


Les aciers inoxydables austéno - ferritiques en fils et barres, et leur utilisation dans l'industrie de l'eau

Eric Chauveau, Centre de Recherches, Ugitech, Avenue Paul Girod, 73403 Ugine Cedex France
Email: Eric.Chauveau@ugitech.com

Delphine Aubry, Direction Marketing, Ugitech, Avenue Paul Girod, 73403 Ugine Cedex France

Résumé :

Les aciers inoxydables austéno - ferritiques, appelés encore duplex, constituent une famille de nuances très intéressantes sur le plan des propriétés d'emploi, en particulier de résistance à la corrosion. De plus, compte tenu du prix actuel des éléments d'alliages (Nickel et Molybdène par exemple), ces nuances sont actuellement très attractives sur le plan du prix.

Notre exposé traite de l'emploi des nuances austéno - ferritiques dans l'industrie de l'eau, avec des propositions de substitution des nuances austénitiques 1.4307 et 1.4404 habituellement utilisées.

Une première partie rappelle la composition des principales nuances duplex 1.4362, 1.4462 et 1.4507; nous donnons dans la deuxième partie les propriétés de résistance à la corrosion, en comparaison aux nuances austénitiques ; ces propriétés sont évaluées dans des tests électrochimiques de corrosion accélérée, en général standardisés.

Enfin, une troisième partie traite de l'emploi des nuances austéno – ferritiques dans l'industrie de l'eau sous forme de produits longs fils et barres qui rentrent dans la fabrication des vannes, par exemple. L'industrie du dessalement est traitée ; l'emploi des matériaux dans les stations de traitement de l'eau, la préconisation pour les unités de distribution de l'eau potable sont aussi abordés. Notre dernier thème porte sur le choix des inox pour l'intérieur des piscines.

Duplex stainless steel for bars and wires and their uses for water industries

Abstract :

The stainless steel duplex grades constitute a family of very interesting materials according to the properties of uses, especially for corrosion resistance. Besides, bearing in mind that the actual price of the alloys additions (Nickel and Molybdenum for example) is very high, these grades can be very attractive for a lot of industries.

Our presentation describes the duplex grades in the industry of water, with propositions of substitution of austenitic grades 1.4307 and 1.4404 habitually used.

The first part reminds the composition of the principal duplex grades 1.4362, 1.4462 and 1.4507; we give in the second part the properties of corrosion resistance, in comparison with the austenitic grades; these properties are estimated in electrochemical tests of accelerated corrosion, in general standardized. Finally, the third part treats the uses of the duplex grades in the industry of water, for products wires and bars, that return to the manufacture of the valves, for example. The industry of the desalination is treated ; the uses of the grades on the stations of treatment of water, the recommendation for the distribution units of drinkable water are also approached. Our last topic refers in the choice of stainless steels for the interior of swimming pools.



Les conditions de service dans certains environnements très agressifs conduisent souvent à préconiser des aciers inoxydables à très forte teneur en chrome et en molybdène, ces derniers éléments jouant un rôle majeur vis à vis de la résistance à la corrosion. Depuis plusieurs décennies, les aciers inoxydables austéno – ferritiques ou encore appelés « duplex » prennent des parts croissantes du marché.

Longtemps cantonnés dans la production quasi - exclusive de pièces moulées puis forgées, les aciers duplex sont désormais disponibles dans une très large gamme de produits fils, barres et plats laminés. Leurs remarquables propriétés d'emploi, alliant des caractéristiques mécaniques élevées, à une résistance à la corrosion souvent exceptionnelle, et...sans oublier leur intérêt économique – lié à leur faible teneur en nickel – les rend attractifs dans les industries traditionnellement consommatrices de nuances très alliées:

- ❖ L'industrie de la cellulose et de la pâte à papier,
- ❖ L'industrie de l'eau,
- ❖ L'industrie pétrolière,
- ❖ Le traitement des déchets et des effluents,
- ❖ La chimie minérale des dérivés phosphoriques et sulfuriques,
- ❖ Les industries du bâtiment.

1. Définitions et utilisations des nuances duplex

1.1 Les principales applications

Si la plupart des aciers duplex sont bien connus et très largement utilisés dans les industries chimiques et pétrolières, leur utilisation s'étend rapidement aux industries « vertes » associées à la dépollution des eaux et des sols ou au traitement des déchets.

L'application de mesures sanitaires de plus en plus draconiennes dans l'industrie agro-alimentaire et la santé s'accompagne d'une agressivité croissante des milieux chimiques de désinfection : un certain nombre d'incidents de corrosion rencontrés sur les nuances traditionnelles (1.4307, 1.4404) ne pourront trouver d'issue que dans une évolution vers des solutions plus « nobles » mieux adaptées telles que les nuances duplex.

Dans le domaine des produits longs en inox, on s'intéresse plus particulièrement aux pièces d'assemblage, et aux pièces mécaniques entrant dans les ensembles chaudronnés, les circuits de fluides ou les structures :

Boulonnerie	Câbles et tirants
Filtres	Crochets de manutention
Chaînes	Mixeurs, mélangeurs
Supports de capteurs	Pièces mécaniques diverses
Robinetterie	Raccords et brides
Arbres de pompes	Vérins
Bâtiment et TP	Armatures, ancrages

Les aciers inoxydables duplex sont particulièrement recommandés dans les industries et les applications dont la liste, sans être exhaustive, est rappelée ci-dessous :

Chimie

Synthèse du PVC et des polymères chlorés,
Acide phosphorique et dérivés (engrais, explosifs),
Acide sulfurique et dérivés,
Traitement de la cellulose et de la pâte à papier,
Blanchiment des fibres textiles.

Agro-alimentaire

Saumures (fromages et charcuterie),
Moutarderie et vinaîgrerie,
Vinicole (traitement par les sulfites).

Pétrole

Forage et extraction,
Off-shore,



Raffinage

Energie

Équipements d'usines marémotrices,
Centrales nucléaires à eau de mer,
Éoliennes off-shore.

Eau de mer

Production d'eau douce par dessalement,
Équipements de thalassothérapie,
Pisciculture,
Travaux sous-marins,
Équipements nautiques.

Santé

Équipements de dialyse,
Thermalisme,
Désinfection et stérilisation.

Environnement

Traitement des eaux,
Traitement des effluents et déchets.

Bâtiment – Travaux Publics

Ancrages ;
Armatures pour béton.

1.2 Analyses et normes de référence

1.2.1 Analyses

Les analyses des nuances duplex sont rappelées dans le Tableau 1 ; dans la suite du document, les propriétés seront comparées à celles du 1.4404 (316L) (considérée par la profession comme le minimum à prévoir en milieu corrosif sévère) et, pour la référence haute, à celles de la nuance super austénitique 1.4539 (904L).

Composition (en %)	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	S	P	Cu	N
4404	≤ 0,03	≤ 1	≤ 2	10 à 11	16,5 à 17,5	2 à 2,5	0,015 à 0,030	≤ 0,040	-	-
Duplex 4460	≤ 0,03	≤ 0,75	≤ 1	4,5 à 5	26 à 27	1,3 à 1,8	0,005 à 0,025	≤ 0,035	-	0,05 à 0,2
Duplex 4362 (35N)	≤ 0,03	≤ 1,0	≤ 2	3,5 à 5,5	22 à 24	0,1 à 0,6	≤ 0,015	≤ 0,035	0,1 à 0,6	0,05 à 0,2
Duplex 4462 (45N)	≤ 0,03	≤ 0,75	1 à 2	5 à 6	22 à 23	2,5 à 3,5	≤ 0,01	≤ 0,035	-	0,11 à 0,22
Duplex 4507 (52N+)	≤ 0,03	≤ 0,7	≤ 1,5	6 à 7	24,5 à 26	3,3 à 4	≤ 0,01	≤ 0,035	1,2 à 2	0,15 à 0,30
4539 (904L)	≤ 0,03	≤ 1	≤ 2	24 à 25	19 à 20	4 à 5	≤ 0,01	≤ 0,025	1,2 à 2	≤ 0,15

Tableau 1 : Analyses



1.2.2 Normes de référence

EN 10088 Numérique	EN 10088 Alphanumérique	AISI	UNS & autres
1.4404	X2 CrNiMo 17-12-2	316L	UNS S31603
1.4460	X3 CrNiMoN 27-5-2	329	SUS 329J1 SIS 2324
1.4362	X2 CrNi 23-04	-	UNS S32304
1.4462	X2 CrNiMoN 22-5-3	ASTM A 182-F51	UNS S31803 UNS S32205 SIS 2377 SUS 329532
1.4507	X2 CrNiMoCuN 25-6-3	ASTM A 479	UNS S32550 SUS 39542
1.4539	X1 NiCrMoCu 25-20-5	904L	UNS N08904

Textes normatifs associés

EN 10088-1

EN 10088-3

Aciers inoxydables – Liste des aciers inoxydables
Aciers inoxydables – Demi-produits, barres, fils machine, fils tréfilés, profils et produits transformés à froid en acier résistant à la corrosion pour usage général et construction.

EN 10272

ASTM A276

ASTM A479 / ASME SA 479

Barres en acier inoxydable pour appareils à pression
Stainless and heat-resisting bars/shapes
Stainless steel bars for boilers and other pressure vessels

NACE MR0175

Sulphide stress cracking resistant material for oil field equipment

NF XP A 35-014

Aciers pour béton armé: barres et couronnes lisses, à verrous ou à empreintes en acier inoxydable

2. La résistance à la corrosion des duplex

La corrosion des nuances duplex a été largement étudiée dans des tests de laboratoires de type « test de corrosion accélérée par électrochimie ». La littérature est très abondante sur ce sujet et nous nous contenterons ici de rappeler les classements des nuances dans quelques tests électrochimiques de laboratoire.

2.1 La fatigue – corrosion

La figure numéro 1 montre le positionnement du duplex 1.4462 par rapport aux nuances austénitiques classiques 304L 1.4306 et 316L 1.4404 dans un **test accéléré de fatigue - corrosion** ; ceci a été effectué dans différents milieux: à l'air et pour des milieux avec des pH variables de neutre à très acide.

Dans tous les cas de figure, les performances du duplex sont bien meilleures.
--

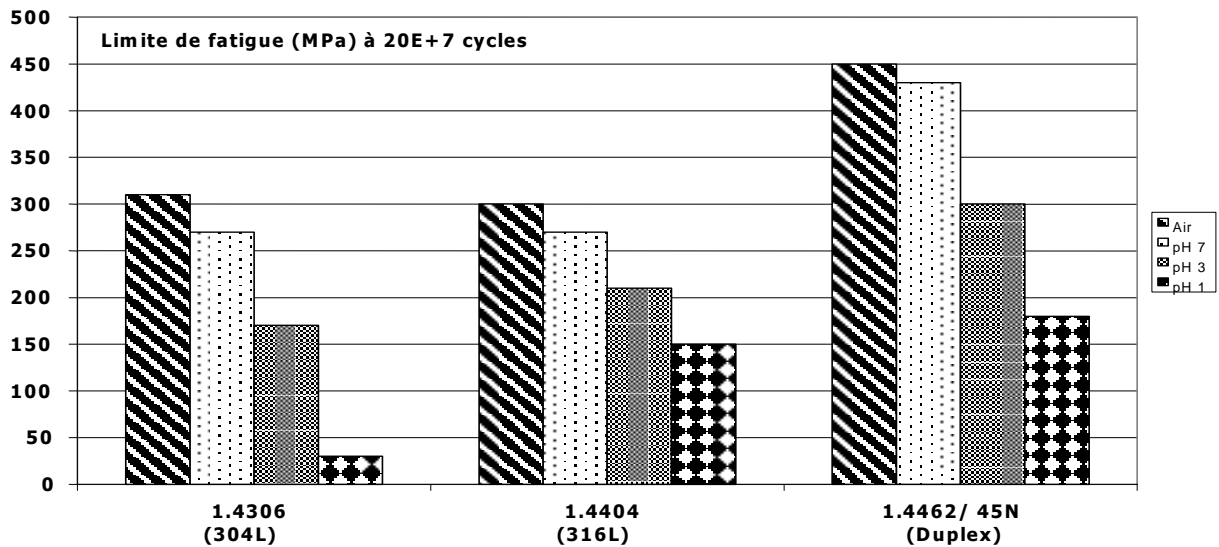


Figure 1: Positionnement d'un duplex 4462 par rapport à deux inox austénitiques classiques dans un test de fatigue - corrosion

2.2 La corrosion localisée par piqûres dans le test ASTM G48

La figure numéro 2 nous donne la température critique de piqûres en fonction de la résistance mécanique pour deux duplex (45N / 1.4462 et 52N / 1.4507) en comparaison avec deux austénitiques (316L / 1.4404 et 904L / 1.4539). Cette température critique de piqûration est déterminée suivant la procédure du **test accéléré de corrosion (Norme ASTM G48)** en milieu chlorure ferrique à 6%. C'est une limite en température à partir de laquelle on observe la création de piqûres de corrosion.

On peut noter l'excellent comportement du duplex 4507 à la fois en termes de caractéristiques mécaniques et de résistance à la corrosion par piqûres. C'est une donnée qui peut être intéressante pour des unités de traitement de l'eau contenant du chlorure ferrique.

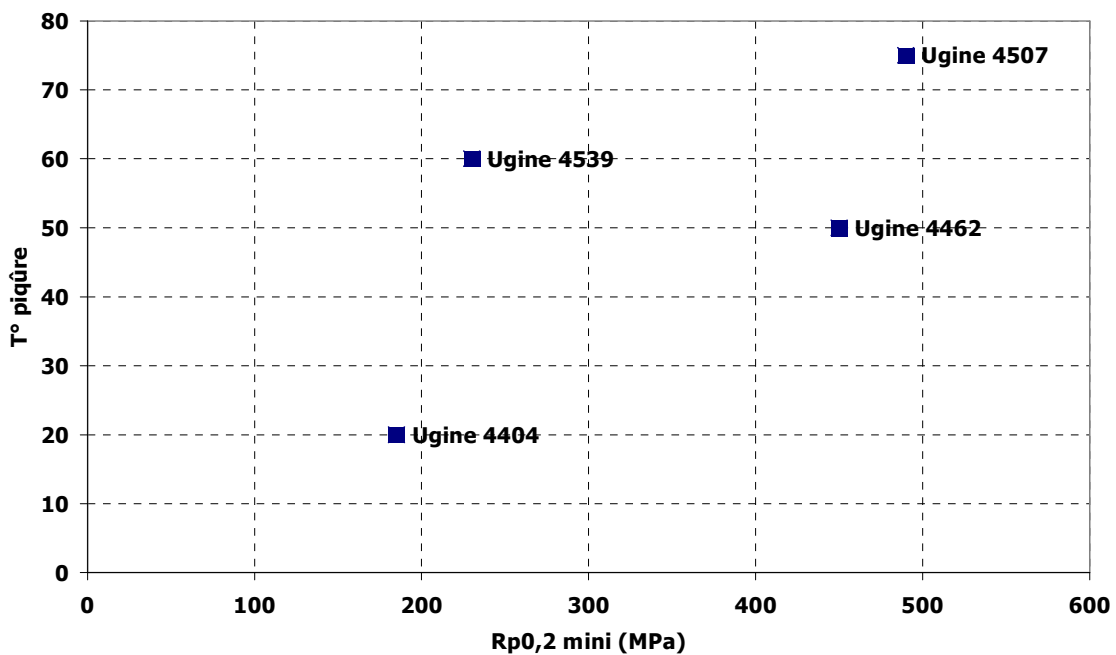


Figure 2: Température critique de piqûres déterminée en ASTM G48 en fonction des caractéristiques mécaniques



2.3 La corrosion localisée par piqûres en milieu alcalin, chloruré et carbonaté

Nous nous intéressons ici à la corrosion par piqûres pour des armatures inox dans du béton armé.

NOS CONDITIONS DE TEST ELECTROCHIMIQUE ACCELERE DE CORROSION : (test de simulation mis au point au CRU et en collaboration avec le CEA)

→ Détermination du potentiel de piqûres par expérimentation électrochimique dans des milieux simulant la solution « béton » en contact avec l'armature en acier : plus la valeur du potentiel en mV /ECS (millivolts par rapport à l'électrode au calomel saturé) est positive, meilleure sera la résistance à la corrosion.

→ Prise en compte du changement de composition, compte tenu des évolutions au fil du temps de ce milieu : carbonatation ; baisse du pH de 12 à 8 ; présence de chlorures.

→ La présence de chlorures est très forte dans nos conditions expérimentales : le béton serait tellement fissuré, que l'eau de mer pourrait pénétrer jusqu'à l'armature en acier !

potentiel de piqûres en mV/Ecs en milieu béton carbonaté $\text{CaCO}_3 + \text{CaCl}_2$ à 21g/l en chlorures et à pH=8

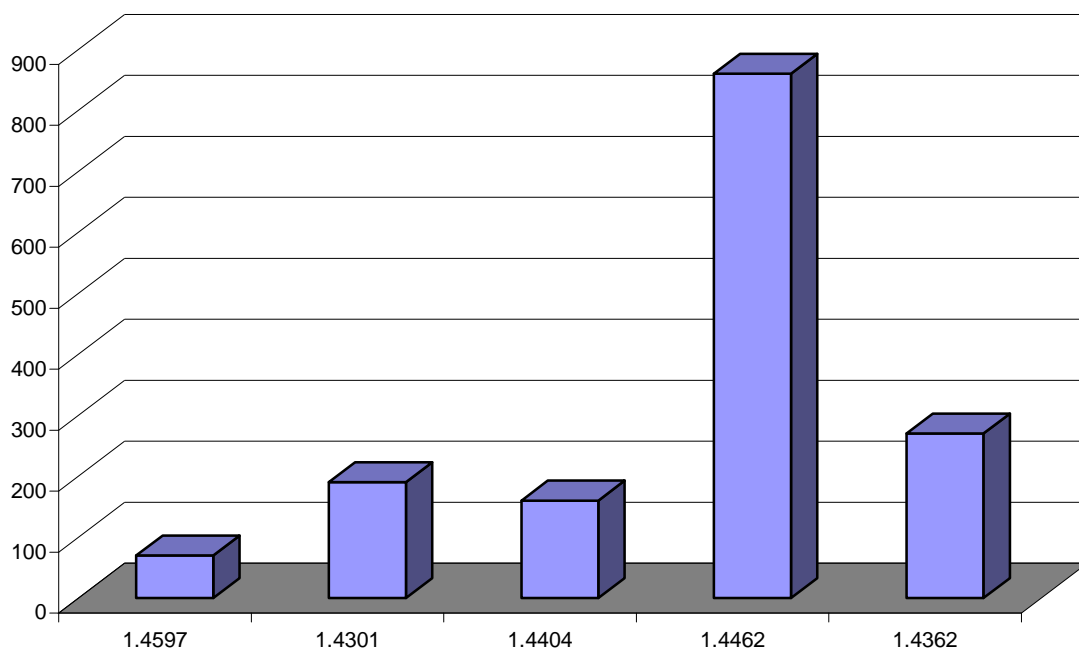


Figure 3: Exemples de mesure de potentiels de piqûres en milieu « béton » après environ une cinquantaine d'années d'exposition en milieu marin



potentiel de piqûres en mV / ECS dans milieu carbonaté Na₂CO₃ + NaCl à 21 g/l en chlorures & à pH=10

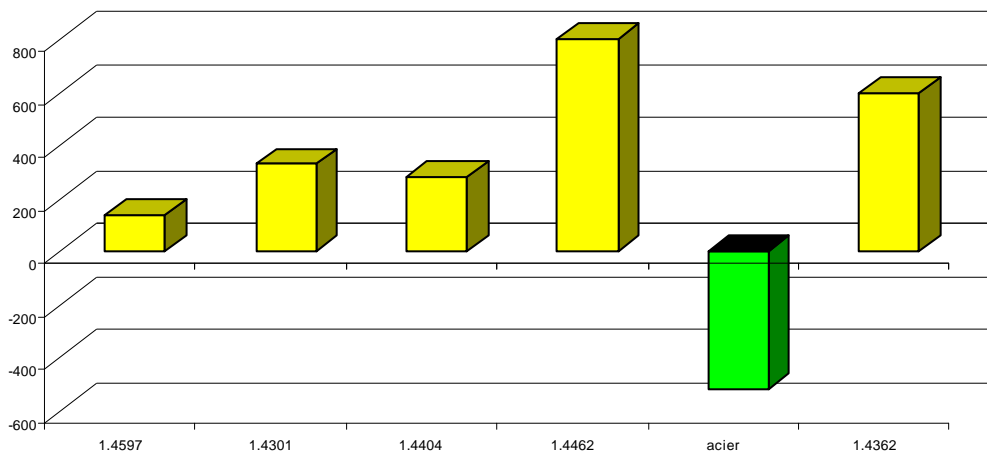


Figure 4 : Exemples de mesure de potentiels de piqûres en milieu « béton » après environ 25 ans d'exposition en milieu marin

- ❑ **L'emploi de duplex pour les armatures est conseillé du fait de leurs plus hautes caractéristiques mécaniques, qui permettent de diminuer sensiblement la quantité d'armature à approvisionner, et ainsi de diminuer les coûts de construction. Ceci peut être particulièrement intéressant pour les stations d'épuration en béton armé. On sait que ces dernières sont construites en général dans des zones non constructibles avec des sols très agressifs.**
- ❑ **Le duplex 4362 est meilleur que le 316L / 1.4404 dans ce milieu et dans ces conditions de test.**
- ❑ **Le duplex 4462 est le plus résistant et est à conseiller pour des structures en béton dans des milieux très agressifs : piles de ponts en mer, ...**

Il est particulièrement intéressant de noter l'absence d'effet positif du molybdène pour les nuances austénitiques dans ce milieu très alcalin. Ce résultat est assez nouveau et en contradiction avec ce que l'on a coutume d'observer dans des milieux neutres et acides. Il peut s'expliquer par la nature de l'espèce chimique du molybdène qui se dissout en fonction du pH: en milieu acide et neutre, c'est un cation qui passe en solution et il se combine avec les ions chlorures empêchant alors ces derniers d'être agressifs vis à vis du film passif (c'est le rôle positif du Mo sur la corrosion par piqûres). Par contre, en milieu alcalin, c'est un anion qui se dissout ; il ne peut donc se combiner avec les autres anions chlorures, et le molybdène n'a donc pas d'effet sur la propagation de la piqûre.

2.4 Utilisation des duplex en pétrochimie : problèmes de corrosion sous contrainte sous sulfure d'hydrogène.

Les nuances duplex présentent une excellente tenue à la corrosion sous contrainte, liée d'une part à des propriétés mécaniques élevées, d'autre part aux difficultés de propagation des fissures dans une structure biphasée austénite – ferrite.

Les milieux générateurs de ce type de corrosion sont de type chloruré acide, comportant souvent des pollutions sulfurées (H₂S); on les rencontre essentiellement dans l'industrie pétrolière et l'off-shore (« puits acides »).

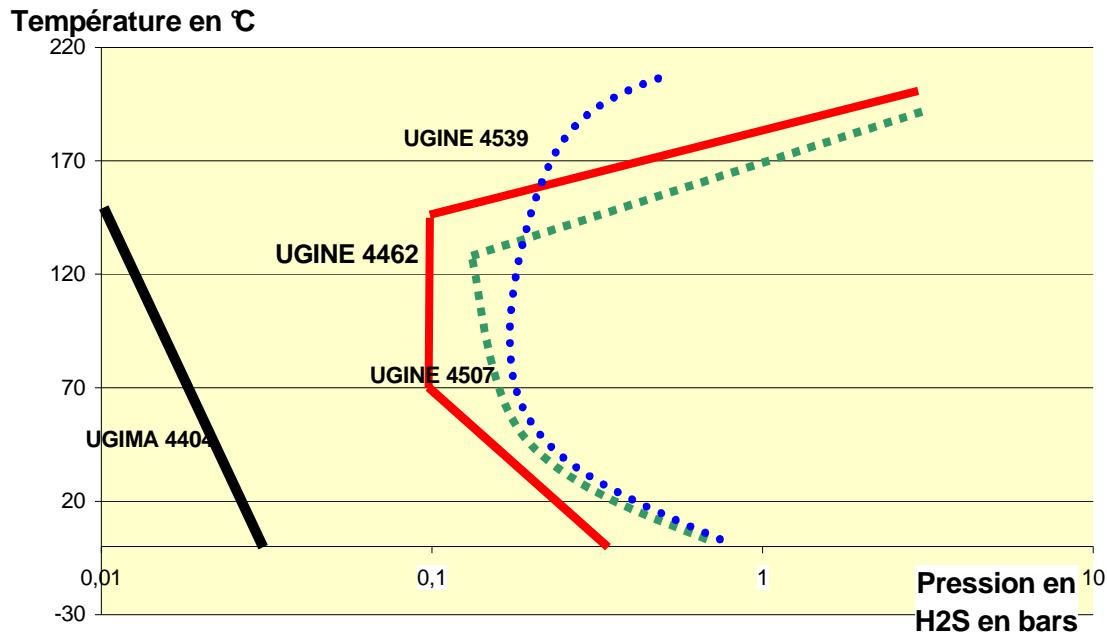
Les nuances duplex s'avèrent encore dans ce domaine très supérieures aux nuances austénitiques et ce, à un coût particulièrement attractif.

On notera que, dans le secteur des produits longs, essentiellement destinés à la fabrication de pièces mécaniques plus ou moins fortement sollicitées, la résistance à cette forme de corrosion est des plus appréciées parmi les utilisateurs.



On trouvera ci dessous un diagramme température – pression en H₂S représentant le domaine d'emploi des nuances (à gauche du trait plein).

Figure 5 : résistance à la corrosion en milieu H₂S "sour gas"



Le domaine d'emploi des nuances 45N / 1.4462 et 52N+ / 1.4507 est notablement plus large que celui d'une nuance 1.4404 / 316L.
 Ces propriétés de bonne tenue à la corrosion par H₂S peuvent, il me semble, trouver leur intérêt dans l'industrie de l'assainissement où on détecte parfois la présence de sulfure d'hydrogène.

3. Les propriétés de résistance à la corrosion des duplex dans l'industrie de l'eau

3.1 La résistance à la corrosion des duplex dans les unités de dessalement

Il existe deux types de procédés:

- ❖ Les procédés physiques: RO (reverse osmosis) pour des unités de grande dimension,
- ❖ Les procédés thermiques: MSF (multi stage flash) qui représentent 90% du marché. Pour le procédé thermique, les risques sont de type corrosion par piqûres et par cavernes (si l'oxygène dissous dépasse une teneur de 1 ppm) et de type corrosion sous contrainte (SCC) si O₂ > quelques ppb.

Le 316L n'est pas suffisant pour résister à la corrosion par piqûres dans le cas d'une augmentation du taux d'oxygène ; de même s'il reste des résidus de saumure déposés sur des parois, le 316L ne sera pas suffisant pour résister à la corrosion par piqûres.



MILIEU	PROBLEME PRINCIPAL	Conseils de base	FACTEURS AGGRAVANTS	RECOMMANDATIONS
Dessalement eau de mer	Corrosion par piqûres	4404 Ou 4362	Augmentation du taux d'oxygène	→ 4462
Procédé Multistage	Corrosion par Cavernes	4404 Ou 4362	Dépôt de saumures	→ 4462
Flash (MSF)	Corrosion sous contrainte		Température jusqu'à 120°C en milieu aéré	→ 4462

3.2 La résistance à la corrosion des duplex dans l'eau potable

Partout où la nuance 4404 est utilisée (ballons d'eau chaude,...), la nuance duplex 4362 constitue une substitution intéressante :

- D'abord sur le plan du prix puisque le duplex 4362 coûte actuellement moins cher,
- Ensuite sur le plan des propriétés de résistance à la corrosion. Le duplex 4362 est équivalent au 4404 en termes de résistance à la corrosion par piqûres et par cavernes. Il offre de plus de meilleures propriétés de résistance à la corrosion sous contrainte.

Quand la nuance 4404 présente en utilisation des problèmes de corrosion, la nuance 4462 doit être choisie en remplacement.

3.3 La résistance à la corrosion des duplex dans les piscines

De nombreux cas de rupture de pièces sur du 1.4404 sont apparus ces dernières années dans l'intérieur des piscines, et en particulier dans tout ce qui soutient les faux plafonds; il s'agit d'un processus de corrosion sous contrainte en présence de chlorures et la nuance austénitique est assez sensible à ce type de corrosion. Ce processus de fissuration par corrosion est de plus accéléré par la température très chaude de ces enceintes.

L'emploi des duplex, particulièrement résistant à ce type de corrosion sous contrainte en milieu chloruré chaud, est depuis peu recommandé pour ces applications.

4. Conclusion

Nous avons montré quelques exemples d'utilisation possible des duplex dans l'industrie de l'eau potable en se basant sur leurs propriétés de résistance à la corrosion :

- Dessalement: résistance à la corrosion par piqûres et à la corrosion cavernieuse en particulier en présence de saumures.
- Piscines: résistance à la fissuration par corrosion sous contrainte en milieu chloruré et chaud.
- Assainissement: résistance à la corrosion en présence de sulfure d'hydrogène.
- Traitement de l'eau: résistance à la corrosion par piqûres en présence de chlorure ferrique.
- Béton armé pour stations d'épuration: bonne résistance à la corrosion dans ces milieux alcalins et carbonatés permettant éventuellement de diminuer l'épaisseur de l'enrobage des armatures.

**Bibliographie:**

B.Baroux; G.Beranger; P.Lacombe; "Stainless steels"; Les Editions de Physique

P.Marcus; J.Oudar; "Corrosion mechanisms in theory and practice"; Dekker

KR.Trethewey; PR.Roberge; "Modelling aqueous corrosion: from individual pits to system management"; Kluwer Academic Publishers

Arlt N., Burkert A., Isecke B., "Edelstahl Rostfrei in Kontakt mit anderen Werkstoffen", publication de Edelstahl Rostfrei, 2005.

Quian S., Qu D., Coates G., "Galvanic coupling between carbon steel and stainless steel reinforcement", *Actes de COM 2005, Matériaux, Dégradation : Innovation, inspection, control and rehabilitation*, Calgary, Alberta, Aug. 21-24, 2005, p. 99-117.

Knudsen A., Jensen FM., Klinghoffer O., Skovsgaard T., "Cost-effective Enhancement of Durability of Concrete Structures by Intelligent Use of Stainless Steel Reinforcement", *Conference on Corrosion and Rehabilitation Concrete Structure, Florida*, Dec. 8-11 1998.

Bertolini L., Gastaldi M., Pastore T., Pedferri M.P., Pedferri P., "Behaviour of stainless steel in simulated concrete pore solution", *British Corrosion Journal*, 1996, Vol.31, n°3, p. 218-222.