

L'acier inoxydable et la corrosion

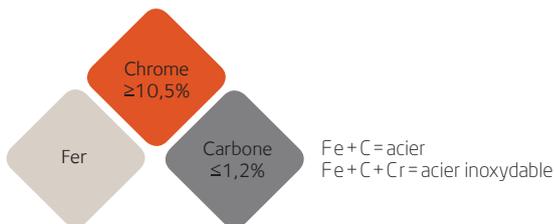
Qu'est-ce que la corrosion ?

Les métaux, à l'exception des métaux précieux tels que l'or et le platine, que l'on trouve à l'état naturel sont toujours extraits de minerais ; les métaux ont donc toujours tendance à évoluer vers un état stable, qui correspond à leur état d'origine, c'est-à-dire à leur forme oxydée. La corrosion des métaux est essentiellement de nature électro-chimique, elle intervient à l'interface entre le métal et le milieu extérieur.

L'acier inoxydable et le film passif

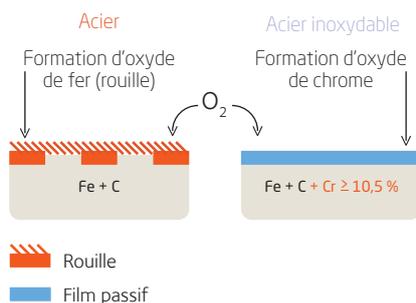
L'acier est un alliage de fer et de carbone. Contrairement à l'acier carbone, la présence d'un minimum de **10,5%** de chrome dans l'acier inoxydable lui confère des propriétés de résistance à la corrosion.

Composition de l'acier inoxydable
c'est le chrome qui donne sa qualité inoxydable à nos aciers



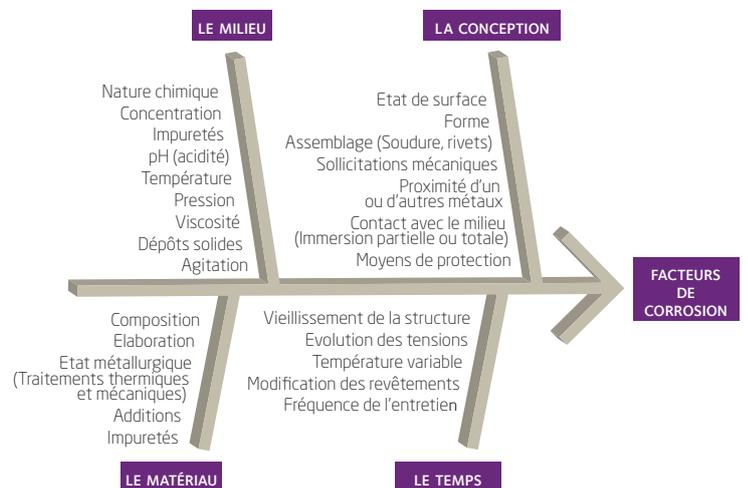
En effet, au contact de l'oxygène, une couche d'oxyde de chrome va se créer à la surface du matériau. Cette couche passive le protège et a la particularité de pouvoir s'auto-régénérer.

Réaction de l'acier et de l'acier inoxydable au contact de l'humidité de l'air ou de l'eau

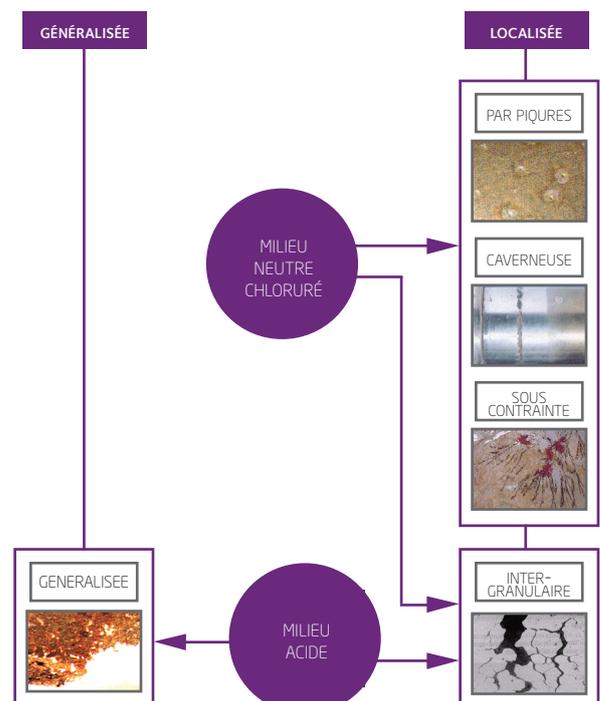


Toutefois si cette couche passive est endommagée, un début de corrosion peut apparaître.

Quels sont les grands facteurs de corrosion ?



Quels sont les 5 principaux types de corrosion en fonction des milieux ?

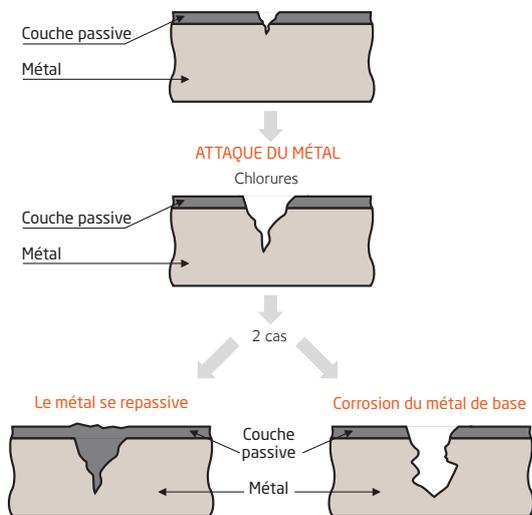


On distingue la corrosion généralisée qui se forme lorsque l'acier inoxydable est en contact avec un milieu acide et la corrosion localisée qui se rencontre dans la majorité des cas lorsque l'inox est placé dans un milieu neutre chloruré.

La corrosion par piqûre

Comprendre le phénomène

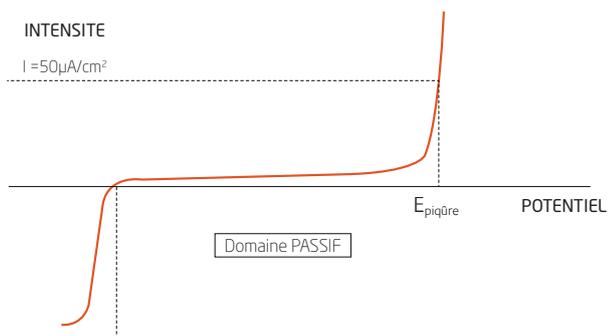
La corrosion par piqûre est la rupture locale du film passif de l'acier inoxydable provoquée par un électrolyte riche en chlorures et/ou sulfures. A l'endroit de la piqûre, le métal est mis à nu, la corrosion va se développer si la piqûre ne se repasse pas, donc si la vitesse de dissolution du métal permet de maintenir un environnement suffisamment agressif pour empêcher sa repassivation.



Cette dissolution donne naissance à des ions métalliques et des électrons et donc au passage d'un courant (de dissolution) qui est à l'origine d'une différence de potentiel (tension) entre la zone anodique (piqûre) et la zone cathodique (le reste du métal).

Pour simuler ce type de corrosion au stade du laboratoire, un échantillon est immergé dans un électrolyte corrosif auquel est appliqué un balayage croissant en potentiel jusqu'à rupture du film passif.

Lors de cet enregistrement potentiodynamique (intensité/potentiel), l'augmentation de l'intensité correspond au potentiel de piqûres $E_{piqûre}$.



Le potentiel de piqûre correspond au potentiel d'amorçage de piqûres stables.

> Si le potentiel pris par l'inox dans un milieu donné est inférieur au potentiel de piqûre => l'acier inoxydable ne se pique pas.

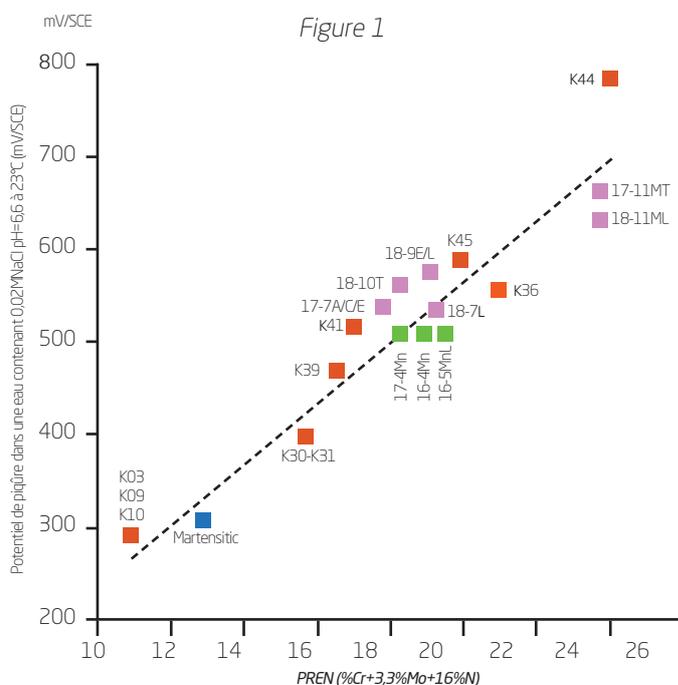
Dans le document qui suit, nous décrivons ces 5 principaux types de corrosion et nous hiérarchisons la majorité des nuances Stainless Europe à partir de tests standards en laboratoire. Toutefois, les phénomènes de corrosion dans la vie réelle étant toujours spécifiques, les données décrites ne dispensent nullement la mise en œuvre d'essais complémentaires pour choisir le matériau optimal.

> Si le potentiel pris par l'inox dans un milieu donné est supérieur au potentiel de piqûre => l'acier inoxydable se corrode.

Remarque : plus le potentiel de piqûre sera élevé, meilleure sera la résistance à la corrosion de la nuance. En dehors de la piqûre, le film passif est toujours présent pour protéger l'inox.

La figure 1 montre les potentiels de piqûre obtenus pour divers aciers inoxydables dans une eau contenant 0,02M de NaCl (710mg/l de Cl-) à 23°C.

Elle met en évidence l'influence sur la résistance à la corrosion par piqûre de la teneur en chrome et molybdène pour les ferritiques et en chrome, molybdène et azote pour les austénitiques.



| Appellations commerciales | Normes | |
|---------------------------|--------------------|-----------------|
| | ASTM | EN |
| | Designation : Type | |
| Martensitique | 420 | 1.4021 |
| K09+ | 409 | 1.4512 |
| K03 | | 1.4003 |
| K10 | 410S | 1.4000 |
| K30-K31 | 430 | 1.4016 - 1.4017 |
| K39 | 439 | 1.4510 |
| K41 | 441 | 1.4509 |
| K36 | 436 | 1.4526 |
| K45 | 445 | 1.4621 |
| K44 | 444 | 1.4521 |
| 16-4Mn | 201.2 | 1.4372 |
| 16-5Mn | 201LN | 1.4371 |
| 17-4Mn | 201.1 | 1.4618 |
| 17-7A/C/E | 301 | 1.4310 |
| 18-7L | 301LN | 1.4318 |
| 18-9L | 304L | 1.4307 |
| 18-11 ML | 316 - 316 L | 1.4401 - 1.4404 |
| 17-11MT | 316Ti | 1.4571 |

Comme le montrent les figures 2 et 3, ce potentiel de piqûre ne peut être utilisé que pour classer les nuances dans un milieu donné. Il diminuera notamment quand la température (figure 2) ou la concentration (figure 3) en chlorures du milieu augmentera.

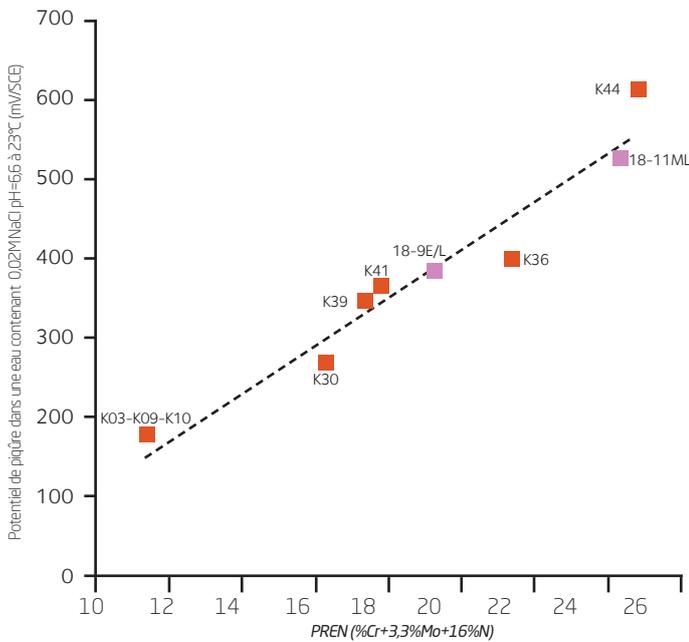


Figure 2

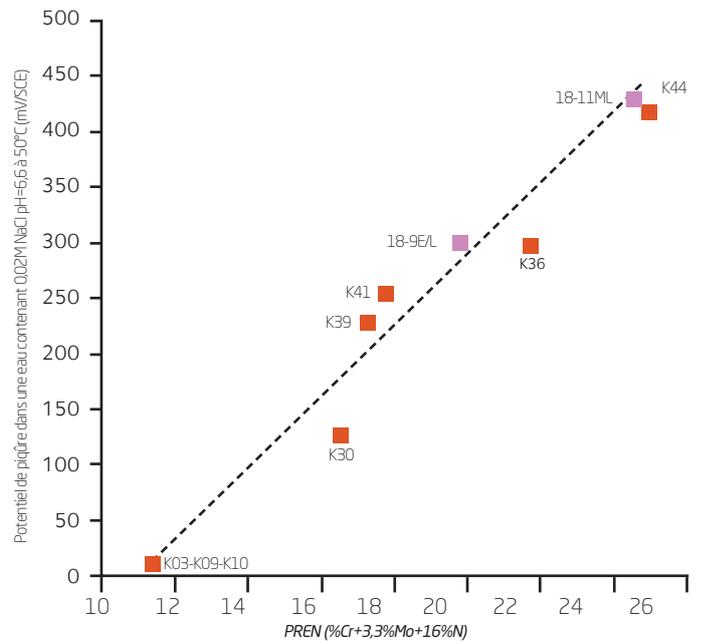


Figure 3

Pour positionner la gamme duplex, des essais dans un milieu plus sévère, 0,5M de NaCl (17,75g/l de Cl) à 50°C, ont été menés. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.



Figure 4

| Appellations commerciales | Normes | | |
|---------------------------|-------------|-----------|--------|
| | ASTM | | EN |
| | Designation | | |
| Type | UNS | | |
| DX2202 | 2202 | UNS 32202 | 1.4062 |
| DX2304 | 2304 | UNS 32304 | 1.4362 |
| DX2205 | 2205 | UNS 32205 | 1.4462 |

Habituellement, on utilise le PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) des nuances pour hiérarchiser leur comportement général à la piqûre. Le PREN, %Cr +3,3%Mo+16%N, traduit l'influence majeure de ces éléments d'alliage.

Notre recommandation

Pour éviter la corrosion par piqûre :

- > On cherchera si cela est possible de diminuer la corrosivité du milieu en baissant la température, limitant le temps de contact, évitant les milieux stagnants et diminuant la concentration en halogénures et la présence d'oxydants.
- > On choisira une nuance à teneur en chrome élevée ou contenant du molybdène.

La corrosion caverneuse

Comprendre le phénomène

A/ Initiation de la corrosion

Dans un électrolyte riche en chlorures, une zone confinée liée par exemple à un design non optimisé, favorise l'accumulation d'ions chlorures. L'acidification progressive du milieu dans cette zone facilite la déstabilisation du film passif. Quand le pH dans cette zone atteint une valeur critique appelée « pH de dépassivation », la corrosion s'initie. Le pH de dépassivation ou pH_d est employé pour caractériser la résistance à l'initiation de la corrosion caverneuse.

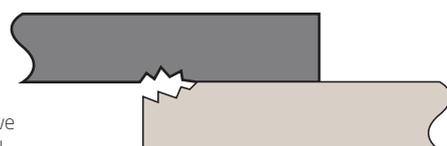
POURQUOI ?

Zone confinée (acidification)



COMMENT ?

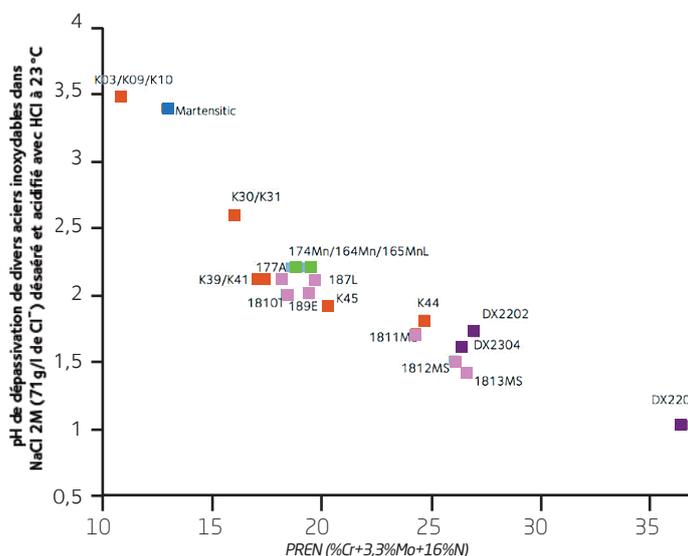
Rupture de la couche passive et attaque du métal



Des valeurs de pH_d pour nos aciers inoxydables sont données à la Figure 5.

Plus les valeurs du pH_d sont faibles, meilleure sera la résistance à l'initiation de la corrosion caverneuse.

Figure 5: pH de dépassivation de divers aciers inoxydables dans NaCl 2M (71g/l de Cl⁻) désaéré et acidifié avec HCl à 23°C.



B/ Propagation de la corrosion

Une fois la corrosion initiée, sa propagation intervient par dissolution active du matériau dans la caverne.

En laboratoire, nous simulons ce type de corrosion en enregistrant des balayages potentiodynamiques dans des milieux chlorurés de plus en plus acides.

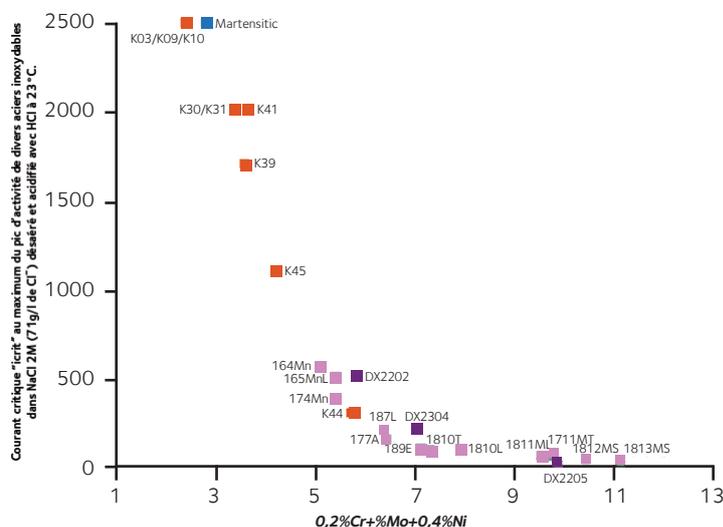
Si sur un enregistrement, on détecte un pic de courant (d'activité) la corrosion caverneuse se développe, dans le cas contraire, la repassivation a lieu.

La mesure du pic d'activité pour un pH inférieur au pH de dépassivation peut alors être considérée pour comparer qualitativement la vitesse de propagation de la corrosion caverneuse pour différentes nuances.

Cette valeur est sensible aux éléments d'alliage qui améliorent la passivité et limitent la dissolution active, principalement le molybdène, le nickel et le chrome (voir figure 6).

La vitesse de propagation sera aussi fonction de l'agressivité locale et de la température du milieu.

Figure 6: courant critique "i_{crit}" au maximum du pic d'activité de divers aciers inoxydables dans NaCl 2M (71g/l de Cl⁻) désaéré et acidifié avec HCl à 23°C.



Notre recommandation

Notre première recommandation pour éviter la corrosion caverneuse est d'optimiser la conception de votre pièce de façon à éviter toute caverne artificielle. Une caverne artificielle peut être créée par un joint mal fixé, une soudure non abrasée ou mauvaise, des dépôts, des interstices entre deux tôles etc...

Si la zone confinée est inévitable, il est préférable d'agrandir cette zone et surtout ne pas chercher à la diminuer.

Si le design de votre pièce n'est pas modifiable ou si votre procédé de fabrication rend difficile l'absence de zones à risque nous recommandons le choix d'une nuance appropriée, en privilégiant en particulier le choix d'un acier inoxydable austénitique ou duplex lorsque votre produit final sera soumis à des milieux corrosifs ou intégrés dans des lignes de process.

Si les ferritiques avec 20% de chrome limitent le risque d'initiation d'une corrosion caverneuse, ils ne permettent pas, exception faite du K44 contenant 2% de molybdène, de freiner sa propagation contrairement aux austénitiques ou duplex plus fortement alliés en nickel et/ou molybdène.

La résistance à la corrosion intergranulaire

Comprendre le phénomène

Aux températures supérieures à 1035°C, le carbone est en solution solide dans la matrice des aciers inoxydables austénitiques. Cependant, quand ces matériaux sont refroidis lentement à partir de ces températures ou bien réchauffés dans la gamme 425 à 815°C, des carbures de chrome sont précipités aux joints de grain. Ces carbures présentent

une teneur en chrome élevée par rapport à la matrice. En conséquence, la zone directement adjacente aux joints de grain en est largement appauvrie. L'état de sensibilisation se manifeste dans beaucoup d'environnements par l'amorçage privilégié et la propagation rapide de la corrosion sur ces zones déchromées.

Pour les aciers inoxydables ferritiques non stabilisés, la température de sensibilisation est supérieure à 900°C.

Notre recommandation

En pratique, ce cas de corrosion peut se rencontrer dans les zones soudées. La solution consiste pour les austénitiques à utiliser des nuances bas carbone dites « L » ($\llcorner\llcorner C \gg = C \% < 0.03\%$) ou stabilisées et des nuances ferritiques stabilisées titane ou niobium.

Lorsque le volume de la pièce le permettra, on pourra faire un traitement thermique de type hypertrempe à 1050°C/1100°C ou un revenu sur la pièce mécano soudée.

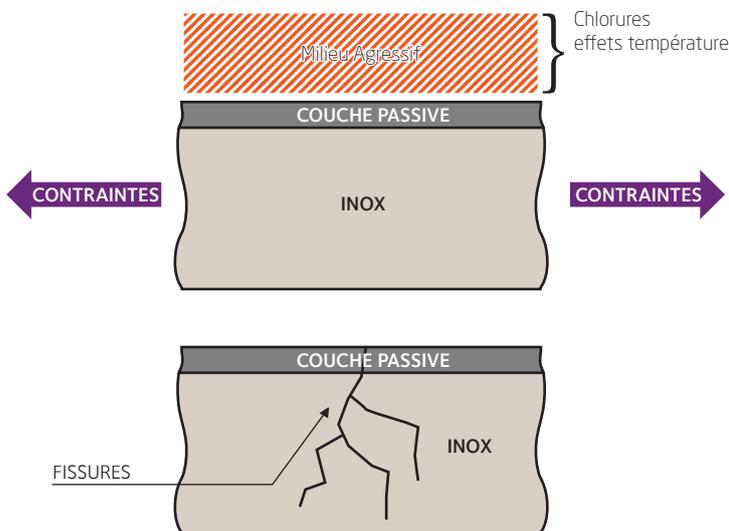
Corrosion sous contrainte

Comprendre le phénomène

On désigne par « corrosion sous contrainte » la formation de fissures qui démarrent après une période d'incubation plus ou moins longue et qui ensuite peuvent se propager très rapidement et provoquer la mise hors service des appareils par fissuration.

Ce phénomène, particulièrement dangereux, se produit par effets combinés de 3 paramètres:

- la température: la corrosion sous contrainte se développant rarement en dessous de 50°C
- les contraintes appliquées ou résiduelles subies localement par la pièce
- la corrosivité du milieu : présence de Cl^- , H_2S ou milieux caustiques NaOH



La structure métallurgique des aciers inoxydables influence leur comportement dans ce type de configuration:

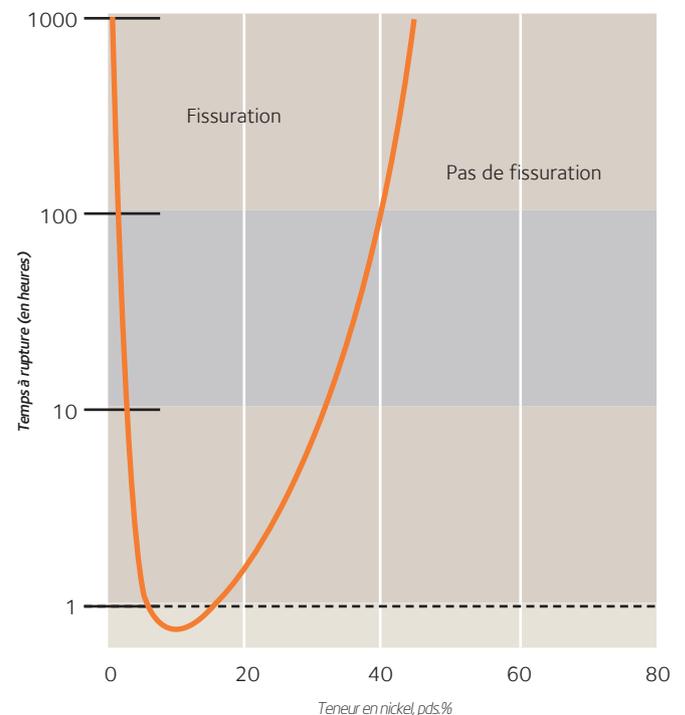
> Bien que la corrosion sous contrainte des ferritiques puisse être provoquée par des tests de laboratoire particulièrement agressifs, leur structure cubique centrée les rend rarement sujet à ce type de phénomène en pratique.

> La structure cubique faces centrées des aciers austénitiques peut présenter un risque dans ce type de configuration.

En effet, elle favorise un mode de déformation planaire qui peut générer des concentrations de contraintes localement très fortes. Comme le montre le graphe ci dessous, cela est particulièrement vrai pour les aciers austénitiques classiques à 8% de nickel. Une augmentation du nickel au delà de 10% sera bénéfique.

> Dans les aciers austénitiques, les aciers austénitiques au manganèse auront un comportement sensiblement inférieur.

> La structure austéno-ferritique des duplex leur procure un comportement intermédiaire, très proche des ferritiques dans les milieux chlorurés et meilleurs même dans les milieux H_2S .



Effet de la teneur en nickel sur la résistance à la corrosion sous contrainte d'inox contenant de 18-20% de chrome dans du chlorure de magnésium à 154°C [Issu de l'étude de Copson [ref] , Physical Metallurgy of Stress Corrosion Cracking, Interscience, New York, 247 (1959).]

Notre recommandation

Pour éviter ce type de corrosion :

- > supprimer ou mieux répartir les contraintes, soit en optimisant le design, soit par traitement de détensionnement, après mise en forme et soudage des pièces concernées,
- > baisser la température si possible,
- > si non réalisable, il faudra choisir la nuance la plus adaptée en privilégiant les solutions ferritiques ou duplex, mais en tenant compte aussi des autres problématiques de corrosion rencontrées.

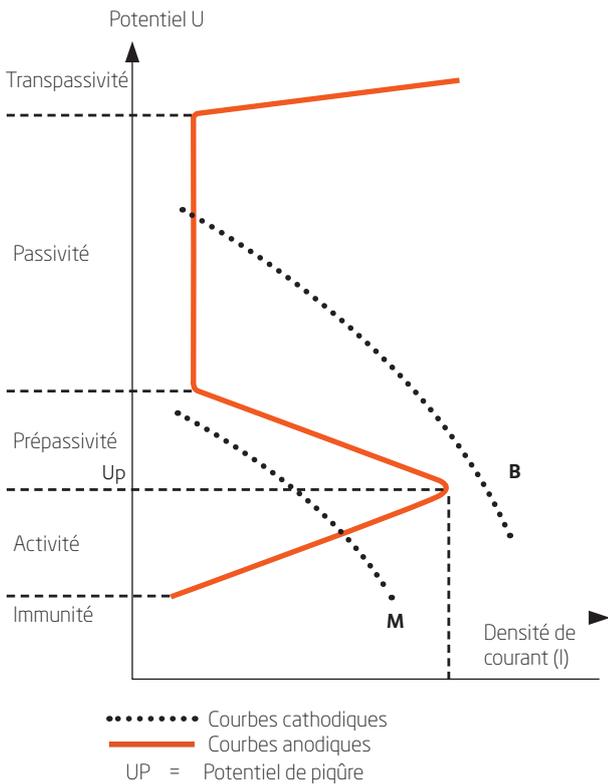
Comprendre le phénomène

Cette corrosion se traduit par une dissolution de tous les points constitutifs de la surface du matériau qui sont attaqués par le milieu corrosif. Ceci se traduit à l'échelle micrographique par une diminution globalement régulière de l'épaisseur ou perte de poids (corrosion uniforme ou généralisée par opposition à la corrosion localisée).

On rencontre cette corrosion dans les milieux acides. En effet, au dessous d'une valeur de pH critique, le film passif protégeant l'acier inoxydable n'est plus stable et le matériau subit une dissolution active généralisée. Plus le milieu est acide, plus la vitesse de corrosion et la perte d'épaisseur de l'inox en résultant seront élevés.

En laboratoire, nous mesurons cette vitesse de corrosion par le tracé de courbe de polarisation dans un milieu acide (ci-dessous). On impose au métal un balayage croissant en potentiel et on enregistre l'intensité correspondante.

Courbe de polarisation dans un milieu acide



Pour un milieu à pouvoir oxydant suffisamment faible, la courbe de polarisation cathodique (courbe M) coupe la courbe anodique en dessous du potentiel de piqûre : le métal reste intact.

Pour un milieu à pouvoir oxydant élevé la courbe de polarisation cathodique (courbe B) coupe la courbe anodique au dessus du potentiel de piqûre : le métal se pique.

Le relevé du courant au maximum du pic d'activité permet alors de hiérarchiser la résistance des différentes nuances à ce type de corrosion (voir Fig.7).

Généralement, plus ce courant sera élevé, plus la vitesse de dissolution sera importante donc moins la nuance sera résistante.

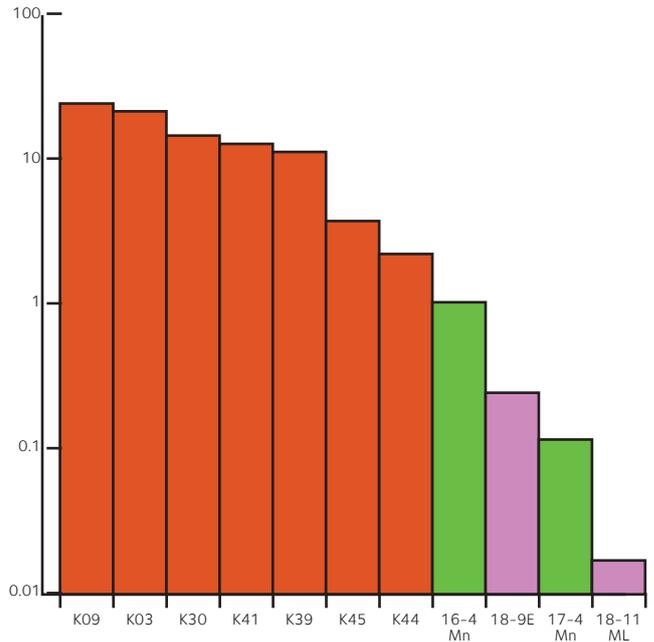


Figure 7: courant critique "jcrit" au maximum du pic d'activité dans H₂SO₄ 2M désaéré à 23°C.



Notre recommandation

Pour éviter ce type de corrosion, on choisira convenablement sa nuance en fonction de l'acidité du milieu d'emploi.

On notera l'impact favorable du chrome et du molybdène qui renforcent le film passif existant du matériau mais aussi l'effet combiné des alliages nobles (nickel, molybdène et cuivre) qui ralentissent la dissolution du matériau lorsque la stabilité de son film passif est rompue.

Septembre 2013, Aperam Stainless Europe, FT-Corrosion.fr. Tous les soins ont été apportés pour que les informations contenues dans cette publication soient aussi exactes que possible mais Aperam Stainless Europe ne peut en garantir le caractère exhaustif, ni l'absence d'erreurs. Kara® est une marque d'Aperam Stainless Europe, enregistrée dans de nombreux pays. © Aperam.