

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 20 Aout 1955 Skikda
Faculté de Technologie
Département de Génie Mécanique



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de
MAGISTER

De Génie Mécanique

Option : Mécanique des matériaux et des surfaces

Elaboré par : BOUCHAALA Houda

Thème :

**MODELISATION DE L'EFFET DE LA CORROSION
SUR DES TUBES INOXYDABLES DESTINES AUX
APPAREILS A PRESSION**

Devant le jury composé de :

Président :	Dr. KHOCHMANE Lakhdar	M.C.A	Université du 20 aout 1955, Skikda
Rapporteur :	Pr. BELLAOUAR Ahmed	Professeur	Université Constantine -1
Examineurs :	Dr. CHAIB Rachid	M.C.A	Université Constantine -1
	Dr. BOUZAOUIT Azzedine	M. C.A	Université du 20 aout 1955, Skikda

Année 2014

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 20 Aout 1955 Skikda
Faculté de Technologie
Département de Génie Mécanique



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de
MAGISTER

De Génie Mécanique

Option : Mécanique des matériaux et des surfaces

Elaboré par : BOUCHAALA Houda

Thème :

**MODELISATION DE L'EFFET DE LA CORROSION
SUR DES TUBES INOXYDABLES DESTINES AUX
APPAREILS A PRESSION**

Devant le jury composé de :

Président :	Dr. KHOCHMANE Lakhdar	M.C.A	Université du 20 aout 1955, Skikda
Rapporteur :	Pr. BELLAOUAR Ahmed	Professeur	Université Constantine -1
Examineurs :	Dr. CHAIB Rachid	M.C.A	Université Constantine -1
	Dr. BOUZAOUIT Azzedine	M. C.A	Université du 20 aout 1955, Skikda

Année 2014

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier Monsieur BELLAOUAR Ahmed, Professeur à Université Constantine -1, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, ses compétences scientifiques et le soutien sans faille qu'il m'a apporté tout au long de ce parcours.

J'exprime ma gratitude à Monsieur KHOCHMANE Lakhdar, maître de conférences à l'université du 20 août 55-Skikda, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur CHAIB Rachid, maître de conférences à l'université Constantine -1 et Monsieur BOUZAOUIT Azzedine, maître de conférences à l'université du 20 août 55-Skikda, qui ont accepté de participer au jury.

Je remercie vivement tous ceux qui ont apporté leur concours à cette recherche et plus particulièrement Messieurs ; CHAOUCH Saad, KAZZAR Mohammed, DERDOUH Fouad et LATRECHE Salah, pour leurs aides et leurs expériences tout au long de ma thèse.

Je tiens à remercier particulièrement ma famille et mes amis, ainsi que le personnel de l'université du 20 août 55 -Skikda qui ont contribué à ce travail.

RESUME

Le travail présenté dans ce mémoire concerne le comportement mécanique d'un tube en acier inoxydable travaillant dans des appareils à haute pression sous l'effet de la corrosion sèche. Cette dernière est modélisée par une perte d'épaisseur homogène sur toute la longueur du tube. Le modèle prédictif de comportement mécanique du tube est modélisé par le logiciel COMSOL en appliquant la méthode des éléments finis. Les résultats mettent en évidence les zones dangereuses du tube ce qui facilite le suivi, le contrôle, l'inspection et la maintenance de l'installation afin d'éviter des accidents cataclysmiques.

Mots clés : Modélisation, tubes inoxydables, pression, corrosion sèche, intergranulaire, piqûres, sous contrainte, température, humidité.

ABSTRACT

The work presented in this thesis concerns the mechanics of a stainless steel tube working in high-pressure equipment under the influence of dry corrosion behavior. This latter is modeled as a loss of uniform thickness over the entire length of the tube. The predictive model of mechanical behavior of the tube is modeled by COMSOL software using the finite element method. The result highlights the dangerous areas of the tube which facilitates the monitoring, control, inspection and maintenance of the installation in order to avoid accidents cataclysmic.

ملخص

العمل المقدم في هذه المذكرة يتعلق بدراسة السلوك الميكانيكي لأنبوب الفولاذ المقاوم للصدأ يعمل في معدات الضغط العالي تحت تأثير التآكل الجاف. ويؤدي تأثير هذا التآكل على الأنبوب إلى فقدان في سمكه. وعلى غرار النموذج التنبؤي المتعلق بالسلوك الميكانيكي للأنبوب تم تنفيذ النمذجة العددية على الرمز الحسابي COMSOL استناداً إلى طريقة العناصر المحدودة. النتائج المتحصلة عليها تسلط الضوء على المناطق الخطرة أو المتآكلة من الأنبوب مما يسهل الرصد والمراقبة والتفتيش وصيانة المنشآت من أجل تجنب وقوع الحوادث.

TABLE DES MATIERES

RESUME	i
ABSTRACT	i
ملخص	i
TABLE DES MATIERES	ii
NOMENCLATURE	vi
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX	ix
INTRODUCTION GENERALE	1
I. CORROSION HUMIDE DES METAUX	3
I.1- GENERALITES	3
I.2- PRINCIPE DE LA CORROSION ELECTROCHIMIQUE	5
I.3- DIAGRAMMES D'EQUILIBRE ELECTROCHIMIQUE	7
I.3 .1-Le potentiel d'électrode	7
I.3 .2-Diagrammes de Pourbaix	8
I.3 .2- Les droites de Tafel	11
I.4 - LES FACTEURS DE LA CORROSION	12
I.5 - LES TYPES DE CORROSION	13
I.5.1- La corrosion localisée par piqures	13
I.5.2- La corrosion localisée par cavernes	14
I.5.3- La corrosion généralisée ou uniforme	15
I.5.4- La corrosion galvanique ou de contact	15
I.5.5- La corrosion intergranulaire	17
I.5.6- La corrosion sous contrainte	17
I.5.7- La corrosion par courants vagabonds	18

I.6- LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION	18
I.6.1- Protection électrique	19
I.6.1.1- Protection cathodique	20
I.6.1.2- Protection anodique	21
I.6.2- Revêtements métalliques	21
I.6.2.1- Revêtements anodiques	22
I.6.2.2- Revêtements cathodiques	22
I.6.3- Inhibition	22
II. CORROSION SECHE DES METAUX	24
II.1- GENERALITES	24
II.2- CORROSION A HAUTE TEMPERATURE	25
II.2.1- Les mécanismes d'oxydation sèche	25
II.2.2- Comportements cinétiques à haute température	27
II.3- CORROSION PAR LES HALOGENES	28
II.3.1- Chloruration en l'absence d'oxygène	28
II.3.2- Chloruration en présence d'oxygène	28
II.3.2.1- Mécanismes de l'oxydation active	28
II.3.2.2- Cinétiques de corrosion dans les milieux O ₂ -Cl ₂	29
II.3.2.3- Corrosion dans les milieux contenant HCl	30
III. LES ACIERS INOXYDABLES	31
III.1- GENERALITES	31
III.2- PROPRIETES DES FILMS PASSIFS SUR ACIERS INOXYDABLES	33
III.2.1- Formation de la couche passive	35
III.2.2- Rôle des éléments d'alliage	36
III.3- LA CORROSION SOUS CONTRAINTE DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES	37
III.3.1- Effets de contraintes	38
III.3.2- Facteurs métallurgiques	39
III.3.3- Les modèles de la corrosion sous contrainte	39

III.3.3.1- Dissolution anodique accélérée par la rupture du film	39
III.3.3.2- Clivage induit par croissance de film	40
III.3.3.3- Effets du facteur d'intensité de contraintes	40
III.3.4 Initiation de la CSC : contrainte seuil et rôle de la corrosion localisée	41
III.3.5- L'électrochimie et les mécanismes de la CSC	42
III.4- CORROSION INTERGRANULAIRE DES ACIERS INOXYDABLES	44
III.5- LA CORROSION PAR PIQUES DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES	45
IV. PROCEDURE DE MODELISATION	46
IV.1- PROCEDURE DE MODELISATION DES ELEMENTS FINIS	46
IV.1.1- Cas thermique	46
IV.1.1.1- Tenseur de conductivité thermique	46
IV.1.1.2- Bilan Thermique : Equation de Chaleur	48
IV.1.2- CAS Mécanique	49
IV.1.2.1- Tenseur des contraintes	49
IV.1.2.2. Vecteur de contrainte	50
IV.1.2.3- Contrainte normale et tangentielle	50
IV.1.2.4. Contraintes principales et directions principales	51
IV.1.2.5- Déplacements – Déformations	52
IV.1.2.6. Déformations principales et directions principales	53
IV.1.3- Elasticité et thermo-élasticité	54
IV.1.3.1- Déformations thermo-élastiques	54
IV.1.3.2- Elasticité	54
IV.1.3.3- Critères de limite élastique	55
IV.1.3.4- Déformation thermique et thermo-élasticité isotrope	56
IV.2- PROCEDURE DE MODELISATION NUMERIQUE	57
IV.2.1- Introduction à « COMSOL ».....	57
IV.2.2- Conception d'un modèle	58

IV.2.3- Choix du matériau	59
IV.2.4- Choix d'un maillage	60
IV.2.5- Les charges	62
V. RESULTATS ET DISCUSSIONS	63
V.1- CAS DE LA CHARGE DE PRESSION	63
V.1.1- Tube de 7 mm d'épaisseur	63
V.1.2 Tube de 6,99 mm d'épaisseur	65
V.1.3- Comparaison entre les tubes de 7 et 6,99 mm d'épaisseur	67
V.2- CAS THERMOMECHANIQUE (THERMO-ELASTICITE)	68
V.2.1- Tube de 7 mm d'épaisseur	68
V.2.2- Tube de 6,99 mm d'épaisseur	70
V.2.3- Comparaison entre les tubes de 7 et 6,99 mm d'épaisseur	72
V.3. LES CONTRAINTES DE VON MISES	73
CONCLUSION GENERALE	75
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	76
ANNEXE : MANUEL OPERATIONNEL DU FOUR DE CRAQUAGE DE L'EDC	

NOMENCLATURE

T : Temperature	[°C]
T_{ref} : Température de référence	[°C]
Φ : Flux de chaleur	[W/ m ²]
Q : la quantité de chaleur	[J]
φ : Densité flux de chaleur	[W]
λ : Conductivité thermique	[W/m°C]
h : Coefficient de transfert de chaleur par convection	[W/m ² °C]
ρ : Masse volumique	[kg/m ³]
α : Coefficient de dilatation thermique	1/K
σ : Contrainte uni axiale	[N/mm ²]
σ_{eq} : Contrainte équivalente de VON MISES	[N/mm ²]
σ_n : Contrainte normale	[N/mm ²]
τ : Contrainte tangentielle	[N/mm ²]
E : Le module de Young	[N/mm ²]
ε_{el} : déformation élastique	%
ε_{th} : déformation thermique	%
ε_{tot} : déformation Totale	%
ν : Coefficient de Poisson	

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 - Volume relatif des produits d'oxydation du fer	6
Figure I.2- Diagramme de Pourbaix : organisation générale	8
Figure I.3- Diagramme de Pourbaix : (a) du Fer simplifié, (b) du Fer-H ₂ O	9
Figure I.4-Diagramme de Pourbaix : (a) du Cu simplifié, (b) du Cu-H ₂ O	10
Figure I.5-Diagramme de Pourbaix : (a) du Al simplifié, (b) de l'Al-H ₂ O	11
Figure I.6- Courbe courant-tension donnant les droites de Tafel	12
Figure I.7- Propagation d'une piqûre en milieu chloruré	14
Figure I.8- Corrosion caverneuse dans un milieu chloruré	14
Figure I.9 - Moyens de prévention de la corrosion	19
Figure II.1- Différentes étapes se produisant lors de l'oxydation à haute température de nombreux matériaux métalliques	26
Figure II.2- Diverses cinétiques de corrosion à hautes températures	27
Figure II.3- Corrosion par l'acide chlorhydrique	30
Figure III.1- Courbe anodique de polarisation dans le cas d'un acier inoxydable	34
Figure III.2- Représentation schématique de la formation du film passif d'un acier inoxydable par déprotonation de l'eau	36
Figure III.3- Exemple de courbe vitesse de fissure-intensité de contrainte pour la CSC, montrant les effets de la composition des alliages et de l'écrouissage à froid sur la CSC des aciers inoxydables austénitiques en solution chlorurée à haute température	41
Figure III.4- Corrélation entre la CSC et divers types de comportement électrochimique. Les lettres se réfèrent aux types de CSC définies dans le texte. Les flèches indiquent les domaines possibles de CSC	43
Figure IV.1- Le vecteur densité de flux	46
Figure IV.2- Matériau anisotrope	47

Figure IV.3- Matériau isotrope	47
Figure IV.4- Bilan thermique	48
Figure IV.5- Contraintes autour du point A	49
Figure IV.6- Contrainte normale σ et tangentielle τ en un point A	51
Figure IV.7- Contraintes principales autour du point A.....	51
Figure IV.8- Modèle d'un tube dans un four	59
Figure IV.9- Propriétés du matériau	59
Figure IV.10- Choix d'un maillage du tube	61
Figure IV.11- Maillage du tube	61
Figure V.1- Déformation suivant les trois axes : a) X, b) Y, c) Z (tube 7mm)	64
Figure V.2- Variation de la déformation suivant X, Y et Z (tube 7 mm)	64
Figure V.3- Déplacements suivant l'axes : a) X, b) Y, c) Z (tube 6,99)	66
Figure V.4- Variation de la déformation suivant X, Y et Z (tube 6,99 mm)	66
Figure V.5- Comparaison des déformations suivant Y des tubes d'épaisseur de 7 et 6,99 mm	67
Figure V.6- Déformation totale suivant : a) X, b) Y, c) Z (tube 7 mm)	69
Figure V.7- Variation de la déformation suivant X, Y, Z (tube 7 mm)	69
Figure V.8- Déformation totale suivant : a) X, b) Y, c) Z (tube 6,99 mm)	71
Figure V.9- Variation de la déformation suivant X, Y et Z (tube 6,99 mm)	71
Figure V.10- Comparaison de la déformation totale, suivant Y, entre les tubes de 7 et 6,99mm.....	72
Figure V.11- Contraintes de Von Mises (tube 7 mm)	73
Figure V.12- Distribution de la contrainte Von Mises au niveau du coude (tube 7 mm) ..	73
Figure V.13- Contraintes de Von Mises (tube 6,99 mm)	74
Figure V.14- Distribution de la contrainte Von Mises au niveau du coude (tube 6,99mm).....	74

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1- les facteurs de la corrosion.....	13
Tableau I.2- Série galvanique, obtenu dans l'eau de mer à 25°C	16
Tableau I.3- Quelques exemples de couples matériau-milieu sensibles à la corrosion sous contrainte	18
Tableau II.1- Importance du dommage subi par les matériaux métalliques dans quatre situations de corrosion sèche.....	24
Tableau III.1-Quelques exemples de couples matériau-milieu sensibles à la corrosion sous contrainte.....	38
Tableau IV.1- Propriétés physique de l'acier 304L à différentes températures (Coefficient de Poisson $\nu = 0.30$).....	60
Tableau V.1 : Valeurs des déformations suivant X, Y et Z	67
Tableau V.2 : Valeurs des déformations suivant X, Y et Z	72

INTRODUCTION GENERALE

Tous les métaux et alliages ont tendance à revenir à leur forme naturelle c'est-à-dire sous forme d'oxydes. Le phénomène de la corrosion reste toujours un problème d'actualité car les pertes enregistrées sont considérables en termes de matériel et d'argent. Ceci s'explique par l'utilisation à grande échelle des alliages et matériaux métalliques malgré l'intégration de nouveaux matériaux tels-que les composites. Aujourd'hui, certaines compagnies d'assurance refusent d'assurer des véhicules à taux d'intégration élevé en matériaux non métalliques car la réparation et l'entretien de ces derniers suscitent encore beaucoup de contrainte. Du point de vue économique, la corrosion pose un problème très important, le remplacement du matériel corrodé constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations nécessaires pour effectuer les réparations.

Ces données ont conduit à développer un très grand nombre de matériaux et alliages métallique résistant à la corrosion, parmi ces aciers on trouve l'inox.

Les aciers inoxydables ont la particularité de se recouvrir d'un film d'oxydes dit film passif protecteur leur conférant une bonne résistance à la corrosion.

L'inox comme tous les matériaux subissent une certaine détérioration en fonction des milieux, et tous les milieux sont plus ou moins corrosif.

L'importance de la corrosion industrielle des métaux et alliages, nous a motivé d'étudier la corrosion du tube inoxydable (AISI 304) d'un four de craquage de EDC (déchlorure d'éthylène) au niveau de l'unité CP1K Sonatrach-Skikda.

La production de VCM à partir d'EDC s'obtient par une réaction de craquage dans un four chauffé à une température d'environ 520 °C, le EDC purifié se divise en VCM et en HCl avec des taux de conversion de 50 à 65 %.

Le 1,2-dichloroéthane(EDC) est un liquide incolore, inflammable à la température ambiante et dégageant une odeur sucrée rappelant celle du chloroforme, dont la formule moléculaire est $C_2H_4Cl_2$, leur décomposition thermique conduit à la formation de produits toxiques Il s'agit d'un produit chimique synthétique très volatil, très peu soluble dans l'eau

(0,8 % en poids à 20°C), mais miscible à la plupart des solvants organiques. En outre, le EDC dissout un grand nombre de substances telles que graisses, huiles, résines...

Le chlorure de vinyle (VCM) est utilisé comme monomère pour la production de polychlorure de vinyle (PVC) et des copolymères associés. Un exemple de copolymère est la production de chlorure de polyvinylidène, un plastique utilisé pour les emballages.

L'objectif principal de ce mémoire est donc de mettre en évidence, d'un point de vue comparatif, le comportement à la corrosion de l'acier inoxydable AISI 304, en prenant un tube référence (sans perte d'épaisseur) et l'autre avec une perte d'épaisseur de 0,01 mm dans un milieu gazeux.

L'étude concernera principalement le calcul des contraintes et déformations dans ces structures sous l'effet de pressions et de température, pour avoir les zones les plus affectées de la corrosion. Le code « COMSOL » est utilisé dans cette étude. La méthode des éléments finis est appliquée pour discrétiser les équations constitutives telle que implémentée dans COMSOL.

I. CORROSION HUMIDE

DES METAUX

I. CORROSION HUMIDE DES METAUX

I.1- GENERALITES

Le phénomène de corrosion est connu depuis premiers âges de l'homme sur la terre, mais son étude scientifique a dû attendre les essais de De La Rive, à l'université de Grenoble, et ceux de Faraday (1791- 1867) sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique .Cependant, cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion, ni à la compréhension de la corrosion humide. Par exemple, la corrosion sèche fait intervenir la réaction chimique du milieu extérieur directement sur le matériau .Elle est typique de la corrosion par les gaz et se rencontre à haute température.

Sur le plan thermodynamique, la cause fondamentale de toutes les réactions mises en jeu en corrosion, est la diminution de l'énergie libre du système. En effet, les métaux ou leurs alliages ne sont généralement pas thermodynamiquement stables dans leurs environnements et tendent ainsi à retourner à leur état naturel de minerais sous formes d'oxydes, de sulfures, de carbonates, etc. [1].

Par conséquent, le phénomène de corrosion se place dans un contexte économique très important : le coût de la corrosion, qui recouvre l'ensemble des moyens de lutte contre la corrosion, le remplacement des pièces ou ouvrages corrodés et les conséquences directes et indirectes des accidents dus à la corrosion, est estimé à 2 % du produit brut mondial [2]. Chaque seconde, ce sont quelque 5 tonnes d'aciers qui sont ainsi transformées en oxydes de fer, mais sur le coût total, 20à25% des pertes peuvent être économisés par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection.

Définition

La corrosion peut définie de plusieurs manières :

Destruction ou détérioration des matériaux à travers l'interaction d'un environnement agressif [3].

- a. Destruction des matériaux par des moyens non mécaniques.
- b. Retour des métaux et alliages à leur état naturel de minerais (état le plus stable).
- c. La corrosion est définie [4], comme une «interaction physicochimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et

souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique dont ils font partie. Cette interaction est généralement de nature électrochimique ».

Quelle que soit la définition adoptée, le résultat est le même : il conduit à la réparation, soit au remplacement de la structure endommagée.

On voit donc que le terme corrosion est beaucoup plus général que celui de rouille qui est réservé exclusivement à la corrosion du fer et des aciers peu alliés, corrosion qui se traduit surtout par la formation d'oxyde ferrique.

Processus de la corrosion humide

La corrosion humide est la plus rencontrée dans l'industrie du gaz et du pétrole ainsi que dans l'industrie pétrochimique. Elle est responsable de la dégradation des structures métalliques en contact avec tout milieu susceptible de contenir de l'eau, milieu complexe contenant quantité d'espèces chimiques dissoutes ou en suspension, mais aussi avec les sols qui contiennent tous plus ou moins d'humidité, et encore avec les gaz amenant des condensations d'eau. Cet environnement c'est aussi la plupart des milieux industriels liquides.

La corrosion des métaux en milieu aqueux résulte de l'oxydation du métal, mais pas nécessairement par le dioxygène de l'air qui est dissout dans l'eau : l'oxydation peut également se produire avec d'autres espèces chimiques, notamment des ions.

L'oxydation peut aussi se produire sans dissolution. Par exemple, l'oxygène réagit avec l'aluminium pour former une couche d'oxyde (alumine Al_2O_3) ; si cette couche est compacte et adhérente, elle protège la pièce. On dit que le métal est passivé. Une pièce passivée continue à se dissoudre, mais à une vitesse extrêmement lente, la couche d'oxyde dite « passive » faisant écran. La pièce est donc considérée comme totalement protégée contre la corrosion [5].

I.2-PRINCIPE DE LA CORROSION ELECTROCHIMIQUE

La corrosion humide fonctionne comme une pile électrochimique et doit donc réunir simultanément quatre facteurs pour pouvoir se déclencher:

1. **Une anode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction d'oxydation entraînant une dissolution de cette partie sous forme de cations positifs dans le milieu aqueux.
2. **Une cathode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction de réduction d'une espèce contenue dans l'électrolyte (dégagement d'hydrogène par réduction d'ions H^+ , formation d'eau par réduction de l'oxygène en milieu acide, formation d'ions OH^- par réduction de l'oxygène en milieu basique, dépôt d'un métal par réduction d'un de ses cations...)
3. **Un conducteur électrique** qui puisse véhiculer les électrons libérés à l'anode vers la cathode. Ce rôle est assuré par le métal lui-même.
4. **Un conducteur ionique** qui puisse permettre la migration des cations libérés à l'anode vers les anions libérés à la cathode pour assurer la neutralité électrique et fermer le circuit électrique. Ce rôle est joué par le milieu électrolytique lui-même.

La création de ces piles électrochimiques conduit à la dissolution du métal dans les zones anodiques selon la réaction d'oxydation :



Les électrons libérés par la réaction anodique sont consommés à la cathode par la réaction cathodique :

- En présence d'oxygène :



- En absence d'oxygène :



Ensuite, les ions ferreux réagissent avec les ions OH^- pour former de l'hydroxyde ferreux :



Puis, une oxydation lente conduit aux oxydes hydratés : $\gamma\text{-FeOOH}$ (lépidocrocite) qui représente la rouille fraîchement formée, $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite) qui représente la rouille vieillie, et la magnétite Fe_3O_4 . En effet, suivant l'état d'oxydation, le fer métallique forme des oxydes dont le volume peut être jusqu'à 6 fois supérieur au volume initial, comme le montre la *figure I. 1*.

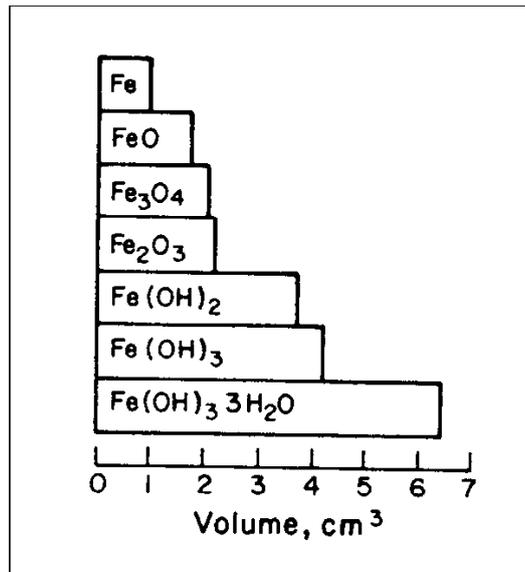


Figure I.1 - Volume relatif des produits d'oxydation du fer [6]

Du point de vue électrochimique, ces réactions ne sont possibles, pour une solution donnée, qu'à partir d'un certain potentiel effectif, appelé potentiel d'anode E_A , défini par la relation de Nernst:

$$E_A = E_A^0 + \frac{R_c T}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}]} \quad (I.5)$$

Où : E_A^0 est le potentiel standard d'électrode à l'anode, R_c la constante des gaz parfaits, F la constante de Faraday ($F = 96487$ coulombs), T la température absolue, n le nombre d'électrons libérés par la réaction.

Pour le fer, la relation de Nernst devient (avec $E_A^0 = -0.44$ V, $R_c = 8.314$ J/K°, $F = 96487$ coulombs, $T = 25^\circ$ C, $n = 2$ et $[\text{Fe}] = 1$) :

$$E_A = -0,44 + 0,00296 \log[\text{Fe}^{2+}] \quad (I.6)$$

Où $[Fe^{2+}]$ est la concentration en Fe^{2+} définie par la solubilité de $Fe(OH)_2$ qui reste faible. Le potentiel d'électrode pour la réaction cathodique (I.7), E_C , est défini par la relation suivante :

$$E_C = E_C^0 + \frac{R_C T}{nF} \ln \frac{[O_2][H_2O]^2}{[OH^-]^4} \quad (I.7)$$

Où : E_C^0 est le potentiel standard d'électrode à la cathode. La relation devient (en substituant $E_C^0 = -0,401V$, $R_C = 8.314 J/°K$, $F = 96487$ coulombs, $T = 25°C$, $n = 4$ et $\log [OH] = pH - 14$)

$$E_C = 1,229 + 0,0148 \log [O_2] - 0,0591 \quad (I.8)$$

Où : $[O_2]$ est la concentration d'oxygène.

A partir de E_C et E_A , on peut définir la force électromotrice de la corrosion comme :

$$e = E_C - E_A \quad (I.9)$$

Enfin :

$$e = 1,669 + 0,0148 \log [O_2] - 0,0591 pH - 0,0296 \log [Fe^{2+}] \quad (I.10)$$

Cette force électromotrice conduit le courant de corrosion, dans l'électrolyte, de l'anode à la cathode. Elle nous indique que le taux de corrosion est influencé par le pH et la concentration en oxygène et la concentration en Fe^{2+} .

I.3- DIAGRAMMES D'EQUILIBRE ELECTROCHIMIQUE

I.3.1-Le potentiel d'électrode

Le potentiel d'électrode correspond à l'état stationnaire, en terme de courant électrique, entre la dissolution du métal (fer des aciers) et la réaction de réduction associée, qui conduit à la formation d'ions hydroxydes (OH^-), à partir de l'oxygène gazeux.

Il est à noter qu'un courant est échangé entre les zones de dissolution et celles de réduction de l'oxygène. Ces zones peuvent être nombreuses si le métal a une grande aire de contact avec son milieu environnant.

PH d'une solution

Le PH est par définition, une mesure de l'activité des ions H⁺ contenues dans une eau.

Le pH est une mesure de l'acidité, ou de l'alcalinité d'une solution, au moyen d'une échelle variant de 0 à 14.

$\text{pH} = -\text{Log}$ de la concentration en ions hydrogène de la solution.

$\text{pH} < 7$ solution acide

$\text{pH} = 7$ solution neutre

$\text{pH} > 7$ solution basique

Le potentiel du métal et le pH du milieu environnant sont les paramètres sur lesquels les méthodes électrochimiques de protection peuvent agir. L'influence de ces paramètres dans l'état d'un métal est schématisée dans les diagrammes de Pourbaix.

I.3.2- Diagramme de Pourbaix

Le professeur, Marcel POURBAIX a établi pour la plupart des métaux des diagrammes pH-potentiel d'équilibre des réactions, qui décrivent les différentes réactions théoriques possibles entre un métal et ses ions en présence d'eau.

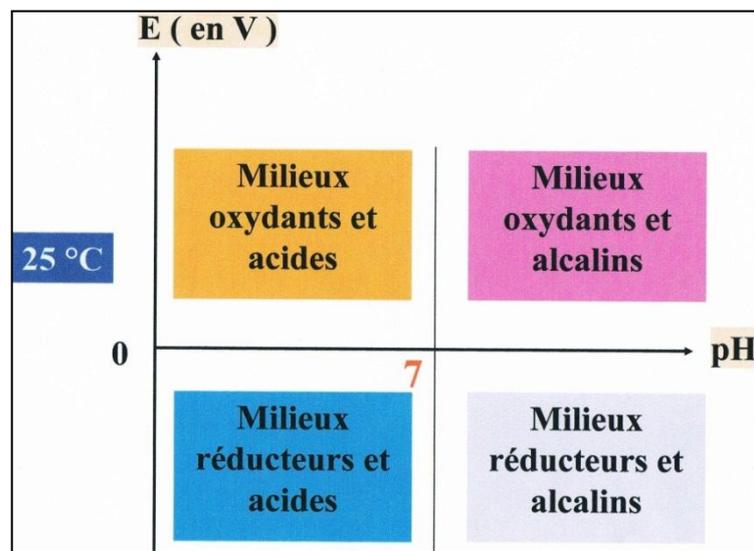


Figure I.2- diagramme de Pourbaix : organisation générale

Pourbaix [7] a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système tel que l'eau à 25 °C peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH (figure I.3). Il est primordial de souligner qu'un métal (M) n'est corrodable que si $[M^{n+}]$ est supérieur à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Ce dernier permet de déterminer les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques. Ils apportent donc un élément de compréhension des mécanismes de la corrosion ; il faut cependant rester prudent, car ces diagrammes sont tracés pour des matériaux purs et des solutions idéales, en l'absence de toute considération cinétique.

Selon la solubilité des corps formés, il en a déduit des domaines théoriques de situation du métal, on distingue trois principaux domaines :

- **Domaine d'immunité** où le métal est stable et où toute possibilité de corrosion est écartée.
- **Domaine de passivation** où le métal peut se recouvrir d'un oxyde ou hydroxyde stable susceptible de jouer un rôle protecteur.
- **Domaine de corrosion** acide ou basique où ce sont les ions métalliques ou complexes qui sont stables.

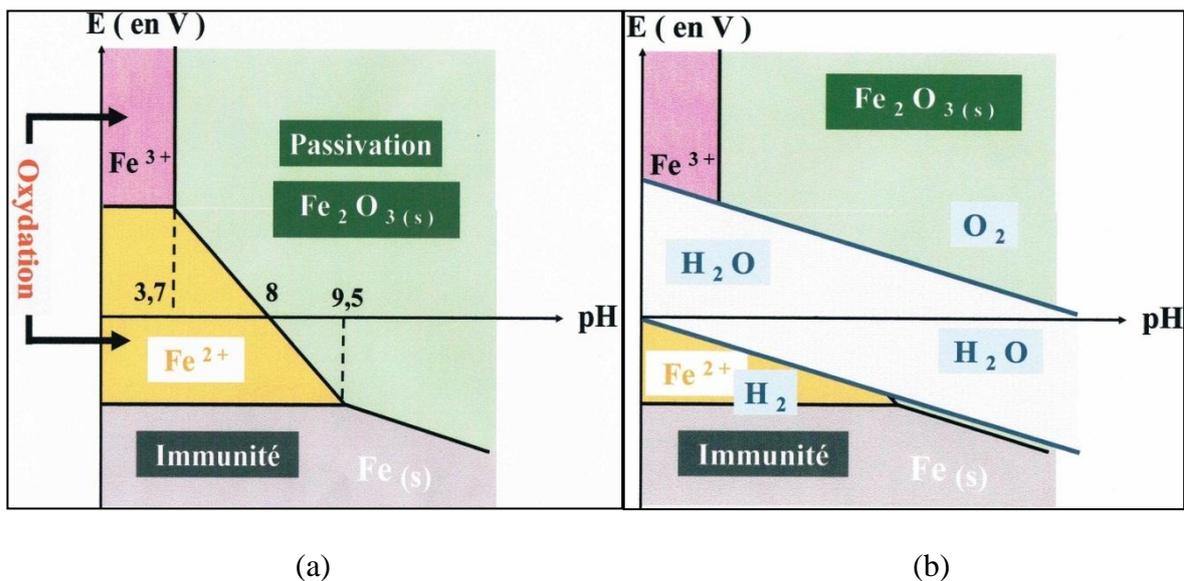


Figure I.3- Diagramme de Pourbaix : (a) du Fer simplifié, (b) du Fer-H₂O

Il est à noter que les diagrammes de Pourbaix sont construits à partir de données thermodynamiques : ils n'apportent donc aucune donnée quant à la vitesse des réactions de transformations qu'ils peuvent indiquer, comme par exemple la formation de complexes passivant à l'interface du métal. Ces diagrammes ne doivent donc pas être pris dans un sens absolu.

Diagrammes de Pourbaix du Cuivre et d'aluminium

Les diagrammes potentiel-pH des systèmes *cuivre-H₂O* et de *l'aluminium-H₂O* à 25°C font apparaître trois domaines (Figures I.4 et I.5) :

- Domaine de corrosion : en solution acide, les diagrammes prévoient la dissolution du cuivre avec la formation d'ions cuivreux Cu^+ instables qui se transforment ensuite en Cu^{2+} et d'ion Al^{3+} , tandis qu'en solution alcalines, l'aluminium est sous forme d'aluminate AlO_2^- alors que le cuivre est sous forme d'ions bicuprite $HCuO_2^-$, ou cuprite CuO_2^{2-} .
- Domaine de passivité : la corrosion du cuivre et d'aluminium permet la précipitation d'oxydes et/ou d'hydroxydes qui protègent ces matériaux en réduisant considérablement la vitesse de corrosion.
- Domaine d'immunité où la forme la plus stable est le métal.

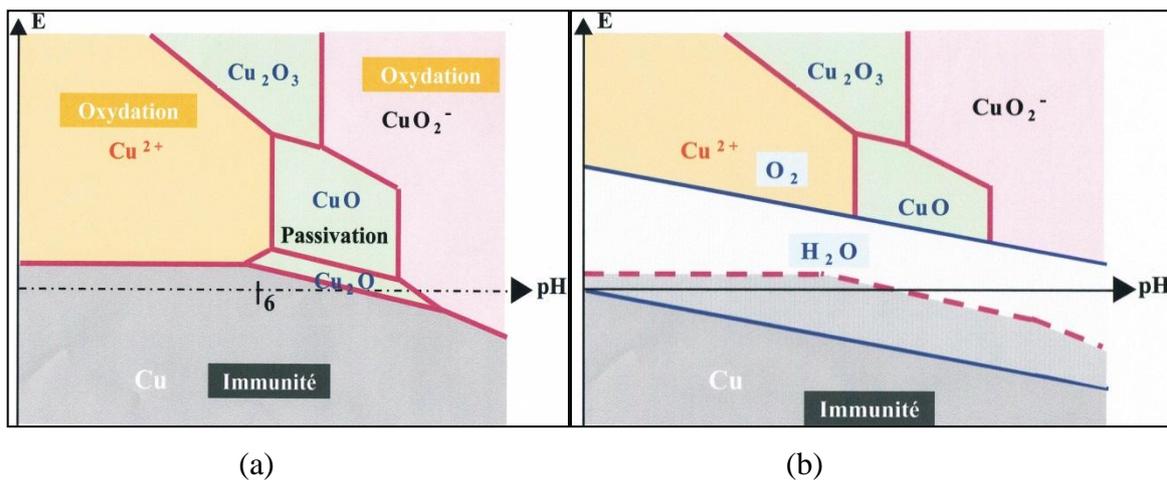


Figure I.4- Diagramme de Pourbaix : (a) du Cu simplifié, (b) du Cu-H₂O

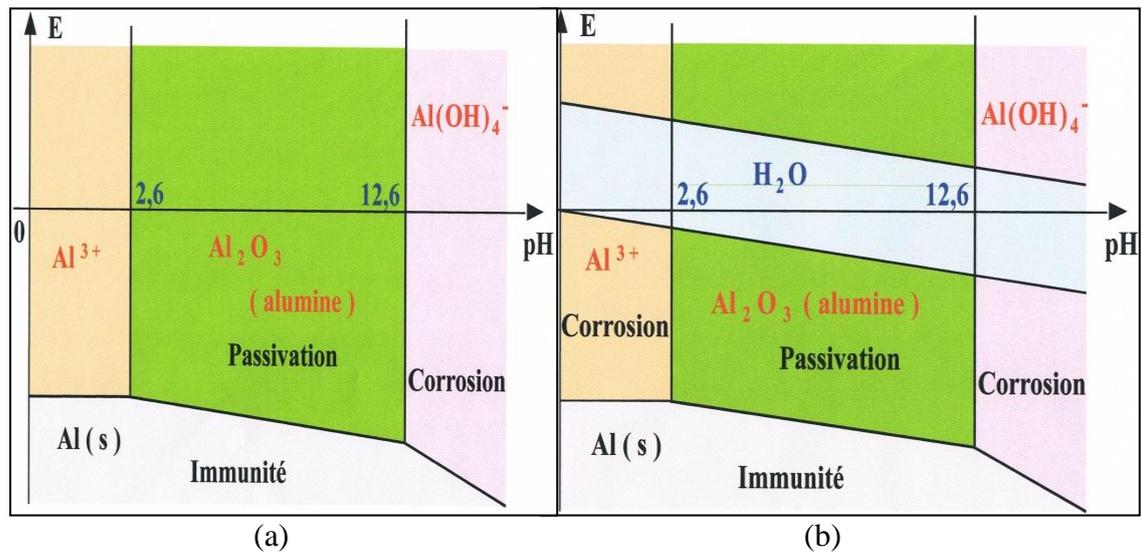


Figure I.5- Diagramme de Pourbaix : (a) du Al simplifié, (b) de l'Al-H₂O

I.3.3- Les droites de Tafel

Les courbes $\log i = f(E)$ qui représentent la variation du logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel présentent deux droites dites "droites de Tafel" (figure I.6).

• Détermination de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir de l'exploitation des courbes intensité-potentiel.

Par construction anode et cathode peuvent être séparées et le courant de corrosion i_{corr} , intensité commune des composantes anodique et cathodique au point de courant nul (figure I.6. ci-dessous), peut être estimé directement.

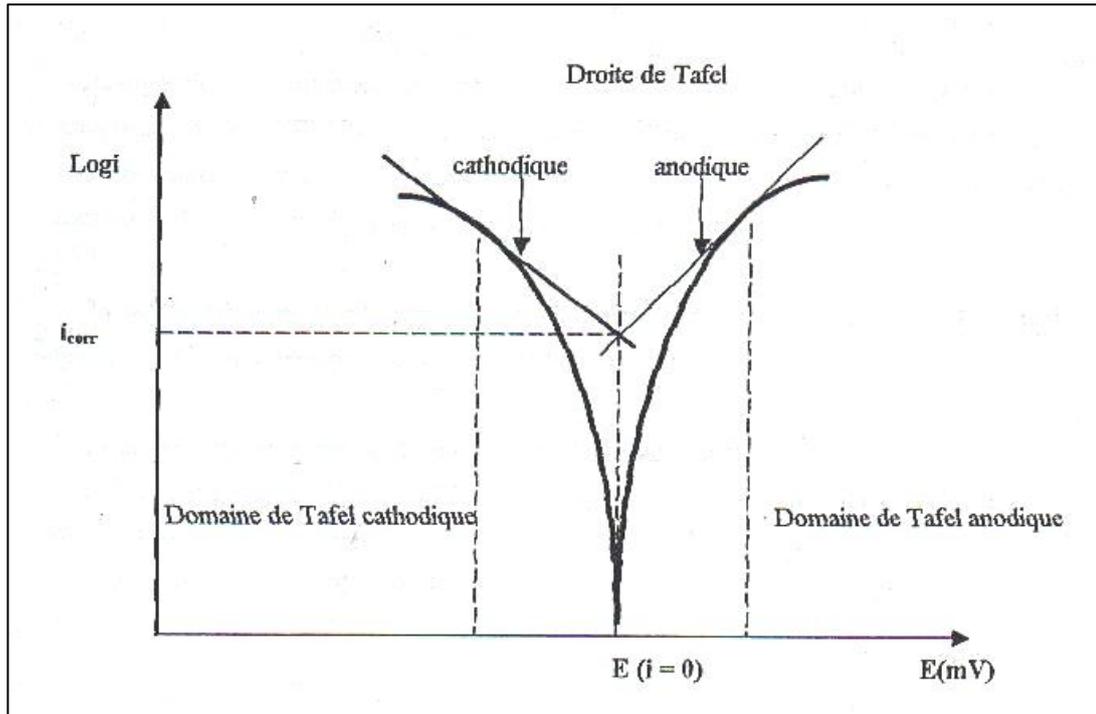


Figure I.6- Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel

I.4- LES FACTEURS DE LA CORROSION

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que les :

- Facteurs définissant les modes d'attaque,
- Facteurs métallurgiques,
- Facteurs définissant les conditions d'emploi,
- Facteurs dépendant du temps.

Tous ces facteurs sont représentés sur le tableau suivant :

Tableau I.1- Les facteurs de la corrosion

facteurs définissant les modes d'attaque	facteurs métallurgiques	facteurs définissant les conditions d'emploi	facteurs dépendant du temps
-concentration du réactif -teneur en oxygène -PH du milieu -addition d'inhibiteurs -température -pression	-composition de l'alliage -procédé d'élaboration -impuretés -traitement thermiques -addition protectrices	-état de surface -forme des pièces -solllicitations mécaniques -emploi d'inhibiteurs -procédés d'assemblage	-vieillessement -tensions mécaniques -température -modification des revêtements protecteurs

I.5- LES TYPES DE CORROSION

Il existe différents types de corrosion :

I.5.1- La corrosion localisée par piqures

C'est une forme de corrosion localisée produite par certains anions, notamment les halogènes et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. Elle intervient sur le point faible d'une surface (joints de grains, inclusions de sulfures, ségrégations, précipitations,...) en présence d'un milieu agressif.

Elle se manifeste par la formation de petites cavités (piqûres), alors que la surface passive reste intacte. La propagation d'une « piqure » peut aller jusqu'à la perforation totale de la pièce métallique (*Figure I.7*) [12].

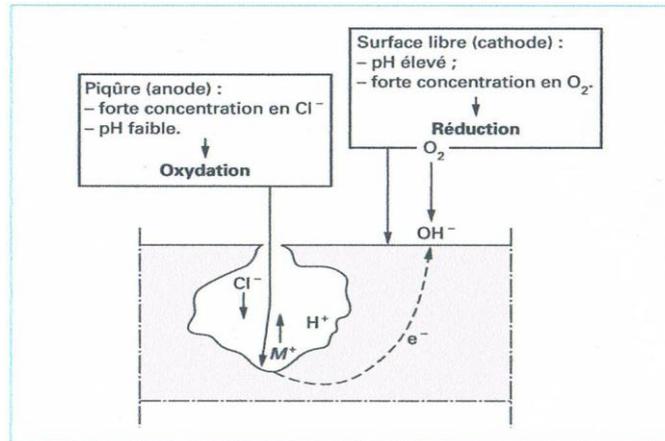


Figure I.7- Propagation d'une piqûre en milieu chloruré

I.5.2- La corrosion localisée par cavernes

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion [16] [17] prend naissance dans des cavernes ou des crevasses ou des espaces confinés dus à la conception des pièces ou des assemblages, ou à la présence de dépôts se formant durant l'utilisation.

Elle se produit dans des zones de rétention des solutions agressives contenant des ions chlorures. En fait, il s'agit d'une piqûre qui va croître rapidement du fait que la solution corrosive en contact avec l'inox s'acidifie au cours du processus de corrosion. Ceci peut alors conduire à la formation de trous assez dommageables qu'on appelle encore cavernes.

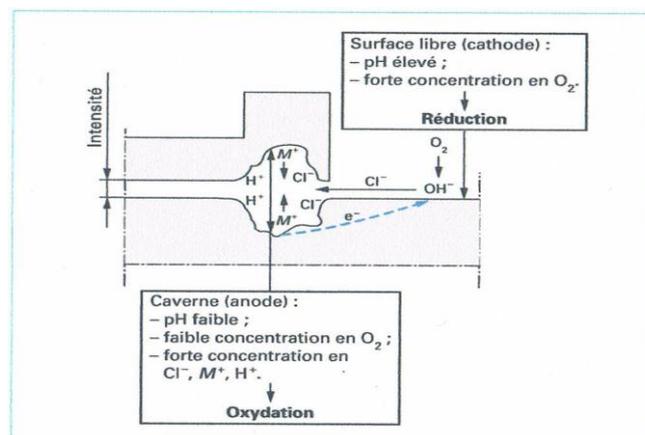


Figure I.8- Corrosion caverneuse dans un milieu chloruré

I.5.3- La corrosion généralisée ou uniforme

C'est la forme la plus classique. C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Cette attaque est observée, par exemple, sur les métaux exposés aux milieux acides.

La corrosion uniforme constitue la dissolution quasi uniforme de tous les points constitutifs de la surface d'un matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent en contact avec l'agent agressif. Elle se traduit par une diminution d'épaisseur par unité de temps ou par perte en poids par unité de surface, et par unité de temps.

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

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

I.5.4- La corrosion galvanique ou de contact

Appelée aussi corrosion bimétallique, Elle se produit quand deux métaux de nature différente sont en contact avec la formation d'une pile galvanique. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif subit une corrosion accélérée par l'autre métal, le métal le moins noble qui va se corroder [12].

Lors d'un couplage ou liaison électrique entre deux alliages métalliques différents, il s'établit un courant électrique entre eux. Ce phénomène est la conséquence directe de leur différence de potentiel.

Le tableau I.2 [13][14] présente une classification des métaux et de quelques alliages en fonction de leur potentiel de dissolution dans l'eau de mer (les métaux sont classés ici par ordre croissant d'activité).

Tableau I.2- Série galvanique, obtenu dans l'eau de mer à 25°C

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



 E_{CORR}

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

Si de tels assemblages doivent être faits, les éléments doivent être isolés électriquement.

La loi de Faraday donne [9]:

$$\text{Perte de métal en } g = \frac{A.I.t}{n.F}$$

A : masse atomique en grammes

I: courant en Ampères

t: temps en secondes

n: valence du métal

F: nombre de Faraday=96493.

I.5.5- La corrosion intergranulaire

C'est une autre forme de corrosion localisée s'attaquant aux joints de grains, rendant la structure mécaniquement fragile.

Elle se rencontre quand des carbures de chrome se forment lors d'un traitement thermique (de soudage par exemple). Leur formation s'accompagne de zones déchromées et c'est dans ces zones que la corrosion peut se propager sous forme de fissures.

Les joints de grains séparent des grains d'orientation cristallographique différente et constituent, de ce fait, des sites favorables à la précipitation de carbures, de phases intermétalliques ou à la ségrégation d'éléments solutés. Le cas le plus fréquent de corrosion intergranulaire est celui d'un alliage dit «sensibilisé». Le phénomène de sensibilisation consiste en la précipitation, aux joints de grains, de composés riches en chrome (carbures de chrome).

I.5.6-La corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte se présente sous la forme de fissures intergranulaires et transgranulaires. Les premières semblent suivre le contour des limites de grains, tandis que les secondes semblent s'étendre indifféremment des limites de grains. Ces deux types de fissure peuvent se trouver dans un même alliage, en fonction de l'environnement et de la structure métallique.

Les fissures sont habituellement perpendiculaires aux contraintes et possèdent une branche unique ou plusieurs branches suivant la composition du milieu ainsi que la composition et la structure du métal.

La corrosion sous contrainte correspond à l'attaque d'un milieu corrosif sur un matériau sous contraintes. Ces contraintes proviennent de deux sources, soit les charges appliquées et les contraintes résiduelles engendrées par les soudures et le travail à froid. L'attaque du milieu ne se fait pas uniformément sur toute la surface, mais elle apparaît par une rupture ou par une cassure du métal [12].

Tableau I.3- Quelques exemples de couples matériau-milieu sensibles à la corrosion sous contrainte [15]

Matériau	Milieu
Aciers au carbone	Milieus caustiques, carbonates-bicarbonates, nitrates, phosphates...
Aciers inoxydables austénitiques	Milieus chlorurés, milieux caustiques($T > 80^{\circ}\text{C}$)
Alliages base nickel	Eau à haute température avec H dissous ($> 250^{\circ}\text{C}$)
Alliages cuivreux	Solutions ammoniacales
Alliages d'aluminium	Chlorures
Alliages de titane	Chlorures en milieu alcoolique
Alliages de zirconium	Acide nitrique

I.5.7-La corrosion par courants vagabonds

Ce mode de corrosion se rencontre sur des canalisations en inox près des ouvrages ferroviaires, mais aussi dans les villes avec les installations de tramways. Les fuites de courants électriques sont responsables d'une corrosion spécifique.

I.6- LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement.

Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourraient influencer le comportement du système métal/milieu [18]. Ainsi, en plus des mesures de prévention permettant d'éviter de nombreux problèmes de corrosion (choix judicieux des matériaux et de la forme des pièces qu'on veut obtenir, etc.), il existe des méthodes de protection (revêtements, inhibiteurs, etc.) qui demandent en général des connaissances plus spécifiques et amènent des frais supplémentaires.

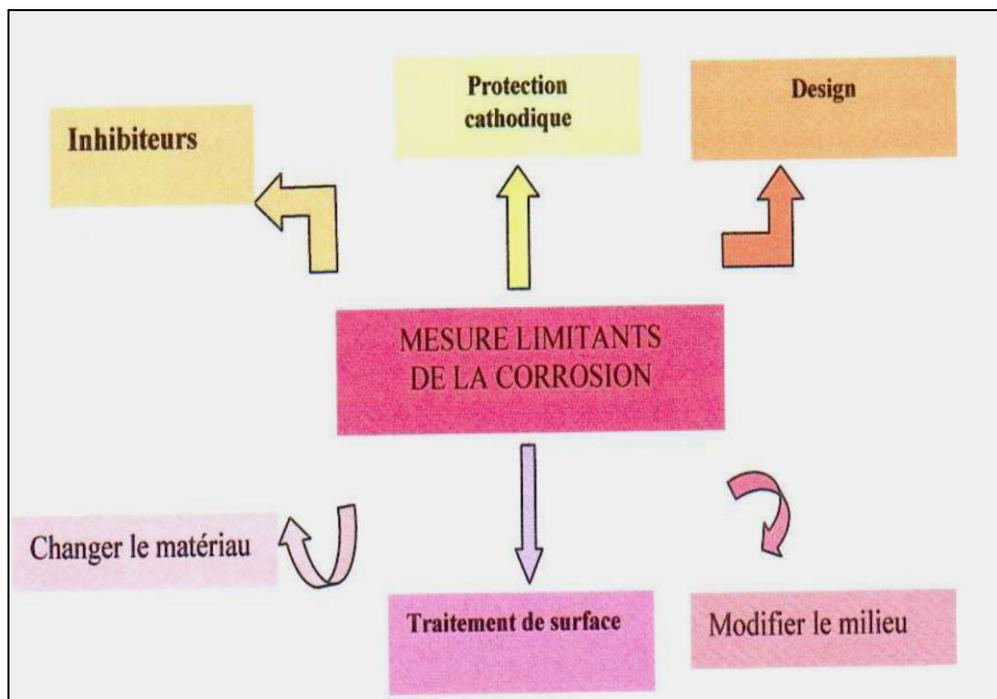


Figure I.9 - Moyens de prévention de la corrosion

I.6.1- Protection électrique

Reposent sur la variation des propriétés électrochimiques du métal sous l'effet du courant polarisant, et Pour effectuer la protection électrochimique d'un métal, on modifie son potentiel de dissolution de façon à l'utiliser soit dans la zone d'immunité, soit dans la zone de passivité. On parle alors de protection cathodique ou anodique.

I.6.1.1- Protection cathodique

Protéger un matériau de telle sorte que la réaction anodique devienne thermodynamiquement impossible revient à se placer dans des conditions de polarisation où le potentiel sera inférieur au potentiel d'équilibre de la réaction anodique, ce potentiel étant défini à l'aide de la relation de Nernst:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \text{Log}[M^{n+}] \quad (I.11)$$

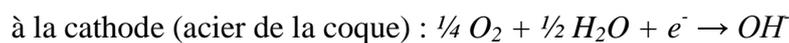
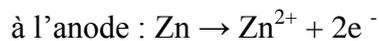
Les conditions de la protection cathodique sont donc : $V_c < E_m$ ou $I_c > I_{\text{critique}}$.

Il apparaît ainsi deux méthodes différentes :

➤ Protection par anode sacrificielle

Il s'agit d'imposer, par couplage galvanique, au potentiel du métal à protéger, une valeur suffisamment négative. On utilise alors des anodes solubles (à base de plomb, zinc ou magnésium) en court-circuit avec le métal à protéger [20]. C'est la méthode par anode sacrificielle.

Si l'on considère le cas de blocs de zinc utilisés pour protéger les coques en acier des bateaux, on a deux réactions qui vont se produire :



En fait, le potentiel du fer E_C devient plus négatif que son potentiel de corrosion naturelle : la réaction d'oxydation du fer est remplacée par celle du zinc.

➤ Protection par courant impose

Dans ce cas, on impose, à l'aide d'une source extérieure, un courant ou un potentiel cathodique par rapport à une anode constituée par un matériau inaltérable (titane platiné, graphite...). C'est la méthode par courant imposé.

On impose un courant entre le métal à protéger (cathode) et une électrode ; à partir d'un certain potentiel, il n'y aura plus possibilité d'oxydation du fer qui se trouve alors à un potentiel $E_p < E_m$.

La réaction suivante se produit alors : $\frac{1}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O + e^- \rightarrow OH^-$

C'est à dire la réduction de l'eau en H_2 , l'ion OH^- réagissant aussitôt.

Cette méthode est très délicate à mettre en œuvre car une surveillance continue du courant imposé est nécessaire : en effet, un courant trop élevé entraîne une augmentation de pH à la cathode par libération d'ions OH^- , ce qui peut induire des réactions parasites sur certains métaux. Cet excès d'intensité crée aussi un dégagement d'ions H^+ (baisse du pH) à l'anode, d'où d'autres réactions parasites. A contraire, une valeur de courant trop faible ne permet pas à la protection de fonctionner.

De plus, les ions Mg^{++} et Ca^{++} présents en milieu marin vont former en surface des dépôts de $Mg(OH)_2$; ces dépôts, en protégeant la surface de l'acier de l'eau de mer, limitent fortement les valeurs de courant nécessaires pour que la protection cathodique fonctionne : il faut donc obligatoirement faire évoluer au cours du temps les conditions de protection[20].

I.6.1.2- Protection anodique

Le principe de la protection anodique diffère de celui de la protection cathodique en ce sens qu'on fait augmenter le potentiel de corrosion de façon qu'il se situe dans la zone passive. Cette méthode est donc uniquement applicable aux métaux qui peuvent être passivés.

Elle consiste à réduire la vitesse de dissolution du métal en diminuant la valeur du potentiel de corrosion mixte du spécimen jusqu'à ce qu'il atteigne le potentiel réversible de la réaction anodique. Même dans cette condition, il y aura corrosion mais à faible vitesse, ce que l'on accepte étant donné qu'il s'agit alors d'une corrosion uniforme. La transition de l'état passif à l'état actif implique la baisse de la densité de courant jusqu'à une très petite valeur. Cette caractéristique est très utilisée industriellement : protéger un métal en le maintenant dans son domaine de passivité s'appelle la protection anodique [20].

I.6.2- Revêtements métalliques

Une autre approche générale est de séparer le métal de son environnement corrosif en utilisant un revêtement.

Tout métal immergé dans une solution électrolytique quelconque, prend un potentiel de dissolution (corrosion naturelle) que l'on peut mesurer expérimentalement. Pour une solution donnée, il est possible d'établir la série galvanique correspondante, c'est à dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel. Selon la place relative occupée par le métal protecteur par rapport au métal à protéger, nous distinguons deux types de revêtements :

I.6.2.1- Revêtements anodiques

Dans ce cas le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger.

I.6.2.2- Revêtements cathodiques

Le métal protecteur plus noble que le métal à protéger: exemple: Ni ou Cr sur l'acier.

Par ailleurs, le rapport Aire anodique/Aire cathodique qui est petit risque d'entraîner une attaque rapide de l'acier (densité de courant élevée).

La qualité essentielle que devra posséder un revêtement cathodique est donc l'absence de défauts tels que porosité, fissure,...Le contrôle impératif de la continuité et de l'homogénéité de la couche s'impose [20].

I.6.3- Inhibition

Ces méthodes consistent à isoler le métal du milieu environnant en agissant sur:

- La diminution de la température ;
- La diminution de la vitesse ;
- L'élimination de l'oxygène et des oxydants ;
- La modification de la concentration

D'une manière générale les inhibiteurs de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est

définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,...

- Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :
- La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

Pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation:

$$\text{Pouvoir protecteur (\%)} = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{inh}}{I_{corr}} \cdot 100$$

I_{corr} et I_{corr}^{inh} représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques.



**II. CORROSION SECHE
DES METAUX**

II. CORROSION SECHE DES METAUX

II.1- GENERALITES

La corrosion sèche se rencontre surtout dans les fours, chaudières et turbines à gaz. Elle est aussi de caractère électrochimique et doit donc réunir les mêmes facteurs. La seule différence réside dans le fait que le conducteur électronique et le conducteur ionique sont remplacés par la couche d'oxyde formé à la surface du métal.

Le comportement des matériaux métalliques est très sensible à la gamme de températures dans laquelle ils sont utilisés, mais également à leur environnement. Ainsi, les modes de corrosion ne sont pas les mêmes selon que l'espèce agressive est de l'air, de la vapeur d'eau, du soufre ou du chlore.

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport.

À titre d'exemple, on a porté dans le *tableau II.1* l'étendue du dommage subi par quatre matériaux métalliques dans quatre situations de corrosion. On observe que la température ou l'atmosphère seules ne peuvent laisser préjuger de l'importance des dommages.

Tableau II.1- Importance du dommage subi par les matériaux métalliques dans quatre situations de corrosion sèche [22].

Situations de corrosion	Cuivre	Fer	Nickel	Acier inoxydable
Air à 900 °C	****	***	**	*
Vapeur d'eau à 900 °C	**	**	*	***
Dioxyde de soufre à 700 °C	*	***	****	*
Chlore à 700 °C	**	****	*	****
* à **** : dommage croissant				

II.2- CORROSION A HAUTE TEMPERATURE

Le seuil du domaine des hautes températures n'est pas strictement défini mais, généralement, on admet qu'il est de l'ordre de 500°C. Dans la majorité des cas, l'exposition à haute température d'un acier inoxydable à une atmosphère agressive se traduit par une altération homogène de sa surface.

Dans certains cas beaucoup plus rares, on peut observer un phénomène de corrosion localisée. Aux températures élevées, suivant qu'il s'agisse d'atmosphères oxydantes ou d'atmosphères réductrices, les mécanismes de résistance à la corrosion sont sensiblement différents.

Les atmosphères les plus représentatives sont à l'état gazeux, pour les oxydantes [l'oxygène, la vapeur d'eau, le soufre, les oxydes de soufre (SO_2 et SO_3), le dioxyde de carbone (CO_2), le chlore...] et pour les atmosphères réductrices [l'hydrogène, l'hydrogène sulfuré (H_2S), le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures, l'ammoniac...]. Si le milieu est à l'état liquide, les sels fondus peuvent être soit réducteurs, soit oxydants, et les métaux fondus peuvent être à l'origine de réactions spécifiques par action directe [29].

La résistance à l'oxydation d'un alliage métallique dépend de la nature, de l'adhérence, de l'épaisseur et de la morphologie de cette couche.

II.2.1- Les mécanismes d'oxydation sèche

L'étude de la corrosion sèche des alliages métalliques est complexe dans la mesure où elle fait intervenir de nombreux mécanismes pouvant interagir entre eux.

On distingue habituellement quatre étapes principales illustrées par la *figure II-1*, permettant de comprendre la croissance des couches d'oxydes [21][23].

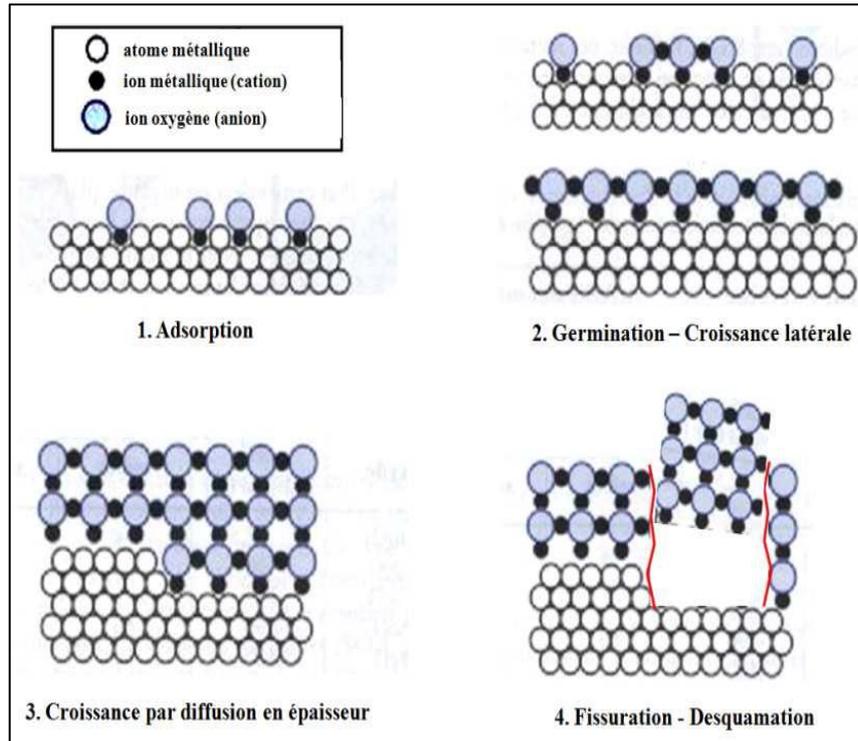


Figure II.1- Différentes étapes se produisant lors de l'oxydation à haute température de nombreux matériaux métalliques [21].

1. Dans un premier temps les molécules de dioxygène s'adsorbent de manière dissociative à la surface de l'échantillon.
2. Ensuite, l'oxygène adsorbé réagit avec le matériau pour former des germes d'oxyde. La nature et l'orientation cristallographique des germes peuvent influencer grandement les étapes suivantes. Ces germes subissent alors une croissance bidimensionnelle (croissance latérale).
3. Lorsque la croissance latérale de ces germes a complètement recouvert la surface du matériau, l'oxyde croît en épaisseur par diffusion des anions O^{2-} , des cations métalliques, des électrons à travers la couche.
4. Pour les couches épaisses, des contraintes liées à la croissance du film peuvent apparaître et devenir suffisamment importantes pour créer des fissures. À terme, la propagation de ces fissures entraîne la dégradation de la couche d'oxyde qui n'assure plus son rôle protecteur.

II.2.2- Comportements cinétiques à haute température

L'étude de la cinétique d'oxydation est importante car elle renseigne sur le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde. Elle diffère selon que la couche d'oxyde est poreuse ou compacte [24].

Dans le cas des couches d'oxyde poreuses, c'est le dioxygène qui diffuse très rapidement au sein de la couche et la vitesse de la réaction chimique à l'interface métal/couche est déterminante.

Dans le cas des couches d'oxyde compactes, les phénomènes lents de diffusion ionique à travers la couche d'oxyde sont les facteurs limitant la vitesse de croissance de la couche.

La seule connaissance de la cinétique de la réaction ne permet cependant pas d'établir un mécanisme précis. Elle doit être couplée avec d'autres types d'analyses. Les principaux comportements cinétiques sont répertoriés dans la *figure II.2*.

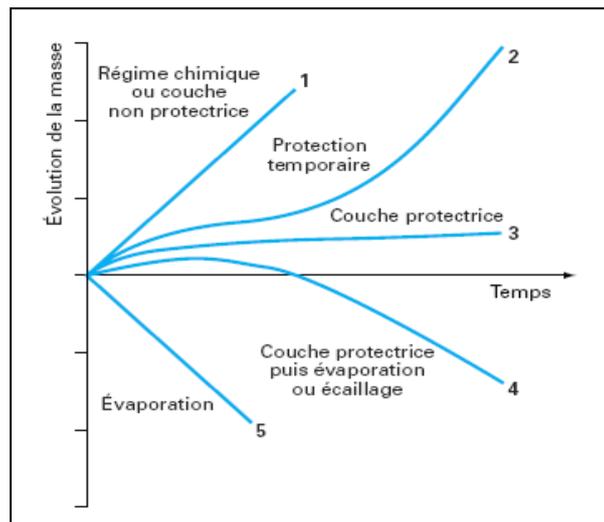


Figure II.2- Diverses cinétiques de corrosion à hautes températures [19]

II.3- CORROSION PAR LES HALOGENES

Les mécanismes généraux de corrosion par les halogènes sont comparables à ceux de l'oxydation ou de la sulfuration.

L'attaque par les halogènes se manifeste alors par la combinaison entre l'écaillage des couches d'oxyde formées et l'attaque interne ou intergranulaire du matériau avec, notamment, la formation de pores résultant de cette forte volatilité.

La tenue des matériaux dépend fortement des propriétés de l'atmosphère. Dans des conditions oxydantes et chlorurantes, la formation d'une couche d'oxyde permet de réduire les cinétiques d'attaque bien que la couche formée soit souvent poreuse et friable et donc nettement moins protectrice que les couches formées par oxydation seule.

II.3.1- Chloruration en l'absence d'oxygène

La corrosion des aciers au carbone reste limitée dans le chlore pur pour des températures inférieures à 150-200 °C. Au-delà, on observe une augmentation rapide correspondant à la volatilisation des chlorures de fer $FeCl_3$ et Fe_2Cl_6 . L'ajout de chrome ou de nickel, diminuant la teneur en fer de l'alliage, réduit les cinétiques de corrosion. Les aciers inoxydables austénitiques peuvent être utilisés jusqu'à 320-430 °C. Le nickel qui forme un chlorure $NiCl_2$ moins volatile que $FeCl_3$ et les alliages à base Ni présentent des vitesses de corrosion faibles jusqu'à 500 °C. La perte de masse est linéaire pour les alliages riches en nickel au-delà de 500 °C et pour les alliages à base de Fe au-delà de 300 °C [26].

II.3.2- Chloruration en présence d'oxygène

II.3.2.1- Mécanismes de l'oxydation active

Quand les conditions sont oxydantes, la teneur en oxygène est suffisante pour former une couche d'oxyde à la surface du métal. Le chlore gazeux doit alors diffuser vers le métal à travers des pores ou des fissures dans l'oxyde pour former les chlorures métalliques (Fe, Cr, Ni). À certaines températures, les chlorures métalliques, et notamment les chlorures de fer, se volatilisent et migrent vers l'extérieur de la couche d'oxyde à travers ces mêmes pores et fissures. En se rapprochant de la surface, le potentiel chimique de l'oxygène augmente et le chlorure métallique devient thermodynamiquement moins

stable que l'oxyde correspondant. Il s'ensuit la formation de l'oxyde avec le relargage de chlore gazeux qui peut à nouveau migrer vers le métal. Le chlore joue donc le rôle de catalyseur dans cette réaction de corrosion. Une étude récente [27], faite à partir de dépôts de sel $NaCl$ et non en présence de gaz Cl_2 , a montré que l'espèce gazeuse à considérer est $NaCl$ et non Cl_2 . Mais cela ne modifie cependant pas le reste du mécanisme. La diffusion de l'élément chlore (via Cl_2 ou $NaCl$) vers le métal à travers la couche d'oxyde reste le point important du mécanisme.

L'attaque intergranulaire généralement observée est attribuée à l'attaque par le chlore des carbures intergranulaires. En effet, les joints de grains sont des courts-circuits de diffusion et c'est donc par-là que le chlore diffusera le plus facilement dans le métal. Les chlorures métalliques formés se volatilisent également pour migrer vers la surface à travers ces joints de grains.

Donc la formation et la volatilisation des chlorures consomment d'une part du métal à l'interface métal/oxyde et créent d'autre part des pores et des oxydes discontinus et peu adhérents. Les chlorures étant moins stables que les oxydes correspondants vont disparaître au profit des oxydes qui se forment alors en surface. La formation avec le temps d'une couche peu compacte, peu adhérente et très fissurée, va conduire à une augmentation suffisante du potentiel chimique de l'oxygène à l'interface métal/oxyde pour former une nouvelle couche d'oxyde.

II.3.2.2- Cinétiques de corrosion dans les milieux O_2-Cl_2

Les milieux O_2-Cl_2 sont les environnements les plus souvent rencontrés dans les installations industrielles. La corrosion se produit suivant le phénomène d'oxydation active présenté précédemment.

Les cinétiques observées sont, suivant la proportion relative d'oxydes et de chlorures, soit paralinéaires (gain de masse dû à l'oxydation combiné à une perte de masse liée à la chloruration), soit linéaires (chloruration). Elles restent limitées pour une teneur de 0,1 % Cl_2 , sauf pour les nuances contenant une forte teneur en molybdène. La présence de tungstène accélère également la corrosion. Ce phénomène est dû aux pressions de vapeur très élevées des oxychlorures de molybdène et de tungstène [26].

II.3.2.3- Corrosion dans les milieux contenant HCl

Les mécanismes de corrosion dans les milieux contenant *HCl* sont comparables à ceux présentés pour les environnements contenant *Cl₂*. Les vitesses sont cependant plus faibles du fait de la plus grande stabilité de *HCl* entraînant une pression partielle de chlore très faible. La corrosion est d'autant plus rapide que la teneur en *HCl* augmente [12].

L'acide chlorhydrique pose un problème spécifique de corrosion uniforme dans la mesure où les courbes de polarisation cathodique sont situées vers les bas potentiels et de ce fait coupent la courbe anodique de polarisation au niveau de son pic d'activité (*figure II.3*) [29]. La présence d'oxydants, en particulier d'oxygène, a pour effet de déplacer les courbes de polarisation cathodique vers la droite et d'augmenter la densité du courant de corrosion. Par ailleurs, dans ce milieu très agressif, les hétérogénéités métallurgiques, notamment celles pouvant apparaître lors de la mise en œuvre du matériau (soudage), ne sont pas tolérables. C'est pour cette raison qu'il est recommandé d'utiliser des nuances à bas carbone.

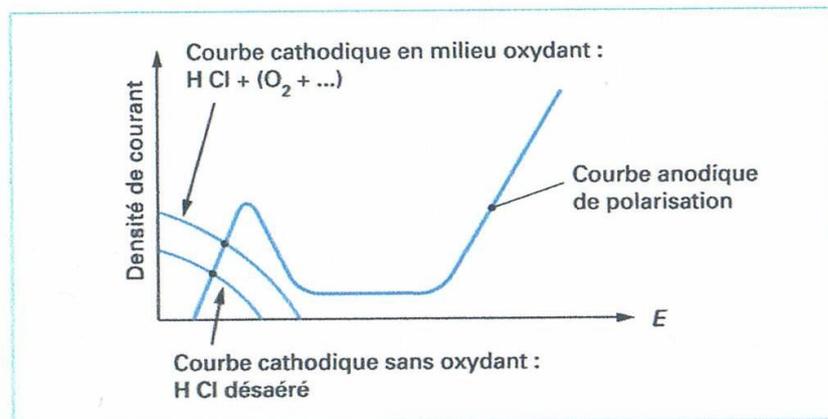


Figure II.3- Corrosion par l'acide chlorhydrique [29]

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

III. LES ACIERS INOXYDABLES

III. LES ACIERS INOXYDABLES

III.1- GENERALITES

Il y a plus de 70 types standards d'acier inoxydable et beaucoup d'alliages spéciaux, ces aciers sont couramment désignés par leur noms commerciaux ou selon le système américain AISI (American Iron and Steel Institute) ou encore selon la norme UNS (Unified Numbering System).

Dans la normalisation des États-Unis que l'on rencontre souvent, les aciers inoxydables:

- de type Fe-Cr sont désignés par un chiffre de la série 400 (exemple AISI 430),
- de type Fe-Cr-Ni sont désignés par un chiffre de la série 300 (exemple AISI 316).

L'augmentation sensible de l'utilisation de ces matériaux depuis une quarantaine d'années est liée à un ensemble de propriétés de mise en œuvre et d'emploi permettant d'obtenir des pièces de forme souvent complexe avec une bonne fiabilité industrielle.

Outre leur résistance à la corrosion, les aciers inoxydables possèdent des caractéristiques mécaniques élevées [30], une bonne ductilité aux très basses températures et une résistance élevée au fluage à haute température. Il faut noter que, malgré leur forte résistance à la corrosion, les aciers inoxydables ne peuvent être considérés comme indestructibles. Leur passivation peut être rompue dans certaines conditions.

La présence de chrome est indispensable pour conférer aux aciers inoxydables leur résistance à la corrosion. Sa proportion atteint au minimum 10,5 % [31]. Le chrome est responsable de la croissance très rapide en milieu oxydant d'un film passif, riche en oxydes de chrome, de quelques nanomètres d'épaisseur. Ce film adhérent et de faible perméabilité ionique permet de protéger l'acier. La teneur en carbone, en générale inférieure à 0,5%, est le plus souvent comprise entre 0,03 % et 0,08 %. La présence d'une teneur trop élevée en carbone est néfaste pour la résistance à la corrosion.

On compte actuellement une grande variété d'aciers inoxydables dont les propriétés sont des plus diverses suite à l'addition d'éléments comme le nickel, le manganèse, le titane, le silicium, l'aluminium, le tungstène... Ces éléments permettent, entre autres, d'améliorer la résistance à la corrosion, les propriétés mécaniques ou encore la mise en œuvre et la soudabilité de ces aciers. Il existe d'autre part plusieurs familles d'aciers inoxydables qui sont classées selon leur structure métallographique. Ce type de

classification a permis de mettre en évidence quatre grandes familles d'aciers inoxydables :

1. Les aciers inoxydables martensitiques

Ces alliages comprennent de 12 à 18% de chrome et des teneurs en carbone pouvant atteindre environ 1%. Ils ont la particularité d'allier des caractéristiques mécaniques à une bonne résistance à la corrosion. De tels aciers inoxydables sont utilisés pour les instruments chirurgicaux et en coutellerie.

2. Les aciers inoxydables ferritiques

La proportion de chrome dans ces alliages varie de 11 à 17% et peut atteindre jusqu'à 24 à 28%, On parle alors d'aciers ferritiques à haute teneur en chrome ou encore d'aciers superferritiques.

Ces derniers présentent une bonne résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses en milieux riches en chlorures.

Avec les aciers ferritiques, plus la teneur en chrome sera élevée et plus le risque dit de « fragilisation à 475 °C » sera grand. Ce phénomène se caractérise par une augmentation de la dureté accompagnée d'une diminution de la ténacité par suite du maintien durant plusieurs centaines d'heures à des températures comprises entre 400 et 500 °C.

3. Les aciers inoxydables austénitiques

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

Les aciers inoxydables austénitiques de composition Fe-Cr-Ni ont leur structure cristallographique de type cubique à faces centrées qui leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelle. Il faut ajouter également une excellente soudabilité métallurgique, ce qui facilite leur mise en œuvre. Ce sont les aciers inoxydables les plus utilisés, dans les industries chimiques et agro-alimentaires, pour fabriquer les couverts de table, etc.

4. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques

Les principales nuances contiennent 22 à 25% de chrome et 4 à 7 % de nickel. Les incorporations de molybdène (3 ou 4%) et d'azote (0,1 à 0,3%) permettent de limiter les corrosions par piqûres et par crevasses. Ces derniers sont également appelés aciers inoxydables duplex car ils présentent une structure biphasée à température ambiante.

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques présentent d'excellentes performances (ductilité, ténacité, résistance à la corrosion).

III.2- PROPRIETES DES FILMS PASSIFS SUR ACIERS INOXYDABLES

L'inoxidabilité des aciers tient à la présence naturelle sur la surface de l'acier inoxydable d'une couche de protection (la « couche passive »), qui fait partie intégrante du matériau, et lui confère la passivité.

Le chrome confère aux matériaux leur caractère inoxydable par la formation d'une couche riche en oxyde de chrome, appelée le film passif [32]. Ce film passif se forme et se renouvelle seul en présence d'oxygène ou d'eau [33]. Cette couche protectrice mesure quelques nanomètres d'épaisseur [34]. Formée directement à partir de la réaction entre le métal et l'ion OH^- ou O_2 dissoute, cette couche passive est stable, mais dans certaines conditions seulement.

Il est également à noter que la nuance de l'acier exerce une influence sur la stabilité de la couche passive pour que celle-ci se forme, il est nécessaire que l'alliage contienne au moins 12 % de chrome en masse. En outre, les éléments d'alliages ont pour effet, selon leur teneur et dans certaines conditions, de la renforcer.

Quand un choc a lieu dans un milieu particulièrement agressif, l'inox, perd localement sa passivité, et dans ce cas, peut corroder. Quatre facteurs externes peuvent chacun provoquer la rupture de la couche passive : le pouvoir oxydant de la solution, le pH, la teneur en chlorure et la température.

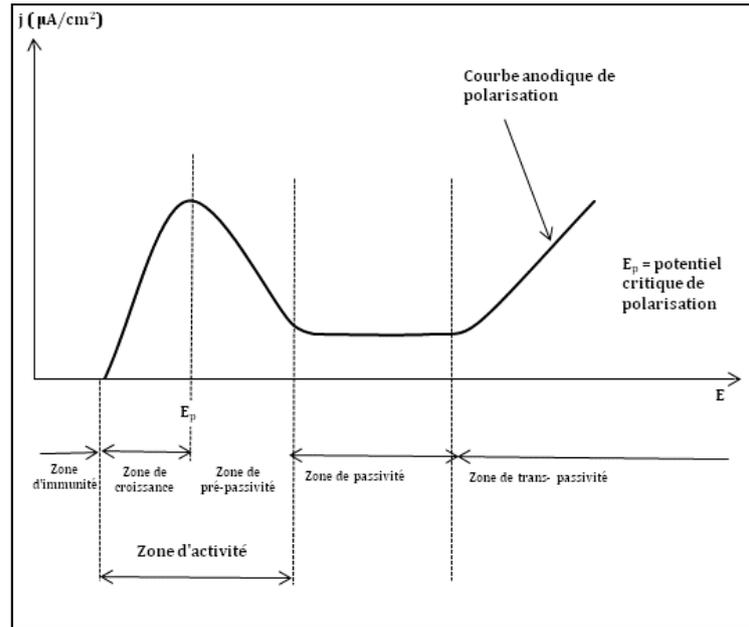


Figure III.1- Courbe anodique de polarisation dans le cas d'un acier inoxydable

La *figure III.1* indique le tracé de la courbe de polarisation anodique d'un acier inoxydable. La forme observée est caractéristique des alliages passivables sur lesquels se forme une couche superficielle qui devient protectrice. En effet, on distingue cinq zones :

- Une zone d'immunité dans laquelle les conditions thermodynamiques de la corrosion ne sont pas réunies.
- Une zone de croissance de la densité de courant où la corrosion devient active.
- Une zone de décroissance à partir d'une valeur E_p (potentiel critique de passivation) : le métal commence à se recouvrir de la couche passive. L'intensité du courant de corrosion diminue : c'est la zone de pré-passivité.
- Une zone de courant faible où le métal est passif.
- Une zone de croissance appelée zone de trans-passivité. La corrosion peut de nouveau s'amorcer.

En règle générale, seules les trois zones principales : activité, passivité et trans-passivité sont énumérées (*figure III.1*).

III.2.1- Formation de la couche passive

La couche d'oxydes passivante se forme spontanément en milieu aqueux et dans l'air ambiant. Le modèle le plus cité décrivant la formation du film passif est le modèle d'Okamoto (*figure III.2*) [35-38]. Les principaux constituants de la couche d'oxydes sont les cations métalliques M^{n+} (principalement Fe^{2+} , Fe^{3+} et Cr^{3+}) qui ont une forte affinité avec l'oxygène et s'oxydent rapidement. Les molécules d'eau proches de la surface se déprotonent et forment des ions HO^- ou O^{2-} afin d'équilibrer les charges à proximité de la surface (électroneutralité).

Les cations M^{n+} s'associent avec les anions HO^- et O^{2-} pour former respectivement des hydroxydes et des oxydes. Il en découle une structure bicouche pour le film passif en fonction de son hydratation : la couche interne, proche de l'interface métal/film passif, serait constituée d'oxydes, et la couche externe, en contact direct avec le milieu aqueux, serait plus hydratée et constituée d'hydroxydes et de molécules d'eau « liées » à la surface. Dans le modèle d'Okamoto, l'oxygène faisant partie de la couche d'oxy-hydroxydes provient non pas du O_2 dissous mais des molécules d'eau. D'autres travaux évoquent un modèle où une première étape serait l'adsorption d'oxygène moléculaire à la surface du métal, puis les cations métalliques passeraient en solution et échangeraient leur position avec l'oxygène. Dans ce modèle, la source d'oxygène du film passif est l'oxygène dissous [39].

Des molécules d'eau ainsi que des anions de l'électrolyte (Cl^- , SO_4^{2-} ...) peuvent aussi être trouvés en faible quantité dans le film passif.

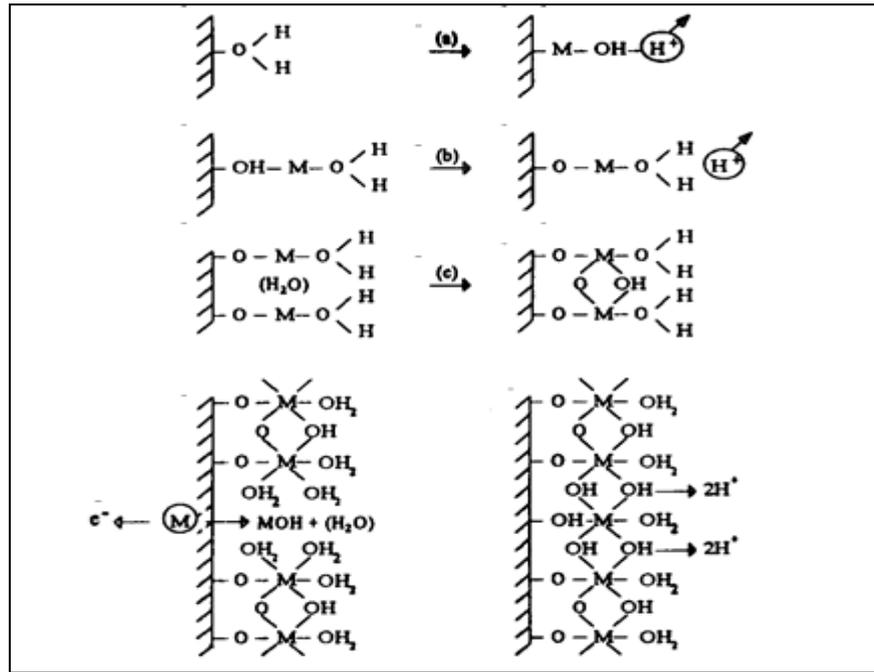


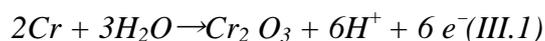
Figure III.2- Représentation schématique de la formation du film passif d'un acier inoxydable par déprotonation de l'eau

III.2.2- Rôle des éléments d'alliage

Les promoteurs de passivité sont des éléments qui ont une faible liaison avec les autres atomes métalliques mais une forte affinité avec l'oxygène dissous, ils vont s'oxyder facilement et former la couche d'oxydes. Le chrome est typiquement un promoteur de passivité. Les modérateurs de dissolution ont au contraire une forte liaison avec les autres atomes métalliques et vont ralentir la dissolution du métal. Mo est un bon exemple de modérateur de dissolution.

Chaque élément peut être étudié séparément.

- La présence de chrome est indispensable à la bonne résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Il est responsable de la croissance très rapide en milieu oxydant de la couche d'oxydes passivante, selon l'équation:



Plus la teneur en chrome est élevée, plus le domaine passif va s'élargir. Le chrome augmente la valeur du potentiel de piqûre E_{piq} . Une synergie existe entre l'effet passivant du chrome et l'effet du molybdène en milieu chloruré.

- La présence de molybdène dans l'alliage élargit le domaine passif et diminue le courant sur le palier de passivité (en milieu chloruré). Mo ne modifie pas la croissance du film passif et n'entre pas dans sa composition chimique [40][41]. Le molybdène renforce la stabilité de la couche passive et favorise la repassivation. La présence de Mo dans l'alliage entraîne une augmentation de E_{piq} et protège de la corrosion cavernueuse. Il semblerait que le molybdène soit capable de provoquer une augmentation en chrome dans la partie la plus interne du film passif, ce qui expliquerait le rôle de stabilisation de la couche passive que joue cet élément d'alliage en milieu chloruré.
- Le nickel élargit le domaine d'existence de l'austénite et augmente la résistance à la corrosion sous contrainte. Il augmente aussi la résistance à la corrosion cavernueuse et aurait tendance à faire augmenter le potentiel de piqûre E_{piq} des aciers inoxydables austénitiques.
- L'azote améliore les caractéristiques mécaniques.

La couche passive protège les aciers inoxydables de la corrosion localisée. Toutefois, les aciers inoxydables peuvent subir une corrosion localisée, en particulier dans les électrolytes contenant des ions Cl^- . Ils sont particulièrement sensibles à la corrosion par piqûres, à la corrosion par effet de crevasse, à la corrosion intergranulaire et à la corrosion sous contrainte.

III.3- LA CORROSION SOUS CONTRAINTE DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES

La corrosion sous contrainte, appelée également corrosion sous tension [10][11], est le résultat de l'action simultanée d'un milieu corrosif et d'une contrainte mécanique. L'action conjuguée de ces deux facteurs peut être suffisante pour provoquer localement la rupture de la couche passive. La corrosion sous contrainte est donc liée à l'existence même de la passivité. La fissuration peut se produire à partir de micro défauts de la couche passive lorsqu'elle est soumise à une contrainte de traction. C'est le mode de corrosion le plus dommageable car son mécanisme aboutit à la formation de fissures, qui conduisent à la rupture des pièces. Ce phénomène est très majoritairement observé avec les aciers inoxydables austénitiques [42].

La corrosion sous contrainte se fait généralement sous des contraintes statiques, ce qui n'exclut pas la présence de faibles augmentations de contraintes ou de faibles oscillations d'amplitude de contraintes autour de la position d'équilibre statique. De telles variations (fatigue) peuvent induire localement une rupture de film passif en pointe de fissure et faire avancer la fissure dans le matériau. La corrosion sous contrainte dépend de nombreux paramètres sont essentiellement: la contrainte, la métallurgie et l'environnement.

Tableau III.1-Quelques exemples de couples matériau-milieu sensibles à la corrosion sous contrainte [43]

Matériau	Milieu
Aciers au carbone	Milieus caustiques, carbonates-bicarbonates, nitrates, phosphates...
Aciers inoxydables austénitiques	Milieus chlorurés, milieux caustiques($T > 80^{\circ}\text{C}$)
Alliages base nickel	Eau à haute température avec H dissous ($> 250^{\circ}\text{C}$)
Alliages cuivreux	Solutions ammoniacales
Alliages d'aluminium	Chlorures
Alliages de titane	Chlorures en milieu alcoolique
Alliages de zirconium	Acide nitrique

III.3.1-Effets de contraintes

Les contraintes ont diverses origines : thermique, écrouissage résiduel, soudage, charge appliquée, produits de corrosion (action de coin). Le minimum de contrainte nécessaire dépend de la température, de la composition de l'alliage et de l'environnement.

Dans certains cas il ne faut pas dépasser 10 % de la limite élastique.

Ce sont les contraintes de tension qui sont les plus dangereuses.

La vitesse de fissuration est constante au démarrage du phénomène, mais elle s'accélère très rapidement par suite de la diminution de la section.

III.3.2- Facteurs métallurgiques

La susceptibilité à la corrosion sous contrainte est affectée par la composition chimique de l'alliage, l'orientation des grains, la composition et la distribution des précipités.

L'augmentation du pourcentage ferrite dans les aciers inox moulés améliore la résistance à la corrosion sous contrainte.

Des lots de ferrite dans la matrice austénitique bloquent la progression des fissures.

Le mécanisme n'est pas très bien connu mais on peut dire toute fois que :

1. La corrosion joue un rôle important dans le démarrage des fissures (piqûres ou autres discontinuités qui augmentent les contraintes).
2. La propagation d'une fissure exige l'action conjointe de la corrosion et des contraintes.
3. Les contraintes de tension, brisent les films protecteurs à la surface du métal et permettent ainsi le démarrage de la corrosion en divers points.
4. La propagation de la fissure se fait soit par entrée en solution d'ions métalliques, soit par entrée à l'intérieur du métal d'atomes de H.

III.3.3- Les modèles de la corrosion sous contrainte

III.3.3.1-Dissolution anodique accélérée par la rupture du film

Selon ce modèle, le déclenchement et la croissance de la fissure se produit par dissolution anodique extrêmement localisée. Les bords de la fissure sont protégés par un film passif, qui est fracturé par le glissement plastique dans le métal au niveau de la pointe de fissure. La croissance de la fissure se fait par un processus cyclique de rupture de film, dissolution et repassivation. Ce modèle était utilisé pour la corrosion sous contrainte intergranulaire (entre les grains, au niveau des joints de grains) et transgranulaire (à l'intérieur des grains) dans une grande variété de systèmes, mais est aujourd'hui restreint principalement à la fissuration intergranulaire des aciers austénitiques sensibilisés [44] car il ne permet pas de comprendre certains aspects de la fissuration intragranulaire.

III.3.3.2- Clivage induit par croissance de film

Cette croissance de fissure consiste à former une couche nanoporeuse (10 nm environ) à la surface des bords de la fissure, qui va appliquer une contrainte sur une zone fragilisée par une organisation du matériau sur de faibles distances. La fissure se propage par sauts correspondant au clivage sur une faible distance du matériau, puis reformation d'un film nanoporeux sur les bords fraîchement dénudés de la fissure. Dans les théories modernes concernant le clivage induit par formation de film [45]. Cependant, a priori, les propriétés particulières autorisant ces sauts viennent du film lui-même, qui doit être capable de déclencher une fissure avec une vitesse de l'ordre de quelques centaines de mètres par seconde sur une profondeur de l'ordre de 100 nm.

III.3.3.3- Effets du facteur d'intensité de contraintes

Les phénomènes de CSC classique apparaissent à faible contrainte et à hautes vitesses: 10^{-9} à 10^{-6} m.s⁻¹. La vitesse de propagation de la fissure varie selon le mode *I* du facteur d'intensité de contraintes (K_I) avec $K_I \approx \sigma (\pi a)^{1/2}$, où σ est la contrainte et a est la longueur de la fissure [46]. Sur la *figure III.3*, on observe un plateau pour des valeurs intermédiaires de K_I , qui indique que la vitesse de propagation de la fissure est contrôlée non plus par la mécanique mais par la chimie. Ce peut être de la dissolution, de la diffusion ou de l'adsorption. Les vitesses de CSC ont été évaluées à environ 10^{-12} m.s⁻¹. Le paramètre important dans la *figure III.3* est le facteur critique de concentration de contrainte, appelée K_{ICSC} . Ce facteur n'est utilisé que dans le cas de corrosion sous contrainte à partir d'une fissure préexistante. Les systèmes subissant une CSC classique ont une faible valeur de K_{ICSC} , comme par exemple les aciers austénitiques en milieu chloruré chaud. Dans le cas des duplex, cette valeur de K_{ICSC} est plus grande en milieu chloruré à chaud pour la ferrite que pour l'austénite, ce qui explique entre autres leur meilleure résistance à la CSC (pour y avoir CSC, il faut augmenter les contraintes par exemple).

Les défaillances dues à la CSC apparaissent comme fragiles macroscopiquement. Microscopiquement, les fissures sont soit intergranulaires (parfois le long d'anciens joints de grains) ou transgranulaires (ressemble à du clivage). La déformation plastique accompagne toujours la croissance de la fissure et joue un rôle clé dans la plupart des mécanismes de fissuration. Parfois, les surfaces de fracture arborent une morphologie de

marches, correspondant aux étapes d'avancées de la fissure, particulièrement dans le cas de la CSC transgranulaire. Les marches correspondent en fait aux arrêts naturels de la fissure, donc au front de fissure [47].

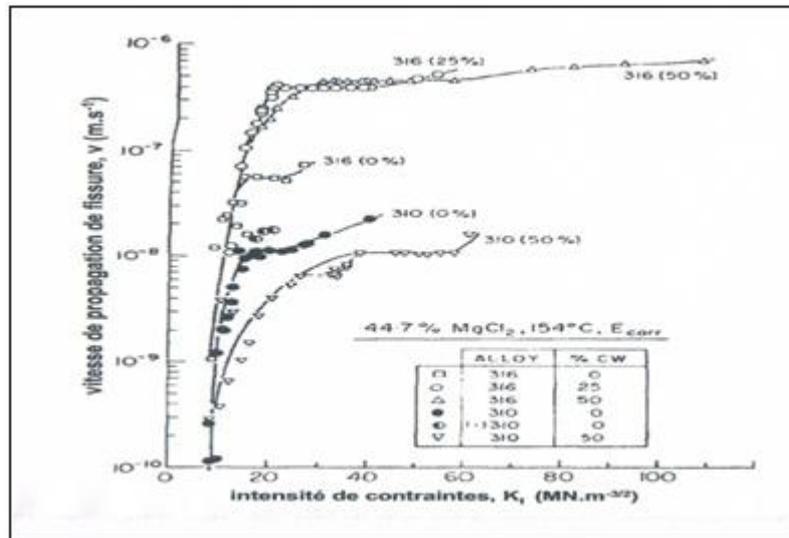


Figure III.3- Exemple de courbe vitesse de fissure-intensité de contrainte pour la CSC, montrant les effets de la composition des alliages et de l'écrouissage à froid sur la CSC des aciers inoxydables austénitiques en solution chlorurée à haute température [46].

III.3.4- Initiation de la CSC : contrainte seuil et rôle de la corrosion localisée

L'initiation de la CSC sur des surfaces lisses se produit à partir d'une contrainte seuil qui varie selon le matériau et l'environnement. Les seuils critiques de fissuration sont par définition très inférieurs à ceux qui produisent des ruptures mécaniques en l'absence de ce milieu agressif. Elles sont parfois rapportées à la limite d'élasticité du matériau.

Des facteurs critiques de concentration de contrainte K_{ICSC} de l'ordre de 8 à 25 $MPa.m^{1/2}$ sont fréquents sur les aciers inoxydables dans les milieux chlorurés. Les limites de fissuration se situent donc généralement dans le domaine des contraintes résiduelles, qui sont d'ailleurs en pratique à l'origine de la majorité des cas de ruine d'installations par corrosion sous contrainte. L'effet des contraintes résiduelles sera évoqué plus loin.

En général, la CSC est initiée par une forme de corrosion localisée, comme la CSC en milieu chloruré pour les aciers austénitiques où elle s'initie en général au niveau de piqûres par exemple, qui créent localement une accumulation de contraintes (effet de forme) et une acidification nécessaire pour créer une fissure. Dans le cas d'une surface lisse, comme pour la piqûration, une durée d'incubation généralement assez courte est observée : pour les aciers inoxydables austénitiques, le temps d'incubation est de quelques dizaines de minutes dans des solutions concentrées de $MgCl_2$ bouillant à $155^\circ C$, mais de quelques dizaines voire centaines d'heures dans des milieux plus dilués.

Dans certaines études mécanistiques, la rupture du film passif est souvent décrite, mais en réalité la CSC apparaît rarement dans le domaine passif mais plutôt aux bords de ce domaine passif (zone active ou de piqûre par exemple). À l'intérieur des fissures, le film recouvrant le métal a une structure de gel plutôt que de film dense comme un véritable film passif [48].

La sensibilisation thermique est un paramètre important pour la propagation de la CSC dans le sens où elle crée dans le cas des aciers carbonés une ségrégation, au niveau des joints de grains, de précipités de carbures de chrome entourés de matrice appauvrie en élément Cr qui se repassivent moins vite que la matrice et forment ainsi un passage facile pour les fissures. Cette sensibilisation à la CSC par les carbures de chrome peut être réduite en diminuant la quantité de carbone dans l'alliage de départ.

III.3.5- L'électrochimie et les mécanismes de la CSC

Quatre principales conditions électrochimiques conduisent à la CSC dans des électrolytes, compte tenu de la métallurgie du matériau. Ces domaines de susceptibilité à la CSC sont schématisés dans la *figure III.4*:

- **A**: un état de passivité imparfaite près d'une zone de transition active-passive, de cinétique très lente à température ambiante pour les aciers austénitiques, plus rapide en solution très agressive (HCl ou $MgCl_2$) à chaud ($80^\circ C$ et plus) ;
- **B**: un état de corrosion localisée de cinétique lente, induite par la présence de chlorures, qui concerne essentiellement les aciers inoxydables austénitiques ;

- **C**: un état de désalliage de surface sans oxyde continu (par exemple alliages à base d'or dans beaucoup de solution aqueuses), qui peut se produire à l'intérieur des sites de corrosion localisée des alliages passivés comme les aciers inoxydables austénitiques ;
- **D**: un état actif conduisant à une CSC induite par fragilisation à l'hydrogène, généralement dans les aciers à haute tenue mécanique dans H_2S .

Tous les mécanismes de CSC reposent sur l'exposition de métal nu à l'environnement, et si cette exposition est trop brève (à cause d'une repassivation immédiate par exemple), aucun des agents favorisant la fissuration, comme la dissolution, ne peut agir. Cela explique l'importance d'être dans des conditions de repassivation lente. Les cinétiques de repassivation de métaux nus ont été mesurées par de nombreuses techniques potentiostatiques, comme la technique de la rayure : la surface passivée est rayée de manière à dégager le long de cette rayure une surface de métal libre puis des mesures du courant correspondant et du temps de repassivation sont effectuées [49]. De même que les transitions active-passives qui se produisent en fonction du potentiel, le même genre de transitions peut se faire en fonction du pH sous potentiel libre. La classification (A, B, C et D) des types de CSC est très utile en pratique car elle permet de remédier à certaines CSC sans comprendre les phénomènes atomistiques qui la régissent. Par exemple, une CSC de type B (induite par piqûres en milieu chloruré) peut être prévenue en empêchant la piqûration de se produire dans les conditions d'utilisation, ou bien en s'assurant que la piqûration se produit suffisamment vite pour ne pas donner à la fissure le temps de se développer.

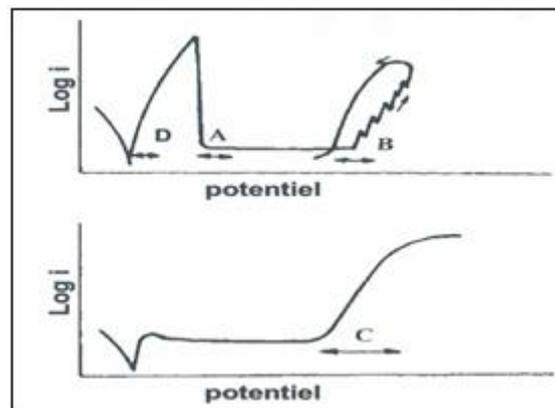


Figure III.4- Corrélation entre la CSC et divers types de comportement électrochimique. Les lettres se réfèrent aux types de CSC définies dans le texte. Les flèches indiquent les domaines possibles de CSC.

III.4- CORROSION INTERGRANULAIRE DES ACIERS INOXYDABLES

Les aciers inoxydables, soit ferritiques soit austénitiques, peuvent être sensibles à la corrosion intergranulaire après revenu entre 500°C et 800°C pour les aciers inoxydables austénitiques, et au-delà de 900°C pour les ferritiques. Ceci est dû à la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains, appauvrissant ainsi la teneur en chrome en delà de 12% dans les régions situées autour des joints, et alors la fonction protectrice de l'oxyde de chrome est neutralisée [52] dans ces régions.

La présence de ferrite modifie la résistance à la corrosion intergranulaire de ces aciers, en diminuant le domaine de température où l'acier subit le processus de sensibilisation. Lorsque les aciers inoxydables austéno-ferritiques (teneur en ferrite entre 30 et 60%) possèdent des teneurs en molybdène entre 2 et 3%, ils ne sont pratiquement pas sensibles à la corrosion intergranulaire dans des solutions d'acide sulfurique additionnées de sulfate de cuivre. Cette influence favorable du molybdène est probablement due à son action sur les phénomènes de diffusion et de précipitation, ou à l'amélioration de la passivité et à la diminution de la vitesse de dissolution.

La ferrite a un rôle bénéfique sur la corrosion intergranulaire, rôle qui se manifeste de plusieurs façons :

- la teneur en chrome dans la ferrite est élevée, même après précipitation des carbures ;
- la diffusion du chrome dans la ferrite (réseau cristallin moins compact que celui de l'austénite) est beaucoup plus rapide que dans l'austénite; si la précipitation de carbures de chrome a lieu aux joints de grains, il est possible de remplacer plus rapidement le chrome formant $M_{23}C_6$ avec le chrome contenu dans la matrice ;
- le mécanisme le plus possible d'action de la ferrite semble être le suivant : après traitement à haute température, avant revenu de sensibilisation, le carbone se rassemble aux interfaces, notamment autour des îlots de ferrite qui entourent les grains d'austénite. Pendant le revenu à 700°C, le carbone précipite autour et à l'intérieur de ces îlots (si la durée de revenu est suffisante). Les carbures ne forment donc pas un réseau continu comme dans les aciers inoxydables austénitiques. Le cheminement de l'attaque corrosive intergranulaire n'est pas continu.

III.5- LA CORROSION PAR PIQURES DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES

La piqûration se produit sur des métaux passivés en présence d'anions agressifs, les halogènes en particulier. Parmi eux, les ions chlorures causent les problèmes les plus sérieux car ils sont présents dans de très nombreux environnements comme l'eau de mer, le sel sur les routes, dans la nourriture et dans l'industrie chimique. Parmi les quelques rares métaux épargnés par cette sensibilité aux chlorures on note le chrome, d'où son utilisation dans les aciers dits inoxydables.

Les piqûres sont des trous qui se forment a priori aléatoirement à la surface des aciers ou métaux passivés, de petite taille latérale, qui peuvent être modélisés sous forme d'hémisphères.

La piqûration des métaux passivés est un phénomène complexe, que l'on peut décomposer en 4 étapes distinctes. Tout d'abord, un processus amenant à la rupture du film passif, puis les premières étapes de la croissance de la piqûre, les dernières étapes de croissance, puis le cas échéant, la repassivation de la piqûre. La piqûration se produit lorsque le potentiel excède une valeur critique E_p dans le domaine passif. Ce potentiel E_p diminue de manière logarithmique avec la concentration en ions agressifs (Cl^-).

Les aciers austénitiques dans un milieu faiblement acide contenant des ions chlorures, et dont le pH est supérieur au pH de dépassivation de sorte que le film passif reste stable, excepté à l'intérieur de la piqûre elle-même. Le rôle des ions chlorures, est de déstabiliser la couche passive et en même temps de contrer le phénomène de repassivation à l'intérieur de la piqûre.

En effet, de nombreux facteurs peuvent changer le comportement d'un acier inoxydable par rapport à son environnement parmi lesquels l'ajout d'éléments d'alliage pour faciliter les procédés métallurgiques et la métallurgie elle-même (écrouissage à froid, traitements thermiques, impuretés, inclusions. . .).

IV. PROCEDURE DE MODELISATION

IV. PROCEDURE DE MODELISATION

IV.1- PRINCIPES DE MODELISATION PAR ELEMENTS FINIS

La méthode des éléments finis est une technique pour rapprocher les équations différentielles régissant pour un système avec un ensemble d'équations algébriques concernant un nombre limité de variables. Ces méthodes sont populaires parce qu'ils peuvent facilement être programmés. Les techniques des éléments finis ont été initialement développées pour des problèmes structurels, mais ils ont été étendus à de nombreux problèmes du terrain. Le solide est décomposé en éléments de forme géométrique simple ayant des côtés communs et dont les sommets ou nœuds sont les points d'articulation de plusieurs éléments entre eux. Ces nœuds seront les points d'application des forces intérieures ou extérieures.

L'opération de décomposition est le maillage. Un bon maillage doit faciliter les opérations prévues par un programme d'ordinateur. Il faut donc adopter une méthode systématique de numérotation des éléments et des nœuds.

Les équations ci-dessus utilisés pour montrer la modélisation numérique et de définir les nombres adimensionnels caractéristiques du problème. Les équations utilisées par COMSOL sont présentées dans ce qui suit.

IV.1.1- Cas thermique

IV.1.1.1- Tenseur de conductivité thermique

Soit $T(x, y, z; t)$ la température au point M de coordonnées (x, y, z) à l'instant t . Si la température dépend du temps, on dit que le régime thermique est variable (ou transitoire).

Dans le cas contraire, on dit qu'il est permanent (ou stationnaire).

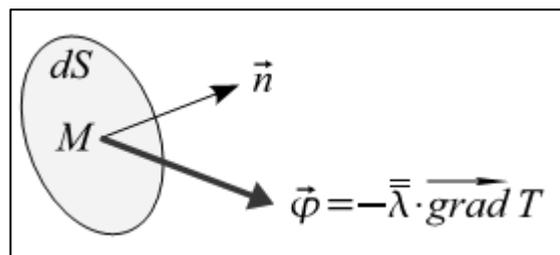


Figure IV.1- Le vecteur de densité de flux

Considérons en un point M un élément de surface dS infiniment petit. Soit \vec{n} un vecteur unitaire et normal à dS . La puissance thermique (quantité de chaleur par unité de temps) qui traverse dS dans le sens de \vec{n} est égale :

$$d\phi = \vec{n} \cdot (-\bar{\lambda} \cdot \overrightarrow{\text{grad}T}) ds = \vec{n} \cdot \vec{\phi} \cdot ds \quad (IV.1)$$

Où le tenseur de conductivité thermique du matériau $\bar{\lambda}$ a pour représentation matricielle dans le repère orthonormé $\{x, y, z\}$:

$$[\lambda] = \begin{bmatrix} \lambda_{xx} & \lambda_{xy} & \lambda_{xz} \\ \cdot & \lambda_{yy} & \lambda_{yz} \\ sym & \cdot & \lambda_{zz} \end{bmatrix}$$

- Le vecteur densité de flux et le gradient thermique ne sont pas nécessairement colinéaires.

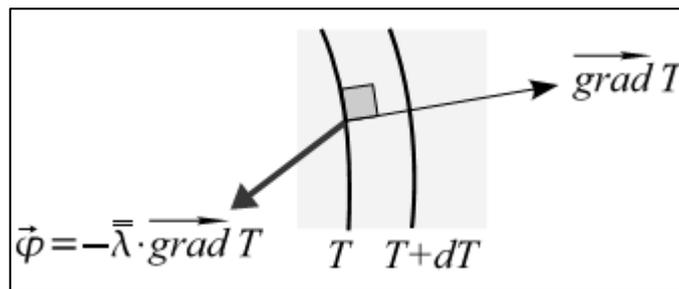


Figure IV.2- Matériau anisotrope

Pour le matériau est isotrope, la matrice de conductivité se réduit à :

$$[\lambda] = \begin{bmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{bmatrix}$$

Le vecteur de densité de flux et le gradient thermique sont colinéaires.

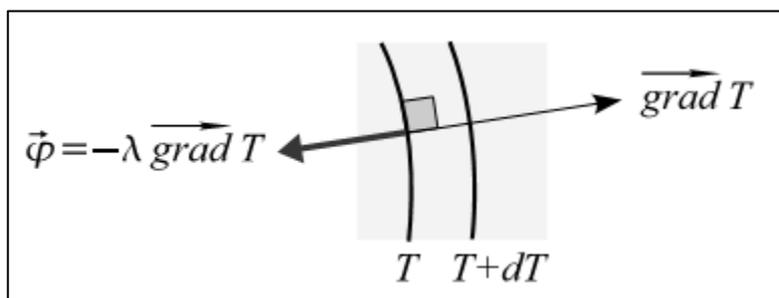


Figure IV.3- Matériau isotrope

IV.1.1.2. Bilan Thermique : Equation de Chaleur

Soit v une partie quelconque de V limitée par la surface s .

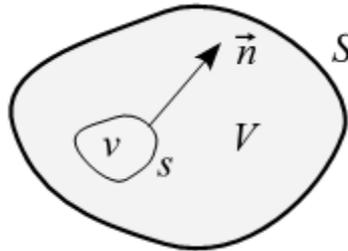


Figure IV.4- Bilan thermique

La puissance thermique stockée dans v est égale à la somme de la puissance thermique q générée par les sources volumiques contenues dans V et de la puissance thermique reçue sous forme de flux à travers la surface S :

$$\int \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} dv = \int q dv + \int -\vec{n} \cdot (-\lambda \cdot \overrightarrow{\text{grad}T}) ds \quad (IV. 2)$$

Le domaine v étant arbitraire, on en déduit : en tout point du solide

$$\rho C_p \dot{T} - \text{div}(\lambda \cdot \overrightarrow{\text{grad}T}) - q = 0 \quad (IV. 3)$$

pour un matériau homogène et isotrope, l'équation (IV. 3) s'écrit dans le repère orthonormé

$\{x, y, z\}$:

$$\rho C_p \dot{T} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + q \quad (IV. 4)$$

Ou : $\dot{T} = \frac{\partial T}{\partial t}$

IV.1.2- CAS Mécanique

IV.1.2.1- Tenseur des contraintes

L'état de contrainte en un point A (Figure IV.5) est caractérisé par le tenseur des contraintes. C'est un tenseur du second ordre symétrique. Dans une base orthonormée il est représenté par la matrice des contraintes, noté σ_{ij} qui s'écrit :

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (IV.5)$$

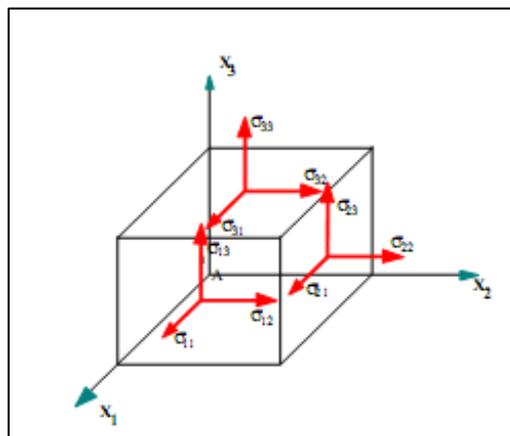


Figure IV.5- Contraintes autour du point A

Par définition le tenseur des contraintes σ_{ij} est symétrique c.à.d.

$$\sigma_{21} = \sigma_{12}, \sigma_{31} = \sigma_{13}, \sigma_{32} = \sigma_{23}$$

$$\sigma(A) = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ - & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \text{sym} & - & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (IV.6)$$

Dans cette notation du tenseur des contraintes, le premier indice (*i*) indique la direction de la normale à la facette, le deuxième (*j*) : la direction de la contrainte.

IV.1.2.2- Vecteur de contrainte

Soit un point A d'un solide, et une direction repérée par un vecteur \vec{n} (normale extérieure à la matière). Soit une facette infiniment petite d'aire dS de normale \vec{n} . Le vecteur contrainte au point A suivant la direction \vec{n} s'écrit :

$$\vec{T}(A, \vec{n}) = \bar{\sigma}(A) \vec{n}$$

Soit :

$$\begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{11}n_1 + \sigma_{12}n_2 + \sigma_{13}n_3 \\ \sigma_{12}n_1 + \sigma_{22}n_2 + \sigma_{23}n_3 \\ \sigma_{13}n_1 + \sigma_{23}n_2 + \sigma_{33}n_3 \end{bmatrix} \quad (IV. 7)$$

IV.1.2.3- Contrainte normale et tangentielle

Le vecteur contrainte en un point A et pour la direction n (figure IV.6 et IV.7) peut être projeté:

- sur la normale, on obtient la contrainte normale :

- sur le plan tangent, on obtient la contrainte tangentielle $\vec{\tau}$ telle que:

$$\sigma = \vec{T}(A, \vec{n}) \cdot \vec{n} = \vec{n}^T \bar{\sigma}(A) \vec{n} \quad (IV. 8)$$

$$\sigma = [n_1 n_2 n_3] \begin{bmatrix} \sigma_{11}n_1 + \sigma_{12}n_2 + \sigma_{13}n_3 \\ \sigma_{12}n_1 + \sigma_{22}n_2 + \sigma_{23}n_3 \\ \sigma_{13}n_1 + \sigma_{23}n_2 + \sigma_{33}n_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n_1(\sigma_{11}n_1 + \sigma_{12}n_2 + \sigma_{13}n_3) \\ n_2(\sigma_{12}n_1 + \sigma_{22}n_2 + \sigma_{23}n_3) \\ n_3(\sigma_{13}n_1 + \sigma_{23}n_2 + \sigma_{33}n_3) \end{bmatrix}$$

- sur le plan tangent, on obtient la contrainte tangentielle τ telle que:

$$\tau^2 = |T(A, n)|^2 - \sigma^2 \quad (IV. 9)$$

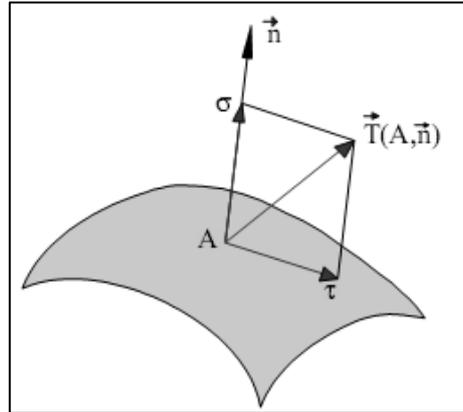


Figure IV.6- Contrainte normale σ et tangentielle τ en un point A

Les contraintes normale et tangentielle sont d'une grande importance en mécanique des milieux continus. Elles permettent en particulier de définir les conditions aux limites en pression (contrainte normale sur une face).

IV.1.2.4- Contraintes principales et directions principales

Mathématiquement on démontre : le tenseur des contraintes étant réel symétrique, il est diagonalisable, c'est à dire qu'il existe un réel σ_i et une direction \vec{X}_i telle que:

$$\overline{\sigma}(A)\vec{X} = \sigma_i \vec{X}_i \quad (IV. 10)$$

- les trois valeurs propres σ_i sont réelles (distinctes ou confondues) ;
- si les trois valeurs propres sont distinctes, les vecteurs propres correspondants \vec{X}_i sont orthogonaux.

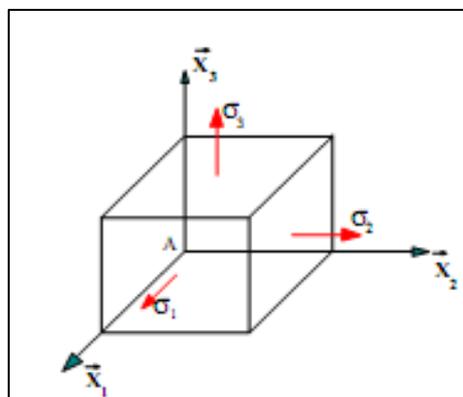


Figure IV.7- Contraintes principales autour du point A

Si les trois contraintes principales σ_1 , σ_2 et σ_3 sont distinctes, il existe trois directions principales orthogonales correspondantes \vec{X}_1 , \vec{X}_2 et \vec{X}_3 .

Ainsi pour une telle direction \vec{X}_i le vecteur contrainte :

$$\vec{T}(A, \vec{X}_i) = \sigma_i \vec{X}_i \text{ est colinéaire à la direction } \vec{X}_i$$

En d'autres termes, la contrainte tangentielle pour cette direction est nulle. Dans cette direction on a donc affaire, soit à une sollicitation de traction ($\sigma_i > 0$), soit à une sollicitation de compression ($\sigma_i < 0$).

Dans le repère principal la matrice des contraintes s'écrit alors :

$$\bar{\bar{\sigma}}(A) = \begin{bmatrix} \sigma_1 & & \\ & \sigma_2 & \\ & & \sigma_3 \end{bmatrix}_{(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \vec{X}_3)} \quad (IV. 11)$$

IV.1.2.5- Déplacements - Déformations

a. Champ des déplacements

Sous l'effet des efforts, la structure se déforme. Un point A de coordonnées $(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \vec{X}_3)$ appartenant à la structure se déplace sous le chargement. Son déplacement est caractérisé par le vecteur déplacement :

$$\vec{U}(A) = u_1(x_1, x_2, x_3)\vec{X}_1 + u_2(x_1, x_2, x_3)\vec{X}_2 + u_3(x_1, x_2, x_3)\vec{X}_3 \quad (IV. 12)$$

Comme on est en théorie des petites perturbations, les composantes u_1 , u_2 et u_3 sont "petites"

b. Tenseur des déformations

On se place ici dans le cas des petites déformations. On démontre que l'état de déformation au voisinage d'un point A est caractérisé par le tenseur des déformations.

C'est un tenseur du second ordre symétrique qui se déduit du champ des déplacements par la relation :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial X_j} + \frac{\partial u_j}{\partial X_i} \right) \quad (IV. 13)$$

$$\varepsilon_{11} = \frac{\partial u_1}{\partial X_1} \varepsilon_{12} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial X_2} + \frac{\partial u_2}{\partial X_1} \right) \varepsilon_{13} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial X_3} + \frac{\partial u_3}{\partial X_1} \right)$$

$$\varepsilon_{22} = \frac{\partial u_2}{\partial X_2} \varepsilon_{33} = \frac{\partial u_3}{\partial X_3} \varepsilon_{23} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial X_3} + \frac{\partial u_3}{\partial X_2} \right)$$

Le tenseur des déformations s'écrit sous la forme matricielle suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (IV. 14)$$

Par définition le tenseur des déformations ε_{ij} est symétrique c.à.d.

$$\varepsilon(A) = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \cdot & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ sym & \cdot & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (IV. 15)$$

IV.1.2.6- Déformations principales et directions principales

De même que pour le tenseur des contraintes, le tenseur des déformations étant réel symétrique, il est diagonalisable, c'est à dire qu'il existe un réel ε_i et une direction \vec{X}_i telle que:

$$\vec{\varepsilon}(A)\vec{X}_i = \varepsilon_i\vec{X}_i \quad (IV. 16)$$

Ainsi dans une telle direction \vec{X}_i il n'y a pas de glissement mais seulement un allongement.

Dans le repère principal en A, la matrice des déformations s'écrit alors :

$$\bar{\bar{\varepsilon}}(A) = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & & \\ & \varepsilon_2 & \\ & & \varepsilon_3 \end{bmatrix}_{(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \vec{X}_3)} \quad (IV. 17)$$

IV.1.3- Elasticité et thermo-élasticité

IV.1.3.1- Déformations thermo-élastiques

Un incrément de déformation dans un solide peut résulter d'un changement de contrainte ou d'un changement de température imposé au système. L'origine physique de ces deux modes de déformation a été décrite dans la sous-section précédente. Nous pouvons écrire de façon générale que

$$d\varepsilon = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\sigma}\right)_T d\sigma + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\sigma dT \quad (IV.18)$$

Cette relation est écrite sous forme tensorielle. Ainsi rien n'empêche qu'une contrainte appliquée dans une direction puisse générer des composantes de déformations à la fois d'élongation et de cisaillement toutes non-nulles. De même, dans le cas général, un incrément de température peut générer à lois une élongation dans toutes les directions (dilatation) mais également des cisaillements. Les paramètres $\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\sigma}\right)_T$ et $\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\sigma$ peuvent être dérivés à partir des relations qui existent entre la déformation et la contrainte ou entre la déformation et la température.

De façon générale ces paramètres peuvent varier avec la déformation et ne sont pas nécessairement des constantes. Les paramètres $\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\sigma}\right)_T$ appelées coefficients de souplesse.

IV.1.3.2- Elasticité

L'expression (IV. 18) a été écrite de manière très générale. Dans la pratique, heureusement, le problème consistant à relier contraintes et déformations dans le domaine élastique peut être fortement simplifié.

Tout d'abord, les déformations élastiques dans la plupart des solides usuels restent petites, le plus souvent inférieures à 1%. La raison est associée à l'apparition de mécanismes irréversibles comme la plasticité ou l'endommagement, qui tendent à relaxer fortement les contraintes.

Elasticité isotrope

Une grande part des matériaux « industriels » sont des polycristaux, c.à.d. des arrangements plus ou moins aléatoires de cristaux. La réponse élastique des polycristaux sera une réponse moyenne de celles des cristaux, indépendantes de la direction de sollicitation.

Dans le cas d'un état de contrainte quelconque, les déformations élastiques sont liées aux contraintes par la loi de Hooke complète.

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_x^{el} = \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)] \\ \varepsilon_y^{el} = \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)] \\ \varepsilon_z^{el} = \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)] \\ \varepsilon_{xy}^{el} = \frac{2(1+\nu)}{E} \sigma_{xy} \\ \varepsilon_{yz}^{el} = \frac{2(1+\nu)}{E} \sigma_{yz} \\ \varepsilon_{xz}^{el} = \frac{2(1+\nu)}{E} \sigma_{xz} \end{array} \right. \quad (IV. 19)$$

IV.1.3. 3- Critères de limite élastique

Il n'y a pas unicité du critère de limite élastique. Au cours de l'histoire de la mécanique des milieux continus déformables, plusieurs critères ont été proposés. Certains sont plus ou moins bien vérifiés en fonction du type de matériau sollicité et du type de sollicitation.

Critère de Von Mises

Pour ce critère, l'état limite est atteint lorsque l'énergie de distorsion par unité de volume est égale à l'énergie de distorsion unitaire limite du matériau.

L'énergie de distorsion par unité de volume s'exprime en fonction des contraintes principales par:

$$\frac{dW(f)}{dv} = \frac{1+\nu}{E} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2] \quad (IV. 20)$$

Dans le cas de la traction simple, seule $\sigma_1 \neq 0$:

$$\frac{dW(f)}{dv} = \frac{1+\nu}{E} 2\sigma_1^2 \quad (IV. 21)$$

Ce critère devant être valable quel que soit l'état de sollicitation, on doit donc avoir :

$$[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2] \leq 2\sigma_e^2 \quad (IV. 22)$$

La contrainte de traction simple équivalente σ_g à l'état de contrainte complexe est alors en fonction des contraintes principales telle que :

$$\sigma_g^2 = \frac{1}{2} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2] \leq 2\sigma_e^2 \quad (IV. 23)$$

II.1.3.4- Déformation thermique et thermo-élasticité isotrope

Des déformations peuvent être causées également par un changement de température. Dans le cas isotrope et en l'absence de contrainte, on a

$$\varepsilon_x^{th} = \varepsilon_y^{th} = \varepsilon_z^{th} = \alpha\Delta T \quad (IV. 24)$$

où $\alpha = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_\sigma$ est le coefficient de dilatation thermique linéaire et ΔT correspond au changement de température. Dans la plupart des structures cristallines, un changement de température n'induit aucun cisaillement (les exceptions sont les symétries monocliniques et tricliniques).

Dans la plupart des matériaux, α est positif. La seule exception est fournie par les élastomères.

Pour le cas de 3-D, le vecteur de déformation thermique est:

$$\{\varepsilon_{th}\} = \Delta T [\alpha_x \ \alpha_y \ \alpha_z \ 0 \ 0 \ 0]^T \quad (IV. 25)$$

$$\Delta T = T - T_{Ref}$$

T : température actuelle à l'endroit en question

T_{Ref} : Température de référence (étant la température à laquelle on considère que $\varepsilon_{th}(T_{Ref}) = 0$)

Lorsque sont imposés à la fois une contrainte et un changement de température, la déformation totale $\{\varepsilon_{th}\} + \{\varepsilon_{el}\} = \{\varepsilon_{tot}\}$ est la somme d'une déformation élastique et d'une déformation thermique (auxquelles peut encore s'ajouter une déformation plastique si la limite d'élasticité est dépassée, ainsi que des déformations piézoélectriques en présence d'un champ électrique ou ferromagnétiques en présence d'un champ magnétique).

$$\begin{cases} \varepsilon_x = \alpha\Delta T + \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)] \\ \varepsilon_y = \alpha\Delta T + \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)] \\ \varepsilon_z = \alpha\Delta T + \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)] \end{cases} \quad (IV. 26)$$

Les contraintes d'origine thermique, abusivement appelée parfois « contraintes thermiques », viennent de ce qu'un matériau soumis à un changement de température est contraint de façon telle qu'il ne puisse se déformer librement. Dans ce cas, la déformation thermique est compensée par une déformation élastique. C'est donc bien la déformation élastique (qui correspond à un déplacement des atomes par rapport à leur position d'équilibre, laquelle a changé avec la température) qui est à l'origine de la contrainte, ce n'est qu'indirectement que le changement de température induit une contrainte. Un objet libre, se déforme sous l'effet d'un changement de température, sans qu'aucune contrainte n'apparaisse

IV.2-PROCEDURE DE MODELISATION NUMERIQUE

IV.2.1- Introduction à «COMSOL »

Le logiciel COMSOL , créé en 1986 par des étudiants de Germund Dahlquist, dans la suite de son cours consacré à la simulation numérique au Institut royal de technologie à Stockholm en Suède. La première version de COMSOL Multiphysics est sortie en 1998.La version initiale (avant 2005) de COMSOL Multiphysics s'appelait FEMLAB (Finite Element Modeling LABoratory).

Pour mener notre étude par modalisation numérique, on a utilisé le logicielle numérique COMSOL, qui est l'un des codes de calcul, basé sur la méthode d'éléments finis. Le logiciel «COMSOL » comprend plusieurs composantes telles que : COMSOL/Professionnel, COMSOL/Multiphysics, COMSOL/Structural...etc. Chaque composante est destinée à l'un des domaines d'ingénierie, et son choix met automatiquement à la disposition de l'utilisateur les processus adéquats (type d'élément, conditions aux limites, tracés,...etc.). Dans notre analyse, on a utilisé les modules structural et thermal dans COMSOL/Multiphysics, qui permet de traiter la majorité des problèmes de mécanique (contraintes et déplacement...). Il offre des outils puissants pour l'analyse en deux et trois dimensions, On trouve dans le manuel d'aide de «COMSOL» toutes les instructions qui permettent son exploitation à travers son interface utilisateur graphique "Graphical User Interface" ainsi que toute la documentation nécessaire. De nombreux processus de calcul sont disponibles dans ce code et chaque processus est une sorte d'ensemble de fonctions qui effectuent une tâche spécifique. Par exemple, dans le pré-processus général "Preprocessor ", on construit le modèle, le processus "Solution " dans lequel on applique les conditions initiales et aux limites. Le processus "PostProcessor " permet d'exploiter les résultats obtenus de différentes manières (courbes, tableaux ...etc.).

IV.2.2-Conception d'un modèle

Nous avons construit à l'aide de logiciel COMSOL le modèle utilisé (*figure IV.8*) est un tuyau cylindrique en acier inoxydable de forme U, à l'intérieur du tuyau circule un fluide (déchlorure d'éthylène) à une température 520 °C, soumis à une pression de travail de 40 bar, les dimensions du tube sont :

L'épaisseur du tube 7 mm

$$\text{Tube 1 : } \begin{cases} \varnothing_{ext} = 76,2mm \\ \varnothing_{int} = 62,2mm \\ L = 8320mm \end{cases} \quad \text{Coude : } \begin{cases} \varnothing_{ext} = 76,2mm \\ \varnothing_{int} = 62,2mm \\ R = 176mm \end{cases}$$

L'épaisseur du tube 6,99mm

$$\text{Tube 2: } \begin{cases} \varnothing_{ext} = 76,2 mm \\ \varnothing_{int} = 62,22mm \\ L = 8320mm \end{cases} \quad \text{Coude : } \begin{cases} \varnothing_{ext} = 76,2mm \\ \varnothing_{int} = 62,22mm \\ R = 176mm \end{cases}$$

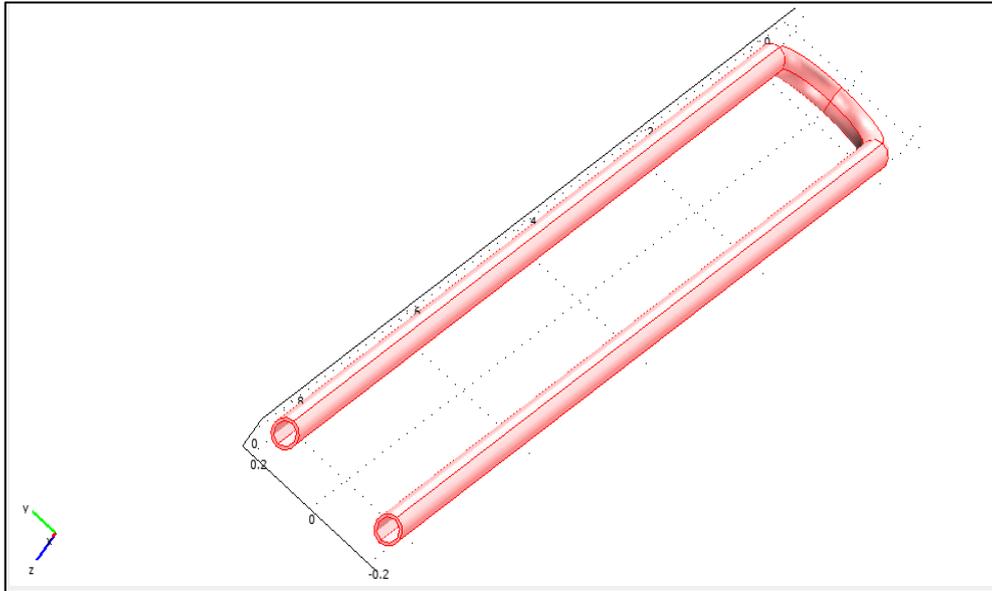


Figure IV.8- Modèle d'un tube dans un four

IV.2.3-Choix du matériau

Le Matériaux utilisés dans cette étude est l'acier inoxydable austénitique AISI 304 dont les caractéristiques données dans la figure IV.9

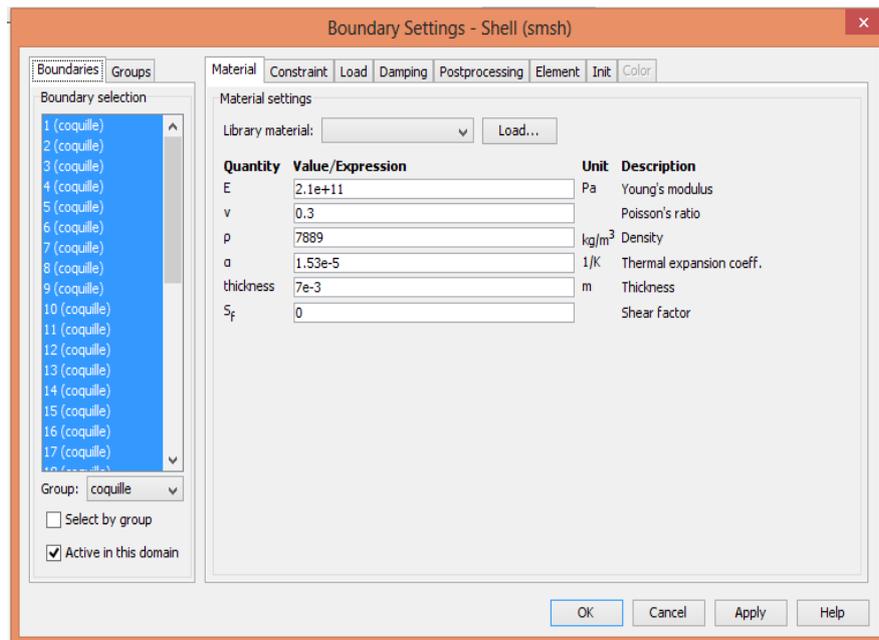


Figure IV.9- Propriétés du matériau

Les aciers inoxydables austénitiques présentent une excellente résistance à la corrosion. Ces aciers riches en chrome sont ductiles et ont une résistance mécanique élevée.

Le procédé d'érouissage permet d'augmenter leur résistance mécanique, bien que cela rende parfois le métal légèrement magnétique et peut éventuellement réduire la résistance à la corrosion. Les aciers inoxydables austénitiques sont fréquemment utilisés dans l'industrie de la construction, l'industrie pharmaceutique et le secteur chimique.

Les propriétés physiques de l'acier inoxydable 304L sont données dans le *tableau IV.1* à différentes températures.

Tableau IV.1-Propriétés physique de l'acier 304L à différentes températures (Coefficient de Poisson $\nu = 0.30$) [54]

Température (°C)	Densité [Kg /m ³]	Coefficient de dilatation Thermique (10 ⁻⁶)	Conduction thermique [W/m°C]	chaleur spécifique [J/kg°C]	module de Young [Pa](10 ⁹)
20	7889	15,3	14.54	473	210
100	-	-	15,5	490	-
150	-	15.7	16.28	498	185
200	-	16.1	17.06	511	176
250	-	16.4	17.81	524	170

IV.2.4- Choix d'un maillage

Notre logiciel comme tous les autres logiciels a ses propres outils de définition et de visualisation d'entités géométriques, il propose un algorithme pour générer plus ou moins automatiquement des maillages.

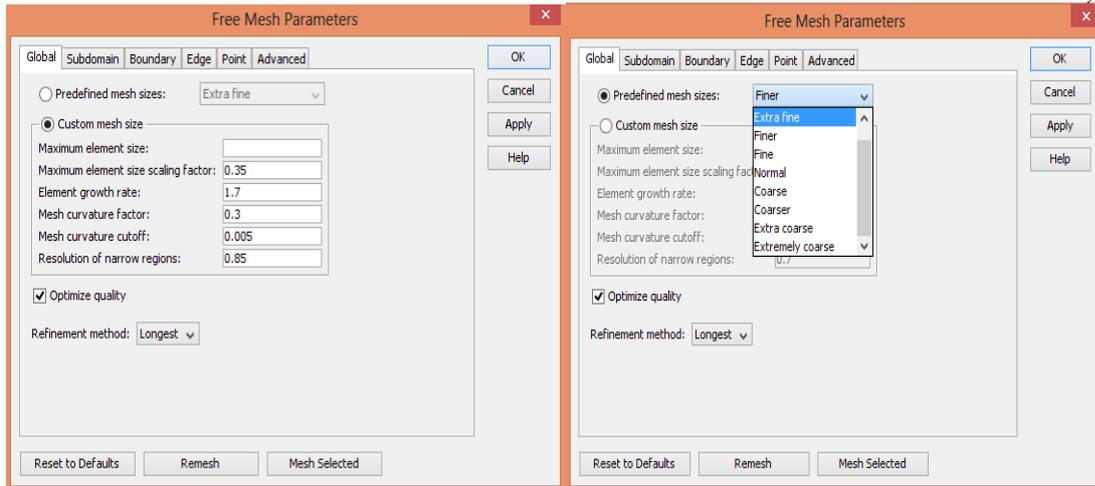


Figure IV.10-Choix d'un maillage du tube

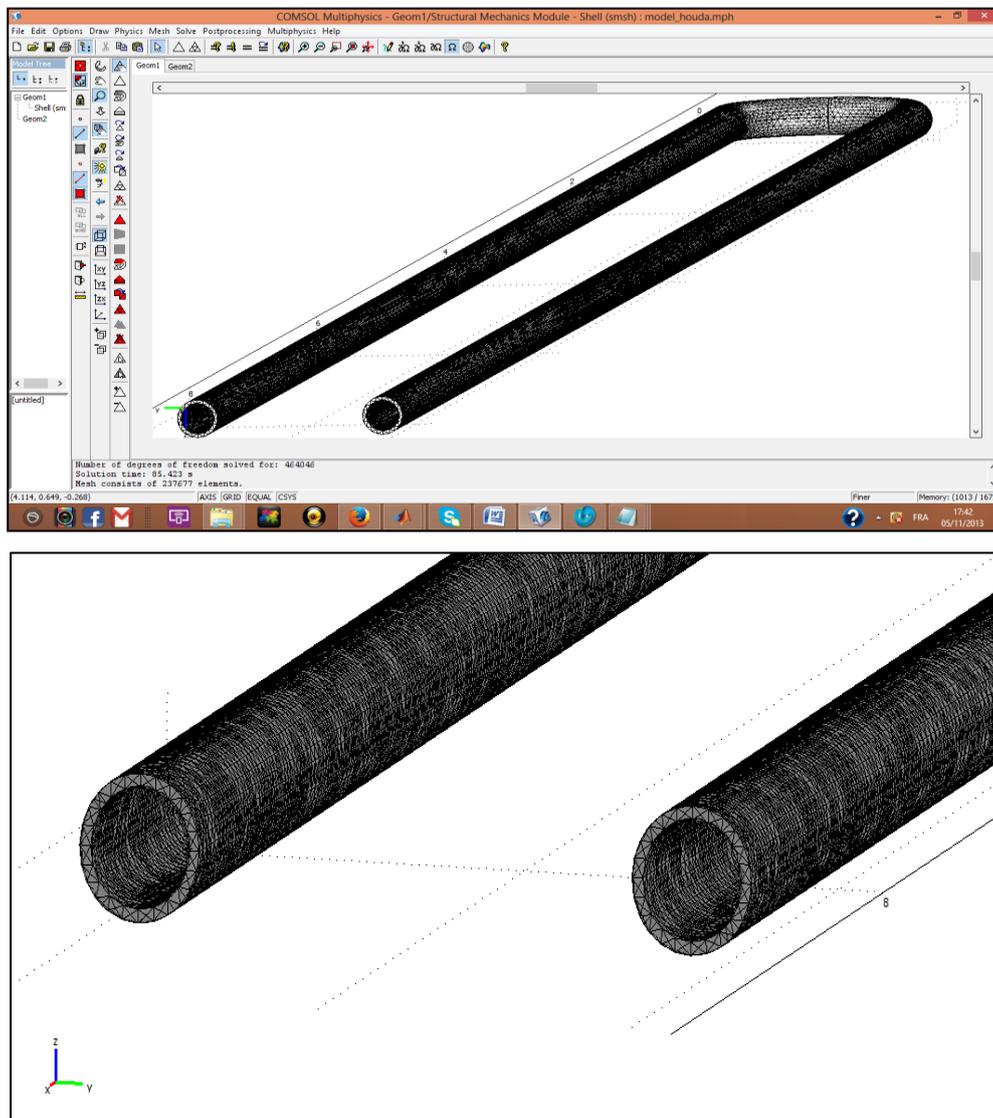
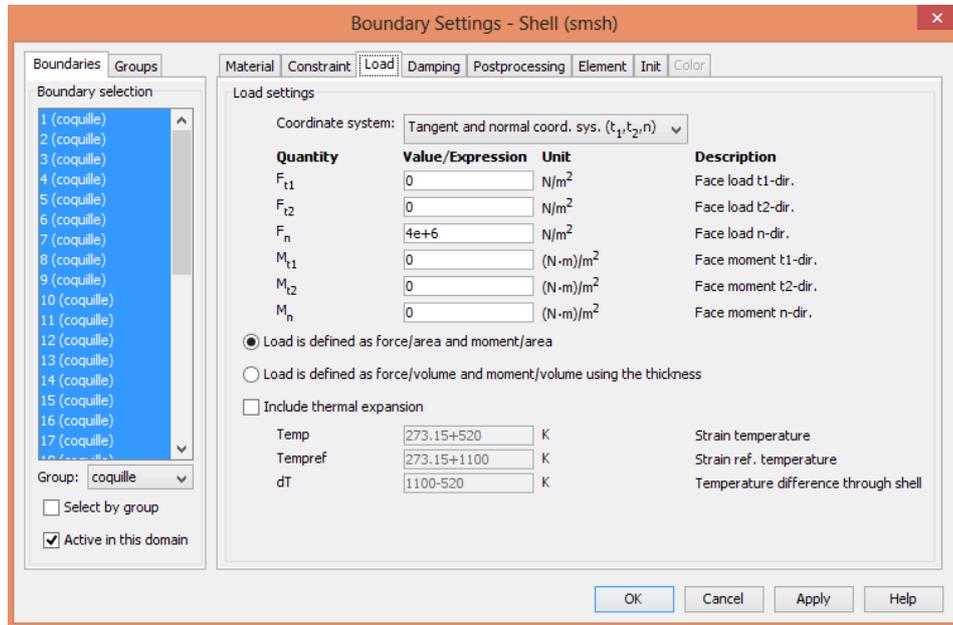


Figure IV.11- Maillage du tube

IV.2.5- Les charges

Une pression de 4×10^6 Pa est appliquée perpendiculairement à la paroi interne du tube.



V. RESULTATS ET DISCUSSIONS

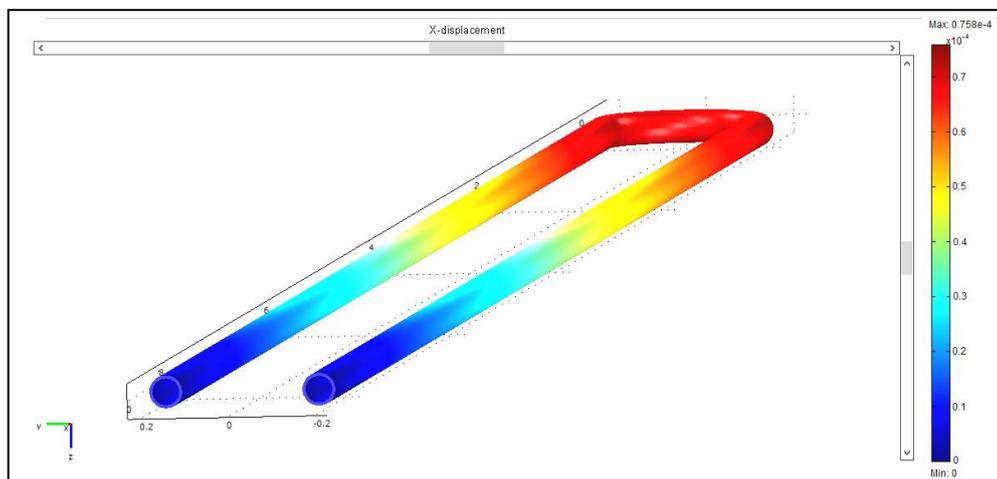
V. RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1- CAS DE LA CHARGE DE PRESSION

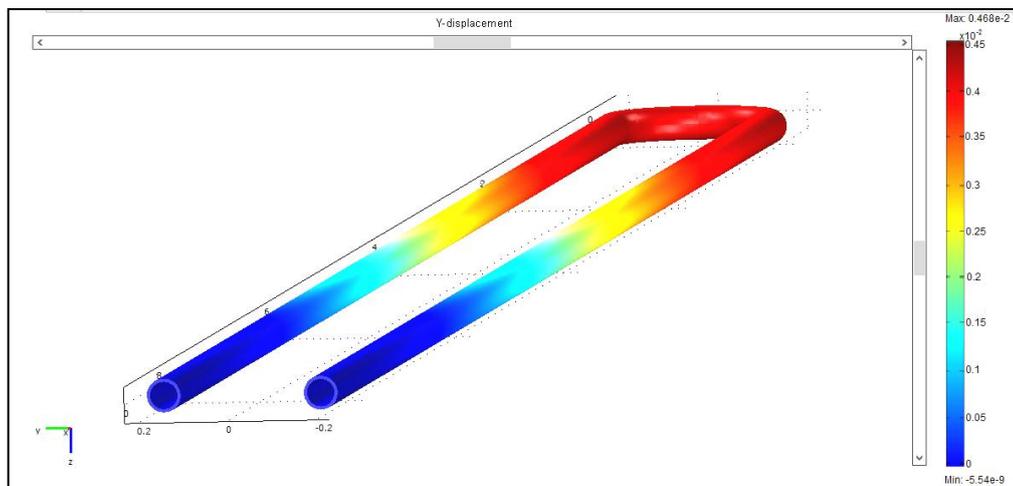
Les deux tubes (7 et 6,99 mm) ont été soumis à une pression de service de 4×10^6 Pa.

V.1.1- Tube de 7 mm d'épaisseur

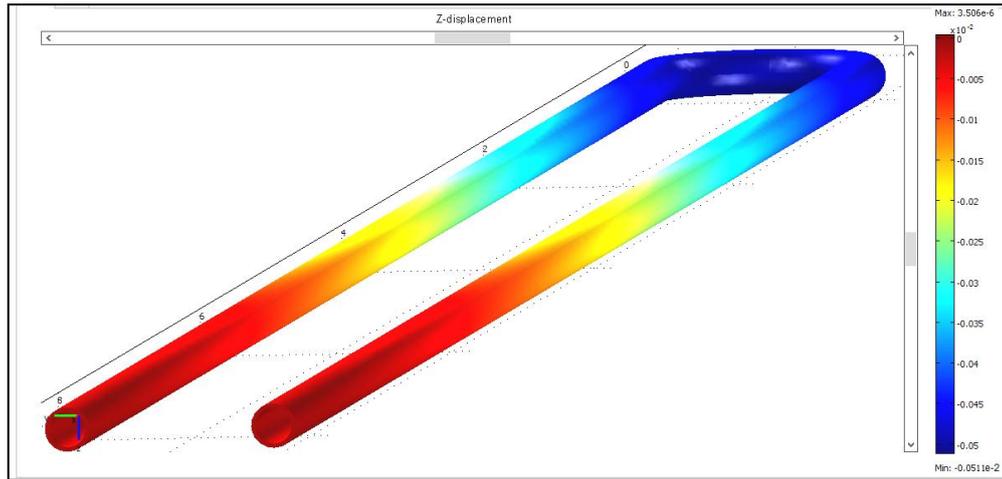
La figure V.1 (a, b et c) représente le champ de déformation suivant les trois directions X, Y et Z respectivement, du tube d'épaisseur de 7mm. On voit que la plus grande déformation est localisée au niveau du coude.



(a)



(b)



(c)

Figure V.1- Déformation suivant les trois axes : a) X, b) Y, c) Z (tube 7mm)

La *figure V.2* présente les courbes d'évolution de la déformation suivant les trois directions (X, Y, Z) pour un tube de 7 mm d'épaisseur. On remarque que le maximum de la déformation est atteint 0.468×10^{-2} , au niveau du coude, suivant la direction Y. pour les directions X et Z la déformation maximale est d'ordre de $0,00758 \times 10^{-2}$ et $-0,0578 \times 10^{-2}$.

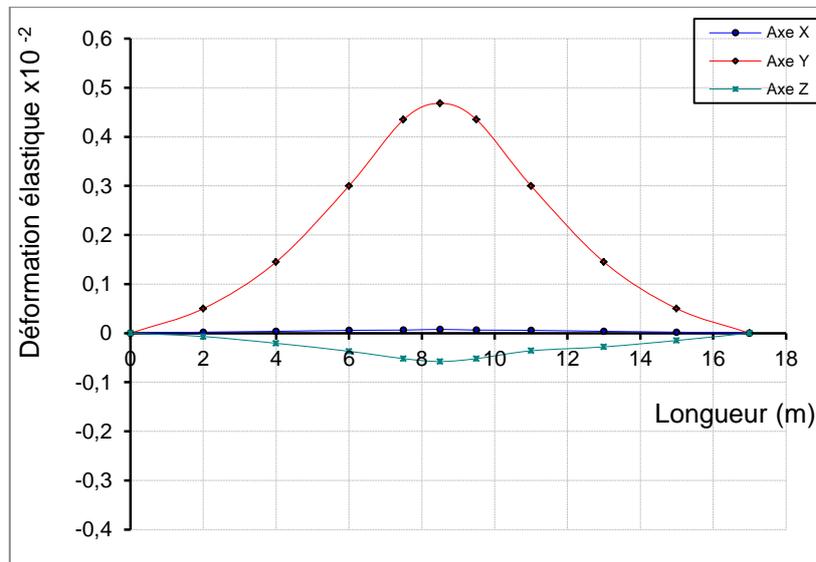
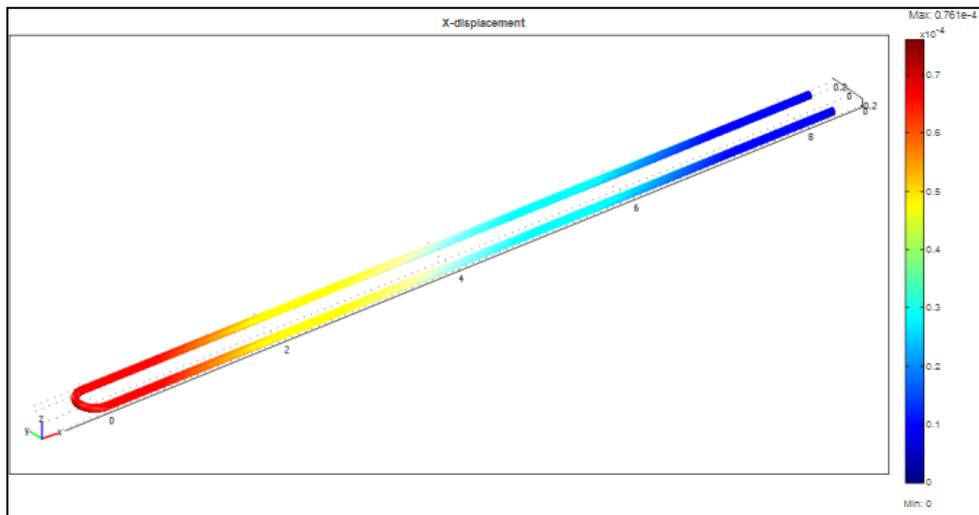


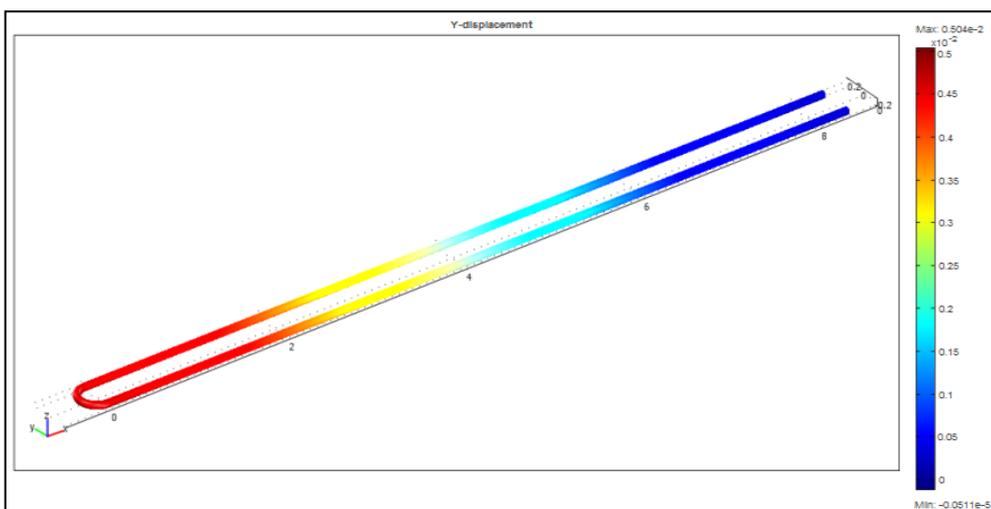
Figure V.2- Variation de la déformation suivant X, Y et Z (tube 7 mm)

V.1.2 Tube de 6,99 mm d'épaisseur

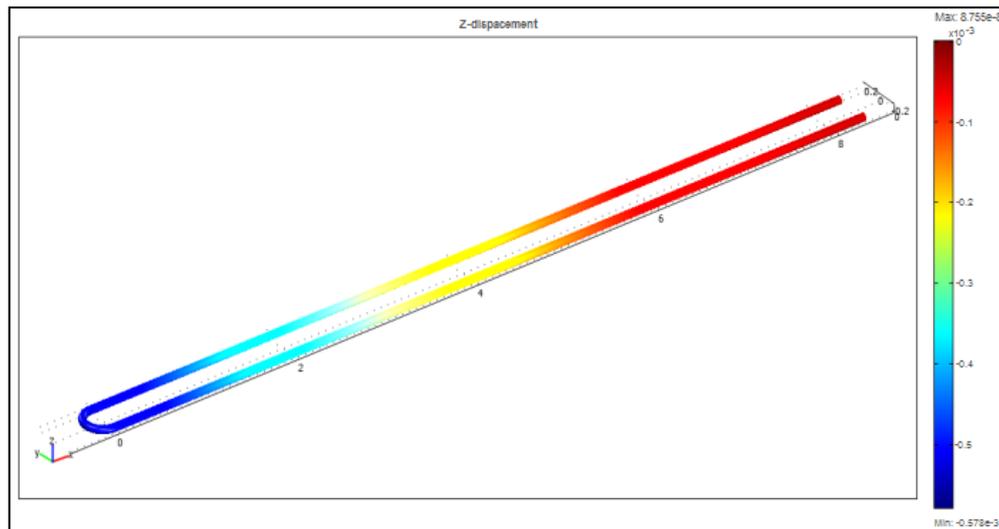
De la même façon, pour le tube de 6,99 mm d'épaisseur, la *figure V.3 (a, b et c)* montre respectivement les déformations suivant les directions X, Y et Z. La plus grande déformation est située au niveau du coude (suivant la direction Y), Ce qui est bien visible à la *figure V.3.b*.



(a)



(b)



(c)

Figure V.3- Déplacements suivant l'axe: a) X, b) Y, c) Z (tube 6,99)

Les résultats des déformations de tube de 6.99 mm sont montrés sur la *figure V.4*. On remarque que le maximum de la déformation est atteint 0.504×10^{-2} , au niveau du coude, suivant la direction Y, avec une déformation de $0,00761 \times 10^{-2}$ et de $-0,054 \times 10^{-2}$ suivant X et Z respectivement.

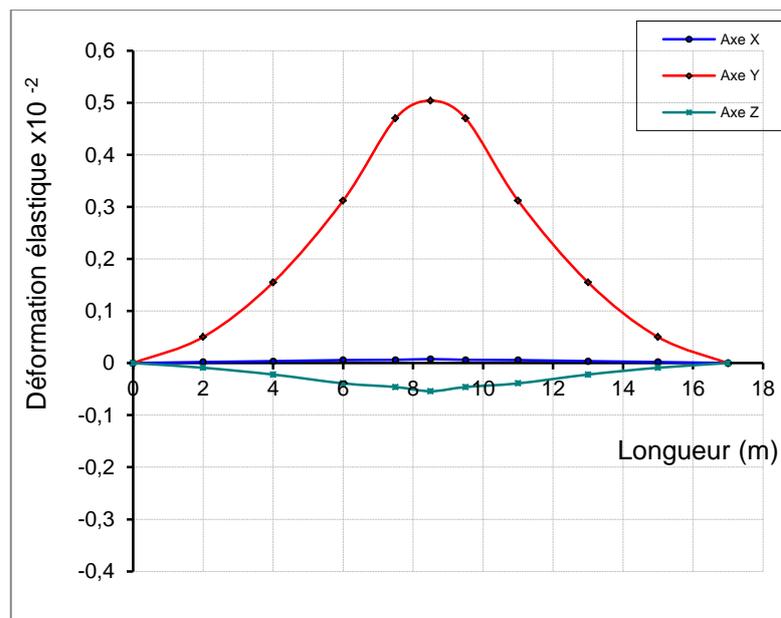


Figure V.4- Variation de la déformation suivant X, Y et Z (tube 6,99 mm)

V.1.3- Comparaison entre les tubes de 7 et 6,99 mm d'épaisseur

Le *Tableau V.1* montre les résultats maximaux des déformations suivant les trois directions des deux tubes (7 et 6.99 mm) qui ont été soumis à une pression de 4×10^6 Pa.

On enregistre que le maximum de la déformation est obtenu dans le tube de 6.99 mm d'épaisseur, au niveau du coude et suivant la direction Y ce qui est montré à la *figure V.5*.

Tableau V.1 : Valeurs des déformations suivant X, Y et Z

	Déformation élastique Max $\times 10^{-2}$		
	X	Y	Z
Tube ép 7 mm	0,00758	0,468	-0,0578
Tube ép 6,99 mm	0,00761	0,504	-0,054

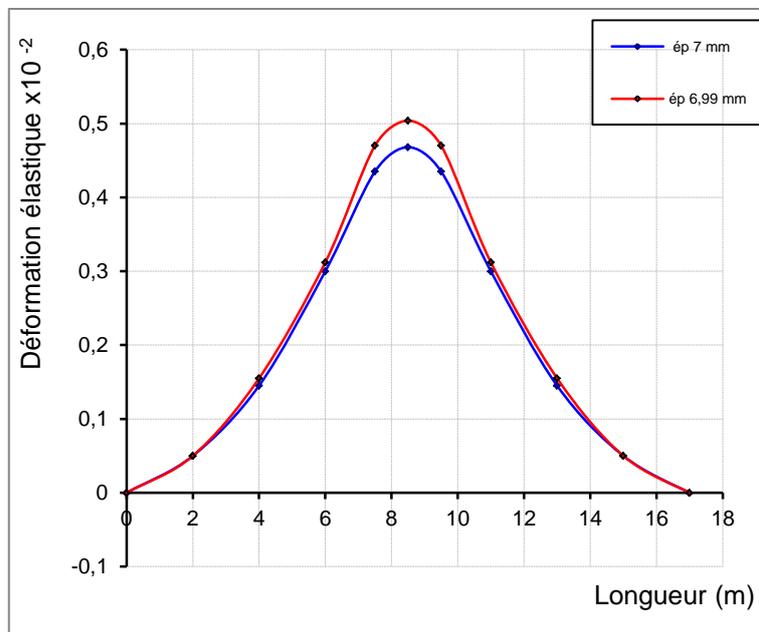


Figure V.5- Comparaison des déformations suivant Y des tubes d'épaisseur de 7 et 6,99mm

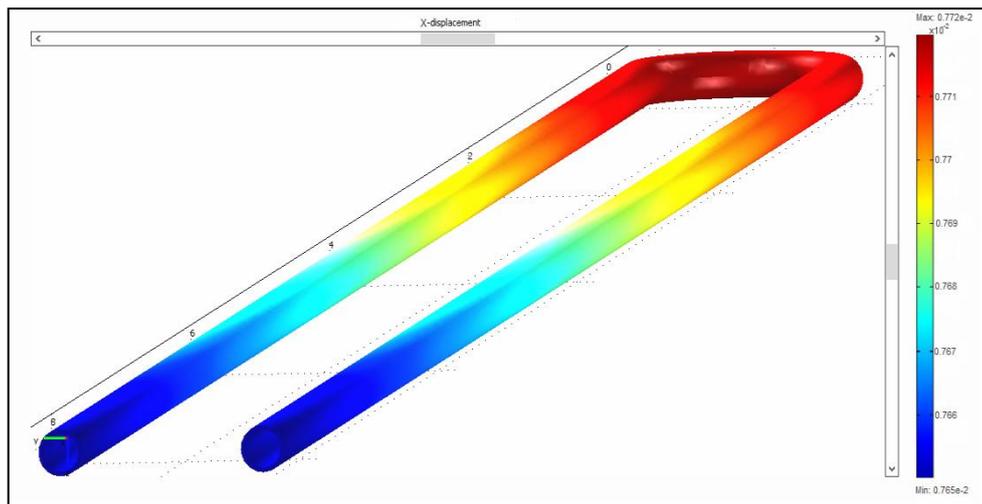
V.2- CAS THERMOMECHANIQUE (THERMO-ELASTICITE)

Les deux tubes (7 et 6,99 mm) ont été soumis à une pression de service de 4×10^6 Pa et une température de 520°C .

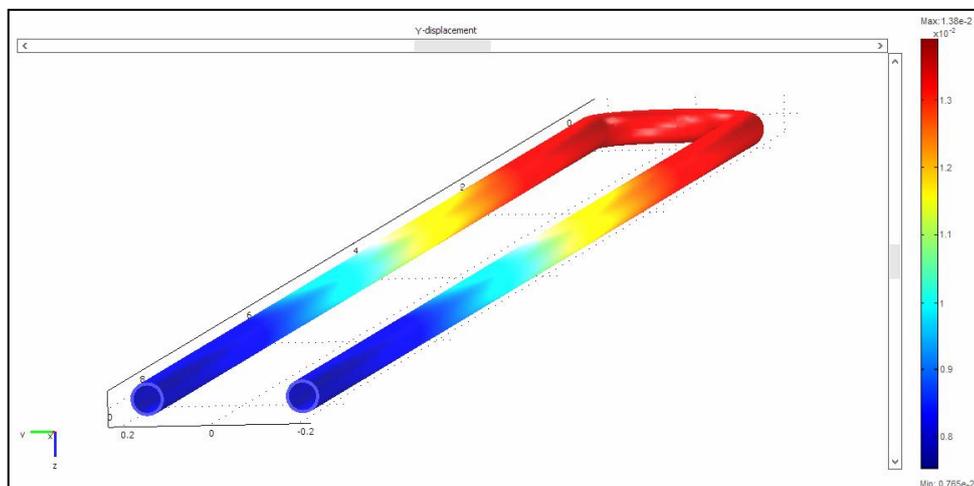
V.2.1- Tube de 7 mm d'épaisseur

La figure V.6 (a, b et c) représente la distribution des déformations totales suivant les trois directions X, Y et Z respectivement. On constate que la plus grande déformation est localisée au niveau du coude suivant Y.

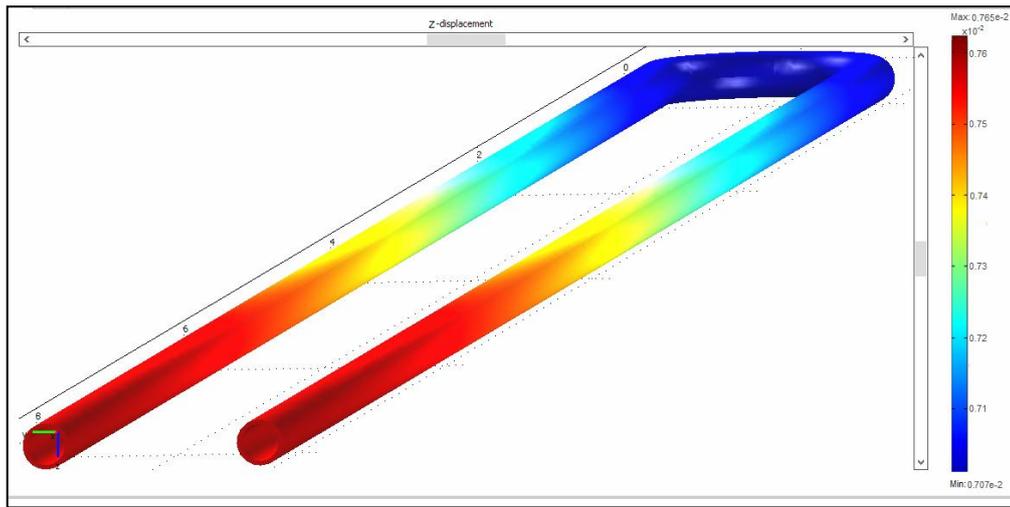
La figure V.7 montre l'évolution de la déformation totale du même tube. On peut remarquer que le maximum de la déformation atteint 1.38×10^{-2} et suivant la même direction.



(a)



(b)



(c)

Figure V.6- Déformation totale suivant : a) X, b)Y, c) Z (tube 7 mm)

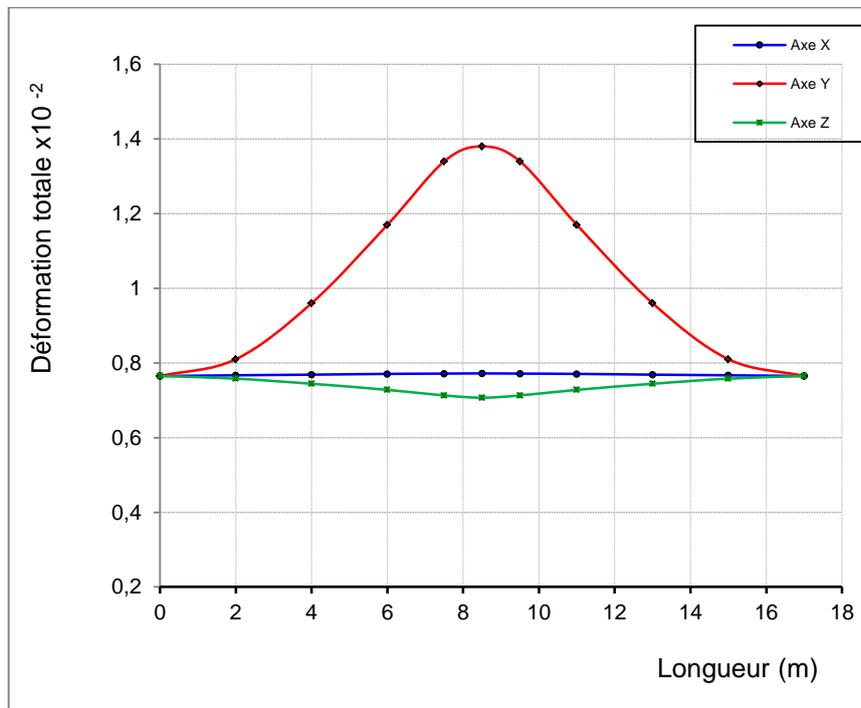
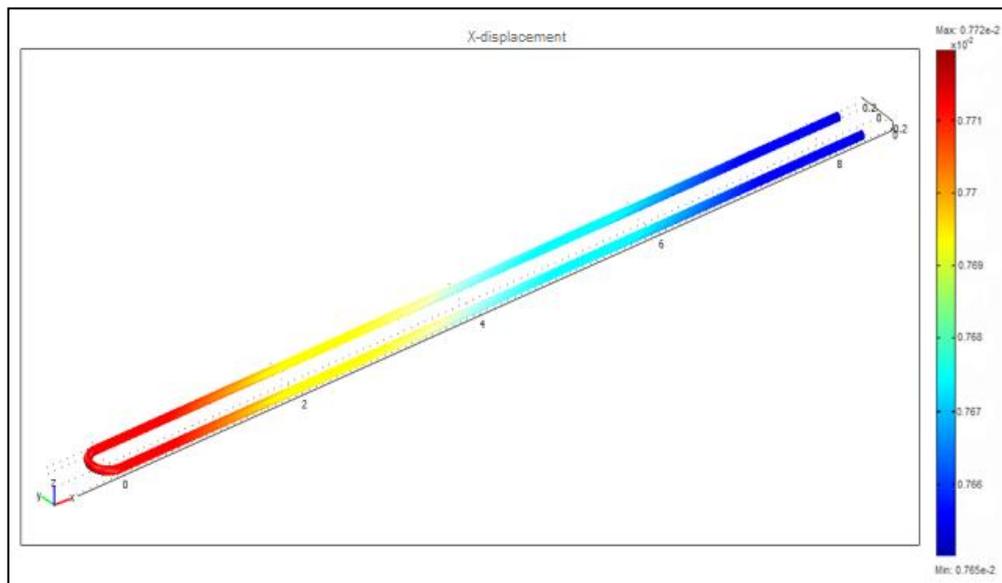


Figure V.7- Variation de la déformation suivant X, Y, Z (tube 7 mm)

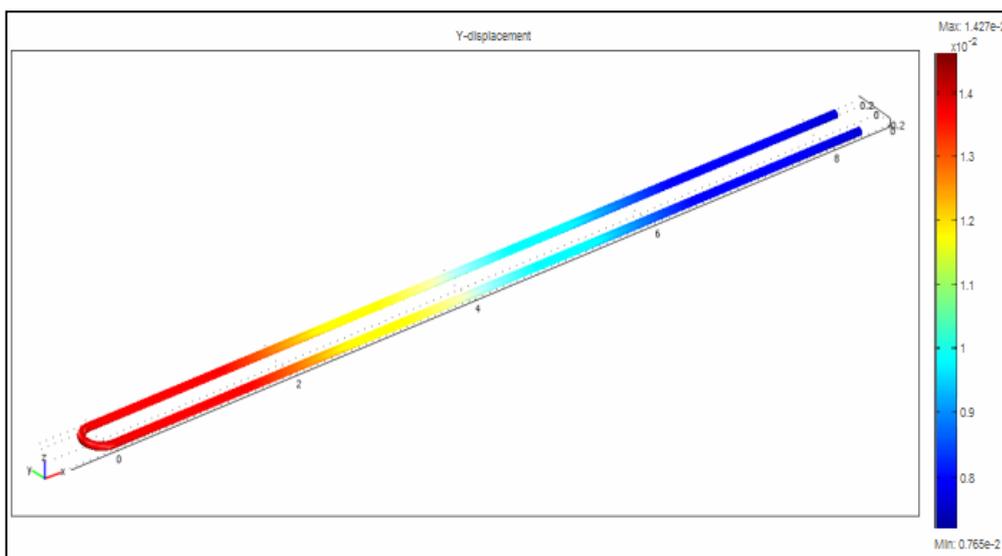
V.2.2- Tube de 6,99 mm d'épaisseur

De la même façon, pour le tube de 6.99 mm, *La figure V.8 (a, b et c)* montre la distribution des déformations totales. La plus grande déformation est située au niveau du coude (suivant Y).

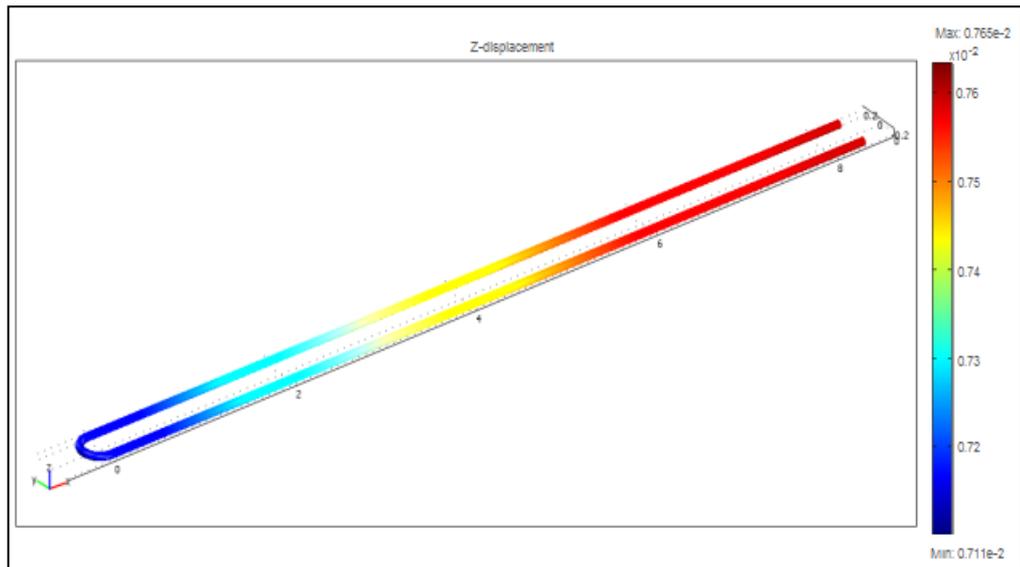
La figure V.9 donne l'évolution de la déformation totale du même tube. On peut aussi remarquer que le maximum de la déformation est atteint 1.427×10^{-2} et suivant la direction Y.



(a)



(b)



(c)

Figure V.8- Déformation totale suivant : a) X, b)Y c) Z (tube 6,99 mm)

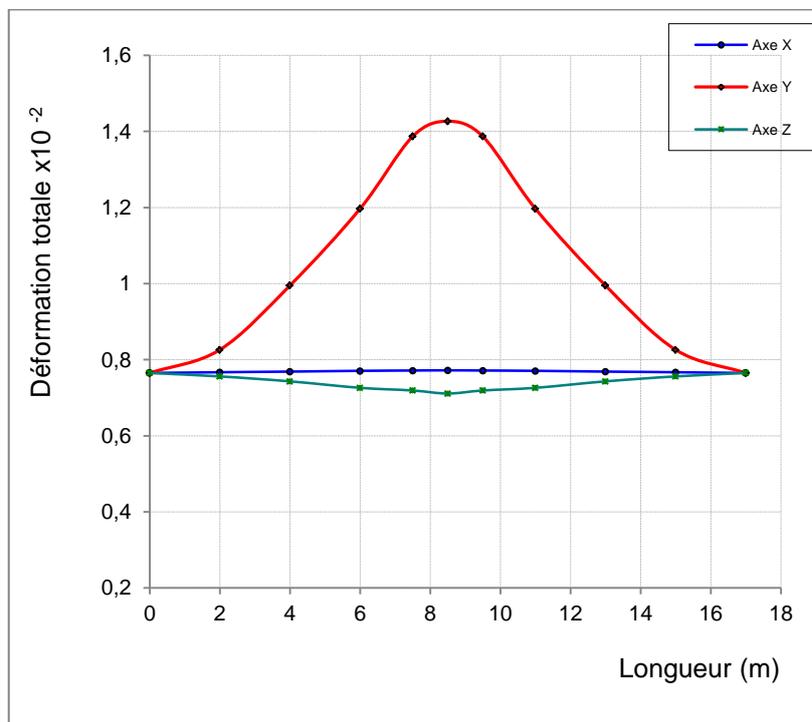


Figure V.9- Variation de la déformation suivant X, Y, Z (tube 6,99 mm)

V.2.3- Comparaison entre les tubes de 7 et 6,99 mm d'épaisseur

Le *Tableau V.2* montre les résultats maximaux des déformations totales suivant les trois directions des deux tubes (7 et 6.99 mm) qui ont été soumis à une pression de 4×10^6 Pa et une température de 520 °C.

On remarque que le maximum de la déformation est obtenu dans le tube de 6.99 mm d'épaisseur, au niveau du coude, et suivant la direction Y.

Tableau V.2 : Valeurs des déformations suivant X, Y et Z

	Déformation totale Max $\times 10^{-2}$		
	X	Y	Z
Tube ép 7 mm	0.772	1.380	0.707
Tube ép 6,99 mm	0.772	1.427	0.711

La *figure V.10* représente la comparaison des déformations totales des deux tubes suivant la direction Y, On remarque que le tube de 6,99 mm d'épaisseur se déforme beaucoup plus que celle de 7 mm.

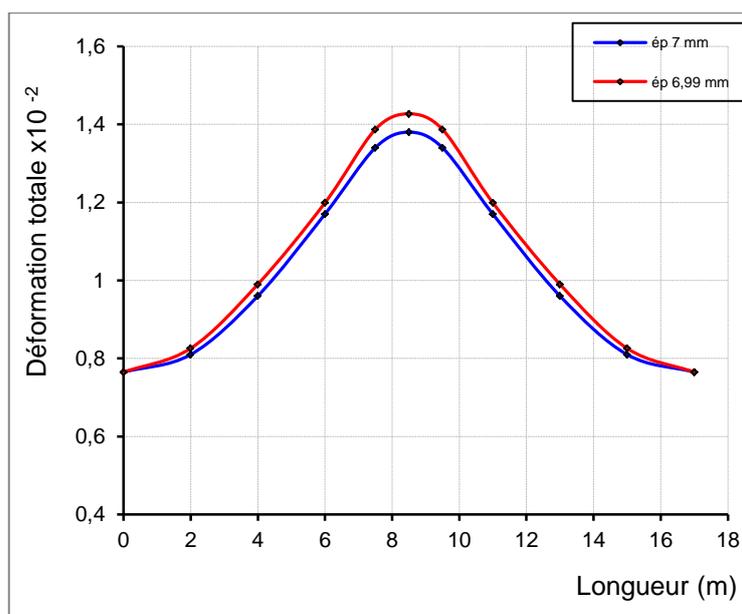


Figure V.10- Comparaison de la déformation totale, suivant Y, entre les tubes de 7 et 6,99mm

V.3- LES CONTRAINTES DE VON MISES

Pour le tube de 7 mm d'épaisseur (*figure V.12*) on constate que le maximum de la contrainte est atteint une valeur de $2,542 \times 10^8$ Pa au niveau du coude.

Par contre, au tube de 6,99 mm, le maximum de la contrainte est atteint au niveau du coude ayant une valeur de $2,569 \times 10^8$ ce qui présenté à *figure V 14*.

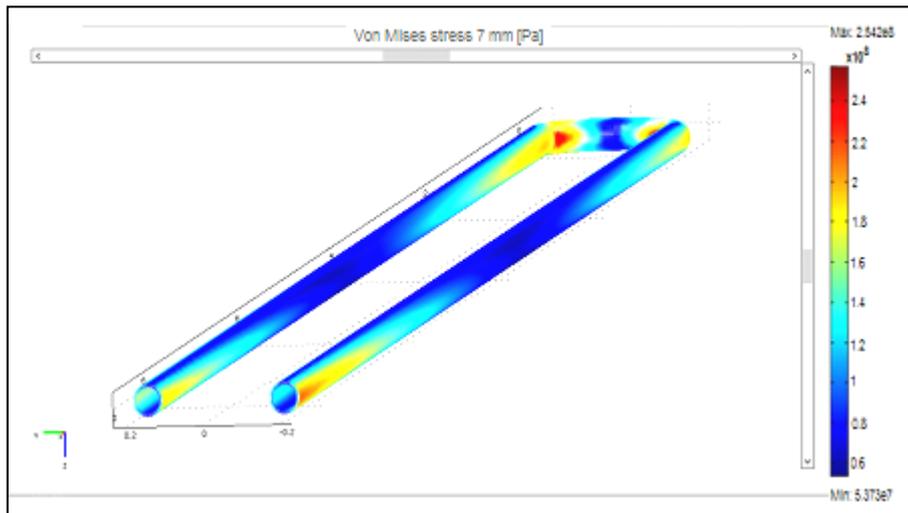


Figure V.11- Contraintes de Von Mises (tube 7 mm)

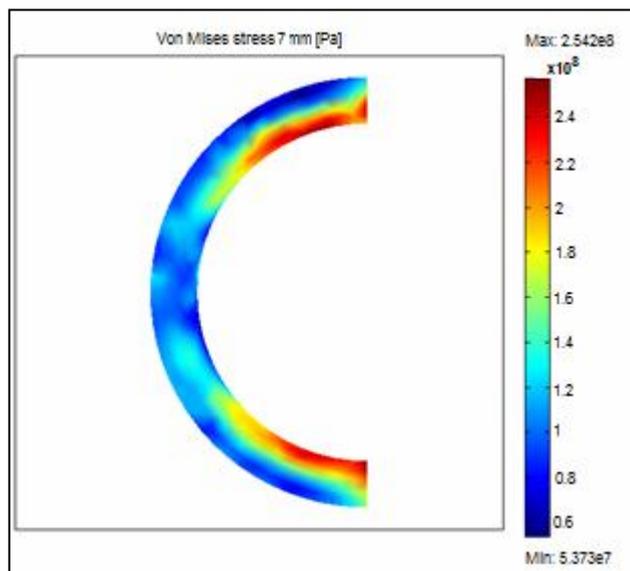


Figure V.12- Distribution de la contrainte Von Mises au niveau du coude (tube 7 mm)

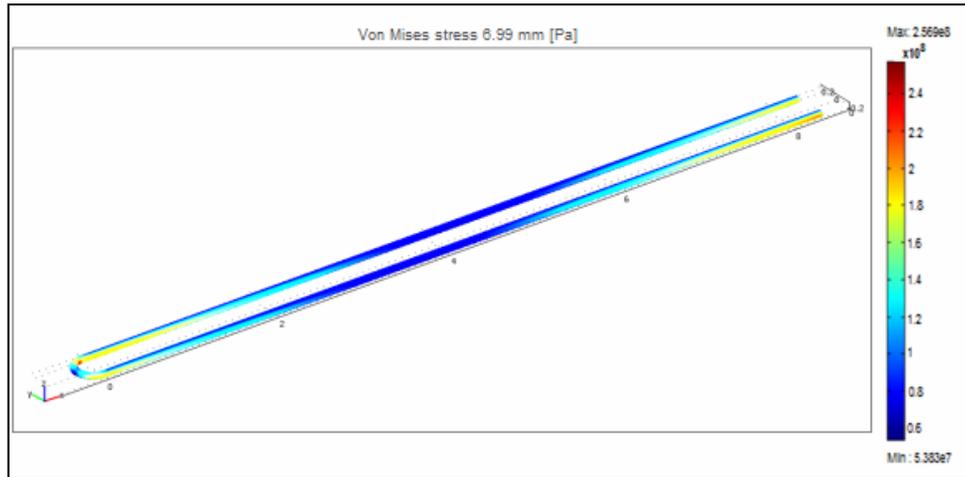


Figure V.13- Contraintes de Von Mises (tube 6,99 mm)

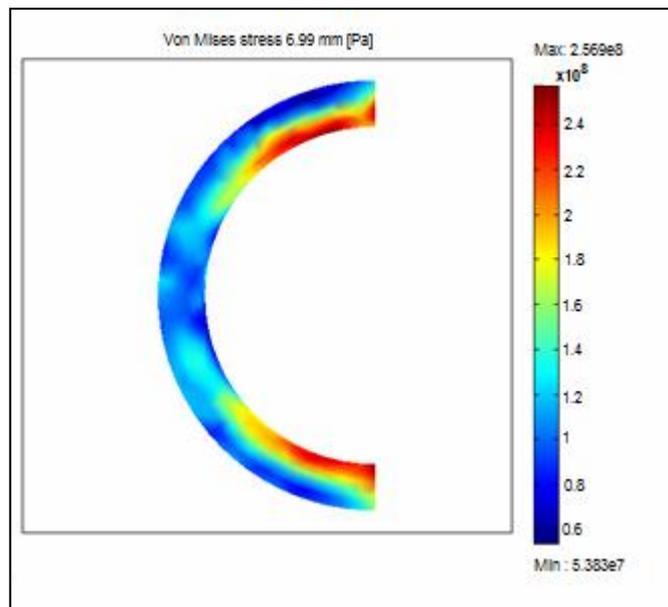


Figure V.14- Distribution de la contrainte Von Mises au niveau du coude (tube 6,99 mm)

On constate que, les déplacements au niveau du coude ainsi que les contraintes sont plus importants que dans n'importe quelle autre région du tube.

CONCLUSION GENERALE

En conclusion de ce travail, on peut dire que la corrosion est un phénomène très complexe car il dépend de plusieurs facteurs (pH, température, facteurs métallurgiques, contraintes etc.). Notre démarche a consisté en une modélisation numérique d'un tube en acier inoxydable sous des conditions de chargement (pression et température) et de diminution d'épaisseur. Le modèle géométrique est modélisé par le logiciel COMSOL en appliquant la méthode des éléments finis. La variation de l'épaisseur met en évidence la perte de poids sous des conditions de corrosion sèche ou humide (corrosion sous contrainte). Les résultats présentés sous forme de champs de déplacements et de contraintes montrent le comportement mécanique du tube ainsi les zones qui peuvent être fissurées sous l'effet de la pression et de la température.

Après l'application d'une température de 520 °C et une pression de 4×10^6 Pa sur la paroi interne du tube, les résultats obtenus pour les deux tubes (7 et 6,99mm d'épaisseur) au niveau du coude sont :

- La déformation élastique est de $0,468 \times 10^{-2}$ et $0,504 \times 10^{-2}$ respectivement, et pour la déformation totale (thermo-élastique) dans les mêmes tubes est de $1,380 \times 10^{-2}$ et $1,427 \times 10^{-2}$.
- La contrainte Von Mises pour le tube de 7mm est de 254,2 [MPa] et de 256,9 [MPa] pour le tube de 6,99 mm.

On obtient d'une part un champ de déplacement total pour un tube de 6,99mm plus que pour un tube de 7mm. D'autre part la contrainte de Von Mises pour un tube de 7mm moins que celle d'un tube de 6,99mm. Les valeurs des contraintes montrent que le matériau peut dans les conditions de service peut être sollicité avec des charges dépassant la limite élastique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]-E. Triki, Phénomènes de la corrosion, première école maghrébine de corrosion, Hammamet,(1990).
- [2]-Bernard Normand, Nadine Pébère, Caroline Richard, Martine Wery, Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique, PPUR, 2004, 798 p.
- [3]AW .Peabody, Commande de pipeline corrosion, deuxième édition 2001 par NACE International.
- [4]- AFNOR, Corrosion des métaux et alliages: termes principaux et définitions, NFENISO8044, paris: AFNOR, 2000.
- [5]- L.L. Shreir, C.Chem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion Volume I Metal / Environment Reactions, PLANTA TREE, (1:7-1:8)1993.
- [6]- P.K. Metha, Concrete Structures, Properties and Materials, Prentice Hall, New Jersey, 1986, pp 449.
- [7]- POURBAIX M. Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C. Paris : Gauthier Villars, 1963, 644 p.
- [8]- E. Deltombe, M. Pourbaix, Comportement électrochimique de l'aluminium, diagramme d'équilibre tension/ pH du système Al-H₂O à 25°C, Rapport technique n°42, Cebelcor, décembre (1956).
- [9]- Annie Ciamant, Document sur la corrosion, Mars (2003).
- [10]- DESJARDINS (D.). – Fissuration par corrosion sous contrainte des aciers inoxydables austénitiques et austénoferritiques. Métaux Corrosion Industrie, 1982, 679, 81.
- [11]- COMBRADE (P.). – Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion. Dans « Les aciers inoxydables », (P.) Lacombe, (B.) Baroux, et (G.) Béranger, Éditeurs Scientifiques, les Éditions de Physique, Les Ulis, 1990.
- [12]- Jean-Jacques LAMOUREUX, Précis de corrosion, Editions Beauchemin Itée, Québec, 1994.

- [13]- H.P. Hack, D. Taylor, Metals Handbook, Corrosion, vol. 13, A.S.M., Metals Park, Ohio, pp.234-238, (1990)
- [14]- Elena Luminita Din-stirbu, Thèse de doctorat "Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur hauffage". Génie des Matériaux : Université de Pitesti (Roumanie), p15, (2005).
- [15]- Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie, du minerai au matériau, Masson (1998), partie 5 (Corrosion), Masson, Paris, 1998, 893-1044.
- [16]- Audouard J.P., Desestret A., Jobard D., Duplex Stainless Steel 86, La Haye 1986, Nederland InstituutvoorLastechnieck, p. 346.
- [17]- S. Brunet, H. Coriou, L. Grall, C. Mahieu, M. Pelras, desalination, 3(1967) 118-124.
- [18] J. Talbot, Métallurgie générale. Masson, Paris, 1969.
- [19]- L. Antoni, A. Galerie, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques.
- [20]- J.C. Scully, Corrosion Protection, principes fondamentaux, MASSON, 121-123, 125, 136 (1995).
- [21]- Bailon J. P. et Dorlot J. M., Des Matériaux, Ed. Presses Internationales Polytechnique, (2000)736
- [22]- L. Antoni, A. Galerie, Technique de l'ingénieur, Corrosion sèche des métaux, Méthodes d'étude, M4220
- [23]- D. A. Jones Principles and prevention of corrosion, Prentice Hall, 2nd Edition, 1996.
- [24]- P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, Les Mécanismes de la Corrosion Sèche, une approche cinétique. EDP Sciences, 2000.
- [25]- P. Kofstad: High temperature corrosion, Elsevier Applied Science, 1988.
- [26]- L. Antoni, A. Galerie, Techniques de l'Ingénieur, Corrosion sèche des métaux ; Cas industriels : halogènes M 4226.

- [27]- KWON (J.W.), LEE (Y.Y.) et LEE (Y.D.). Mechanisms of simultaneous oxidation-chloridation of austenitic stainless steels by Na Clinair. *Mater. High Temp*,17, 2, p. 319-326 (2000).
- [28]- HAANAPPEL (V.A.C.), FRANSEN (T.) et GELLINGS (P.J.). Chlorine-induced high temperature corrosion. *Metals and alloys - A review. High Temperature Materials and Processes*.10, 2, p. 67-89 (1992).
- [29] SAQUET (O.). – Caractérisation des aciers par bruit Barkhausen ; optimisation de la mise en œuvre pour un développement industriel ;application au contrôle des traitements superficiels. Thèse 97 ISAL0101, INSA Lyon(1997).
- [30]- J. D. Majumdar, A. Pinkerton, Z. Liu, I. Manna, L. Li, *Applied Surface Science* 247(2005) 373–377.
- [31]- Technique de l'ingénieur, Aciers inoxydables, M 4540.
- [32]- Davis J.R., *Surface Engineering of Stainless Steel*. (1994) 741-761.
- [33]- Maller R.R., *Passivation of stainless steel. Trends in Food Science & Technology*. 9 (1998) 28-32.
- [34]- DeBold T., *Passivation of stainless steel. Tappi Journal*, (1988) 196-198.
- [35]- G. Okamoto, “Passive film of 18-8 stainless steel. Structure and Function”, *Corrosion Science* 13 (Janvier-Juin 1973), p.471-489
- [36]- W.E. O’Grady, J.O’M. Bockris, “Interpretation of Mossbauer spectra of passive films on metals”,*Surface Science* 38 (1973), p.249-251
- [37]- W.E. O’Grady, “Mossbauer study of the passive oxide film on iron”, *Journ. Electrochem. Soc.* 127, n°3(1980), p.555-563
- [38]- R.W. Revie, B.G. Baker, J.O’M. Bockris, “The passive film on iron: An application of Auger electronspectrosopy”, *Journ. Electrochem. Soc.* 122, n°11 (1975), p.1460-1466
- [39]- H.H. Uhlig, *Corrosion Science* 19 (1979), p.777
- [40]- C.R. Clayton, Y.C. Lu, *Journ. Electrochem. Soc.* 133 (1986), p.2465

- [41]- M.G.S. Ferreira, N.E. Hakiki, G. Goodlet, A.M.P. Simões, M. da Cunha Belo, “Influence of the temperature of film formation on the electronic structure of oxide films formed on 304 stainless steel”, 46 (2001), p.3767-3776
- [42]- Technique de l’ingénieur, Aciers inoxydables : Propriétés. Résistance à la corrosion, M 4541.
- [43]- Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie, du minerai au matériau, Masson (1998), partie 5 (Corrosion), Masson, Paris, 1998, 893-1044.
- [44]- F.P. Ford, Corrosion sous contraintes, Les Editions de Physique Les Ulis 1992.
- [45]- K. Sieradzki and R.C. Newman – Stress-corrosion cracking – J. Phys. Chem. Solids 48(11), 1101–1113 (1987).
- [46]- J.I. Dickson, A.J. Russel and D. Tromans Can. Met. Q. 19, 161 (1980).
- [47]- D.V. Beggs, M.T. Hahn and E.N. Pugh, Proceedings of the A.R. Troiano Honorary Symposium on hydrogen embrittlement and stress-corrosion cracking, Metals Park, OH 1984 ASM.
- [48]- P. Combrade, Les aciers inoxydables chapter Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion, page 333, Les Editions de Physique 1990.
- [49]- R.C. Newman, Corrosion chemistry within pits, crevices and cracks page 317, HMSO London 1987.
- [50]- K. Tamaki, S. Tsujikawa and Y. Hisamatsu, Advances in localized corrosion page 207, NACE Houston 1991.
- [51]- W.J.R. Nisbet, G.W. Lorimer and R.C. Newman – A transmission electron microscopy study of stress corrosion cracking in stainless steels – Corrosion Science 35(1-4), 457– 469 (1993).
- [52]- Nillson J.O., Materials Science and Technology, 1992, vol.8, p. 685. [37]- C. R. Alentejano, I. V. Aoki, 49 (2004) 2779–2785.
- [53]- H. Stenzel, H. Vehoff and P. Neumann, Chemistry and physics of fracture page 652, Martinus Nijhoff Dordrecht 1987.

- [54]- V. VELAY, G. BERNHART and L. PENAZZI “ Thermal Fatigue of a stainless steel: Experiment and Numerical Simulation ” Research Centre on Materials Tools and Processes (CROMeP) Ecole des Mines d’Albi Carmaux ,France
- [55]- R.C. Newman, Corrosion mechanisms in theory and practice chapter Stress-corrosion cracking mechanisms, pages 399–450, Marcel Decker New York 2002.
- [56]- R.C. Newman, R.R. Corderman and K. Sieradzki Br. Corros. J. 24, 143 (1989).
- [57]- A. Di Paola, Electrochimica Acta 34 (1989), p.203
- [58]- A.M.P. Simões, M.G.S Ferreira, B. Rondot, M. da Cunha Belo, Journ. Electrochem. Soc 137 (1990), p.82
- [59]- C. Sunseri, S. Piazza, F. di Quarto, “Photocurrent spectroscopic investigations of passive films on chromium”, Journ. Electrochem. Soc. 137, n°8 (1990), p.2411-2417
- [60]- V. Maurice, W.P. Yang, P. Marcus, « XPS and STM study of passive films formed on Fe-22Cr single crystal surfaces », Journ. Electrochem. Soc. 143, n°4 (1996), p.1182
- [61]- V. Maurice, W.P. Yang, P. Marcus, « XPS and STM study of passive films formed on Fe-18Cr-13Ni single-crystal surfaces », Journ. Electrochem. Soc. 145, n°3 (1998), p.909
- [62]- J.S. Kim, E.A. Cho, H.S. Kwon, “Photo electrochemical study on the passive film on Fe”, Corrosion Science 43 (2001), p.1403
- [63]- T. Ohtsuka, H. Yamada, “Effect of ferrous ion in solution on the formation of anodic oxide film on iron”, Corrosion Science 40, n°7 (1998), p.1131

ANNEXE : MANUEL OPERATIONNEL DU FOUR DE CRAQUAGE DE L'EDC

MANUEL OPERATIONNEL
DU FOUR DE CRAQUAGE DE L'EDC

1.-DESCRIPTION GENERALE

Ce manuel couvre les nécessités opérationnelles des fours de craquage de l'EDC et doit être lus conjointement au paragraphe correspondant du Manuel Opérationnel pour l'usine VCM.

(1) Spécification du Four de Craquage de l'EDC.

DETAILS		
FLUIDE CIRCULANT	EDC	
FLUIDE TOTAL ENTRANT	NOR. 7,400 Kg/H. NOM. 8,150 Kg/H.	
TEMPÉRATURE DE SERVICE	ENTRÉE	40° C
	SORTIE	520-540° C
PRESSION DE SERVICE	ENTRÉE	40 Kg/cm ² G
	SORTIE	20-23 Kg/cm ² G
SURFACE EFFECTIVE	RADIANT	45.3 m ²
	CONVEC.	274 m ²
CHALEUR ABSORBÉE	NOR. 2.25 x 10 ⁶ , NOM. 2.50 x 10 ⁶ KC/H	
CHALEUR DÉGAGÉE	3.05 x 10 ⁶ KCal/H	
RENDEMENT	80% (P.C.I.)	
NOMBRE DE TUBES	RADIANT	23
	CONVEC.	3-NUS, 12-A AILETTES
LONGUEUR EFFECTIVE	RADIANT	8,230 m
	CONVEC.	8,230 m
TUBES RADIANTS	∅ EXT. 76.2 x EPAISS. 7.0 mm - JIS, SUS, 43TB	
TUBES DE CONVECTION	∅ EXT. 76.2 x EPAISS. 7.0 mm JIS, SUS, 43TB	
COUDE DE RETOUR	SOUDÉE, 180°	
MATÉRIAU DES COUDES	ASTM A-351 CF 8 C	
BUSES	ENTRÉE	ANS 600 Lb 2-1/2 B WN. RF
	SORTIE	ANS 600 Lb 2-1/2 B WN. RF
PRESSION ESSAI PNEUMATIQUE	46 Kg/cm ² G	
PRESS. ESSAI HYDROSTATIQUE	131 Kg/cm ² G	
TEMPÉRATURE NOMINALE	690° C	
RELAXATION	NÉANT	
AU RAYON X (EN USINE)	REPLIEMENT DE TUBE 100%	
CODE	API RP - 530	
PRESSION NOMINALE	45 Kg/cm ² G	