

# FICHES D'INFORMATION – ACIERS INOXYDABLES (PARTIE 3-1)

## TYPES DE CORROSION DANS L'ACIER INOXYDABLE

Par corrosion, on entend la disparition indésirable de matériau sous l'influence d'un processus chimique ou électrochimique.

Sous certaines conditions, l'acier inoxydable est sensible à la corrosion.

Cependant, la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable est très grande dans des milieux oxydants parfois très agressifs.

Sans l'existence de l'acier inoxydable et en raison du coût élevé d'alternatives équivalentes, il n'y aurait pratiquement pas d'industrie chimique!

La grande diversité de corrosion montre cependant que la résistance à la corrosion n'est pas une propriété générale mais une propriété spécifique, c'est à dire que la résistance à une certaine corrosion est valable dans des circonstances déterminées.

Par ailleurs, la corrosion est une dénomination commune pour un certain nombre de phénomènes qui seront traités ci-après.

 Ir. Robert Vennekens, IWE, CEWE, FWeldl, Centre de Recherche de l'IBS, Service Guidance Technologique(\*)

Ir. Wim Van Haver, Centre de Recherche de l'IBS

(\*) Service subsidié par la Région Wallonne

(Traduction: M.C. Ritzen - IBS-BIL)



## CORROSION GENERALE

Par corrosion générale, on entend une attaque régulière et progressive de toute la surface (**figure 1**). Cette forme de corrosion est la moins dangereuse. Il faut souvent longtemps avant que l'épaisseur du matériau ne soit réduite de telle façon que la construction coure un danger. De plus, la corrosion générale est prévisible au contraire des types de corrosion localisée. Dans les fiches précédentes, on a expliqué que la résistance à la corrosion d'un acier peut être améliorée par l'addition de chrome. A partir d'additions de 12% Cr environ, une peau d'oxyde très compacte et protectrice se forme sur l'acier ce qui le rend résistant à la corrosion dans un milieu oxydant. Pour les aciers inoxydables austénitiques, la teneur nécessaire en chrome est encore plus élevée (17% Cr min.) du fait

que ces aciers contiennent 9 % Ni min. Si la corrosion générale se développe trop vite, il faut passer à un matériau plus approprié au milieu concerné. Dans le cas de la corrosion générale, les produits de corrosion sont souvent directement éliminés de telle sorte qu'aucune complication n'apparaît. Habituellement, on voit cette forme de corrosion dans des milieux réducteurs agressifs comme l'acide sulfurique. Pour des raisons économiques, on a opté pour l'acier inoxydable et de préférence en tenant compte d'une certaine durée de vie.

**Figure 1:** Corrosion uniforme sur une balustrade en acier inoxydable dans un hall d'hôtel

**Figure 2:** Corrosion par piqûres sur un élément de condenseur en AISI 316 opérant en eau de mer

**Figure 3:** Corrosion caverneuse sur un tamis en AISI 316 (dans l'eau de mer) à l'endroit d'une bride

## CORROSION PAR CONTACT OU GALVANIQUE

Quand un métal est directement assemblé à un autre métal en présence d'un liquide électro-conducteur (électrolyte), la corrosion par contact peut apparaître (**figure 2**). Le métal électrochimique moins noble, métal qui est plus négatif dans la série électrochimique de tensions, est attaqué.

L'importance de cette attaque dépend du rapport entre les surfaces de l'anode et de la cathode. Le risque d'apparition de la corrosion par contact augmente au fur et à mesure que le rapport diminue et que la différence de potentiel augmente. Dans des milieux très corrosifs, la durée de vie de l'acier inoxydable peut être augmentée par l'incorporation d'un métal qui se dissout lentement (anode dite sacrifiée).

On parle alors de protection cathodique. Le conseil pour éviter la corrosion par contact va de soi: ne pas utiliser, autant que possible, différents alliages métalliques dans un liquide électroconducteur.

Si c'est vraiment impossible, l'apport d'un isolant entre les deux métaux est une solution possible. De plus, il faut choisir des matériaux ayant une différence de potentiel aussi faible que possible.

Conformément à ce qui a été dit, la surface du métal le plus noble doit être aussi petite que possible par rapport à celle du métal le moins noble.

## CORROSION SELECTIVE

On parle de corrosion sélective quand un élément se forme localement sur un métal sous l'influence du milieu. Nous traiterons d'abord le type électrochimique. Dans les aciers inoxydables ayant une structure duplex, un élément local peut apparaître entre deux phases de cristaux, la phase austénitique et la phase ferritique. Dans des conditions critiques, une des phases va se mettre en solution le plus rapidement et seule une structure squelettique subsiste. Par conditions critiques, on entend l'influence du milieu qui détermine la différence de potentiel entre les deux phases. La vitesse à laquelle les deux phases sont attaquées dans un milieu déterminé, est également importante.

Heureusement, cette forme de corrosion n'apparaît pas souvent. Ce phénomène apparaît de

temps en temps quand il est question de ségrégation cristalline dans un barreau métallique ou un acier inoxydable coulé.

A cause du processus de refroidissement, la composition du noyau se différencie de celle de l'extérieur. On rencontre de la corrosion sélective dans des milieux très corrosifs comme dans l'industrie pharmaceutique et d'engrais chimiques.

Un élément local de type électrochimique se retrouve dans les cas de corrosion ci-après:

- lors de la corrosion par piqûres, l'élément local se forme entre la peau d'oxyde et le métal sous-jacent. Il y règne une différence de potentiel dont la valeur est déterminée par la série de contraintes et le milieu.

**LE CONSEIL POUR EVITER LA CORROSION PAR CONTACT VA DE SOI: NE PAS UTILISER, AUTANT QUE POSSIBLE, DIFFERENTS ALLIAGES METALLIQUES DANS UN LIQUIDE ELECTROCONDUCTEUR**

- lors de la corrosion intercrystalline, une telle différence de potentiel provoque de la corrosion entre les carbures de chrome et les cristaux riches en chrome d'une part et les endroits pauvres en chrome d'autre part. Avec l'acier inoxydable stabilisé (voir "corrosion intercrystalline"), le carbure de titane ou le

nitrate de carbone peut provoquer de la corrosion à la surface.

- lors de la corrosion sous tension, un élément local se trouve dans les petites fissures.
- de plus, de petites particules peuvent pénétrer dans la peau d'oxyde de la surface, particules qui sont plus ou moins nobles que la peau d'oxyde même ou qui causent une telle dégradation de la peau d'oxyde que l'acier (actif) non protégé se dénude.

On parle alors de corrosion par contamination qui sera traitée ultérieurement. Même des organismes vivants fixés à la surface – comme des petits crustacés – peuvent être responsables de cette forme de corrosion. Il existe également une autre forme de corrosion sélective: un élément de l'acier se combine à un élément du milieu. Ce phénomène apparaît entre autres avec des gaz à teneur en soufre. Exemple: le nickel des aciers inoxydables austénitiques forme des sulfures de nickel. Cet assemblage a un faible point de fusion (570 °C environ).

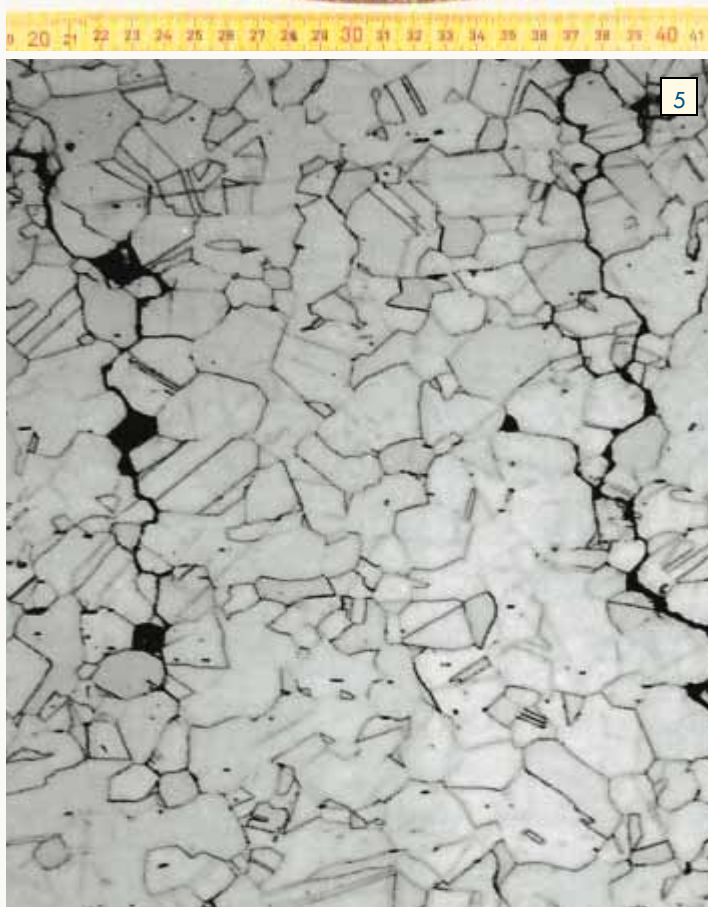
**Figure 4:** Corrosion galvanique sur un tube en AISI 316 due à des restes de meulage en acier au carbone

**Figure 5:** Corrosion intercrystalline sur un acier inoxydable superausténitique

**Figure 6:** Microstructure normale d'un acier inoxydable austénitique AISI 304



4



5



6

## CORROSION PAR PIQÛRES

La corrosion par piqûres, connue également sous sa dénomination anglaise de "pitting", est très dangereuse car l'attaque ne se fait pas uniformément, mais localement (**figure 2**). Des piqûres qui peuvent rapidement devenir très profondes, apparaissent dans le matériau. La corrosion par piqûres apparaît surtout par contact avec des solutions qui contiennent des composés halogénés. "Halogènes" est la dénomination commune chimique pour les éléments du groupe VIIA du tableau de Mendeleïev: chlore, brome, iode, fluor. Les chlorures de fer ( $FeCl_3$ ), par ex., provoquent cette forme de corrosion. L'eau du robinet peut contenir une concentration suffisamment élevée d'ions de chlore pour provoquer de la corrosion par piqûres. L'attaque débute à un défaut local dans la couche d'oxydes. Il existe de petits endroits directement sous la surface qui agissent comme une "anode" (voir "corrosion sélective"). Ces endroits sont progressivement remplis de produits corrosifs qui renforcent le caractère anodique. La corrosion par piqûres peut également apparaître lorsque de la peinture, rouille, boue, ... se dépose à la surface. L'insertion de l'oxygène est contrecarrée et la surface métallique devient localement sensible. La couche d'oxydes invisible qui assure la résistance à la corrosion ne résiste pas absolument à l'attaque mais se dissout très lentement. Pour garantir une protection permanente, elle doit à nouveau se former. Il faut donc que l'oxygène puisse s'introduire librement (voir "Corrosion caverneuse"). Dans tous les types de corrosion, la sensibilité à l'attaque augmente au fur et à mesure que la température

augmente. Dans le cas de la corrosion par piqûres, la transition entre le domaine de températures dans lequel aucune corrosion n'apparaît et le domaine où elle se forme, est très abrupte. Le niveau de cette température limite est déterminé par la composition du milieu et le type d'acier. L'augmentation de la teneur en Mo, N et Cr rehausse ce niveau et diminue donc le risque de corrosion par piqûres. Les aciers inoxydables non stabilisés, contenant du Mo, comme l'AISI 316 et 317, sont également moins sensibles à cette forme de corrosion. Les types stabilisés au Ti (voir "Corrosion intercrystalline"), AISI 321 et 316Ti, y sont par contre très sensibles. La vitesse de flux du milieu a une influence sur la formation de la corrosion par piqûres. Une vitesse inférieure à 1,5 m/s contribue à la corrosion car il y a un risque de formation de dépôts dans un milieu pollué. De plus, l'arrivage de particules oxydantes à de faibles vitesses de flux est plus faible ce qui rend plus difficile la régénérescence de la peau d'oxyde. Il est donc clair qu'un bon décapage et une bonne passivation sont un des moyens pour éviter la corrosion par piqûres. Quand il s'agit de soudage, l'utilisation de métaux d'apport appropriés est également un des moyens. Enfin, le contrôle régulier sur la formation de dépôts sur le matériau des installations en entreprise épargne beaucoup de désagréments et de frais.

## CORROSION CAVERNEUSE

Dans le chapitre consacré à la corrosion par piqûres, il est question de l'introduction de

l'oxygène comme une des causes du maintien de la résistance à la corrosion (passivité) de l'acier. La corrosion caverneuse (**figure 3**) apparaît dans des fentes et des passages (par ex. dans des brides, des vannes, ...) où l'oxygène ne peut s'introduire. Comme le milieu n'est pas régénéré dans la fente, une accumulation de sels (surtout chlorures) peut se créer et le milieu est localement acidifié avec une vitesse de mise en solution locale plus élevée pour conséquence. Des matériaux de garnitures en graphite ou en caoutchouc synthétique peuvent également causer de la corrosion caverneuse à la suite

d'une extraction de l'oxygène de la peau d'oxyde par la corrosion. Des garnitures poreuses où les sels peuvent s'amasser, sont dans cette optique dangereuses. L'utilisation d'aciers non stabilisés, alliés au Mo, diminue le risque de corrosion par piqûres. Si les fentes ne peuvent être évitées, il faut veiller à ce que le liquide ne puisse s'épaissir ce qui créerait une concentration élevée en sels. De plus, il y a une approche constructive: éviter autant que possible les fentes. Obtenir les fentes en soudant est un moyen de diminuer le risque de corrosion caverneuse. Enfin, on peut utiliser des garnitures spéciales pour atteindre cet objectif.

## CORROSION PAR CONTAMINATION

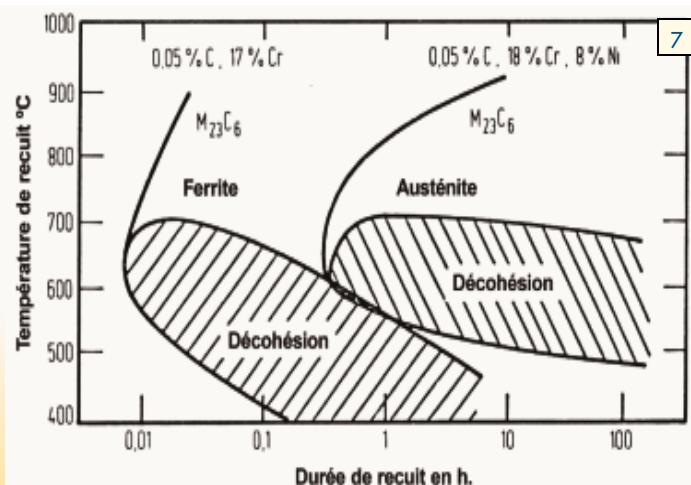
C'est en fait une forme de corrosion par piqûres qui apparaît du fait que des particules étrangères se déposent sur l'acier inoxydable d'une

façon ou d'une autre. Les particules peuvent par ex. provenir d'outils comme une brosse en acier ou une pierre à aiguiser (**figure 4**). Il est donc généralement déconseillé de mettre en oeuvre l'acier ordinaire et l'acier inoxydable dans le même espace. Dans la pratique, ces précautions sont souvent transgressées. Un décapage approprié et une passivation adéquate contrecarrent l'apparition de la corrosion par contamination.

## CORROSION INTERCRISTALLINE

Un des phénomènes d'attaque ayant la réputation la plus mauvaise avec l'acier inoxydable est la corrosion intercrystalline (**figure 5**). Cette forme de corrosion peut apparaître avec tous les aciers inoxydables après un traitement thermique mal utilisé comme par ex. dans la ZAT de soudures réalisées peu judicieusement. Dans la pratique, on ne rencontre plus souvent cette forme de corrosion. Une explication généralement acceptée pour l'apparition de la corrosion intercrystalline dans l'acier CrNi austénitique 18/8 (type 304) est donnée par la "théorie d'appauvrissement en Cr". L'acier 18/8 a une structure très homogène (**figure 6**). Il est livré à l'état recuit avec mise en solution et trempé; le carbone y est dissous (comme givré). A l'échauffement, la vitesse de propagation du carbone augmente à tel point qu'il va diffuser vers les limites de grains. Il se forme des combinaisons riches en Cr, carbures de Cr ( $Cr_{23}C_6$ ) qui se déposent de préférence le long des limites de grains. De ce fait, du chrome est localement soustrait du matériau. La conséquence en est que la

**Figure 7:** Formation de carbures dans un acier inoxydable ferritique typique (à gauche) et un acier inoxydable austénitique AISI 304 en fonction du temps et de la température. La zone hachurée donne le domaine critique pour les matériaux respectifs, déterminés à l'aide d'un essai standard (essai Strauss)



**Figure 8:** Cas de corrosion sous tensions dans un tube en AISI 316 due à une combinaison de tensions, chlorures et température après quelques mois de service



teneur libre en Cr (Cr qui n'est pas combiné au C) et donc également la résistance à la corrosion dans l'environnement direct des limites de grains diminuent. Ceci peut aboutir à une attaque sérieuse où finalement tous les grains se détachent de l'acier inoxydable. Le domaine de températures critiques dans lequel les carbures de Cr se forment et l'appauvrissement en Cr se fait, se situe entre 500 et 700 °C (**figure 7**).

Dans ce domaine, la vitesse de propagation du Cr est encore plus faible que celle du carbone par lequel durant la formation de carbures de Cr, le Cr uniquement est soustrait à une très petite zone à côté de la limite des grains. A des températures supérieures à 700 °C, la vitesse de propagation du Cr augmente à nouveau de sorte qu'il peut se déplacer sur de grandes distances.

De ce fait, la teneur en Cr aux limites de grains reste si élevée que la résistance à la corrosion est assurée.

En outre, les carbures de Cr complexes à ces températures élevées sont instables et divergent dans leurs compositions. Les facteurs les plus importants qui jouent un rôle lors de l'apparition de la corrosion intercrystalline sont la teneur en C, la durée et le niveau d'échauffement.

En choisissant une qualité d'acier ayant une faible teneur en C (moins de 0,03%), le risque de corrosion intercrystalline diminue. L'utilisation d'aciers stabilisés est une autre façon d'éviter la corrosion intercrystalline. Les aciers stabilisés sont des aciers auxquels on a ajouté du Ti (ou du Nb); en effet, le Ti et le Nb sont de plus grands formateurs de carbures que le Cr et leur carbure se forme à une température plus élevée que le carbure de Cr.

De ce fait, la formation de carbures de Cr est donc contrecarrée et une chute significative en Cr à proximité des limites de grains ne se produit plus.

Les mesures à prendre pour éviter la corrosion intercrystalline dans les constructions soudées seront reprises dans la partie 3-2.

On peut déjà dire qu'un préchauffage, pour des raisons évidentes, doit être déconseillé. Le recuit doux à 1050 °C suivi d'une trempe dans l'eau ou un recuit homogène à 900 °C suivi d'un refroidissement à l'air diminue le risque de corrosion intercrystalline.

Cette solution onéreuse est cependant difficile dans la plupart des cas ou irréalisable.

### CORROSION SOUS TENSION

Quand un matériau est soumis à des tensions de traction et que la température de service est supérieure à 60 °C, la corrosion sous tension (**figure 8**) peut apparaître si le milieu est propice.

Il s'agit uniquement de tension de traction.

La pression ne donne pas lieu à cette forme de corrosion. Les tensions de traction dans le matériau peuvent, entre autres, être provoquées par de la déformation (par exemple tensions résiduelles à cause du soudage). On peut affirmer que cette forme de corrosion est très dangereuse car elle apparaît d'une façon tout à fait inattendue. C'est pourquoi, éviter la corrosion sous tension commence dès la table du dessinateur. Il faut viser à avoir le moins possible de mises en oeuvre provoquant des déformations et le moins possible de soudures.

Lors de la corrosion sous tension apparaissent de petites fissures dans le matériau qui peuvent se propager tant entre les cristaux (intercrystalline) qu'à travers les cristaux métalliques (transcrystalline).

Dans le cas de l'acier inoxydable austénitique, il s'agit souvent de fissuration transcristalline.

Le risque de corrosion sous tension est présent quand des solutions chlorées ou contenant de l'acide sulfhydrique entrent en contact avec ces aciers.

D'autres facteurs de risques sont: précipitation de rouille provenant d'un acier normal sur l'acier inoxydable et solvants de

certaines matières plastiques.

Le début de la corrosion sous tension est rarement perceptible.

Une méthode pour éviter la corrosion sous tension dans l'acier inoxydable austénitique est le recuit de relaxation à 900-1050 °C (voir la partie sur le traitement

thermique).

Si ce n'est pas possible, on recuit à 300-450 °C durant dix heures au moins. Un bon décapage et une bonne passivation dans une solution de 10-20 % acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) diminuent le risque d'apparition de ce type de corrosion. Lors de l'utilisation des aciers inoxydables ferrito-austénitiques modernes, bien soudables (types duplex), le risque de corrosion sous tension est faible. Des installations en acier duplex qui fonctionneraient durant de nombreuses années, ne dureraient probablement qu'un an, dans le même milieu, si elles étaient fabriquées en acier austénitique. Dans cette optique, l'acier au chrome est préférable à un acier nickel-chrome austénitique.

**UNE METHODE  
POUR EVITER  
LA CORROSION  
SOUS TENSION  
DANS L'ACIER  
INOXYDABLE  
AUSTENITIQUE EST  
LE RECUIT DE  
RELAXATION A  
900-1.050 °C**

## CORROSION MICROBIOLOGIQUE

La corrosion localisée provoquée par des organismes microbiens n'est reconnue que depuis peu comme étant un problème industriel important.

La littérature mentionne des cas dans des milieux très divers: dans des conduites, près de gisements de pétrole, dans des échangeurs de chaleur, dans des réservoirs de combustible d'avions, ... Les bio-organismes peuvent accélérer le processus de corrosion par leur présence physique (création de fentes pauvres en oxygène), leur métabolisme (déchets agressifs) ou leur implication directe (dissolution d'éléments spécifiques).

De nombreux métaux y semblent sensibles et l'acier inoxydable ne fait pas exception.

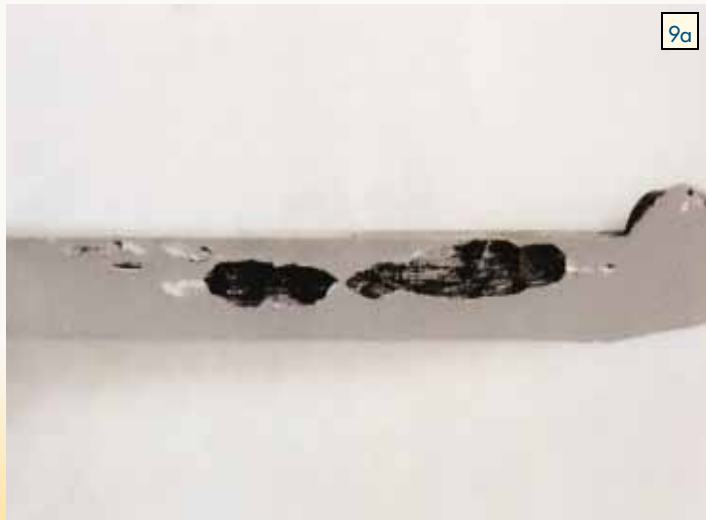
Sous le biofilm protecteur des colonies microbiennes, la concentration en oxygène est très faible de telle sorte que, comme pour la corrosion cavernueuse, une zone anodique apparaît qui est sujette à la corrosion.

Dans le cas de l'acier inoxydable, les bactéries peuvent influencer la vitesse de sédimentation et de mise en solution des minéraux ce qui fait apparaître de la corrosion par piqûres (**figure 9**). □

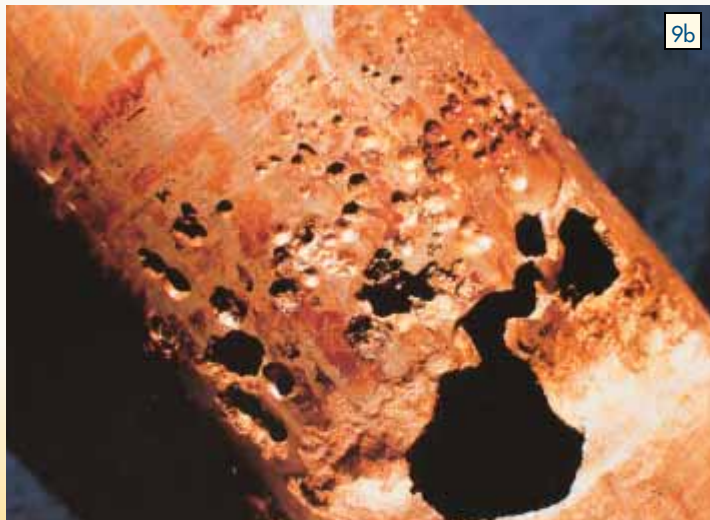
### BIBLIOGRAPHIE

- Roestvaststaal lassen, Van voorbereiding tot nabewerking; Smitweld bv, Nijmegen (1986)
- Lassen van roest- en hittevast staal, vm42, FME - NIL
- Corrosion Atlas – A collection of Illustrated Case Histories, During E D D, compiler, 3<sup>rd</sup> edition, 812 p, 1997, Elsevier Science, Amsterdam

**Figures 9a et 9b:** Deux cas de corrosion microbiologique dans un acier AISI 304



9a



9b