µm.

interdendritiques. Les cartographies élémentaires obtenues sur les aciers UR1 et UR4 sont données à titre d'illustration sur les Figure 5.2 et Figure 5.3.

Dans le cas des aciers UR1 et UR2, les espaces interdendritiques sont enrichis en chrome, en nickel, en silicium, en manganèse et appauvris en fer par rapport aux cœurs des dendrites (Figure 5.2 et Tableau 5-3).

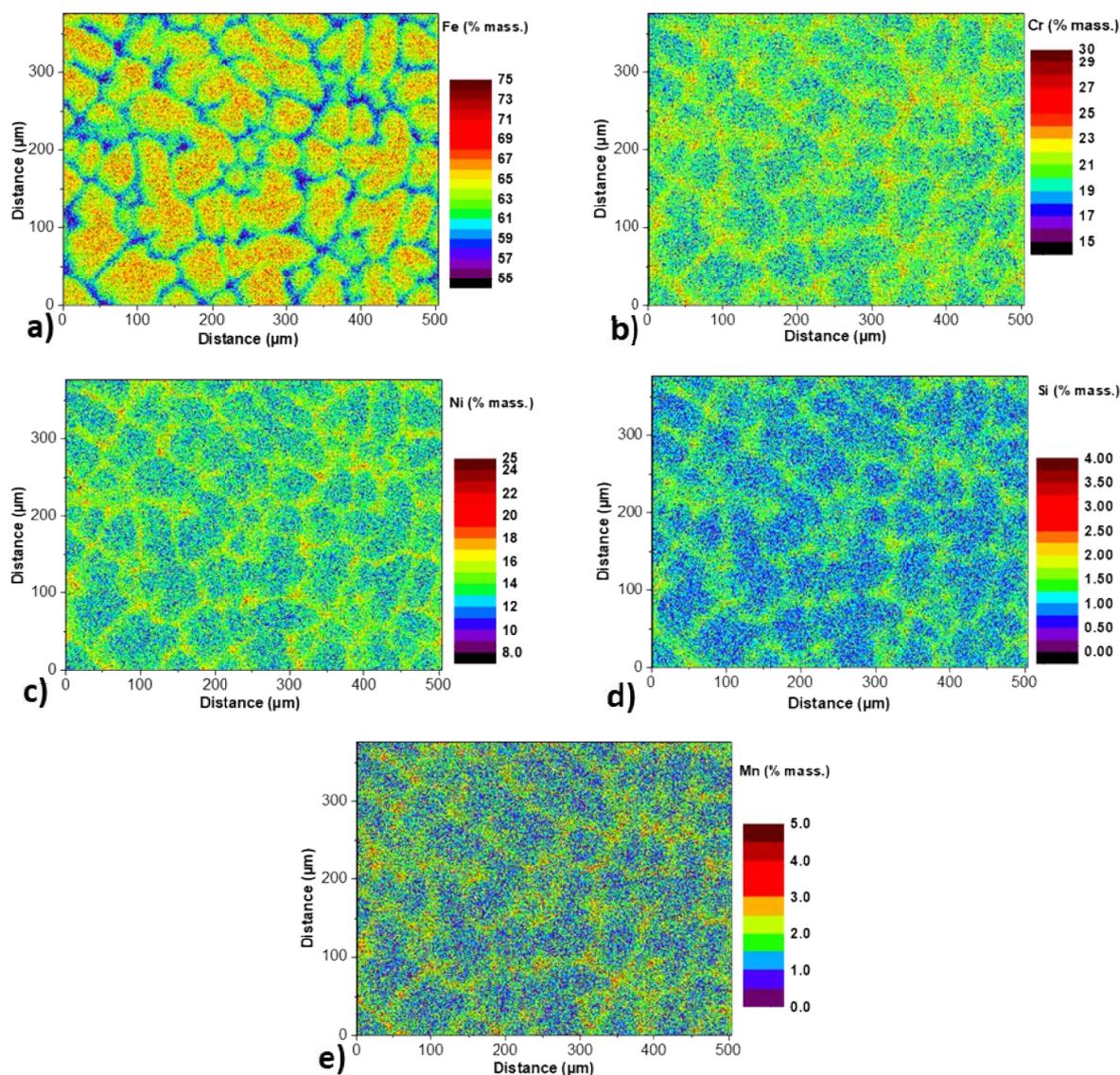


Figure 5.2 : Cartographies de composition chimique (% massique) locale de l'acier UR1 par MEB-EDX, a) fer, b) chrome, c) nickel, d) silicium, e) manganèse

Dans le cas des aciers UR4, UR4S et UR4P, les espaces interdendritiques sont enrichis en nickel, silicium et manganèse et appauvris en chrome et en fer par rapport aux cœurs des dendrites (Figure 5.3 et Tableau 5-3). Au sein des dendrites, il est aussi possible d'observer des zones enrichies en chrome et en silicium mais appauvries en nickel, ce qui pourrait correspondre à de la ferrite. Ce résultat sera confirmé ultérieurement par EBSD (voir section 4.1). Les compositions des différentes zones sont données dans le Tableau 5-3.

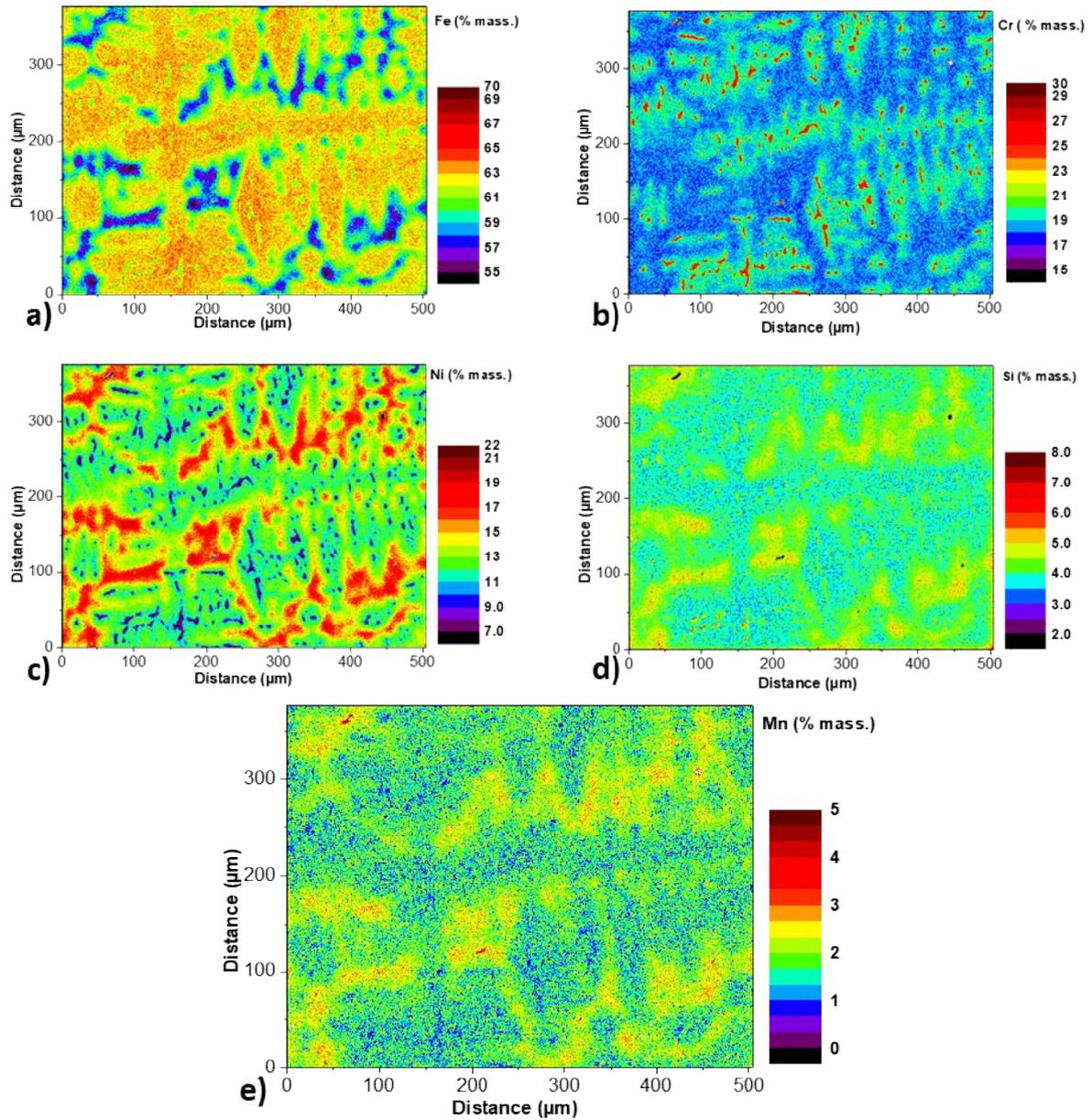


Figure 5.3 : Cartographies de composition chimique (% massique) locale de l'acier UR4 par MEB-EDX, a) fer, b) chrome, c) nickel, d) silicium, e) manganèse

Tableau 5-3: Composition chimique des aciers expérimentaux dans les zones analysées par EDX (% massique, ± 1 %), D : Cœur de dendrites, EI : Espace Interdendritique, F, Ferrite, * : résultats trop dispersés

Acier	Région	Elément				
		Fe	Cr	Ni	Si	Mn
UR1	D	66 \pm 2	18 \pm 1	12,5 \pm 1,5	1 \pm 0,5	1,5 \pm 0,5
	EI	59 \pm 1	23,5 \pm 1,5	17 \pm 2	2 \pm 0,5	3 \pm 0,5
UR2	D	67,5 \pm 2,5	18 \pm 1	13,5 \pm 1,5	1,5 \pm 0,5	1,75 \pm 0,75
	EI	59 \pm 2	20,5 \pm 1,5	20,5 \pm 2,5	3 \pm 0,5	3,25 \pm 0,75
UR4	D	64 \pm 1	20,5 \pm 1,5	12,5 \pm 1,5	3,5 \pm 0,5	1 \pm 0,5
	EI	56,5 \pm 1,5	18 \pm 1	18,5 \pm 1,5	5 \pm 1	3 \pm 0,5
	F	61 \pm 1	27	8 \pm 1	5 \pm 0,5	1 \pm 0,5
UR4S	D	63,5 \pm 1,5	20,5 \pm 1,5	12,5 \pm 1,5	3 \pm 0,5	*
	EI	59,5 \pm 1,5	18 \pm 1	17 \pm 2	4 \pm 1	*
	F	60,5 \pm 1,5	24,5 \pm 1,5	10 \pm 1	5 \pm 1	*
UR4P	D	65,5 \pm 1,5	20,5 \pm 1,5	12,5 \pm 1,5	3 \pm 0,5	*
	EI	59,5 \pm 1,5	18 \pm 1	17 \pm 2	5 \pm 1	*
	F	65,5 \pm 1,5	27	9	5 \pm 0,5	*

Pour résumer les analyses sur l'homogénéité chimique, les cinq aciers expérimentaux élaborés présentent une composition chimique homogène à l'échelle du lingot, à l'exception de l'acier UR2 pour lequel il conviendra de prélever les échantillons en dehors des zones appauvries en chrome et nickel. A une échelle micrométrique, les cinq nuances présentent des ségrégations chimiques de solidification. Après avoir caractérisé la composition chimique des lingots, leur microstructure a aussi été observée.

1.4 Microstructure

La microstructure des aciers expérimentaux post-élaboration a été caractérisée à proximité de la surface et à cœur de lingot, afin de contrôler l'homogénéité microstructurale au travers de l'épaisseur des lingots.

1.4.1 Préparation des échantillons

Les coupes transverses utilisées pour la caractérisation sont prélevées à 3 cm d'un bord court du lingot (Figure 5.4). Les observations microstructurales sont réalisées au centre de cette coupe, pour être proche des zones où seront prélevés les échantillons pour les essais d'immersion et de voltammétrie linéaire. Un protocole expérimental identique a été suivi pour chaque acier expérimental.

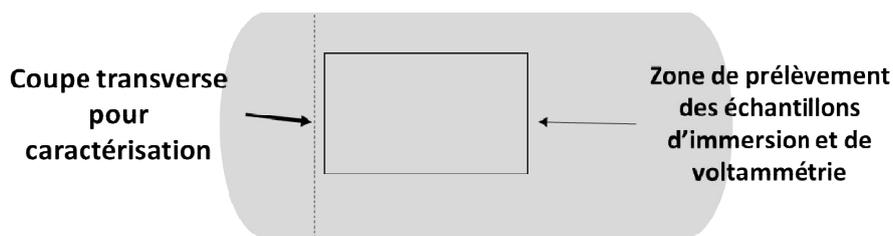


Figure 5.4 : Zones de prélèvement de la coupe transverse et des échantillons pour les essais d'immersion

La microstructure des lingots a été caractérisée par microscopie optique et MEB. Les échantillons ont été polis mécaniquement à la polisseuse automatique à l'aide de papiers abrasifs au carbure de silicium de grade 800 à 2400 puis en utilisant la pâte diamantée, avec une taille d'abrasif de 3 à $\frac{1}{4}$ μm de diamètre, suivi d'un polissage à l'aide d'une solution de silice colloïdale pour les analyses en diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).

Dans le cas des observations par microscopie optique, les échantillons ont été soumis à une attaque électrolytique à l'acide oxalique 10 % en masse, à un potentiel de 2 V et par pas de temps de 30 s pour révéler les joints de grains. Pour observer les dendrites de solidification, les échantillons ont été attaqués dans le même milieu à un potentiel de 6 V par pas de temps de 30 s.

1.4.2 Phases présentes

Des cartographies EBSD ont été réalisées pour déterminer les phases présentes et leur proportion en surface et à cœur des lingots.

Dans le cas des aciers UR1 et UR4, les cartographies EBSD sont réalisées à l'aide d'un MEB FEG NOVA NanoSEM 450 opéré à 15 kV. Les cartographies réalisées sur l'UR1 ont une surface de $3000 \times 1000 \mu\text{m}^2$, avec un pas de 10 μm . Les cartographies réalisées sur l'UR4 ont une surface de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ avec un pas de 2 μm . Ces choix de taille de surface ont été réalisés d'après les observations MEB de la surface des deux matériaux.

Dans le cas des aciers UR2, UR4S et UR4P, les cartographies EBSD sont réalisées à l'aide d'un MEB FEG ZEISS SIGMA opéré à 15 kV et 40 nA. Les cartographies ont été réalisées à l'aide d'un mode multi champ sur une surface de $2900 \times 2200 \mu\text{m}^2$ avec un pas de 1,5 μm . Les cartographies EBSD de l'acier UR4P sont présentées sur la Figure 5.5

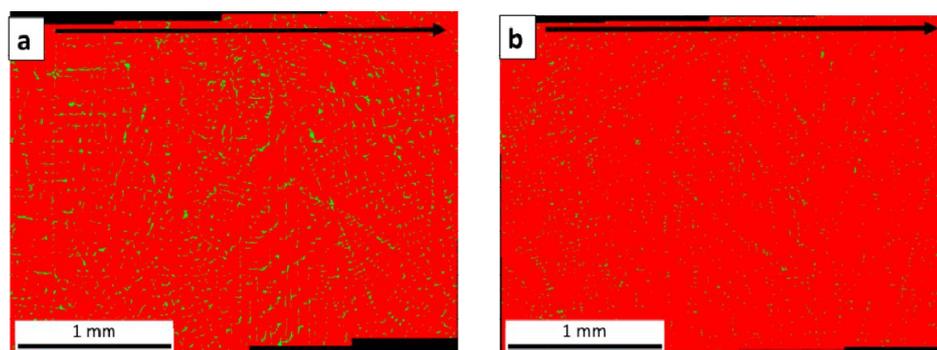


Figure 5.5 : Phases austénitique (en rouge) et ferritique (en vert) dans l'acier UR4P après traitement d'hypertrempe : a) à peau, b) à cœur ; épaisseur d'un bord à l'autre du lingot suivant la flèche noire

Les analyses réalisées en EBSD indiquent la présence de ferrite résiduelle située dans la matrice austénitique et dont la fraction surfacique varie d'une nuance à l'autre (Tableau 5-4). Notons que la fraction de ferrite déterminée en peau de lingot de l'acier UR4P est plus de deux fois supérieure à celle déterminée à cœur (1,5 contre 4 %).

Tableau 5-4 : Taux de ferrite résiduelle dans les différents aciers expérimentaux (% surfacique de la cartographie EBSD) à peau et à cœur, diamètre minimal détectable 7 μ m

Zone d'analyse	Acier				
	UR1	UR2	UR4	UR4S	UR4P
Cœur	<1	<1	1	3	1,5
Peau	0	<1	<1	1,5	4

1.4.3 Taille de grains de l'austénite et des dendrites de solidification

Les aciers de l'étude présentent une microstructure de solidification, observée en microscopie optique et par EBSD. Les grains austénitiques observés dans les aciers UR1 et UR2 présentent une forme et une distribution similaire. Une partie des grains semble équiaxe et présente des diamètres compris entre 50 et 500 μ m. Le reste des grains présente une morphologie allongée selon la direction de l'épaisseur du lingot, avec une longueur pouvant atteindre jusqu'à 2 mm pour 900 μ m de large. Le centre des lingots semble présenter une proportion plus élevée de gros grains par rapport à la peau du lingot (Figure 5.6).

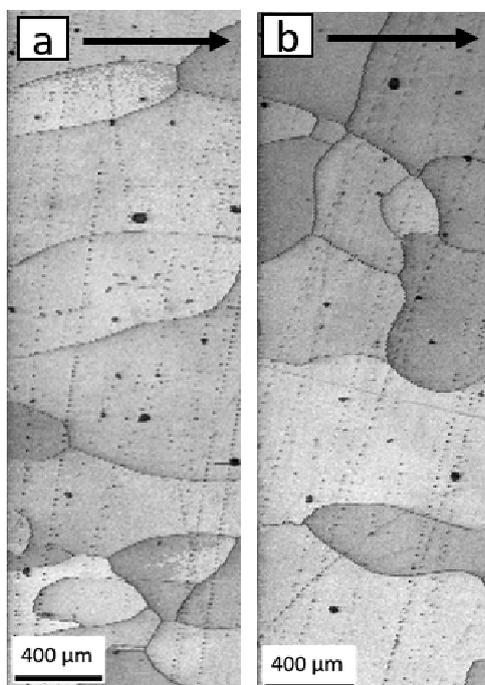


Figure 5.6 : Cartographie d'indice de qualité d'indexation des clichés de Kikuchi obtenue en EBSD montrant la structure des grains dans l'acier UR1 : a) : peau de lingot, b) : cœur de lingot ; épaisseur d'un bord à l'autre du lingot suivant la flèche noire

Dans le cas des aciers UR4, UR4S et UR4P, malgré les attaques électrochimiques et/ou chimiques, les grains sont difficilement discernables. Ils présentent le même aspect pour les trois nuances. Ces grains ne sont pas tous équiaxes : ils mesurent entre 50 et 500 μ m de large et entre 100 et 800 μ m de long, le sens long étant dans la direction de l'épaisseur du lingot. La proportion de grains plus fins semble plus élevée en peau de lingot (Figure 5.7).

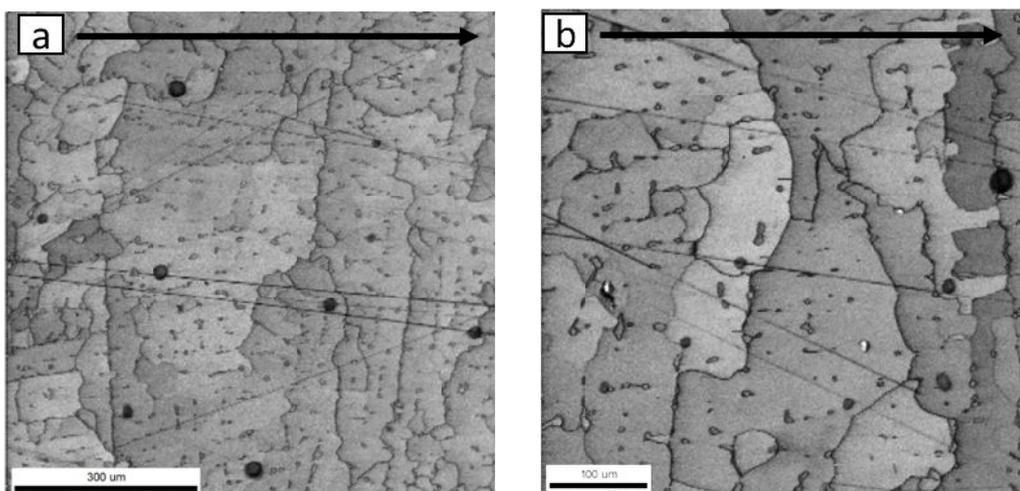


Figure 5.7 : Cartographie d'indice de qualité d'indexation des clichés de Kikuchi obtenue en EBSD montrant la structure des grains dans l'acier UR4 : a) : peau de lingot, b) : cœur de lingot ; épaisseur d'un bord à l'autre du lingot suivant la flèche noire

Dans le cas des aciers UR1 et UR2, il a été possible de mesurer la taille des dendrites en utilisant les micrographies obtenues en microscopie optique (Figure 5.8). Pour ces deux nuances, la distance entre le cœur de deux dendrites primaires, ou DAS (Dendrite Arm Spacing), varie de 50 à 100 µm, pour les dendrites secondaires, cette distance (nommée ci-après SDAS pour Secondary Dendrite Arm Spacing) varie de 20 à 30 µm. Les espaces interdendritiques ont une largeur comprise entre 5 et 15 µm. Ces résultats sont similaires en peau et à cœur de lingot.



Figure 5.8 : Micrographie optique des dendrites de l'acier UR1 à cœur de lingot après attaque électrochimique à l'acide oxalique 10 % (1,4 V, 200 mA, 1 min)

Dans le cas des aciers UR4, UR4S et UR4P, les attaques chimiques et/ou électrochimiques n'ont pas permis de révéler les dendrites de solidification. Les cartographies EDS présentées sur la Figure 5.3 permettent d'avancer que les grains de ferrite se situent au cœur des dendrites de solidification. A partir de cette information, il est possible d'estimer le DAS et le SDAS dans les trois nuances en mesurant les écarts entre les grains de ferrite (ces derniers sont plus gros dans les dendrites primaires). Pour ces trois aciers, le DAS varie entre 50 et 100 µm et le SDAS varie entre 20 et 40 µm. Il n'est pas possible de déterminer la largeur moyenne des espaces interdendritiques à partir des micrographies obtenues en microscopie optique. Néanmoins, d'après les cartographies EDS, cette largeur serait comprise entre 5 et 15 µm.

D'après ces caractérisations, les aciers expérimentaux présentent une structure de solidification où l'on retrouve des dendrites présentant les mêmes caractéristiques géométriques (DAS et SDAS) à cœur et en peau de lingot pour chaque acier. La matrice de ces aciers est austénitique, avec la présence de ferrite au sein des aciers UR4, UR4S et UR4P dans les cœurs des dendrites. Les 5 nuances présentent une grande variété de taille de grains, pas toujours équiaxes, de 50 μm à 2 mm de long, dans le sens de l'épaisseur du lingot.

D'après les résultats des caractérisations chimiques et microstructurales des nuances expérimentales, la position de prélèvement des échantillons au sein des lingots ne devrait pas présenter d'influence sur leur comportement, à l'exception de l'acier UR2. Il convient alors de ne pas prélever les échantillons dans la zone située à 7 mm du bord de l'acier. Des plaquettes et des balles de fusil, similaires à celles décrites dans le chapitre 3, ont été usinées dans ces lingots afin de réaliser les essais de corrosion décrits dans la suite de ce chapitre.

2 Corrosion des aciers expérimentaux

Des essais d'immersion en milieu nitrique oxydant ainsi que des essais de voltammétrie linéaire ont été réalisés sur les aciers expérimentaux dans des conditions similaires à celles utilisées pour les essais réalisés sur les aciers commerciaux (chapitre 3). Une partie de ces travaux a fait l'objet d'un stage de M1 d'Alexis Fouchereauencadré au cours de la présente étude (en complément des travaux des voltammétrie linéaire présenté dans le chapitre 3).

Ces essais ont pour objectif d'une part de déterminer les propriétés électrochimiques des aciers expérimentaux et d'autre part d'étudier leur sensibilité à la corrosion intergranulaire. L'effet de la teneur en silicium ainsi qu'en soufre et phosphore sera plus spécifiquement questionné.

2.1 Essais de voltammétrie linéaire

Le montage et le protocole expérimental utilisé pour ces essais de voltammétrie linéaire sont présentés dans le chapitre 3 (section 1.1.2).

2.1.1 Milieu nitrique et ions oxydants

Des courbes intensité-potential des aciers expérimentaux ont été établies dans l'acide nitrique à 5 mol.L⁻¹ contenant des ions V⁵⁺ à 4.10⁻³ mol.L⁻¹ à ébullition (108 °C)(Figure 5.9).

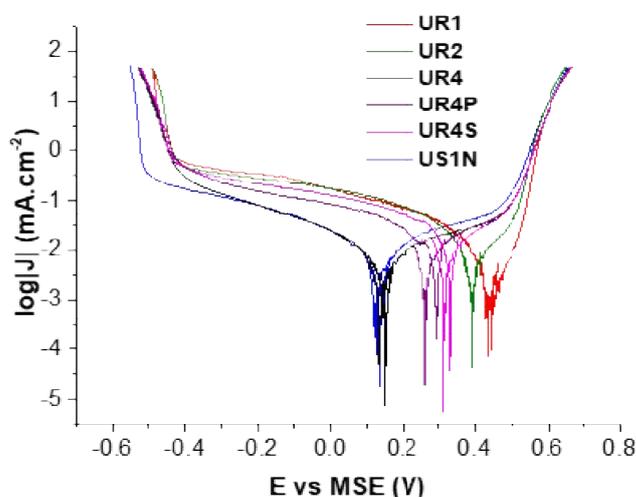


Figure 5.9 : Courbes intensité-potential des aciers expérimentaux et de l'acier Uranus S1N en milieu nitrique oxydant (HNO_3 : 5 mol.L⁻¹, V^{5+} : 4.10⁻³ mol.L⁻¹, $T = 108$ °C)

La valeur du potentiel de corrosion pour chacun des aciers est reportée dans le Tableau 5-5.

Tableau 5-5 : Potentiel de corrosion des aciers expérimentaux et de l'acier Uranus S1N en milieu nitrique oxydant

Nuance	Uranus S1N	UR1	UR2	UR4	UR4S	UR4P
$E_{\text{corr}} \pm 0,03$ (V/MSE)	0,14	0,44	0,39	0,15	0,33	0,26
Domaine	Passif	Transpassif	Passif	Passif	Passif	Passif

Effet de la teneur en silicium :

L'effet de la teneur en silicium sur les propriétés électrochimiques des aciers expérimentaux est étudié en comparant les courbes obtenues pour les aciers UR1, UR2 et UR4. Elles sont également comparées à celle de l'acier commercial Uranus S1N.

Les aciers UR4 et Uranus S1N présentent le même comportement électrochimique en milieu nitrique oxydant. Leurs courbes intensité-potential se superposent bien, à l'exception de la branche cathodique aux potentiels les plus faibles. Dans les deux cas, le potentiel de corrosion est proche de 0,15 V/MSE et un palier passif dans la partie anodique de la courbe est clairement visible (Figure 5.9). La densité de courant sur le plateau passif est légèrement supérieure pour l'Uranus S1N. Ainsi, les légères différences de composition chimique entre les deux aciers (teneur en chrome légèrement plus faible pour l'UR4, teneurs en impuretés et éléments légers sensiblement supérieures pour l'Uranus S1N) ne semblent pas avoir d'effet notable sur la réponse électrochimique moyenne de ces aciers.

Lorsque la teneur en silicium diminue, le potentiel de corrosion augmente à 0,39 V/MSE pour l'UR2 et 0,44 V/MSE pour l'UR1. Pour l'UR2, le potentiel de corrosion est encore au niveau du plateau passif bien que proche du potentiel de transpassivité. Pour cet acier, la densité de courant du palier passif est inférieure à celle obtenue pour les aciers UR4 et Uranus S1N. Au contraire, le potentiel de corrosion se situe au début du domaine de transpassivité pour l'UR1 (Figure 5.9).

En résumé, lorsque la teneur en silicium diminue, le potentiel de corrosion augmente jusqu'à atteindre le domaine transpassif pour les plus faibles teneurs. Par contre, lorsque le palier passif est observé, la densité de courant au niveau du plateau diminue quand la teneur en silicium diminue, signe que la vitesse de corrosion de surface diminue.

Effet du soufre et du phosphore :

L'effet de la teneur en impuretés sur les propriétés électrochimiques des aciers expérimentaux est étudié en comparant les courbes obtenues pour les aciers UR4, UR4S et UR4P.

Le potentiel de corrosion de l'acier UR4S est de 0,33 V/MSE et celui de l'acier UR4P est de 0,26 V/MSE, soit tous deux plus élevés que celui de l'UR4 et de l'Uranus S1N. Toutefois, pour les potentiels supérieurs au potentiel de corrosion, les parties anodiques des courbes des quatre aciers se superposent, signe que la teneur en impuretés, dans la gamme étudiée, n'a pas d'effet sur la densité de courant et donc sur la vitesse de corrosion moyenne (Figure 5.9). Par ailleurs, dans tous les cas, le palier passif reste visible. L'ajout de soufre et de phosphore entraîne une hausse de la densité de courant des branches cathodiques de ces deux aciers, par rapports à celles des aciers Uranus S1N et UR4, sans doute à l'origine de la hausse du potentiel de corrosion.

Des essais ont aussi été réalisés pour observer le comportement de ces aciers en milieu nitrique seul.

2.1.2 Milieu nitrique seul

Les courbes intensité-potentiel des aciers expérimentaux ont été établies dans l'acide nitrique (5 mol.L^{-1}) à ébullition ($108 \text{ }^\circ\text{C}$).

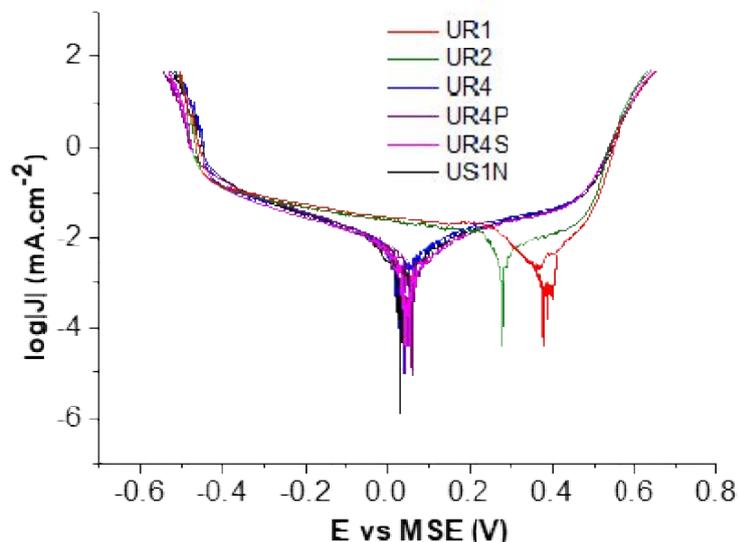


Figure 5.10 : Courbes intensité-potentiel des aciers expérimentaux et de l'acier Uranus S1N en milieu nitrique ($\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 108 \text{ }^\circ\text{C}$) sans ions oxydants

Effet de la teneur en silicium :

L'effet de la teneur en silicium sur les propriétés électrochimiques des aciers expérimentaux est étudié en comparant les courbes obtenues pour les aciers UR1, UR2 et UR4. Elles sont également comparées à celle de l'acier commercial Uranus S1N.

Le comportement en fonction du taux de silicium est similaire à celui observé en milieu nitrique contenant des ions oxydants.

Les aciers UR4 et Uranus S1N présentent le même comportement. Leurs courbes intensité-potentiel se superposent presque parfaitement. Leur potentiel de corrosion est égal à $0,05 \text{ V/MSE}$ et un palier passif dans la partie anodique de la courbe clairement est visible (Figure 5.10). Les densités de courants de leurs paliers passifs sont identiques. Ainsi, les légères différences de composition chimique entre les deux aciers (teneur en chrome légèrement plus faible pour l'UR4, teneurs en impuretés et éléments légers sensiblement supérieures pour l'Uranus S1N) ne semblent pas avoir d'effet sur la réponse électrochimique moyenne des aciers.

Lorsque la teneur en silicium diminue, le potentiel de corrosion augmente à une valeur de $0,27 \text{ V/MSE}$ pour l'UR2 et de $0,4 \text{ V/MSE}$ pour l'UR1. Pour l'UR2, le potentiel de corrosion est au niveau du plateau passif, dont la densité de courant est inférieure à celles des aciers UR4 et Uranus S1N. Le potentiel de corrosion de l'acier UR1 semble aussi le placer dans le domaine passif, mais à proximité du début du domaine de transpassivité.

En résumé, dans le milieu nitrique, lorsque la teneur en silicium diminue, le potentiel de corrosion augmente alors que la densité de courant au niveau du plateau diminue, signe que la vitesse de corrosion de surface diminue. De plus, quel que soit l'acier considéré, les valeurs de potentiel de

corrosion obtenues dans ce milieu sont systématiquement plus faibles que celles obtenues en milieu nitrique oxydant.

Effet du soufre et du phosphore :

L'effet de la teneur en impuretés sur les propriétés électrochimiques des aciers expérimentaux est étudié en comparant les courbes obtenues pour les aciers UR4, UR4S et UR4P.

Le comportement électrochimique des trois aciers est sensiblement identique en milieu nitrique seul (Figure 5.10) contrairement à ce qui est observé en milieu nitrique oxydant. Ce résultat signifie que la présence d'éléments légers modifie la façon dont l'acier réagit avec le milieu lorsque celui-ci contient des ions oxydants.

2.2 Essais d'immersion

Les essais d'immersion en milieu nitrique oxydant ont été réalisés selon les protocoles présentés dans le chapitre 3 à la différence près que seuls trois réacteurs ont été utilisés, avec une plaquette rectangulaire de $15 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ de chaque nuance d'acier par réacteur. Un suivi gravimétrique a été réalisé sur les plaquettes ainsi que des micrographies optiques durant les essais d'immersion. Le milieu utilisé est un milieu contenant de l'acide nitrique à 5 mol.L^{-1} , et des ions vanadium (+V) à $4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, à ébullition ($108 \text{ }^\circ\text{C}$).

Lors d'un essai d'immersion préparatoire, la présence d'inclusions d'un diamètre de 1 à 2 mm a été observé après un nettoyage aux ultrasons au sein de certains échantillons (Figure 5.11). Des analyses par MEB-EDX ont permis de déterminer que ces inclusions étaient du fer quasiment pur, un probable résidu des granules utilisées pour la fabrication des aciers expérimentaux. Les essais préparatoires ont montré une disparition de ces inclusions en moins de trois heures d'immersion dans le milieu.

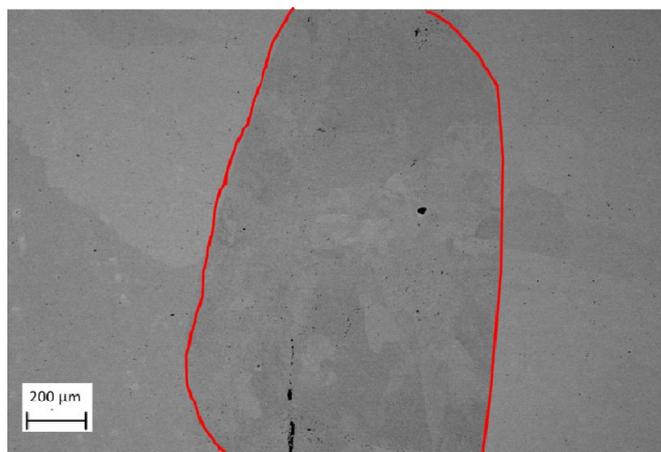


Figure 5.11 : Inclusion de fer au sein de la plaquette UR1c (entourée en rouge) observée au MEB à l'aide du détecteur d'électrons rétrodiffusés⁸, teneur en fer supérieure à 99,5 % (mass.) d'après le profil EDX réalisé au travers de l'inclusion

Pour chaque nuance d'acier, les essais d'immersion sont réalisés sur trois plaquettes (nommées a, b ou c par la suite). Ces plaquettes sont prélevées dans des parties des lingots supposées homogènes chimiquement et en termes de microstructure. Une plaquette d'acier Uranus S1N est ajoutée dans

⁸ Cette technique permet l'obtention d'un contraste de l'image en fonction de la composition chimique, les zones présentant les éléments aux numéros atomiques les plus élevées brillant le plus intensément.

chaque réacteur, comme référence. Les essais d'immersion sont interrompus périodiquement (après 18, 36, 56, 75, 96 et 138 h). Les essais sont arrêtés après 202 h d'immersion au total.

Les plaquettes utilisées pour les essais ont elles aussi été observées et analysées par MEB-EDX et la présence d'inclusion d'une composition chimique proche du fer pur, similaire aux granules de fer utilisées pour la fabrication des aciers expérimentaux, a été relevée dans les plaquettes d'acier UR1c (Figure 5.11), UR4b et UR4Sb. Par contrainte de temps et de matière, il n'a pas été possible de réusinier de nouvelles plaquettes. Un premier traitement d'immersion de cinq heures a été réalisé (sur toutes les plaquettes) afin de supprimer ces phases avant de démarrer le suivi de perte de masse.

2.2.1 Evolution de l'état de surface des plaquettes

Avant de réaliser des essais d'immersion, une zone de la surface d'une des plaquettes de chaque acier a été préalablement repérée en utilisant des empreintes de microdureté afin de suivre l'évolution de l'état de surface sur une même zone au cours des essais d'immersion. Les temps d'immersion donnés sur les figures à suivre n'incluent pas les 5 premières heures d'immersion utilisées pour faire disparaître les inclusions de fer.

Les plaquettes d'aciers UR1 et UR2 présentent une évolution de leur état de surface similaire. L'évolution de la zone repérée pour l'acier UR2 est montrée sur la Figure 5.12. Des zones de contraste différent, qui semblent révéler les dendrites et espaces interdendritiques, sont observées. Les différences de contraste s'intensifient après 94 et 202 h d'immersion.

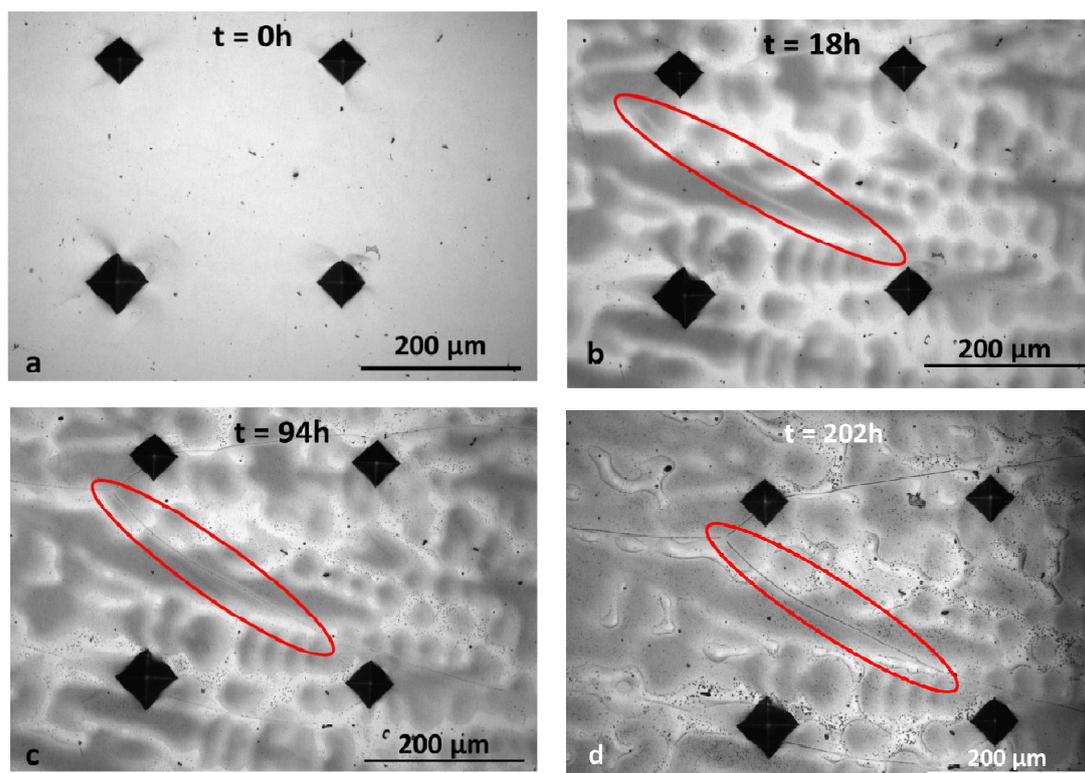


Figure 5.12 : Evolution de l'état de surface de l'acier UR2 au cours des essais d'immersion dans un milieu nitrique oxydant ($\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{V}^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 108 \text{ }^\circ\text{C}$) (microscopie optique), a : avant immersion, b : après 18 h d'immersion, c : après 94 h d'immersion, d : après 202 h d'immersion. Une portion de joint de grains visible est entourée en rouge

Les joints de grains sont révélés dès 18 h d'immersion (une partie de joint de grains est visible au sein de l'ovale rouge sur les Figure 5.12b, c et d) et sont de plus en plus marqués au cours de l'essai pour les deux aciers.

Les échantillons des aciers UR4, UR4P et UR4S présentent le même aspect de surface avant immersion, où des petits inclusions se distinguent (Figure 5.13a). La morphologie de ces inclusions se précise au cours de l'essai suggérant qu'il s'agit de la ferrite résiduelle observée sur les cartographies EBSD (Figure 5.5). Plus la durée d'immersion est longue, plus la surface des échantillons présente des ondulations (Figure 5.13b à d). Ces ondulations semblent révéler les dendrites et espaces interdendritiques observés sur les cartographies EDS. Aucun joints de grains n'est visible, y compris à la fin des essais d'immersion.

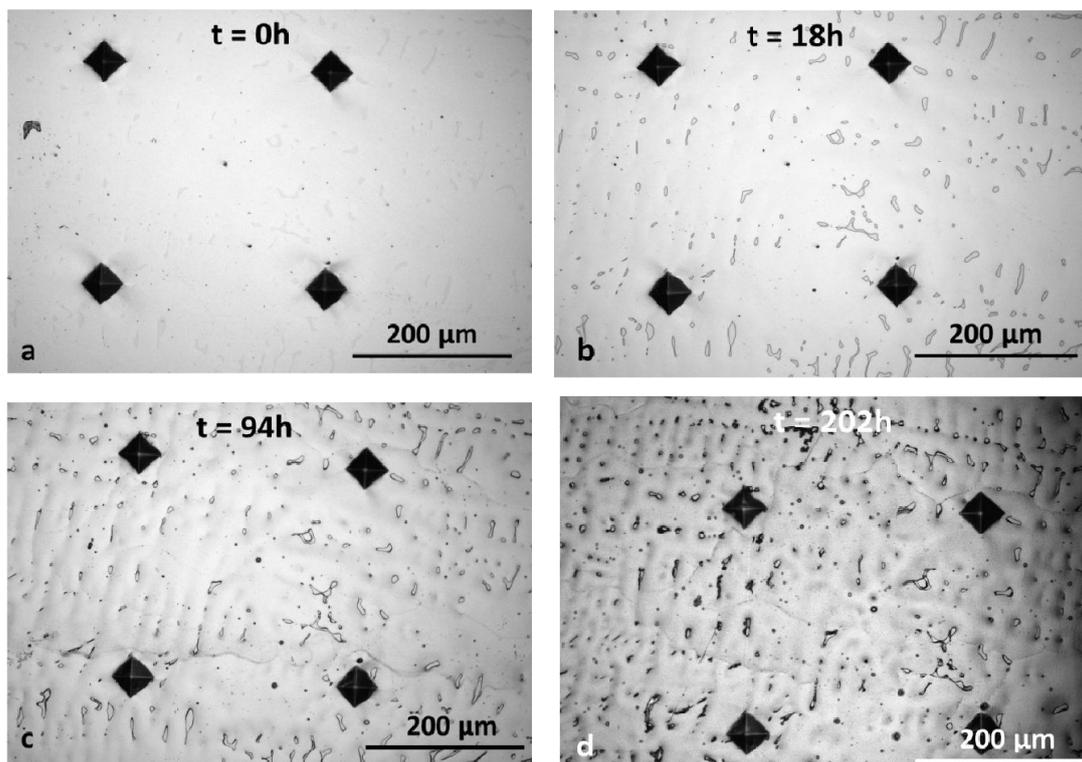


Figure 5.13: Evolution de l'état de surface de l'acier UR4 au cours de l'essai d'immersion dans un milieu nitrique oxydant (HNO_3 : 5 mol.L^{-1} , V^{5+} : $4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 108^\circ\text{C}$) (microscopie optique), a : avant immersion, b : après 18 h d'immersion, c : après 94 h d'immersion, d : après 202 h d'immersion

Les observations réalisées en microscopie optique sur des plaquettes de l'Uranus S1N révèlent les joints de grains sous la forme d'un liseré pointillé de plus en plus visible avec le temps d'immersion (Figure 5.14).

L'absence de zones plus ou moins contrastées dans cet acier permet de renforcer l'idée que ces dernières sont liées à la microstructure de solidification constatées dans les aciers expérimentaux, l'acier Uranus S1N ne présentant pas d'hétérogénéités chimiques et microstructurales à l'échelle micrométrique.

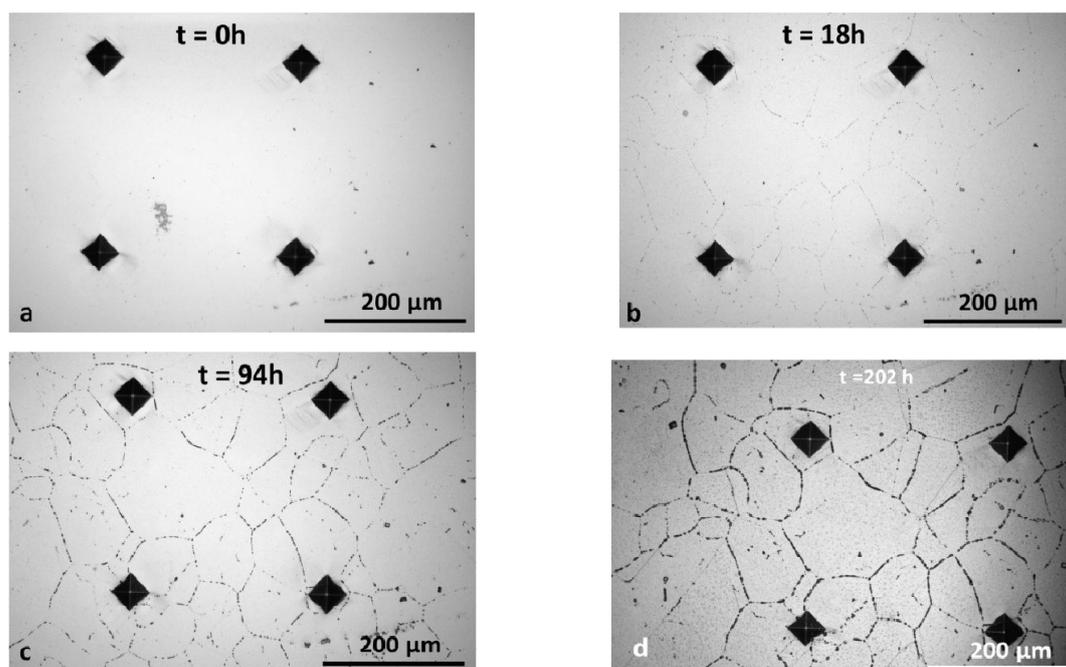


Figure 5.14: Evolution de l'état de surface de l'acier Uranus S1N au cours de l'essai d'immersion dans un milieu nitrique oxydant ($\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{V}^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 108 \text{ }^\circ\text{C}$) (microscopie optique), a : avant immersion, b : après 18 h d'immersion, c : après 94 h d'immersion, d : après 202 h d'immersion

Suite aux observations de surface des aciers expérimentaux pendant les essais d'immersion, des coupes transverses des plaquettes ont été également analysées en microscopie électronique à balayage pour observer la rugosité des échantillons et rechercher la présence de sillons d'attaque intergranulaire.

2.2.2 Observations des coupes transverses

Le périmètre complet de la plaquette a été observé sur la coupe transverse, soit environ 20 mm, ce qui garantit statistiquement de rencontrer plusieurs joints de grains lors des observations.

Pour l'acier UR1, nous observons que la surface reste plane après les essais d'immersion (Figure 5.15a). Des observations à plus fort grandissement montrent la présence de sillons d'attaque peu profonds (profondeur inférieure à $2 \mu\text{m}$) et avec un faible angle d'ouverture (zoom sur la Figure 5.15a). Ce résultat est en accord avec la courbe intensité-potentiel établie à la section 2.1, indiquant que le potentiel de corrosion de l'acier UR1 se situe au début du domaine transpassif, ce qui peut conduire à l'apparition de la CIG.

La surface des échantillons issus des aciers UR2 et UR4 présente une faible rugosité de surface suite aux essais d'immersion (Figure 5.15b et c). L'essai d'immersion révèle les joints de grains sans entraîner l'apparition de sillon d'attaque intergranulaire, ce qui est en accord avec le fait que les aciers sont dans leur domaine passif dans les conditions d'essais (Figure 5.10).

La surface des échantillons des aciers UR4S et UR4P semble plane après essai d'immersion (Figure 5.15d et e). Aucun sillon d'attaque intergranulaire n'a été observé. Des zones présentant une dissolution préférentielle sont parfois visibles et peuvent indiquer la présence antérieure d'un précipité, dissous ou déchaussé lors de l'essai d'immersion ou de la préparation métallographique.

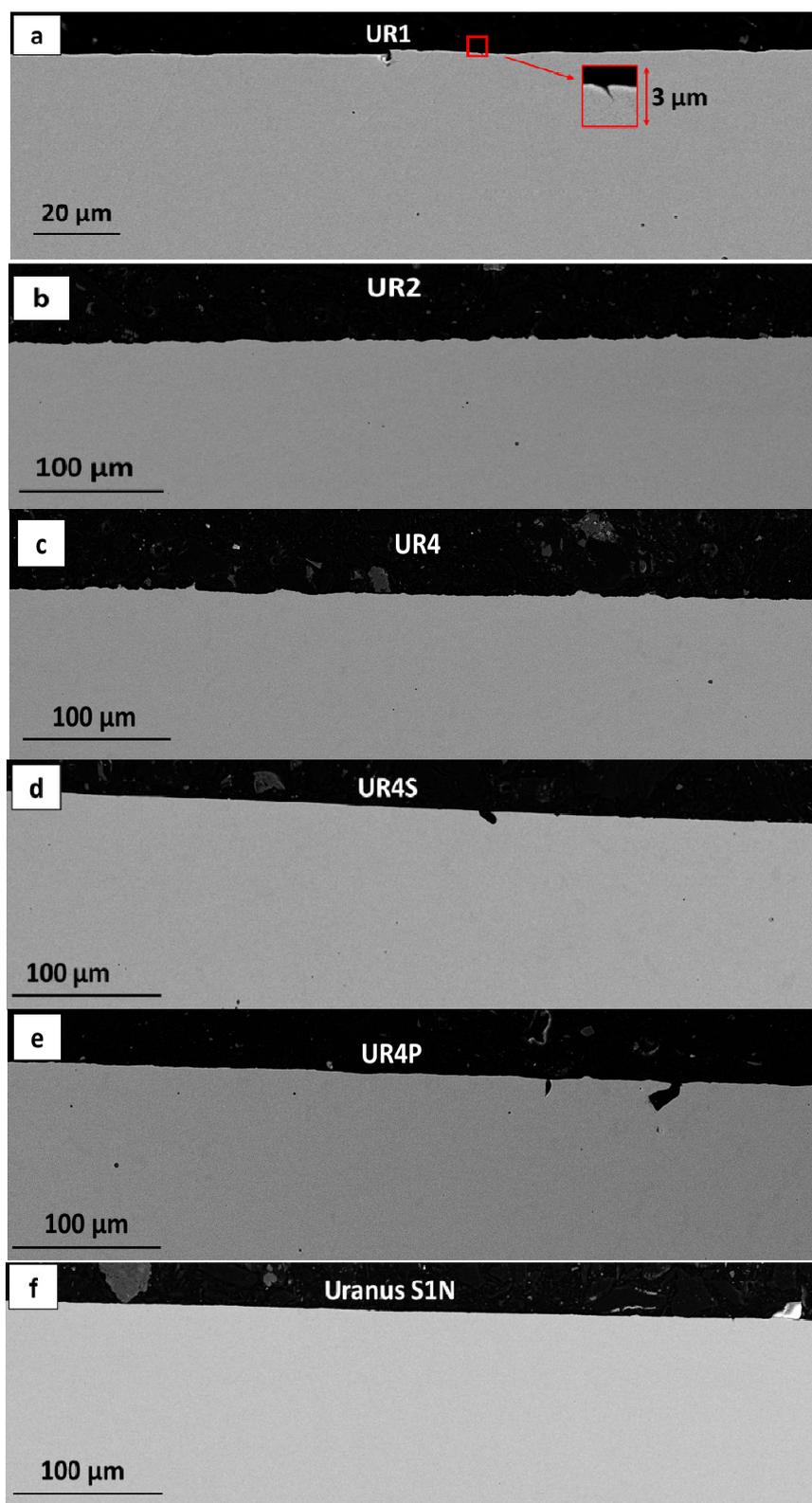


Figure 5.15 : Micrographies MEB des coupes transverses de plaquettes des aciers UR1, UR2, UR4, UR4S, UR4P et Uranus S1N après 202 h d'essai d'immersion dans un milieu nitrique oxydant ($\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{V}^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 108 \text{ }^\circ\text{C}$)

L'état de surface de l'Uranus S1N suite à l'essai d'immersion est plan, sans sillon intergranulaire visible (Figure 5.15 f), ce qui avait déjà été observé dans le Chapitre 3.

Les observations des coupes transverses des échantillons d'aciers UR2, UR4, UR4S, UR4P et Uranus S1N, après les essais d'immersion, ont confirmé l'absence de corrosion intergranulaire de ces aciers dans le milieu nitrique oxydant. En effet, ils se trouvent dans leur domaine passif dans ce milieu. Dans le cas des aciers UR2 et UR4, l'état de surface ne paraît pas cependant parfaitement plan, ce qui semble indiquer des différences locales de vitesse de corrosion.

A l'inverse, quelques sillons d'attaque intergranulaire, peu profonds, ont été observés pour l'acier UR1 en accord avec le potentiel de corrosion de cet acier qui ne se situe pas dans le domaine passif dans le milieu d'immersion.

En plus de ces observations, un suivi de la perte de masse des échantillons a été réalisé pour obtenir les vitesses de corrosion des différents aciers.

2.2.3 Suivi par gravimétrie

Pour chaque échantillon, l'évolution de la perte de masse par unité de surface est tracée en fonction du temps d'immersion (Figure 5.16).

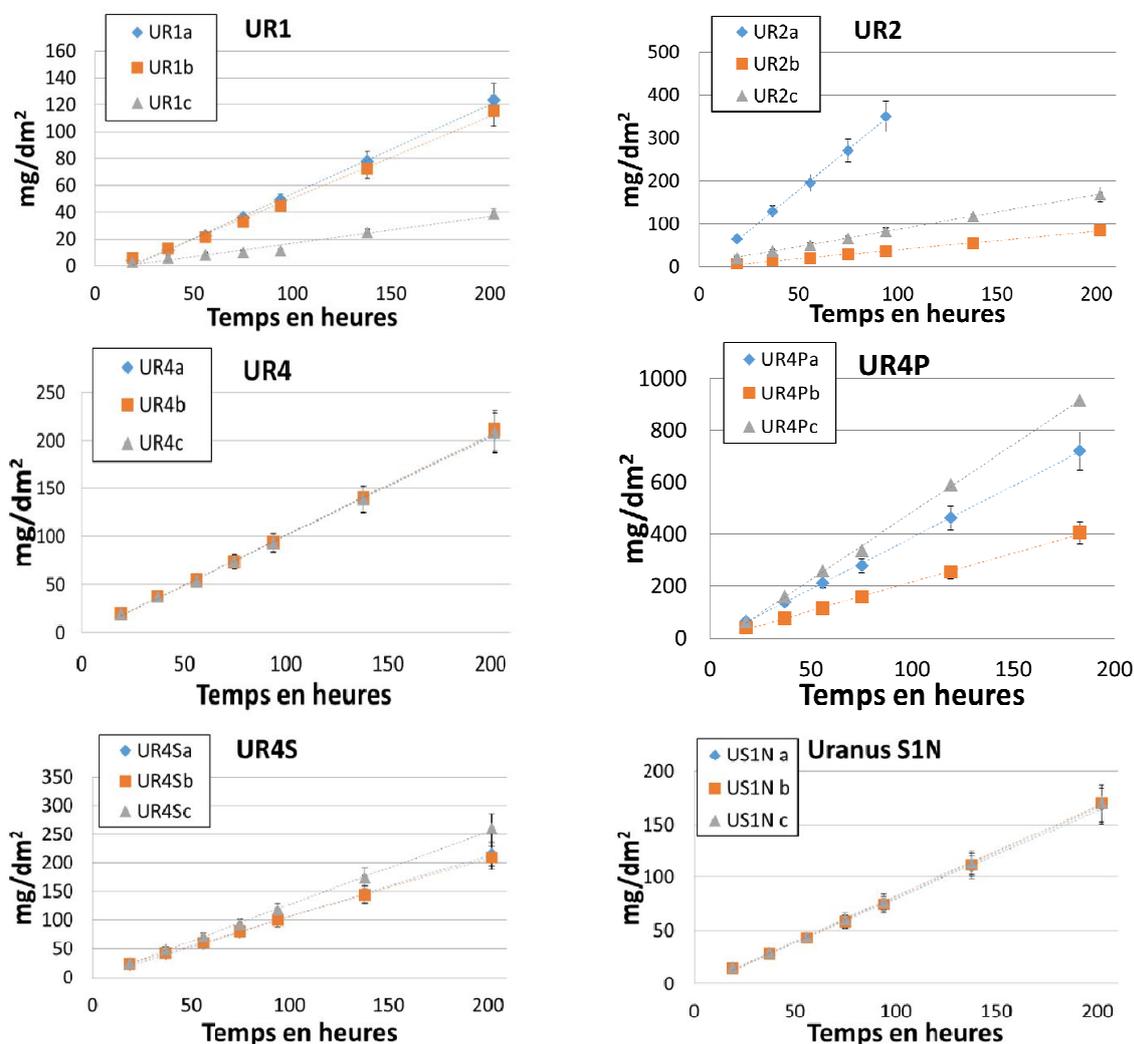


Figure 5.16 : Perte de masse par unité de surface pour des aciers expérimentaux et l'Uranus S1N durant les essais d'immersion dans le milieu nitrique oxydant ($\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{V}^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 108^\circ\text{C}$)

Les courbes ainsi obtenues sont linéaires pour tous les échantillons. L'acier UR1 montre des sillons d'attaque intergranulaire, et l'observations des plaquettes n'a montré aucun signe de grains

détachés du matériau. Dans ces conditions, on peut considérer que la perte de masse des échantillons est liée à leur corrosion en surface. Il est alors possible d'estimer la vitesse de corrosion de surface grâce à la perte de masse au cours du temps. Le manque de reproductibilité des résultats peut s'expliquer par la microstructure et la chimie hétérogènes des lingots, pouvant amener des différences entre les plaquettes d'un acier et entraîne un fort écart-type des résultats obtenus.

Les vitesses de corrosion des plaquettes de chaque nuance d'acier sont regroupées dans le Tableau 5-6.

Tableau 5-6 : Vitesse de corrosion par gravimétrie ($\mu\text{m/an}$) des aciers expérimentaux et Uranus S1N en milieu nitrique oxydant ($\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{V}^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T_{\text{eb}} : 108 \text{ }^\circ\text{C}$)

Nuance	Plaquette a	Plaquette b	Plaquette c	Moyenne ($\pm \sigma$)
UR1	71	63	22	52 ± 26
UR2	425	45	90	$68 \pm 32^*$
UR4	111	112	112	$112 \pm 0,5$
UR4S	114	114	135	121 ± 12
UR4P	436	237	581	418 ± 173
Uranus S1N	87	89	91	89 ± 2

*La plaquette a de l'UR2 est exclue du calcul, sa vitesse de corrosion trop élevée ayant entraîné l'arrêt de son immersion en cours d'essai.

En comparant les vitesses de corrosion des aciers expérimentaux, la vitesse de corrosion augmente avec la teneur en silicium, elle est deux fois plus élevée pour l'aUR4 que pour l'UR1. La présence de phosphore au sein de l'acier semble aussi avoir une influence néfaste sur la vitesse de corrosion de surface, les échantillons d'acier UR4P ayant tous une vitesse de corrosion deux fois supérieure à celle des aciers UR4 et UR4S.

2.2.4 Effet des hétérogénéités chimiques sur la vitesse de corrosion

Les observations de surface et des coupes transverses de plaquettes, après les essais d'immersion, ont mis en évidence une vitesse de corrosion hétérogène en surface. Des cartographies de rugosité de la surface après essai d'immersion ont été obtenues par interférométrie optique afin de les corréler aux cartographies de composition chimique obtenues en MEB-EDX.

La cartographie de rugosité de surface de l'acier UR1 obtenue après 202 h d'immersion en milieu nitrique oxydant présente les mêmes particularités que les cartographies de concentration (Figure 5.17). A titre de comparaison, les cartographies du silicium et du chrome sont données sur les Figure 5.17b et c. Il est à noter que sur la Figure 5.17, les cartographies chimiques n'ont pas été réalisées strictement sur la même zone que la cartographie de rugosité. Ainsi, les espaces interdendritiques, riches en chrome, nickel, silicium et manganèse correspondent aux zones les plus dissoutes sur la cartographie de rugosité (en bleu sur la Figure 5.17a). Cela signifie que les espaces interdendritiques se corrodent plus vite que les cœurs de dendrites. L'acier UR2 présente le même comportement que l'acier UR1.

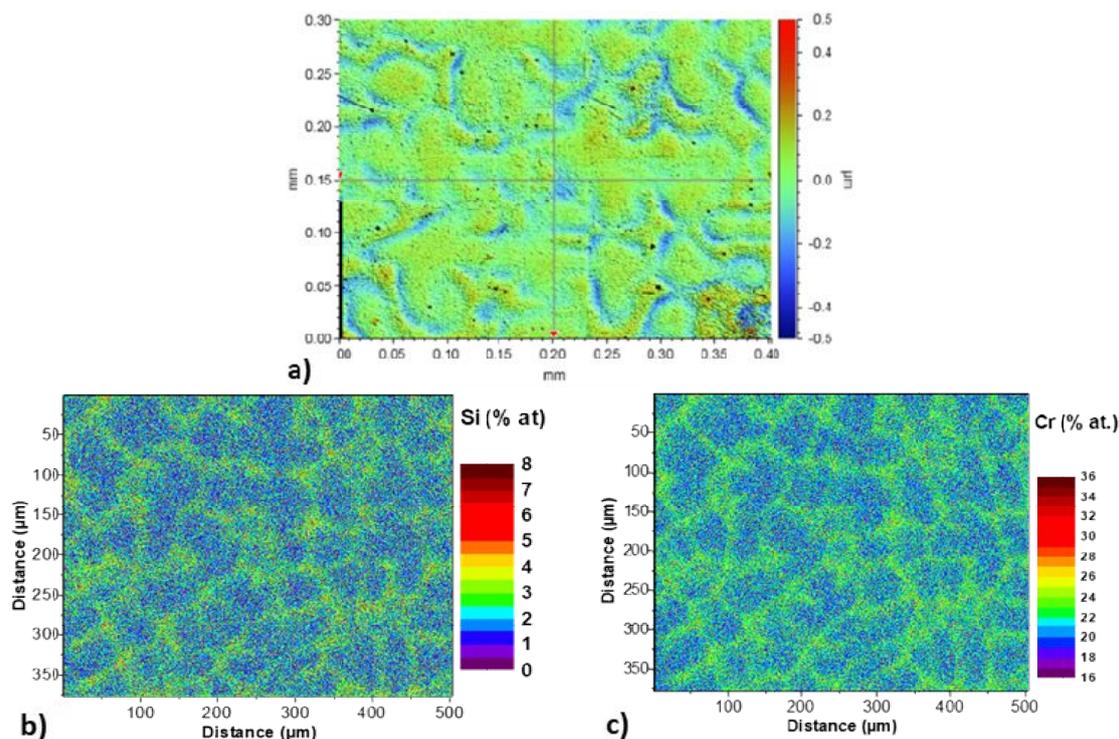


Figure 5.17 : Comparaison d'une cartographie de rugosité de surface obtenue par interférométrie optique de l'acier UR1 après 202 h d'immersion dans un milieu nitrique oxydant ($\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{V}^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 108 \text{ }^\circ\text{C}$) (a) et des cartographies chimique (% at.) du silicium (b) et du chrome (c) obtenues par MEB-EDX

La cartographie de rugosité en surface de l'acier UR4 après immersion, ainsi que les cartographies chimiques du silicium et du chrome, données à titre de comparaison, sont présentées Figure 5.18.

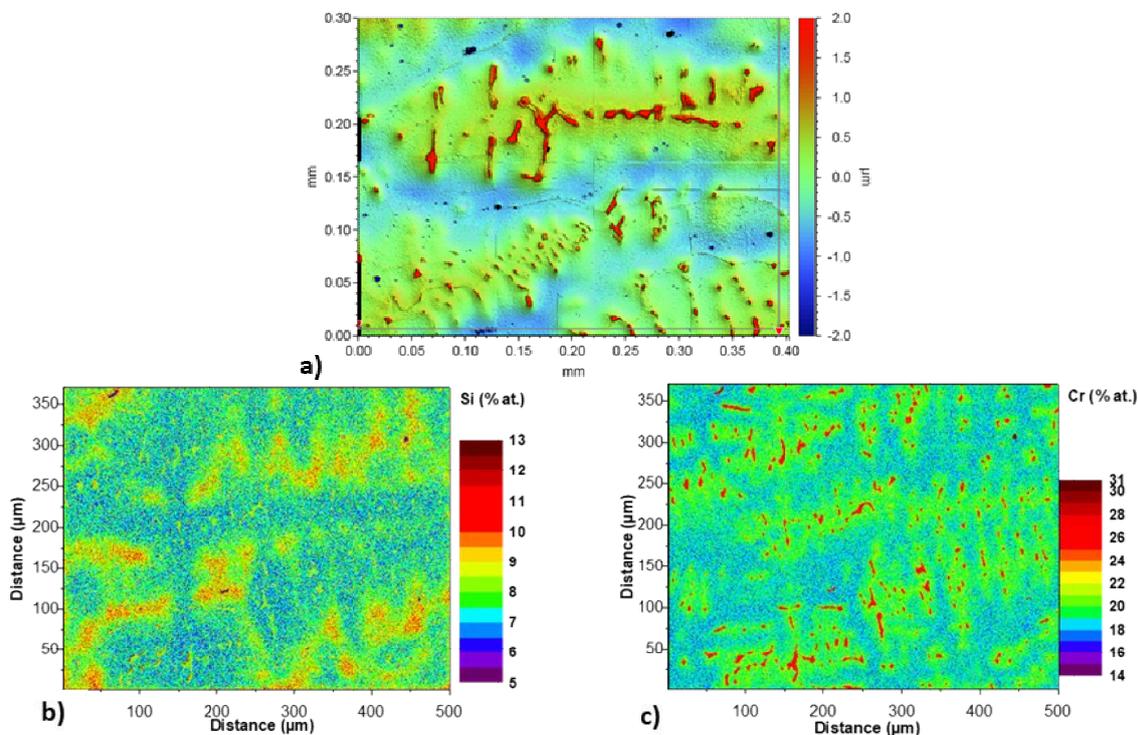


Figure 5.18 : Comparaison d'une cartographie de rugosité de surface obtenue par interférométrie optique de l'acier UR4 après 202 h d'immersion dans un milieu nitrique oxydant ($\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{V}^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 108 \text{ }^\circ\text{C}$) (a) et des cartographies chimique (% at.) du silicium (b) et du chrome (c) obtenues par MEB-EDX

La cartographie de rugosité obtenue en surface de l'acier UR4 après immersion permet de définir trois types de relief : des zones qui ont été préférentiellement attaquées lors de l'immersion (en bleu sur la Figure 5.18a), des zones qui ont été les moins dissoutes (en rouge sur la Figure 5.18a) et des zones avec un comportement intermédiaire (en jaune sur la Figure 5.18a). La comparaison de la cartographie de rugosité avec les cartographies chimiques (Figure 5.18b et c) montrent que les zones les plus dissoutes correspondent aux espaces interdendritiques, pauvres en chrome mais riches en silicium. A l'inverse, les zones les moins dissoutes sont très riches en chrome (Figure 5.18c) et, d'après la section 1.4.2, correspondent à la ferrite résiduelle. Enfin, les zones « intermédiaires » correspondent aux cœurs des dendrites, enrichis en chrome mais appauvris en silicium par rapport aux espaces interdendritiques.

Les aciers UR4P et UR4S présentent le même comportement que celui de l'acier UR4.

Dans tous les aciers, les zones les plus riches en silicium sont les plus attaquées. Dans les aciers UR1 et UR2 ces zones correspondent aussi aux zones enrichies en chrome. A l'inverse, il s'agit des zones les moins riches en chrome dans les aciers UR4, UR4P et UR4S. L'effet néfaste du silicium semble donc plus important que l'effet du chrome sur la vitesse de corrosion de surface.

A partir des cartographies de rugosité et de composition, il est possible d'estimer l'évolution de la vitesse de corrosion de surface en fonction de la composition chimique locale. Dans le cas de l'acier UR2, les cartographies EDS et de rugosité ont été réalisées sur la même zone (Figure 5.19). Il devient alors possible de corréler le profil de rugosité et le profil de composition chimique.

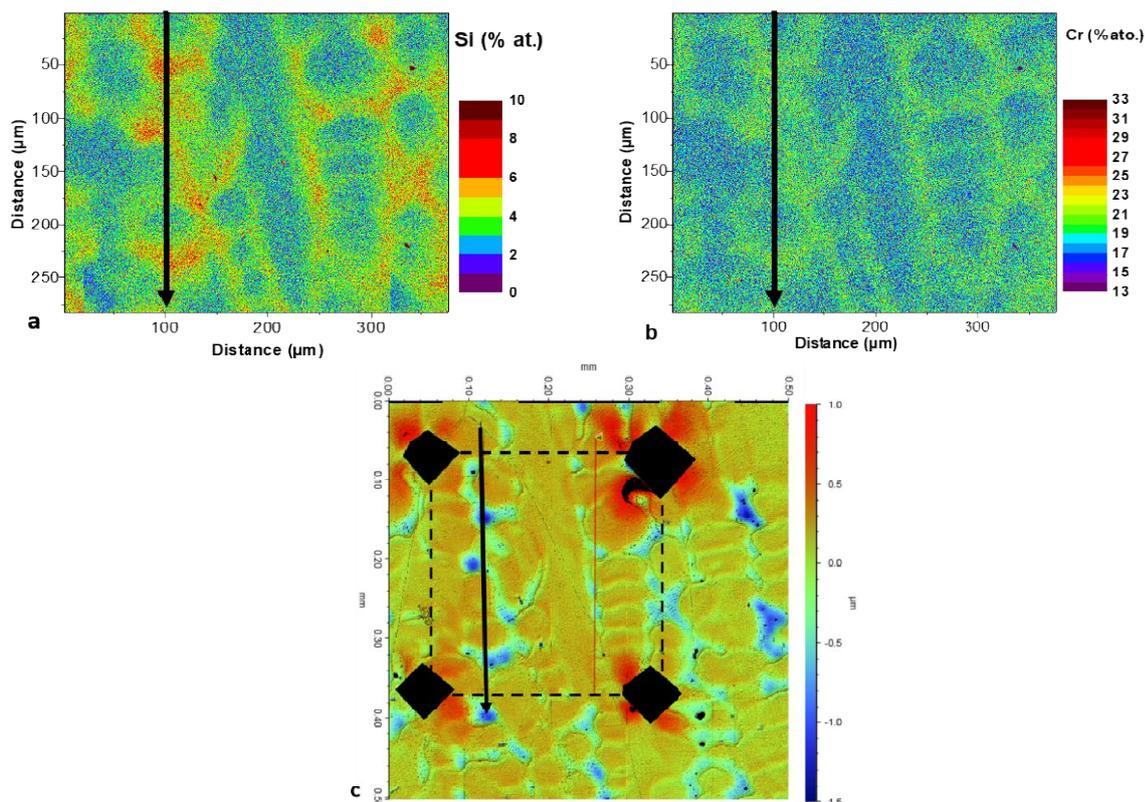


Figure 5.19 : Cartographies de composition chimique (% at) en silicium (a) et en chrome (b) et de rugosité (c) de l'acier UR2 après 202 h d'immersion dans un milieu nitrique oxydant ($\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $V^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 108 \text{ }^\circ\text{C}$). La zone des cartographies chimiques est représentée par le rectangle pointillé sur la cartographie de rugosité. L'emplacement du profil de composition chimique est représenté par la flèche noire, le trait rouge visible sur la cartographie de rugosité est un artefact

La vitesse de corrosion « locale » est estimée de la manière suivante. La surface des échantillons, suite au polissage, est considérée comme plane au début de l'essai d'immersion. A partir des résultats obtenus à l'aide du suivi gravimétrique il est possible de déterminer la vitesse de corrosion de surface. En faisant l'hypothèse que le comportement en corrosion observé dans la zone cartographiée par EDX est le même sur toute la surface de l'échantillon, il est possible de déterminer l'épaisseur de métal dissous en tout point d'un profil de longueur l (en m).

Sur le schéma de la Figure 5.20, l'aire située entre la courbe représentant la surface finale ($h(x)$, en rouge sur la Figure 5.20) et la droite symbolisant la surface initiale (h_0 , en bleu sur la Figure 5.20) correspond à la quantité de matière perdue au cours de l'essai d'immersion.

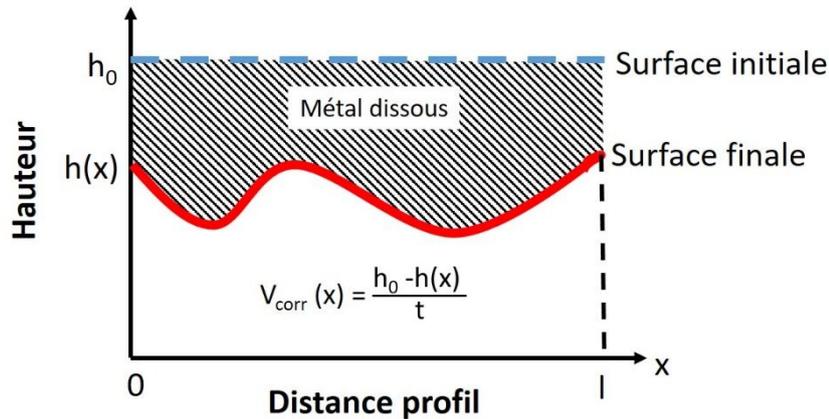


Figure 5.20 : Méthodologie de calcul de la vitesse de corrosion locale , en bleu la surface initiale, en rouge la surface finale, hachuré : épaisseur de métal dissous

On obtient alors l'équation (5.1) :

$$\frac{\Delta m}{l} = \int_0^l (h_0 - h(x)) dx \cdot \rho \quad (5.1)$$

Où Δm est la perte de masse (en kg) et ρ la masse volumique (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

h_0 étant une constante, on obtient l'équation (5.2) qui permet de déterminer sa valeur :

$$h_0 = \frac{\Delta m}{\rho \times l^2} + \frac{\int_0^l h(x) dx}{l} \quad (5.2)$$

Une fois h_0 connue, il est alors possible de remonter à la vitesse de corrosion, v_{corr} (généralement exprimée en $\mu\text{m}/\text{an}$), en fonction de la position sur le profil, le temps d'immersion étant connu.

$$v_{corr} = \frac{h_0 - h(x)}{t} \quad (5.3)$$

Où t est la durée d'immersion.

La vitesse de corrosion ainsi déterminée pour l'acier UR2 est superposée aux profils de concentration en divers éléments sur la Figure 5.21. Elle varie entre 75 à 140 $\mu\text{m}/\text{an}$ le long du profil. Les vitesses de corrosion maximales sont observées dans les zones enrichies en silicium, en nickel et en chrome dans cet acier, mais appauvries en fer (Figure 5.21). La dissolution des espaces interdendritiques est donc plus rapide que celle des dendrites.

Etude d'aciers expérimentaux : Influence du silicium, du soufre et du phosphore

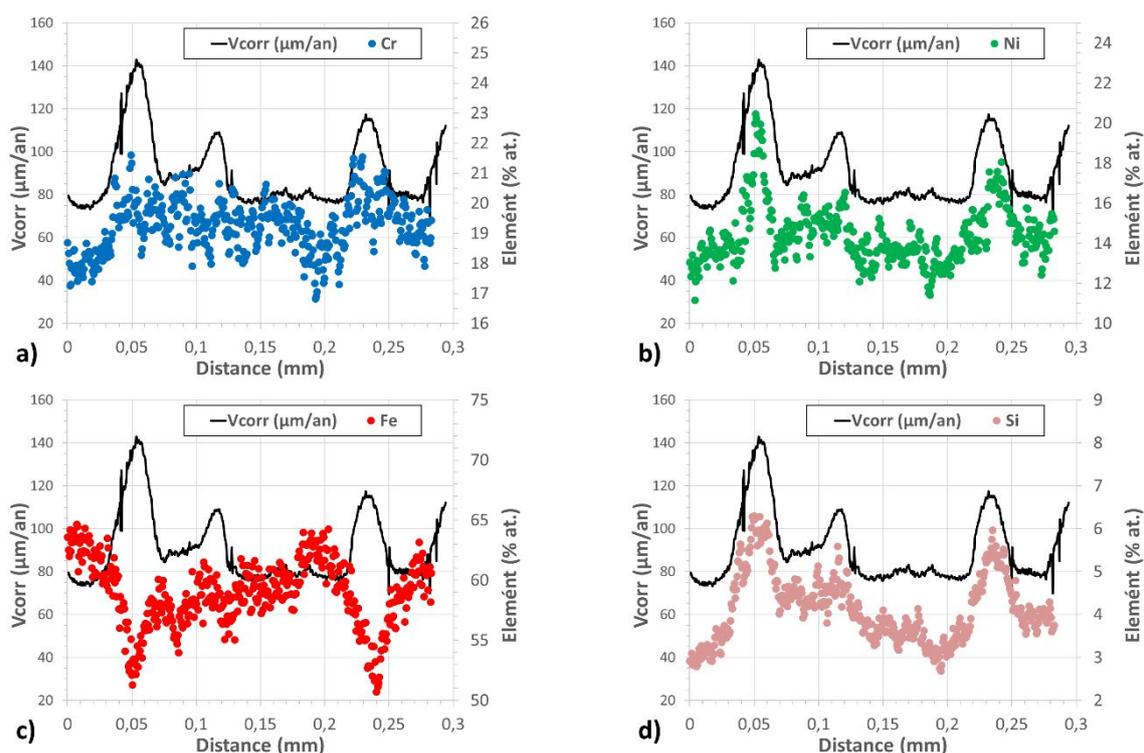


Figure 5.21 : Profil de la vitesse de corrosion de surface locale superposée aux profils de concentration en divers éléments (% at.) pour l'acier UR2 après 202 h d'immersion dans un milieu nitrique oxydant ($\text{HNO}_3 : 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{V}^{5+} : 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 108 \text{ }^\circ\text{C}$), a : chrome, b : nickel, c : fer, d : silicium

Il n'a pas été possible de réaliser cette corrélation sur une même zone pour les autres aciers de l'étude. Toutefois à partir des cartographies de rugosité et des cartographies EDX, il a été possible d'estimer les vitesses de corrosion des dendrites et des espaces interdendritiques pour les aciers UR1, UR4 et UR4S. Ces résultats sont réunis dans le Tableau 5-7.

Tableau 5-7 : Composition chimique (% atomique) et vitesse de corrosion de surface ($\mu\text{m/an}$) des cœurs de dendrites (D) et des espaces interdendritiques (EI) des nuances d'aciers expérimentales

Acier	Région	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	V corr ($\mu\text{m/an}$)
UR1	D	63,6	22	11,3	1,2	1	60± 5
	EI	56	23,6	14,8	2,9	2	75± 8
UR2	D	64,5	18,1	12,5	2,8	2,2	80±10
	EI	51,2	21,4	16,1	5,6	3,8	120± 15
UR4	D	60,8	19,3	11,5	6,9	1,5	100± 15
	EI	55	18,5	15,4	9	2,1	130± 15
UR4S	D	59,2	16,5	14,6	6,3	2,7	130± 15
	EI	56,3	16,3	15,5	7	2,7	150± 20

La Figure 5.22 donne l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la teneur en silicium ou en chrome.

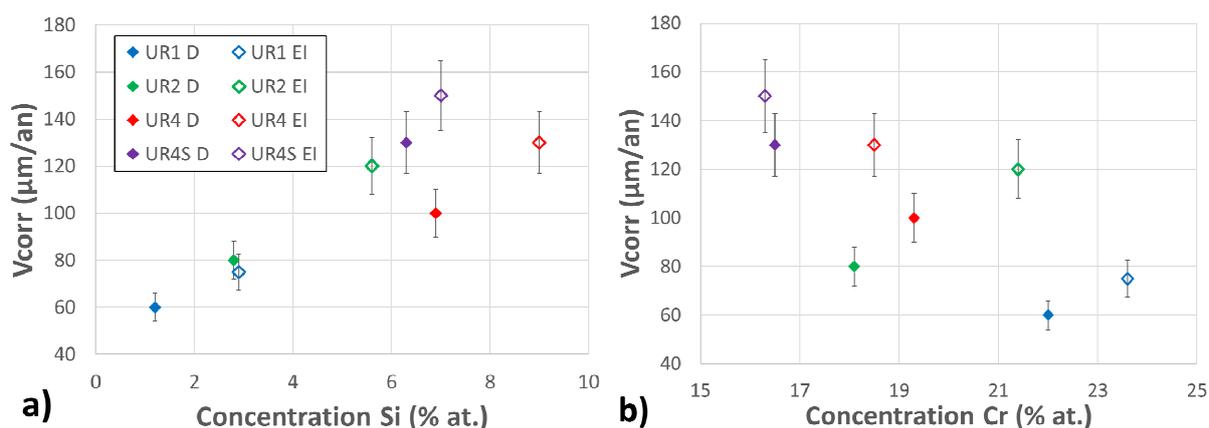


Figure 5.22 : Vitesse de corrosion de surface ($\mu\text{m}/\text{an}$) en fonction de la concentration : a) en silicium et b) en chrome

En comparant les résultats obtenus, il est possible de noter que la vitesse de corrosion augmente de façon presque linéaire avec la teneur en silicium locale (Figure 5.22a). L'observation inverse peut être faite avec la teneur en chrome, bien que la dispersion des résultats soit plus importante (Figure 5.22b). L'acier UR2 présente la plus forte différence de vitesse de corrosion entre cœurs de dendrites et espace interdendritique, $40 \mu\text{m}/\text{an}$ plus rapide dans les espaces interdendritiques. C'est aussi dans cet acier que la plus forte différence de composition entre les cœurs de dendrites et espaces interdendritiques est observée. Dans les aciers UR1 et UR2, les teneurs en silicium et en chrome varient de la même valeur entre les cœurs de dendrites et les espaces interdendritiques, $+1\%$ at. dans le cas de l'UR1 et $+3\%$ at. dans le cas de l'UR2. Il semble alors que l'effet du silicium soit supérieur à l'effet du chrome sur la vitesse de corrosion intergranulaire, dans ces gammes de teneurs.

Récapitulatif des résultats obtenus sur les aciers expérimentaux

La voltammétrie linéaire a permis de caractériser le comportement des aciers expérimentaux en milieu nitrique (oxydant ou non) bouillant. L'augmentation de la teneur en silicium au sein des aciers diminue leur potentiel de corrosion. Elle augmente aussi la densité de courant du palier passif, indiquant une augmentation de la vitesse de corrosion de surface. En présence d'ions oxydants, ici les ions V^{5+} , la hausse de la teneur en silicium diminue la densité de courant de la partie cathodique. La hausse de la teneur en soufre ou phosphore d'un acier contenant 4% silicium entraîne une hausse du potentiel de corrosion, en présence d'ions oxydants uniquement, sans faire entrer l'acier dans le domaine transpassif. Dans ces conditions, elle entraîne aussi une hausse de la densité de courant de la partie cathodique.

Les essais d'immersion en milieu nitrique oxydant et bouillant ont permis d'observer que la vitesse de corrosion de surface variait localement avec la composition chimique. D'après ces essais, l'augmentation locale de la teneur en silicium entraîne une hausse de la vitesse de corrosion. Cet effet est observé que ces enrichissements s'accompagnent ou non d'un appauvrissement en chrome.

3 Comportement en corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique

Suite à cette étude et aux travaux antérieurement réalisés, il est possible de discuter l'influence du silicium et des éléments légers sur le comportement en corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique, contenant ou non des ions oxydants.

3.1 Effet du silicium

Corrosion généralisée :

En milieu acide nitrique, une hausse de la teneur en silicium des aciers entraîne une diminution de leur potentiel de corrosion. Cet effet a été observé sur les aciers commerciaux, notamment en comparant les aciers 304L A (0,5 % de Si) et Uranus S1N (3,7 % de Si) et, suite à cette étude, à l'aide des aciers expérimentaux dont la teneur d'en silicium variait entre 1 et 4 % (Figure 5.9 et Figure 5.10).

La hausse de la teneur en silicium entraîne aussi une hausse de la densité du courant de corrosion, ce qui se traduit en conditions de passivité par une hausse de la densité de courant du palier passif (Figure 5.10). A une échelle plus locale, les essais d'immersion sur les aciers expérimentaux ont permis d'observer que la vitesse de corrosion locale augmentait avec la teneur locale en silicium (Figure 5.19), même lorsque le taux de chrome augmentait lui aussi, alors que cet élément est connu pour son influence bénéfique sur la résistance à la corrosion de surface. L'effet néfaste du silicium sur la vitesse de corrosion de surface serait donc du premier ordre par rapport à celui du chrome.

L'évolution de la densité de courant du palier passif est probablement liée à une évolution de la composition de la couche passive en fonction de la teneur en silicium. Robin a constaté cette évolution en comparant les couches d'(hydr)oxydes formées à la surface des aciers 304L et Uranus S1N, en conditions de passivation et de transpassivation. Dans les deux cas, la couche à la surface de l'acier 304L ne contient que du fer et du chrome, alors que celle de l'acier Uranus S1N contient du fer, du chrome et du silicium (avec au moins 40% at. de silicium) [41]. Laurent a observé que cette couche d'(hydr)oxyde, dans l'acier Uranus S1N, est composée de deux sous-couches. La première, au contact du milieu nitrique, est riche en chrome tandis que la seconde, au contact de l'acier est riche en silicium [42].

En présence d'ions oxydants dans le milieu, au moins avec l'ion vanadium utilisé dans cette étude, les essais menés sur les aciers expérimentaux ont montré qu'une hausse de la teneur en silicium s'accompagne d'une diminution de la densité de courant de la partie cathodique de la courbe intensité-potentiel (Figure 5.10). Aucun effet n'est observé en milieu nitrique seul, ce qui indique que le silicium interagit différemment avec le milieu en présence ou non d'ions oxydants. La modification de la couche passive évoquée précédemment pourrait entraîner une modification des échanges électronique ou bien de l'adsorption des ions oxydants à la surface du matériau.

Corrosion intergranulaire :

Les aciers inoxydables austénitiques présentant une forte teneur en silicium ($\geq 3,5\%$ comme l'acier Uranus S1N) ne présentent pas de signes de corrosion localisée aux joints des grains du matériau en milieu acide nitrique contenant des ions oxydants, y compris lorsque l'acier est placé dans son domaine transpassif en milieu nitrique oxydant (Figure 1.14 et Figure 3.16).

Le passage du domaine passif au domaine transpassif correspond à l'oxydation des ions Cr^{3+} dans la couche en ions Cr^{6+} , faisant disparaître les propriétés passives de la couche. Ce passage se situe autour de 0,45 V/MSE dans les conditions d'étude (HNO_3 : 5 mol.L⁻¹, V^{5+} : 4.10⁻³ mol.L⁻¹, T = 108 °C). Or dans le cas de l'acier Uranus S1N, la couche contient aussi des ions Si^{4+} . D'après les diagrammes de Pourbaix, le degré d'oxydation des ions Si^{4+} ne varierait pas dans la gamme de potentiel considérée dans cette étude (Figure 5.23), lors du passage domaine passif au domaine transpassif. Dans ce cas, il paraît possible, dans des conditions de transpassivité, qu'en milieu nitrique l'acier Uranus S1N conserve une couche d'(hydr)oxyde riche en silicium et homogène à la surface du matériau. A l'inverse, en condition de transpassivité, la couche à la surface de l'acier 304L ne serait plus homogène et non protectrice.

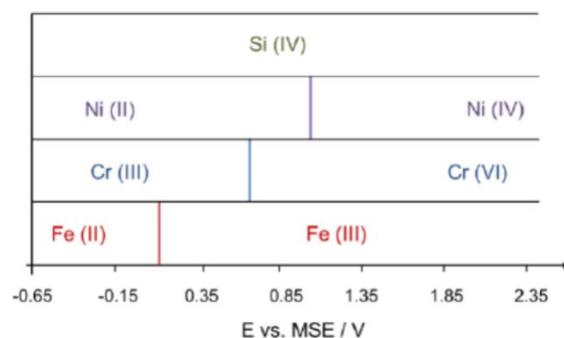


Figure 5.23 : Etat d'oxydation des éléments d'alliages majeurs entre -0,65 et 2,35 V/MSE d'après Pourbaix

Cette absence de corrosion localisée pourrait s'expliquer par le maintien en surface d'une couche d'(hydr)oxyde de silicium homogène dans le cas des aciers riches en silicium. Cette couche homogénéiserait la réaction à la surface du matériau, d'où l'absence de corrosion localisée, à l'inverse des aciers à faible teneur en silicium.

La présence de silicium dans l'acier peut aussi déclencher l'apparition de corrosion intergranulaire, lorsque sa présence est comprise entre 0,1 et 3,5 %, d'après les résultats observés dans la littérature (Figure 1.15)[45]. Une forte augmentation de l'intensité de la corrosion intergranulaire est observée pour une teneur en silicium de 1 %. Cette augmentation pourrait être liée à un enrichissement en silicium aux joints de grains (Figure 1.17)[48]. A l'inverse, aucun enrichissement n'a été observé aux joints de grains pour un acier présentant une teneur nominale de 3,76 % en silicium dans la littérature.

Il a été montré avec les aciers expérimentaux qu'une hausse de la teneur en silicium entraîne une baisse du potentiel de corrosion de l'acier. En extrapolant ces résultats à un système constitué d'un joint de grains enrichi en silicium par rapport à ses deux grains adjacents, alors le potentiel de corrosion du joint de grains serait inférieur à celui des grains. Cette différence de potentiel pourrait atteindre 200 mV pour un enrichissement en silicium de 3 %, d'après les essais sur les aciers expérimentaux (Figure 5.10 et Figure 5.9). Un effet de couplage pourrait apparaître entre le joint et les grains, favorisant la dissolution du joint de grains. Les aciers à forte teneur en silicium ne présentant pas d'enrichissement en silicium au joint de grains, il n'y aurait alors pas de couplage galvanique, et donc aucune dissolution préférentielle des joints de grains.

Toutefois, l'analyse de la composition chimique, par SAT, des joints de grains des aciers 304L et Uranus S1N n'a révélé aucun enrichissement en silicium des joints de grains pour les deux aciers. Les résultats obtenus sur l'acier 304L ne concernant qu'un joint de grains, sélectionné car étant un joint

de grains général de forte désorientation donc très sensible à la corrosion intergranulaire, il n'est pas possible d'être catégorique sur l'absence d'enrichissement en silicium dans tous les joints de grains. Toutefois, tous les joints généraux de forte désorientation étant sensibles à la corrosion intergranulaire, d'après les analyses réalisées dans le Chapitre 4, cela signifierait que l'enrichissement des joints de grains en silicium n'est pas la seule origine possible de la corrosion intergranulaire.

3.2 Effet des éléments légers

Corrosion généralisée :

Les résultats obtenus sur les aciers expérimentaux ont mis en évidence qu'une hausse de la teneur en phosphore ou en soufre entraîne une hausse du potentiel de corrosion en milieu nitrique en présence d'ions oxydants (Figure 5.9). Cette hausse est liée à une augmentation de la densité de courant de la branche cathodique de la courbe intensité-potentiel. La couche passive ne serait donc pas impactée par la présence de phosphore ou de soufre dans l'acier. Toutefois leur présence entraînerait une modification des échanges électroniques avec les ions oxydants du milieu et/ou de l'adsorption de ces derniers à la surface du matériau.

Corrosion intergranulaire :

D'après la littérature, l'ajout d'éléments légers au sein d'aciers inoxydables austénitiques ultrapurs entraîne l'apparition de corrosion intergranulaire, la vitesse de cette dernière augmentant avec la hausse de la teneur en éléments légers dans l'acier (Chapitre 1 :2.3, Figure 1.10)[34]. Cet effet peut être contrecarré par l'ajout de silicium au-delà de 3,5 % massique, comme dans le cas de l'acier Uranus S1N, ce qui indiquerait que l'effet des éléments légers est inférieur à celui du silicium.

De forts enrichissements en bore (facteur 7000 à 15000) et des enrichissements en phosphore et en carbone ont été observés aux joints de grains des aciers 304L et Uranus S1N par SAT (Chapitre 4 :2.3). Dans le cas de l'acier Uranus S1N, ce résultat confirme que quel que soit l'influence des éléments légers, elle est inférieure à l'effet de la teneur en silicium de l'acier.

Dans le cas de l'acier 304L, il est possible que ce soit cet enrichissement qui soit à l'origine de la CIG. Dans ses travaux, Kasparova explique que du fait de leur électronégativité plus forte que le fer, les atomes de silicium auraient un rôle d'accepteur d'électrons et faciliteraient l'oxydation des atomes de fer (Chapitre 1 section 3.2). Les éléments légers (S, C, P et B) étant plus électronégatifs que le fer, leur enrichissement aux joints de grains pourraient entraîner un effet similaire sur les atomes de fer du joint de grains et faciliter leur oxydation.

A partir de cette hypothèse et des observations suite à la présente étude, il est possible de proposer plusieurs scénarios sur le comportement en corrosion en milieu nitrique, en présence ou non d'ions oxydants, des aciers inoxydables austénitiques en fonction de leur composition chimique.

Aciers Ultrapurs (pas de silicium ni d'éléments légers) :

Ces aciers ne présentent pas d'enrichissements en éléments légers aux joints de grains. Dans le domaine passif, la corrosion est homogène, une couche d'(hydr)oxyde de chrome protectrice est présente à la surface du matériau. Dans le domaine transpassif, Cr^{3+} s'oxyde en Cr^{6+} et la couche d'(hydr)oxyde de chrome n'est plus protectrice. Toutefois les joints de grains et les grains adjacents ne présentant pas de différences de compositions chimiques, aucune localisation de la corrosion n'est observée.

Aciers à faible teneur en silicium (< 3,5 %) et présence d'éléments légers :

Ces aciers présentent un enrichissement en éléments légers aux joints de grains mais aucun enrichissement en silicium, comme dans la présente étude. Dans le domaine passif, une couche protectrice d'(hydr)oxyde de chrome est présente. Dans le domaine transpassif, cette couche n'est plus protectrice. Du fait de la ségrégation des impuretés, les joints de grains se dissolvent alors plus vite que les grains adjacents et il y a apparition de corrosion intergranulaire.

Aciers à forte teneurs en silicium (> 3,5 %) et présence d'éléments légers :

Ces aciers présentent un enrichissement en éléments légers aux joints de grains mais pas d'enrichissement en silicium. Dans le domaine passif, une bi-couche protectrice d'(hydr)oxyde de chrome et d'hydroxyde de silicium est présente et homogénéise la corrosion à la surface du matériau. Dans le domaine transpassif, la couche d'(hydr)oxyde de chrome n'est plus protectrice mais la couche d'(hydr)oxyde de silicium subsiste. Sa présence protège l'acier de la corrosion intergranulaire malgré la présence d'éléments légers aux joints de grains.

En suivant ces raisonnements, la résistance de l'acier Uranus S1N à la corrosion intergranulaire en conditions transpassives pourraient s'expliquer par la présence de cette couche riche en silicium à la surface du matériau mais absente de la surface des autres aciers en raison de leur faible teneur en silicium.

Synthèse du chapitre 5

Cinq nuances d'aciers expérimentaux dérivées de la composition de l'acier Uranus S1N ont été élaborées pour étudier l'effet du silicium dans une gamme de teneurs comprises entre 1 et 4% massique, du soufre et du phosphore sur le comportement en corrosion de ces aciers inoxydables austénitiques en milieu nitrique.

Les caractérisations menées ont mis en évidence une bonne homogénéité chimique des aciers élaborés à l'échelle du lingot. Cependant, des hétérogénéités chimiques à l'échelle micrométrique, liées à la microstructure de solidification observée dans ces lingots ont été révélées. Dans le cas des aciers UR1 et UR2, les espaces interdendritiques sont enrichis en silicium, chrome, nickel et manganèse par rapport aux cœurs des dendrites enrichis en fer. Dans le cas des aciers UR4, UR4S et UR4P, les espaces interdendritiques sont enrichis en silicium, en nickel et en manganèse tandis que les cœurs de dendrites sont riches en chrome et fer, avec la présence de ferrite. La microstructure de solidification conduit à des grains non équiaxes, de taille variable.

Les propriétés électrochimiques des aciers expérimentaux en milieu nitrique, oxydant ou non, et bouillant ont été déterminées par voltammétrie linéaire. L'augmentation de la teneur en silicium diminue le potentiel de corrosion, amenant l'acier dans son domaine passif, mais augmente l'intensité du courant sur le palier passif. L'ajout d'éléments légers, comme le soufre et/ou le phosphore, augmente le potentiel de corrosion sans affecter le courant de corrosion, en présence d'ions oxydants dans le milieu. Seul l'acier contenant 1% de silicium en masse présente un potentiel de corrosion situé dans le domaine transpassif.

Des essais d'immersion ont été réalisés en milieu nitrique (5 mol.L^{-1}) contenant des ions vanadium V^{5+} ($4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et bouillant ($108 \text{ }^\circ\text{C}$). Le suivi gravimétrique semble indiquer une augmentation de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la teneur en silicium. Ce résultat est confirmé par la comparaison des cartographies de rugosité et de composition chimique locales. Quel que soit l'acier considéré, la zone la plus riche en silicium présente la plus forte vitesse de corrosion de surface.

Enfin, seul l'acier UR1 présente des sillons de corrosion intergranulaire. Ce résultat est en accord avec les résultats observés en voltammétrie linéaire.

Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse était de mieux comprendre le comportement en corrosion des aciers inoxydables austénitiques non sensibilisés en milieu acide nitrique oxydant et bouillant. Il a été décidé de s'intéresser principalement à l'influence des facteurs métallurgiques pouvant être à l'origine de cette corrosion intergranulaire.

A cette fin, six aciers commerciaux présentant diverses compositions chimiques mais une microstructure similaire ont été étudiés dans un premier temps. Tous ces aciers sont sensibles à la corrosion intergranulaire en milieu nitrique oxydant à l'exception de l'Uranus S1N, dont la différence majeure avec les autres nuances réside dans sa teneur élevée en silicium (4% massique). De plus, des aciers expérimentaux à la composition chimique proche de l'acier Uranus S1N mais présentant des teneurs variables en silicium (de 1 à 4 %), en soufre (de 0 à 60 ppm) ou en phosphore (de 0 à 780 ppm), ont aussi été étudiés.

Le comportement en corrosion des aciers, en milieu nitrique oxydant, a été étudié par voltammétrie linéaire et à l'aide d'essais d'immersion. Les essais d'immersion ont permis de déterminer les vitesses de corrosion de surface des aciers, par gravimétrie, ainsi que les vitesses de corrosion intergranulaire, à l'aide de la méthode SCIANS basée sur la mesure de la profondeur et de l'ouverture des sillons d'attaque intergranulaire.

L'effet de la teneur en silicium sur la vitesse de corrosion de surface estimée à partir de la voltammétrie linéaire, a été confirmé par les essais d'immersion. Ainsi, parmi les aciers commerciaux, l'acier Uranus S1N, qui est le plus riche en silicium, présente la plus forte vitesse de corrosion de surface. De plus, les essais d'immersion réalisés sur les aciers expérimentaux ont montré une corrélation directe entre les variations de la teneur locale en silicium et les variations de la vitesse de corrosion de surface, indépendamment des variations de la teneur en chrome.

Par ailleurs, les essais d'immersion à potentiel libre ont montré qu'en présence d'ions oxydants, les aciers présentant une teneur en silicium inférieure ou égale à 1% massique sont tous sensibles à la corrosion intergranulaire, en accord avec les résultats obtenus par voltammétrie linéaire. Toutefois, un essai d'immersion à potentiel imposé a montré que l'acier Uranus S1N ne présente pas de corrosion localisée, y compris en condition de transpassivité.

Le silicium présente donc un effet du premier ordre sur la tenue à la corrosion intergranulaire, permettant de prévenir la corrosion intergranulaire même en conditions de transpassivité lorsque sa teneur est égale ou supérieure à 3,7%, comme dans l'acier Uranus S1N.

Pour les aciers sensibles à la corrosion intergranulaire, une composition chimique plus riche en chrome conduit à une diminution des vitesses de corrosion de surface et intergranulaire. De plus, il a été mis en évidence que tous les joints de grains sont attaqués, à l'exception de 80 % des joints $\Sigma 3$. Parmi les joints de grains généraux, les joints de grains de forte désorientation ($> 15^\circ$), présentent une vitesse de corrosion supérieure aux joints des grains généraux de faible désorientation ($\leq 15^\circ$).

En présence d'ions oxydants, la présence d'impuretés (S et/ou P) dans un acier à 4% de silicium conduit à une augmentation du potentiel de corrosion. Un tel effet n'est pas mis en évidence en milieu acide nitrique seul. Par contre, la densité de courant sur le palier passif n'est pas affectée, signe que la nature de la couche passive n'est pas modifiée. La présence d'impuretés dans l'acier s'accompagne toutefois d'une hausse de la densité de courant de la branche cathodique, indiquant

Conclusions et perspectives

une modification des échanges électroniques, ou de l'adsorption des ions oxydants, entre le matériau et le milieu.

L'étude de la composition chimique de joints de grains par sonde atomique tomographique (SAT) a permis de mettre en évidence la ségrégation intergranulaire des impuretés (bore, phosphore) mais aussi du carbone, que ce soit dans un acier sensible (acier 304L) ou insensible (Uranus S1N) à la corrosion intergranulaire. Quel que soit l'acier considéré, le facteur d'enrichissement le plus élevé (> 5000) est observé pour le bore. De légers enrichissements des joints de grains en chrome, niobium, molybdène ont également pu être mis en évidence par SAT ainsi que par STEM-EDX selon les nuances considérées. Par contre, aucun enrichissement des joints en silicium par rapport à la matrice environnante n'a pu être détecté, quel que soit l'acier étudié.

Les facteurs d'enrichissement estimés pour divers éléments sont globalement plus élevés dans l'Uranus S1N que dans l'acier 304L. Cependant, les joints de grains de l'acier 304L sont plus riches en éléments légers que ceux de l'acier Uranus S1N mais plus pauvres en silicium, en accord avec leurs compositions chimiques nominales. Ainsi, si les impuretés ont un effet sur la corrosion intergranulaire, cet effet semble inhibé par une teneur en silicium élevée dans l'acier.

Plusieurs pistes peuvent être proposées en perspective à ces travaux.

Tout d'abord, les aciers expérimentaux utilisés pour étudier l'influence du silicium et des éléments légers présentent une structure de solidification. Bien que cette structure ait permis d'étudier l'évolution de la vitesse de corrosion de surface avec la composition chimique locale, il serait intéressant de travailler sur des aciers présentant des compositions chimiques similaires mais avec une microstructure similaire à celle des aciers commerciaux de la présente étude (absence de structure de solidification, grains équiaxes...). Cela permettrait par exemple de confirmer si, parmi eux, seul l'acier UR1 présente de la corrosion intergranulaire, dans un premier temps, puis de déterminer sa vitesse de corrosion intergranulaire. Des nuances d'acier UR1, dopées en soufre et en phosphore, permettraient également de mieux comprendre le rôle joué par les impuretés sur la CIG.

Ces matériaux pourraient également être utilisés pour étudier l'effet de la teneur en silicium sur la couche d'(hydr)oxyde formée à leur surface en conditions de passivation mais aussi dans le domaine transpassif. Cela permettrait de valider l'hypothèse que la résistance à la corrosion intergranulaire d'aciers riches en silicium serait liée à la présence de silicium dans la couche passive.

Les essais d'immersion semblent montrer une influence négative du molybdène sur la vitesse de corrosion intergranulaire, alors qu'il est connu pour améliorer les propriétés de passivation des aciers. Toutefois, les aciers étudiés lors de cette thèse présentent des teneurs en molybdène trop similaires pour pouvoir conclure sur un effet aggravant ou non de cet élément sur la CIG. Il pourrait donc être intéressant d'étudier la sensibilité à la corrosion intergranulaire d'aciers expérimentaux avec des teneurs variables en molybdène.

Enfin, la problématique de corrosion intergranulaire étant intrinsèquement liée à la présence de joints de grains au sein du matériau, il serait intéressant d'observer le comportement en corrosion en milieu acide nitrique oxydant d'aciers présentant des grains ultrafins avec une taille de grains de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Dans ces conditions, le taux surfacique de joints de grains n'est plus négligeable par rapport aux grains. Une très forte proportion de joints de grains pourrait permettre de limiter le phénomène de ségrégations des éléments aux joints de grains, limitant leur influence sur la corrosion intergranulaire.

Références

1. ORANO, *Traitement des combustibles usés provenant de l'étranger dans les installations d'Orano la Hague*. 2017, ORANO. p. 1-46. (Rapport public)
2. AREVA, *La Hague - Notre métier : traiter le combustible nucléaire pour le recycler*, in *Médiathèque du site institutionnel d'AREVA*. p. 1-15. (Brochure publique)
3. Laghoutaris, P., *De l'industrie à la recherche appliqué : Exemple de la corrosion des aciers inoxydables dans l'industrie du bâtiment*, C. Saclay, Editor. 2015. p. 35 (Document CEA).
4. Decours, J., Decugis, J., Demay, R., Pelras, M. and Turluer, G., *Austenitic stainless steels - assessment of progress in materials performance for reprocessing applications*. 1986. (rapport public)
5. Fauvet, P., *Corrosion issues in nuclear fuel reprocessing plants*, in *Nuclear corrosion science and engineering*, D. Feron, Editor. 2012, Woodhead Publishing. p. 679-728.
6. Fauvet, P., Balbaud, F., Robin, R., Tran, Q.T., Mugnier, A. and Espinoux, D., *Corrosion mechanisms of austenitic stainless steels in nitric media used in reprocessing plants*. *Journal of Nuclear Materials*, 2008. 375(1): p. 52.
7. Benoit, M., *Modélisation de la cinétique de réduction de l'acide nitrique concentré sur acier inoxydable 304L*, 2016, Thèse Université Pierre et Marie Curie,
8. Gwinner, B., Badji, H., Brijou-Mokrani, N., Fauvet, P., Gruet, N., Laghoutaris, P., Miserque, F., Robin, R. and Tabarant, M. *Corrosion of Zirconium in the context of the spent nuclear fuel reprocessing plant*. in *Global*. 2015. Paris.
9. Sicisic, D., *Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré*, 2011, Thèse Université Pierre et Marie Curie,
10. Fallet, A., *Influence des ions oxydants issus de la dissolution du combustible nucléaire usé sur le comportement des matériaux de structures*, 2015, Thèse Université de Montpellier,
11. MacNaught, A.D. and Wilkinson, A., *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*, ed. B.S. Publications. 1997, Oxford.
12. Tcharkhtchi-Gillard, E., *Passivité et rupture de passivité de l'acier 304L en milieu acide nitrique chaud et concentré*, 2014, Université Pierre et Marie Curie,
13. Soullignac, P., Bonnefois, B. and Soutif, E. *Chaudronnerie en aciers inoxydables.*, Techniques de l'ingénieur, 2007.
14. Beaunier, L., Beranger, G., Charbonnier, J.C. and Cihal, V., *Corrosion intergranulaire*, in *Corrosion localisée*, Les éditions de physique, 1994, p. 286-320.
15. Steigerwald, R.F., *Intergranular Corrosion of stainless alloys*. 1978, West Conshohocken, PA: ASTM International.
16. Beaunier, L., *Corrosion of grain boundaries : initiation processes and testing*. *Journal de Physique*, 1982. (43), p. C6-271 – C6-282.
17. Froment, M., *Sur le mécanisme de la corrosion intergranulaire des matériaux métalliques*. *J. Phys. Colloques*, 1975. 36: p. C4-371-C4-385.
18. Gottstein, G. and Shvindlerman, L.S., *Grain boundary migration in metals : Thermodynamics, Kinetics, Applications*. *Materials Science and Technology*, ed. C. Press. 2010.
19. Priester, L., *Les joints de grains -De la théorie à l'ingénierie*. *Matériaux-Métallurgie*. 2006: EDP Sciences.
20. Priester, L. and Thibault-Penisson, J., *Joints de grains - Théorie et Expérimentation*. *Techniques de l'ingénieur*, 2010(M4011): p. 24.
21. Penisson, J.M., Lancon, F. and Dahmen, U., *High resolution study of a quasiperiodic grain boundary in gold*. *Materials Science Forum*, 1999. 294-296: p. 8.
22. Seah, M.P. and Hondros, Use of a "BET" analogue equation to describe grain boundary segregation, *Proc. R Soc. London*, 1973. 335: p. 191-212.

Références

23. Wang, Y., Kaneda, J., Kasahara, S. and Shigenaka, N., *Improvement of corrosion resistance in austenitic stainless steel by grain boundary character distribution control*. Corrosion Engineering, 2012. 61(9): p. 251-259.
24. Kunikova, T., Wendrock, H., Wetzig, K. and Hrivnakova, D., *EBSD investigation of intergranular corrosion attack on low interstitial stainless steel*. Materials and Corrosion, 2004. 55(6): p. 437-443.
25. Hu, C., Lui, H., Liu, T., Zhou, B., Chen, W. and Wang, N., *Improving the intergranular corrosion resistance of 304L stainless steel by grain boundary network control*. Corrosion Science, 2011. 53: p. 1880-1886.
26. Leggett, R.D. and Paxton, H.W., *The corrosion of single crystals, bicrystals and polycrystals of an austenitic stainless steel in boiling nitric acid*. Corrosion Science, 1962. 2: p. 217-223.
27. Barralis, J., *Précis de métallurgie- Elaboration, structure-propriétés, normalisation*, ed. Nathan. 1997.
28. Tcharkhtchi, E., *Passivité et rupture de passivité de l'acier 304L en milieu acide nitrique concentré et chaud*, 2014, Université Pierre et Marie Curie,
29. Brunet, S., Coriou, H., Grall, L., Mahieu, C., Pelras, M. and Sanatine, O., *Corrosion galvanique d'alliages austénitiques "Fer- Chrome- Nickel" en milieu nitrique. Deuxième partie. Etude du comportement d'alliages austénitiques "fer-chrome-nickel" dans la zone de transpassivité*. Les Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie, 1971. LXVIII(7-8): p. 489-497.
30. Coriou, H., *Influence de divers facteurs sur la corrosion d'austénites « chrome-nickel-fer » en milieu nitrique et en présence de chrome hexavalent*. C.R. Acad. Sc. Paris, 1964. (258): p.2566-2569.
31. Armijo, J.S., *Intergranular corrosion of nonsensitized austenitic stainless steels*. Corrosion, 1968. 24(1): p. 24-30.
32. Mayuzumi, M., Ohta, J. and Kako, K., *Corrosion behavior of high-purity Fe-Cr-Ni alloys in the transpassive condition*. Corrosion, 2000. 56(1): p. 70-79.
33. Ioka, I., Kato, C., Kiuchi, K. and Nakayama, J. *Susceptibility of intergranular corrosion for extra high purity austenitic stainless steel in nitric acid*. in *Proceedings of 16th International Conference on Nuclear Engineering, ICONE-16*. 2008. Orlando
34. Mayuzumi, M., Ohta, J., Kako, K. and Kawakami, E., *Effect of Various Impurities on the Transpassive Corrosion of High-Purity Fe-18%Cr-14%Ni Alloys*. Corrosion Science, 2001. 57(10): p. 889-897.
35. Mayuzumi, M., Ohta, J., Kako, K. and Kawakami, E., *Evaluation of austenitic stainless steels for transpassive corrosion by metal purification technology - Synergistic effect of Si and intergranular corrosion of Fe-18Cr-14Ni alloys*. Corrosion Science. 2001, Komae Research Laboratory. p. 1-13.
36. Stolarz, J., *Influence of silicon, carbon and phosphorus on intergranular corrosion of high purity austenitic stainless steels under transpassive conditions*. Journal de Physique IV, 1995. 5: p. C7-423-C7-428.
37. Ioka, I., Suzuki, J., Motoka, T., Kiuchi, K. and Nakayama, J. *Influence of impurities on intergranular corrosion of extra high austenitic stainless steels*. in *International Conference on Nuclear engineering*. 2009. Brussels, Belgium.
38. Laurent, B., Gruet, N., Gwinner, B., Miserque, F., Rousseau, K. and Ogle, K., *The kinetics of transpassive dissolution chemistry of stainless steels in nitric acid : The impact of Si*. Electrochimica Acta, 2017. 258: p. 653-661.
39. Laurent, B., Gruet, N., Gwinner, B., Miserque, F., Soares-Teixeira, V. and Ogle, K., *Silicon enrichment of an austenitic stainless steel - Impact on electrochemical behavior in concentrated nitric acid with oxidizing ions*. Electrochimica Acta, 2019. 322: p. 11-18.
40. Coriou, H., Desestret, A., Grall, L. and Hochmann, J., *Corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques dans les milieux acides très oxydants. Influence de la teneur en silicium de l'acier*. Mémoires Scientifiques Rev. Metallurg., 1964. LXI(3): p. 177-183.

Références

41. Robin, R., Miserque, F. and Spagnol, V., *Correlation between composition of passive layer and corrosion behavior of high Si-containing austenitic stainless steels in nitric acid*. Journal of Nuclear Materials, 2008. 375(1): p. 65-71.
42. Laurent, B., *Compréhension du comportement en corrosion d'un acier austénitique inoxydable enrichi en silicium en milieu acide nitrique chaud et concentré*, 2017, Thèse Université PSL - Chimie ParisTech,
43. Nagano, H., *Stainless-steel corrosion in concentrated nitric acid*. Corrosion engineering, 1988. 37: p. 263-274.
44. Perrin, A.R. and Aust, K.T., *Intergranular corrosion of high purity austenitic stainless steel containing silicon additions*. Materials Science and Engineering, 1981. 51: p. 165-174.
45. Pinard-Legry, G., Pelras, M., Turluer, G. and Besnard, D., *A working party report on corrosion in the nuclear industry*, EFC, Editor. 1989, The Institute of Metal.
46. Desestret, A., Froment, M. and Guiraldenq, P., *Application des radioéléments à l'étude de l'influence du silicium sur quelques propriétés des joints de grains d'aciers inoxydables austénitiques*. Mém. Sci. Rev. Métall. (F), 1969. 66(5): p. 389-405.
47. Kasparova, O.V., *Peculiarities of Intergranular Corrosion of Silicon-Containing Austenitic Stainless Steels*. Protection of Metals, 2004. 40(5): p. 425.
48. Honda, T., Yokosuka, T., Arai, Y. and Sukekawa, M. *Effect of silicon on intergranular corrosion of stainless steel in nitric solutions*. in *Corrosion / 97*. 1997. New Orleans, LA, US.
49. Stolarz, J. and Le Coze, J., *Intergranular corrosion of stainless steels under transpassive conditions: study of silicon segregation in <001> tilt bicrystals*. Colloque de physique, 1990. Colloque C1, supplément au n°1(Tome 51): p. C1-641 - C1645.
50. Ghiban, B. and Ghiban, N., *Silicon influence on corrosion behaviour of stainless steels*. University "Politehnica" of Bucharest, Scientific Bulletin Series B: Chemistry and Materials Science, 2000. 62(3): p. 79-86.
51. Kasparova, O.V., Baldokhin, Y.V. and Kochetov, G.A., *The effect of silicon on the electronic structure and corrosion-electrochemical behavior of austenitic steels*. Protection of Metals, 2002. 38(2): p. 176.
52. Kasparova, O.V., Baldokhin, Y.V., Solomatin, A.S. and Khokhlov, N.I., *The Effect of Silicon on the Electronic Structure and Corrosion-Electrochemical Behavior of Boron-Containing X20H20 Steels*. Protection of Metals, 2003. 39(5): p. 429.
53. Kasparova, O.V. and Baldokhin, Y.V., *New concept of the mechanism of intergranular corrosion of stainless steels*. Protection of Metals, 2007. 43(3): p. 235-240.
54. Frayret, J., Mermet, J.-M. and Paucot, H., *ICP-OES : Couplage plasma induit par haute fréquence - spectrométrie optique*, Technique de l'ingénieur. 2012
55. Chartier, F. and Tabarant, M., *Spectrométrie de masse à décharge lumineuse - GDMS*, Technique de l'ingénieur. 2008
56. Ruste, J. *Microanalyse X par sonde électronique - Principe et instrumentation*, Technique de l'ingénieur, 2009.
57. Ueno, F., Irisawa, E., Kato, C., Igarashi, T., Yamamoto, M. and Abe, H. *Effect of boiling of nitric acid solution on corrosion of stainless steel-made concentrator in reduced pressure*. in *Eurcorr*. 2016. France.
58. Gruet, N., *Système potentiostat -Formation Electrochimie*. 2019. (Document CEA)
59. Rochaix, B., *Electrochimie : Thermodynamique-Cinétique*. Etapes, ed. Nathan. 1996: Nathan.
60. Gwinner, B., *Détermination du nombre moyen d'électrons échangés*, C. Corrosion_Synthèse, Editor. 2019. (Document CEA)
61. Beaunier, L., Froment, M. and Vignaud, C., *A kinetical model for the electrochemical grooving of grain boundaries*. Electrochimica Acta, 1980. 25(10): p. 1239-1246.
62. Gwinner, B., Auroy, M., Balbaud-Célrier, F., Fauvet, P., Larabi-Gruet, N., Laghoutaris, P. and Robin, R., *Towards a reliable determination of the intergranular corrosion rate of austenitic stainless steel in oxidizing media*. Corrosion Science, 2016. 107: p. 60-75.

Références

63. Prokoshina, D., Esin, V., Wilde, G. and Divinski, S.V., *Grain boundary width, energy and self-diffusion in nickel : Effect of material purity*. Acta Materiala, 2013. 61: p. 5188-5197.
64. Williams, D.B. and Carter, C.B., *Transmission Electron Microscopy*. 2009: Springer US. LXII, 775.
65. Blavette, D., Vurpillot, F. and Deconihout, B. *Sonde Atomique Tomographique SAT*. 2013.
66. De Geuser, F., *Interprétation et traitement des données de Sonde Atomique Tomographique : Application à la précipitation dans les Al-Mg-Si*, 2005, Thèse de l'Université de Rouen,
67. Krakauer, B. and Seidman, D.N., *Absolute atomic-scale measurements of the Gibbsian interfacial excess of solute at internal interfaces*. Physical Review, 1993. 48(9): p. 1-6.

Annexe A : Composition des aciers industriels d'après les données fournisseurs

Tableau A-1 : Composition chimique des aciers d'après les données fournisseurs, en % massique

Nuance\Élément	Cr	Ni	Si	Mo	Mn	B
304L A	18.5	9	0.55	-	1.46	-
304L B	18.6	9	0.42	-	1.48	-
316L	17.5	11.8	0.32	2.36	1.33	0.0002
Uranus 16	18.18	12.42	0.092	0.026	0.684	-
Uranus 65	24.32	21.13	0.13	0.08	1.03	-
Uranus S1N	17.76	15.18	3.89	0.063	1.98	-
Nuance\Élément	S	P	N	Nb	Co	
304L A	0.002	0.024	-	-	0.13	
304L B	0.001	0.023	-	-	0.1	
316L	0.004	0.027	-	-	0.2	
Uranus 16	0.0013	0.015	-	-	-	
Uranus 65	0.001	0.016	-	0.115	-	
Uranus S1N	0.005	0.0132	0.0158	0.065	-	

Annexe B : Répartition des phases austénitiques et ferritiques dans les aciers commerciaux

Tableau B-1 : Cartographie des phases obtenue par EBSD : austénite (en rouge) et ferrite (en vert), dans les aciers 304L A et B et 316L, en peau et à cœur de tôle, plan d'observation non défini (15 kV, spotsize 5, pas : 1 μ m)

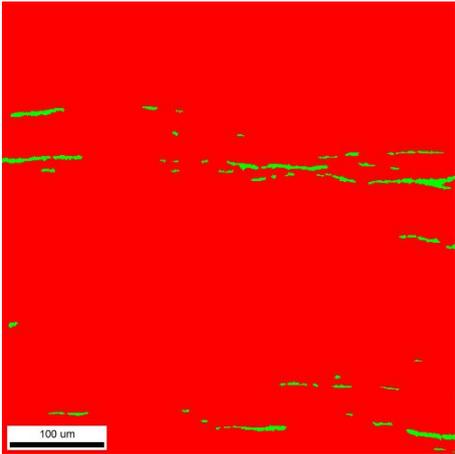
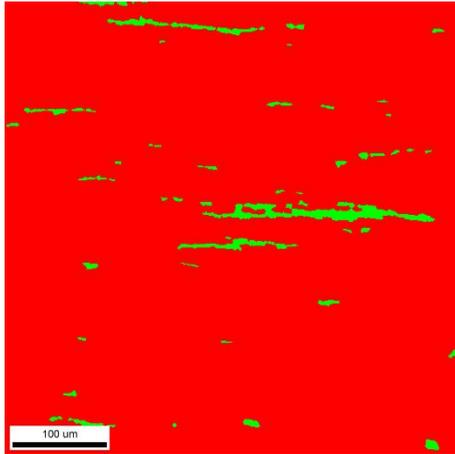
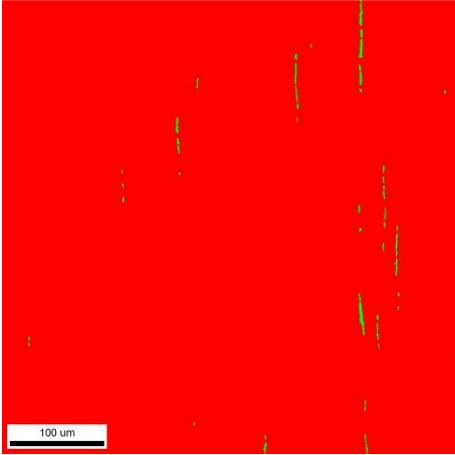
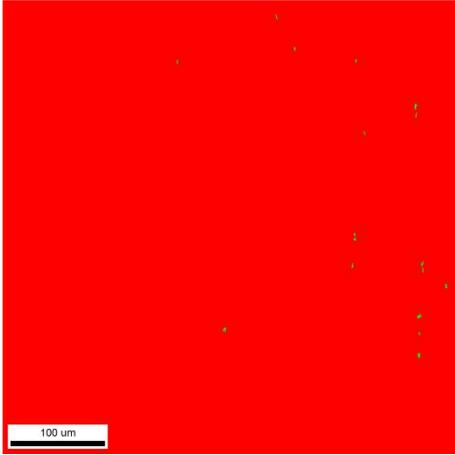
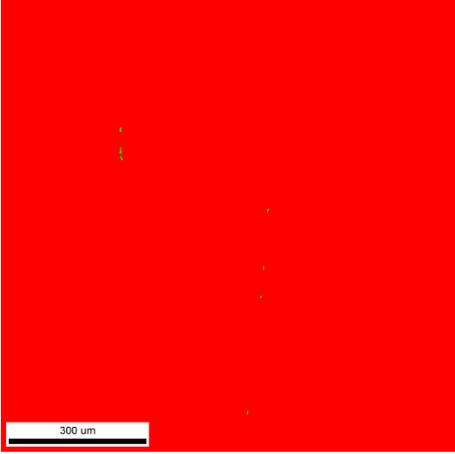
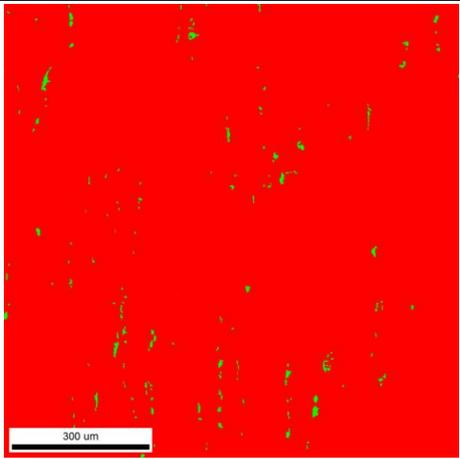
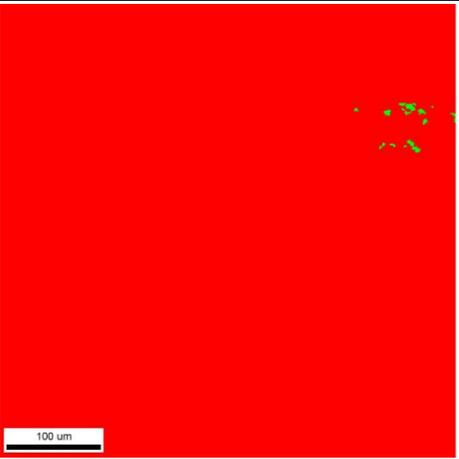
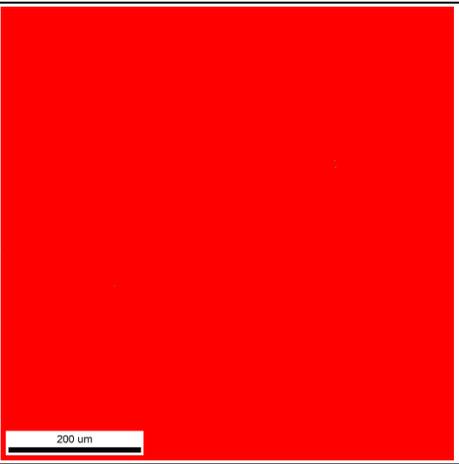
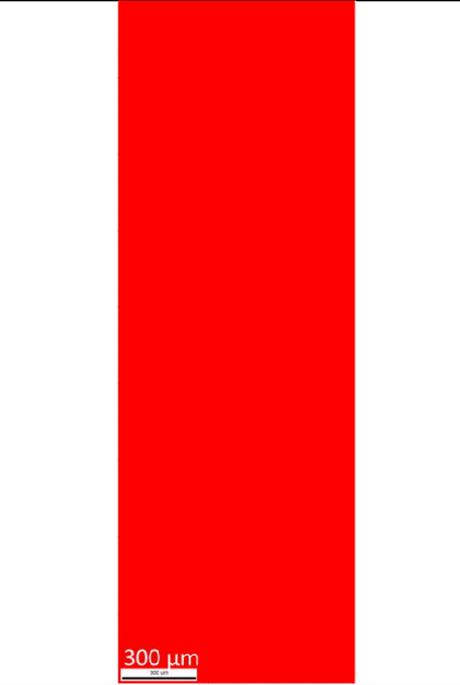
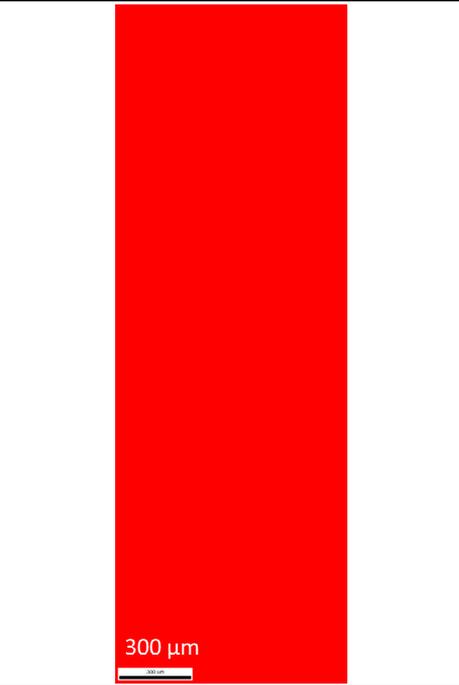
Acier	Coeur	Peau
304L A		
304LB		
316L		

Tableau B-2 : Cartographie des phases obtenues par EBSD : austénite (en rouge) et ferrite (en vert), dans les aciers Uranus 16, 65 et S1N, en peau et à cœur de tôle, direction d'observation non définie (15 kV, spotsize 5, pas : 1 μ m)

Acier	Coeur	Peau
Uranus 16		
Uranus 65		
Uranus S1N		

Annexe C : Figures de pôle

Tableau C-1 : Figures de pôles des grains d'austénite en peau et à cœur de tôle des aciers 304L A et 304L B, selon les axes (100), (101) et (111), L : direction de laminage, T : direction transverse

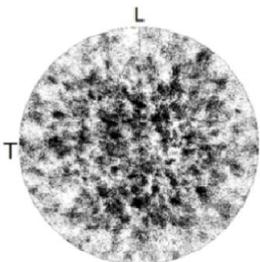
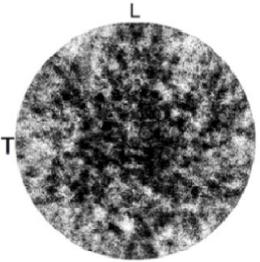
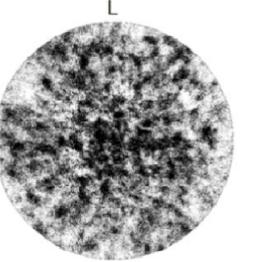
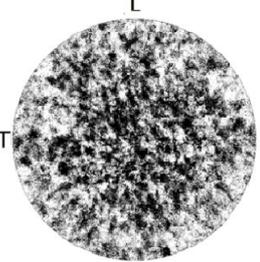
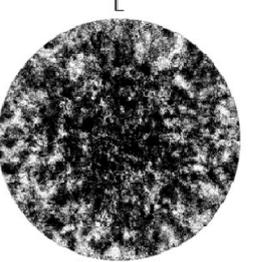
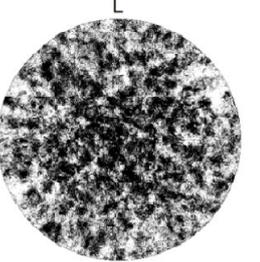
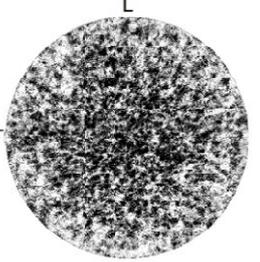
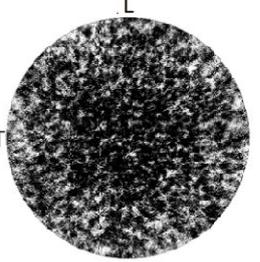
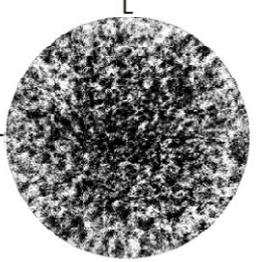
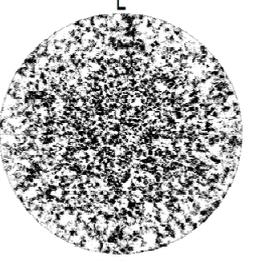
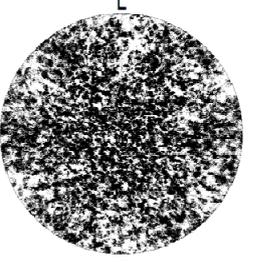
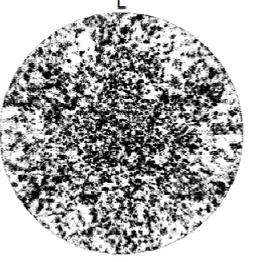
Acier	Région	Figures de pôles		
304L A	Peau	 L T 1 0 0	 L T 1 0 1	 L T 1 1 1
	Coeur	 L T 1 0 0	 L T 1 0 1	 L T 1 1 1
304L B	Peau	 L T 0 0 1	 L T 1 0 1	 L T 1 1 1
	Coeur	 L T 0 0 1	 L T 1 0 1	 L T 1 1 1

Tableau C-2 : Figures de pôles des grains d'austénite en peau et à cœur de tôle des aciers 316L et Uranus 16, selon les axes (100), (101) et (111), L : direction de laminage, T : direction transverse

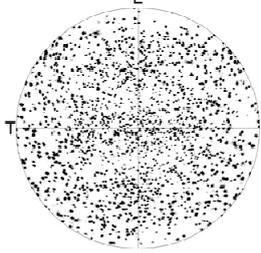
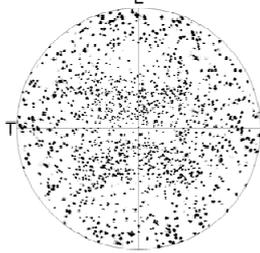
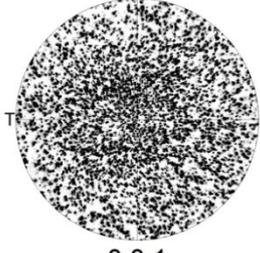
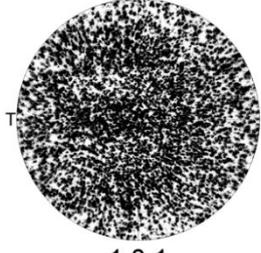
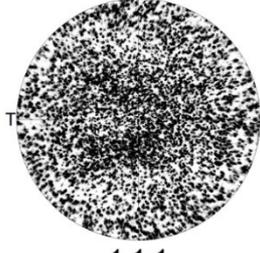
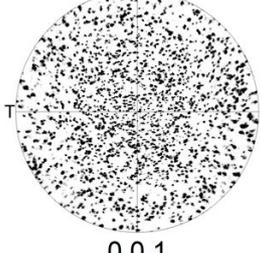
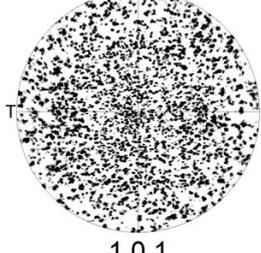
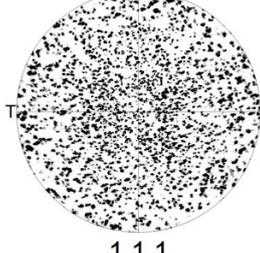
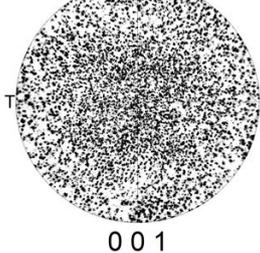
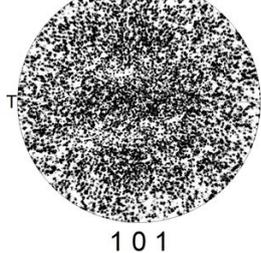
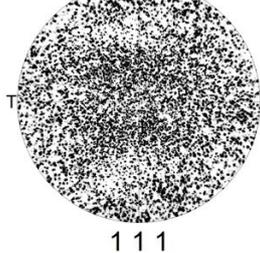
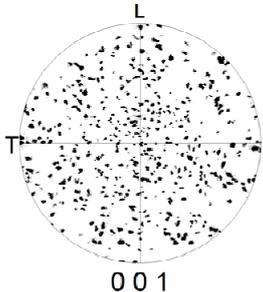
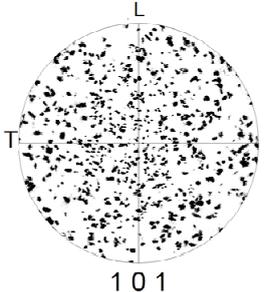
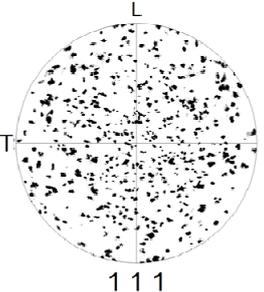
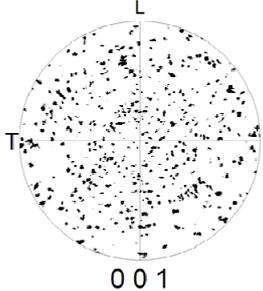
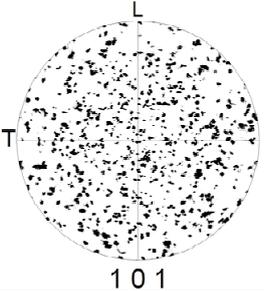
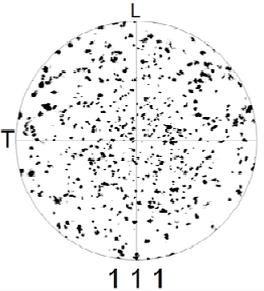
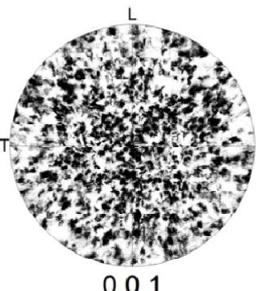
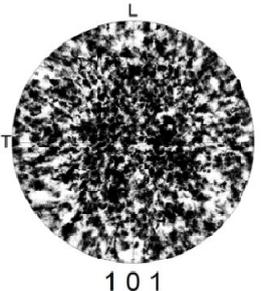
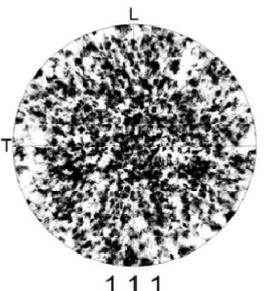
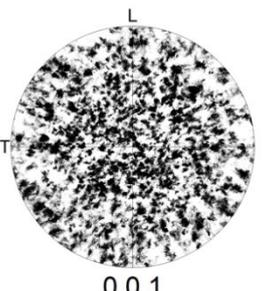
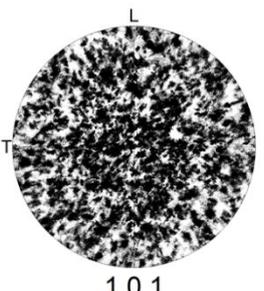
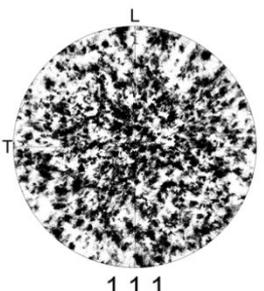
Acier	Région	Figures de pôle		
316L	Peau			
	Cœur			
Uranus 16	Peau			
	Coeur			

Tableau 0-3 :Figures de pôles des grains d'austénite en peau et à cœur de tôle des aciers Uranus 65 et Uranus S1N, selon les axes (100), (101) et (111), L : direction de laminage), T : direction transverse

Acier	Région	Figures de pôles		
Uranus 65	Peau			
	Cœur			
Uranus S1N	Peau			
	Coeur			

Annexe D : Distribution de la désorientation des joints de grains en peau et à cœur des tôles

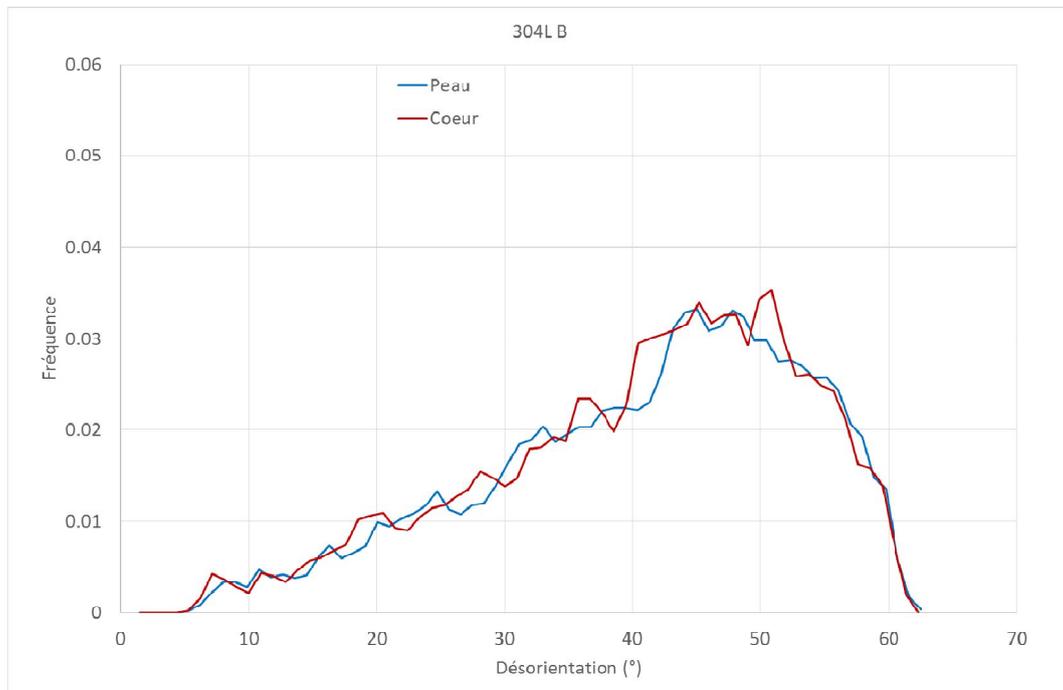


Figure D.1 : Distribution de la désorientation des joints de grains dans l'acier 304L B

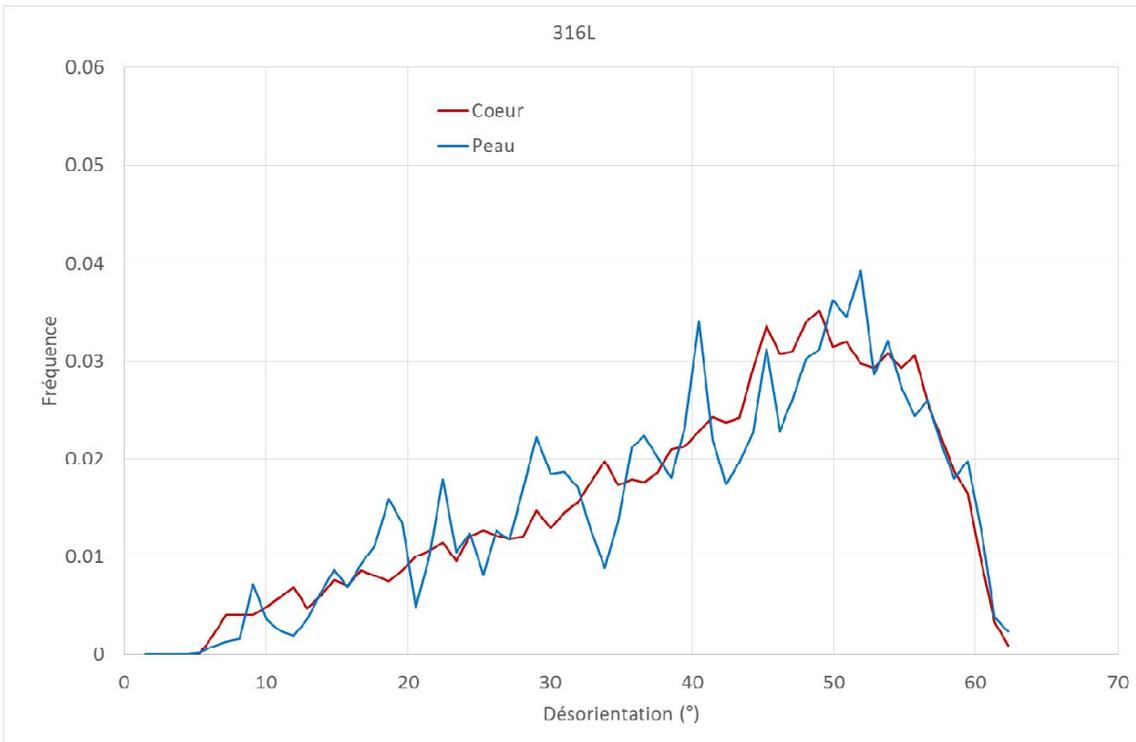


Figure D.2 : Distribution de la désorientation des joints de grains dans l'acier 316L

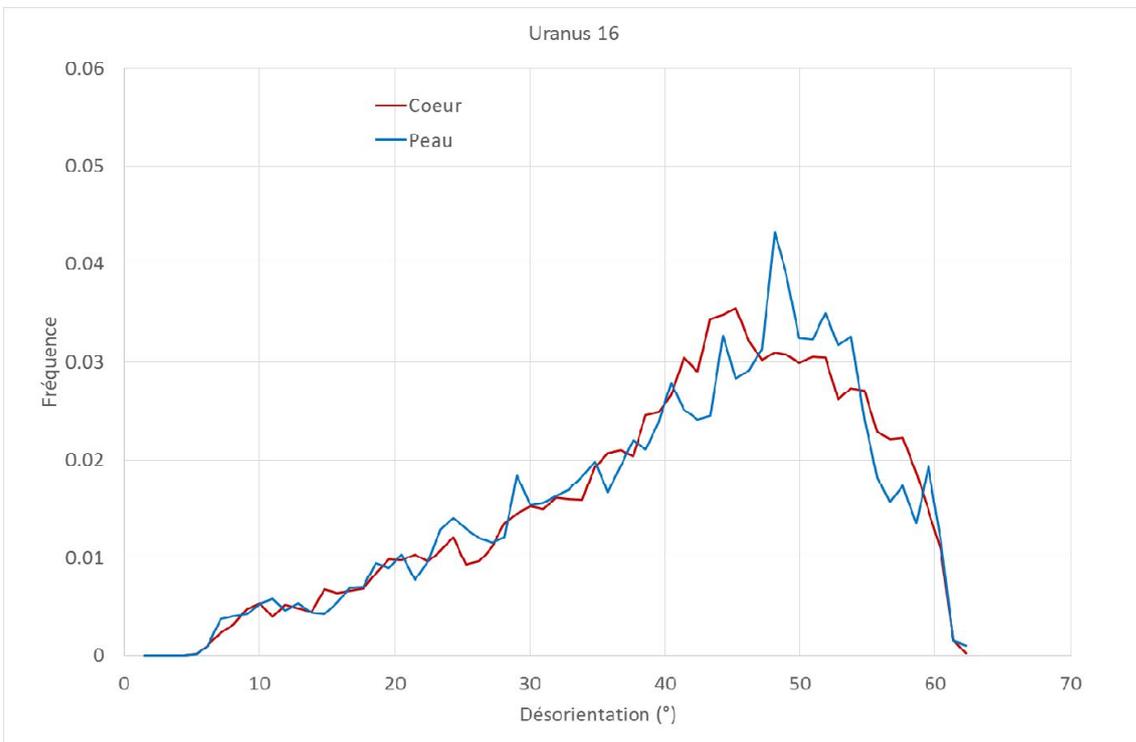


Figure D.3 : Distribution de la désorientation des joints de grains dans l'acier Uranus 16

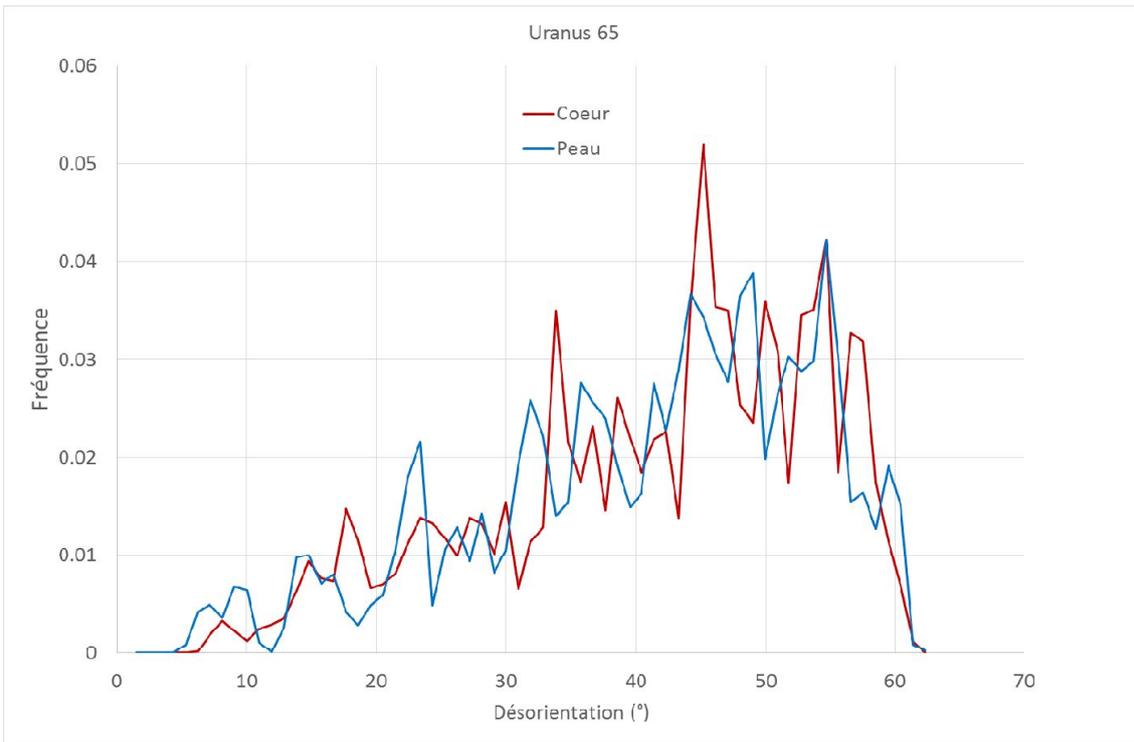


Figure D.4 : Distribution de la désorientation des joints de grains dans l'acier Uranus 65

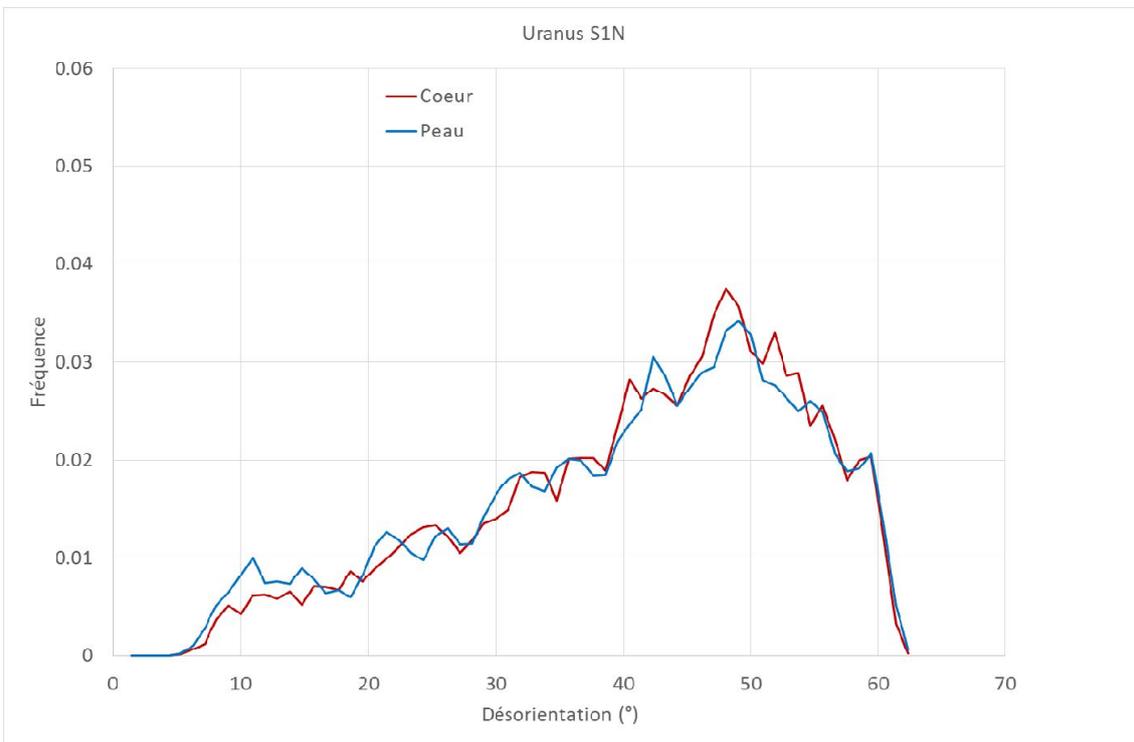


Figure D.5 : Distribution de la désorientation des joints de grains dans l'acier 304L B

Annexe E : Effet de la nature des joints de grains sur la sensibilité à la CIG

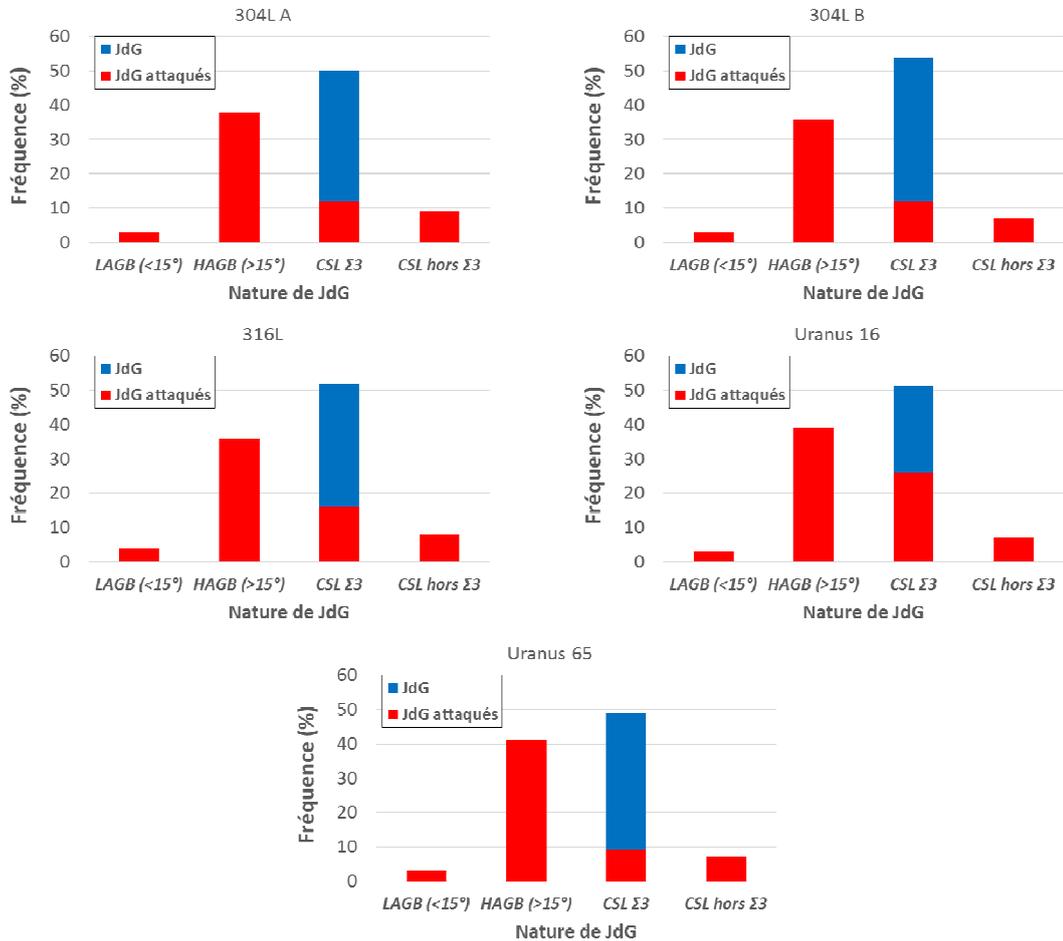


Figure E.1 : Susceptibilité des joints de grains à la CIG en fonction de leur nature et de la nuance d'acier, en bleu la distribution des joints de grains, en rouge la proportion de joint de grains attaqués dans la famille de joints

RÉSUMÉ

L'objectif de cette thèse est d'améliorer la compréhension du phénomène de corrosion intergranulaire d'aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique bouillant concentré et contenant des ions oxydants. L'accent est plus particulièrement mis sur l'étude de facteurs métallurgiques. Pour cela, le comportement en corrosion en milieu nitrique oxydant de 6 aciers inoxydables austénitiques commerciaux a été étudié par voltammétrie linéaire ainsi que par des essais d'immersion. Parmi les aciers étudiés, l'un d'entre eux, l'Uranus S1N, n'est pas sensible à la corrosion intergranulaire mais présente une cinétique de corrosion en surface plus rapide. Cet acier diffère des autres nuances par sa teneur en silicium élevée (4% massique). L'effet du silicium sur la corrosion en surface et la sensibilité à la corrosion intergranulaire est confirmé par l'élaboration d'aciers expérimentaux, contenant des teneurs en silicium comprises entre 1 et 4%. Parmi les aciers sensibles à la corrosion intergranulaire, tous les joints de grains sont attaqués, à l'exception de la majorité des joints $\Sigma 3$. Une augmentation de la teneur en chrome conduit à une diminution de la vitesse de corrosion en surface et aux joints de grains.

L'étude de la composition chimique de joints de grains par sonde atomique tomographique a permis de mettre en évidence la ségrégation intergranulaire des impuretés mais aussi du carbone, que ce soit dans un acier sensible ou insensible à la corrosion intergranulaire. Par contre, aucun enrichissement des joints en silicium par rapport à la matrice environnante n'a pu être détecté, quel que soit l'acier étudié. Les facteurs d'enrichissement estimés pour divers éléments sont globalement plus élevés dans l'Uranus S1N que dans un acier 304L, sensible à la corrosion intergranulaire. Cependant, les joints de grains de l'acier 304L sont plus riches en éléments légers que ceux de l'acier Uranus S1N mais plus pauvres en silicium, en accord avec leurs compositions chimiques nominales. Si les impuretés ont un effet sur la corrosion intergranulaire, cet effet semble inhibé par une teneur en silicium élevée dans l'acier.

Sur la base des résultats obtenus, plusieurs pistes ont été proposées pour rendre compte de la sensibilité à la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques.

MOTS CLÉS

Corrosion intergranulaire, acide nitrique, acier inoxydable austénitique, silicium, SAT

ABSTRACT

The aim of this thesis is to better understand the susceptibility of non-sensitized austenitic stainless steels to intergranular corrosion in a concentrated boiling nitric acid environment containing oxidizing ions. It focuses more specifically on the effect of metallurgical parameters. For this purpose, the corrosion behavior of 6 stainless steels is studied in oxidizing nitric acid, using linear voltammetry and immersion tests. Among the studied stainless steels, one grade (Uranus S1N) is resistant to intergranular corrosion but exhibits a higher surface corrosion rate. This steel differs from the others by its high silicon content (4 wt.%). The effect of silicon on surface and intergranular corrosion is confirmed thanks to the fabrication and study of experimental alloys with silicon contents varying between 1 and 4 wt.%.

Among the stainless steels susceptible to intergranular corrosion, all the grain boundaries are attacked, except the majority of the twin boundaries. In addition, a higher chromium content leads to lower surface and intergranular corrosion rates.

The chemical compositions of grain boundaries were studied by atomic probe tomography for two stainless steels: 304L and Uranus S1N, susceptible and resistant to intergranular corrosion, respectively. The results evidence intergranular segregation of impurities and carbon in both alloys. The enrichment factors are slightly higher in Uranus S1N than in 304L. However, silicon enrichment of the grain boundaries was evidenced in none of them. The results show that, if impurities have an effect on the susceptibility to intergranular corrosion, the effect seems inhibited by a high amount of silicon.

Based on these results, several propositions are made to account for the susceptibility to intergranular corrosion of austenitic stainless steels in oxidizing nitric acid.

KEYWORDS

Intergranular corrosion, Nitric acid, Austenitic stainless steel, Silicon, APT