

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

**Département de Métallurgie**

**MEMOIRE DE PROJET DE FIN D'ETUDES**

**Pour l'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie des Matériaux**

**Etude paramétrique de la corrosion galvanique des  
couples de matériaux hétérogènes soudés par diffusion**

**KHELIFI Souhaib**

Sous la direction de M. Fatah HELLAL Professeur

Et M. Mustapha TAOUINET Maitre de recherche

Présenté et soutenu publiquement le 12/09/2019

Composition du jury :

Président :	M .CHITROUB	Professeur	Ecole nationale polytechnique
Promoteur	F. HELLAL	Professeur	Ecole nationale polytechnique
Co-promoteur	M.TAOUINET	Maitre de recherche	CRND
Examineur:	A. DAIMELLAH	Docteur	Ecole nationale polytechnique
Examineur :	M/ H. SEDJAL	Docteur	Ecole nationale polytechnique



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**



**Département de Métallurgie**

**MEMOIRE DE PROJET DE FIN D'ETUDES**

**Pour l'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie des Matériaux**

**Etude paramétrique de la corrosion galvanique des  
couples de matériaux hétérogènes soudés par diffusion**

**KHELIFI Souhaib**

Sous la direction de M. Fatah HELLAL Professeur

Et M. Mustapha TAOUINET Maitre de recherche

Présenté et soutenue publiquement le 12/09/2019

Composition du jury :

Président :	M .CHITROUB	Professeur	Ecole nationale polytechnique
Promoteur	F. HELLAL	Professeur	Ecole nationale polytechnique
Co-promoteur	M.TAOUINET	Maitre de recherche	CRND
Examineur:	A. DAIMELLAH	Docteur	Ecole nationale polytechnique
Examineur :	M/ H. SEDJAL	Docteur	Ecole nationale polytechnique

الهدف من الدراسة المقدمة في هذه الأطروحة هو دراسة السلوك الكهروكيميائي للمفاصل الملحومة من معادن غير متجانسة ، zircaloy-4 و 304 الفولاذ المقاوم للصدأ الأوستنيتي ، وذلك باستخدام لحام الانتشار باستخدام معلمتين لدرجة الحرارة. مختلفة وهي في 1020 درجة مئوية و 1050 درجة مئوية. تم استخدام تقنيات تحليلية مختلفة لمحاولة فهم السلوك فيما يتعلق بالتآكل الكهروكيميائي لهذه الوصلات في وسط كلوريد. من الجدير بالذكر بشكل خاص: potentiostat (الاختبارات الكهروكيميائية) ، المجهر الإلكتروني البصري والمسح الضوئي ، حيود الأشعة السينية و EDS. يوضح تقييم النتائج المختلفة أن الوصلتين تتكون من ثلاث طبقات ؛ طبقة من  $\alpha$  - (Cr ، Fe) وطبقتين من النوع  $Zr_2(Ni ، Fe) Zr (Fe, Cr)_2$  يعتمد سمك هذه الطبقات على درجة حرارة التثبيت. عند 1050 درجة مئوية ، تم العثور على زيادة كبيرة تعزى إلى ذوبان محلي للطبقة الأخيرة من هذا التقاطع والذي يؤدي إلى ظهور التشعبات وفصل المراحل الفاصلة بين المعادن وظهور التشققات التي لها له تأثير كبير على حساسية التآكل لهذا التقاطع. في خطوة ثانية ، سلطنا الضوء على تأثير الجلفنة على السلوك العام للمفاصل الملحومة من خلال مقارنتها بالأزواج الجلفانية المصممة من معادن الأساس

كلمات المفاتيح: zircaloy-4، 304 L فولاذي ، ربط نشر ، ذوبان محلي ، تآكل عزم الدوران الكلفاني

## ABSTRACT

The purpose of this thesis is to study the electrochemical behavior of welded joints from two heterogeneous metals, zircaloy-4 and 304 L austenitic stainless steel, using two-parameter diffusion welding. different temperatures namely at 1020 ° C and 1050 ° C. Various analytical techniques have been used to attempt to understand the behavior with respect to the electrochemical corrosion of these junctions in a chloride medium. These include: electrochemical tests, optical and scanning electron microscopy, X-ray diffraction and EDS. The evaluation of different results shows that the two junctions consist of three layers; a phase layer  $\alpha$ - (Fe, Cr) and two consisting of  $Zr (Fe, Cr)_2$  and  $Zr_2 (Fe, Ni)$  type intermetallic phases. The thickness of these layers depends on the holding temperature. At 1050 a drastic increase was found which is attributable to a local melting of the last layer of this junction and which leads to the appearance of dendrites and a detachment of intermetallic phases as well as to the appearance of cracks that has an impact important to the corrosion sensitivity of this junction. In a second step, we highlighted the galvanic effect on the overall behavior of welded joints by comparing them with galvanic couples designed from the two base metals in different states.

Key words: zircaloy-4, 304 L steel, diffusion bonding, galvanic corrosion

## RESUME

L'objectif de ce travail consiste à étudier le comportement électrochimique de jonctions soudées à partir de deux matériaux hétérogènes qui sont le Zircaloy-4 et l'acier inoxydable austénitique 304 L. Nous avons utilisé le soudage par diffusion à deux températures différentes, à savoir 1020°C et 1050°C. Différentes techniques d'analyse ont été utilisées pour tenter de comprendre le comportement vis-à-vis de la corrosion électrochimique de ces jonctions en milieu chloruré. On citera particulièrement : l'essai potentiostatique, la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X et l'EDS. L'évaluation microstructurale des différents résultats montre que les deux jonctions se composent de trois couches : une couche de phase  $\alpha$ -(Fe,Cr) et deux constituées de phases intermétalliques de type  $Zr(Fe,Cr)_2$  et  $Zr_2(Fe,Ni)$ . L'épaisseur de ces couches dépend de la température de maintien. A 1050°C une augmentation drastique est observée et est attribuée à une fusion locale de la dernière couche de cette jonction et qui conduit à l'apparition des dendrites et un détachement des phases intermétalliques ainsi à l'apparition des fissures. Cela a un impact important sur la sensibilité à la corrosion de cette jonction. Dans un deuxième temps, nous avons mis en évidence l'effet du zirconium sur le comportement global de jonctions soudées en comparant celles-ci avec des couples galvaniques conçus à partir des deux matériaux de base.

Mots clés : Zircaloy-4, acier 304 L, soudage par diffusion, corrosion, couple galvanique

## ***Dédicace***

*Je tiens à dédier ce travail, ainsi que mon ingéniorat, aux meilleurs parents qui soient, pour leur sourire, bonté, générosité et soutien dans tout ce que j'entreprends.*

*A mes frères :Hachem , Oussama et Yasser*

*A toute ma grande famille...*

*A toute la promotion de génie des matériaux*

*Et à tous ceux qui me sont chers.*

## **Remerciements :**

*Je rends grâce à Dieu le Tout puissant et le Miséricordieux de m'avoir donné la force morale, physique et l'aide pour accomplir ce modeste travail.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon promoteur **Pr F. HELLAL** de l'Ecole Nationale Polytechnique pour m'avoir encadré durant mon projet, son soutien et la confiance, qu'il m'a accordée tout le long de mon travail.*

*Je présente également mes remerciements à mon encadreur au niveau du CRND Mr **M.TAOUINET** tout en lui témoignant mon gratitude pour ces précieux conseils.*

*Je remercie **Mr M.CHITROUB** d'avoir fait l'honneur de présider mon jury de mémoire.*

*Je remercie également Monsieur **A.DAIMELLAH** et **H. SEDJAL** d'avoir fait l'honneur d'être des membres de jury.*

*Je remercie chaleureusement membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions*

*Je tiens aussi à remercier tous les enseignants de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, en particulier, les professeurs de département de métallurgie qui m'ont encadré, pour les connaissances qu'ils m'ont transmis, et leurs efforts qu'ils ont fourni*

*Que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail trouvent ici l'expression de mes sincères gratitudes*

# Table de matière

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....11

Partie I- Etude bibliographique

Chapitre I-1 : Soudage par diffusion

I-1-1 : Introduction.....15

I-1-2 Principes généraux de mécanisme de formation du joint .....16.

I-1-3 Paramètres de soudage par diffusion.....17

I-1-4 Soudage en utilisant des intermédiaires..... 19

I-1-5 Les limites du procédé.....19

Chapitre I-2 Zirconium et alliages de zirconium

I-2-1- Introduction.....21

I-2-2 Notions de base.....21

I-2-3 Propriétés de zirconium et ses alliages.....22

I-2-4 Modes d'assemblages du zirconium et de ses alliages .....27

Chapitre I-3 Les aciers inoxydables

I-3-1 Introduction.....30

I-3-2 Définitions et notions de base.....30

I-3- 3 Types d'aciers inoxydables.....32

I-3-4 Propriétés physiques et mécaniques des aciers inoxydables.....33

I-3-5 Résistance à la corrosion.....35

I-3-6 Formes de corrosion des aciers inoxydables.....37

I-3-7 Soudage des aciers inoxydables.....37

Chapitre I-4 Phénomène de corrosion

I-4-1 Introduction .....39

I-4-2 La corrosion humide..... 39

I-4-3 Phénomènes d'oxydoréduction.....40

I-4-4 Comportement d'une plaque métallique dans l'eau pure .....	40
I-4-5 Les différents types de corrosion.....	42
I-4-6 Notion de vitesse de corrosion.....	44
<b>PARTIE II : Etude expérimentale</b>	
II-1 Introduction.....	47
II-2 Matériaux.....	47
II-3 Préparation et assemblage.....	48
II-4 Caractérisation des échantillons après soudage.....	52
II-5 Etude potentiostatique .....	53
II-5-1 Electrode de référence.....	55
II-5-2 Electrode auxiliaire.....	55
II-5-3 Electrode de travail.....	56
II-5-3 Préparation de la solution.....	56
II-5-4 Les essais électrochimiques.....	56
<b>PARIE III Résultats et discussions</b>	
Chapitre III-1 Effet de la température de maintien sur la microstructure	
des matériaux de départ	
III-1-1 Introduction.....	60
III-1-2 Etude microstructurale d Zircaloy-4.....	60
III-1-3 Etude microstructurale de l'acier 304 L.....	61
Chapitre III-2 Effet de la température de soudage par diffusion sur	
la microstructure du joint	
III-2-1 Introduction.....	65
III-2-2 Etude de microstructurale des interfaces.....	65
III-2-3 Conclusion.....	71
Chapitre III-3 Effet de la température de soudage sur le comportement	
électrochimique en milieu FeCl <sub>3</sub> du joint soudé	
III-3-1 Introduction.....	74



III-3-2	Etude électrochimique des deux interfaces 1020 °C et 1050 °C dans la solution $10^{-8}M$ de $[FeCl_3]$ .....	74
III-3-3	Etude électrochimique des deux interfaces 1020 °C et 1050 °C dans la solution de $10^{-2}M$ $[FeCl_3]$ .....	78
III-3-4	Conclusion.....	82
Chapitre III-4	Effet de la concentration saline sur le comportement électrochimique du joint soudé	
III-4-1	Introduction .....	85
III-4-2	L'effet de la concentration sur le joint soudé à 1020 °C.....	86
III-4-3	L'effet de la concentration sur le joint soudé à 1050 °C.....	86
III-4-4	Conclusion.....	87
Chapitre III-5	Comparaison entre le comportement électrochimique du joint soudé et le couple non soudé (galvanique)	
III-5-1	Introduction.....	89
III-5-2	Etude électrochimique du couple 304 L / Zy-4 à l'état brut.....	89
III-5-3	Etude électrochimique du couple 304 L / Zy-4 à l'état traité.....	94
III-5-4	Conclusion.....	102
	Conclusion générale .....	103
	Références bibliographiques.....	106

## Liste des figures

Figure 1: Etapes dans le soudage par diffusion: a) déformation locale formant un réseau de point de contact; b) diminution des pores par diffusion; c) croissance des grains à travers le joint; d) disparition de l'interface [3].	16
Figure 2: Diagrammes ternaires à 1000 °C du système : - (Fe-Zr-Ni) côté droit - (Fe-Zr-Cr) côté gauche	22
Figure 3: Coupe du diagramme de phase ternaire Fe-Cr-Ni	31
Figure 4: Représentation schématique de l'interface Métal / Eau [28].	41
Figure 5: Dispositif de soudage (CRND)	48
Figure 6 : dispositif de soudage, photo extraite de [14]	49
Figure 7: Cycle thermique de soudage effectué à 1020 °C et 1050 °C pour un temps de maintien de 45 mn	51
Figure 8: Cycle de la pression lors du soudage par diffusion	51
Figure 9 : Montage d'une cellule électrochimique à trois électrodes.	54
Figure 10: le potentiostat utilisée dans les essais électrochimiques	54
Figure 11: Électrode de référence au calomel saturé	55
Figure 12: Méthode de Tafel [27].	57
Figure 13: microstructure de Zr-4 observée au microscope optique	60
Figure 14: microstructure de Zr-4 traité à 1020 °C	61
Figure 15: microstructure de Zr-4 traité à 1050 °C	61
Figure 16: microstructure de l'acier 304 L avant traitement montre les grains $\gamma$	62
Figure 17: microstructure de l'acier 304 L après traitement de soudage	62
Figure 18: Micrographie optique des interfaces après soudage à : a) 1020 °C , b) 1050 °C	65
Figure 19: a) micrographie électronique de l'échantillon soudé à 1020 °C	67
Figure 20: a) micrographie électronique de l'échantillon soudé à 1050 °C b) profils de concentration des éléments Fe,Cr,Ni et Zr obtenue par EDS.	68
Figure 21: Augmentation de la résolution dans deux endroits différents dans la troisième zone montre l'existence des dendrites	71
Figure 22: Evolution du potentiel d'équilibre en fonction du temps des interfaces 1020 °C et 1050 °C dans la solution de <b>10 – 2 M</b> de FeCl <sub>3</sub>	75
Figure 23: courbe brute de polarisation des jonctions 1020 °C et 1050 °C dans une solution de <b>10 – 8 M</b> de FeCl <sub>3</sub>	76
Figure 24: courbe de polarisation des jonctions 1020 °C et 1050 °C dans une solution de <b>10 – 8 M</b> de FeCl <sub>3</sub>	77
Figure 25 : Evolution du potentiel d'équilibre en fonction du temps des interfaces 1020 °C et 1050 °C dans la solution à <b>10 – 2 M</b> de FeCl <sub>3</sub>	79
Figure 26: courbe de polarisation de la jonction 1020 °C dans une solution de	80
Figure 27: courbe de polarisation de la jonction 1050 °C dans une solution de	80
Figure 28: courbe de polarisation de la jonction 1050 °C dans une solution de	81
Figure 29 : Evolution du potentiel en fonction du temps de l'acier 304 L, Zy-4 et le couple 304 L / Zy-4 dans la solution <b>10 – 8 M</b> de FeCl <sub>3</sub>	90
Figure 30: Courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4 et le couple à l'état brut dans la solution <b>10 – 8 M</b> de FeCl <sub>3</sub>	91
Figure 31 : Courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4 et le couple à l'état brut dans la solution <b>10 – 2 M</b> de FeCl <sub>3</sub>	92
Figure 32: Courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4 et le couple à l'état brut dans la solution <b>10 – 2 M</b> de FeCl <sub>3</sub>	93

Figure 33: Evolution du potentiel en fonction du temps de l'acier 304 L, Zy-4 et couple 304 L / Zy-4 et le joint soudé à 1020 °C dans la solution <b>10 – 8 M</b> de FeCl <sub>3</sub> .....	95
Figure 34 : Evolution du potentiel en fonction du temps de l'acier 304 L, Zy-4 et couple 304 L / Zy-4 et le joint soudé à 1020 °C dans la solution <b>10 – 2 M</b> de FeCl <sub>3</sub> .....	95
Figure 35 : Courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4 , le couple 4 et le joint soudé à 1020 °C dans la solution <b>10 – 8 M</b> de FeCl <sub>3</sub> .....	96
Figure 36 : Courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4 , le couple 4 et le joint soudé à 1020 °C dans la solution <b>10 – 2 M</b> de FeCl <sub>3</sub> .....	96
Figure 37: Evolution du potentiel en fonction du temps de l'acier 304 L, Zy-4 et couple 304 L / Zy-4 et le joint soudé à 1050 °C dans la solution <b>10 – 8 M</b> de FeCl <sub>3</sub> .....	99
Figure 38: Evolution du potentiel en fonction du temps de l'acier 304 L, Zy-4 et couple 304 L / Zy-4 et le joint soudé à 1050 °C dans la solution <b>10 – 2 M</b> de FeCl <sub>3</sub> .....	99
Figure 39: Courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4 , le couple 4 et le joint soudé à 1050 °C dans la solution <b>10 – 8 M</b> de FeCl <sub>3</sub> .....	100
Figure 40: Courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4 , le couple 4 et le joint soudé à 1050 °C dans la solution <b>10 – 2 M</b> de FeCl <sub>3</sub> .....	100

## Liste des tableaux

Tableau 1: Propriétés physiques du zirconium [13].....	24
Tableau 2 : Caractéristiques de traction et de dureté à la température ambiante de tôles recristallisées [15].....	25
Tableau 3: Vitesse de corrosion (mm/an) du zirconium [15]. ....	26
Tableau 4 : Potentiels standards des différents matériaux.....	42
Tableau 5: La composition chimique de Zy-4 et de l'acier 304 L.....	47
Tableau 6: Analyse chimique des différentes phases formées à l'interface 304L/Zy-4.....	69
Tableau 7: Présentation des résultats établis à partir des courbes de polarisation des jonctions soudées à 1020 °C et 1050 °C dans une solution de <b>10 – 8 M</b> de FeCl <sub>3</sub> .....	77
Tableau 8: Présentation des résultats établis à partir des courbes de polarisation des jonctions soudées à 1020 °C et 1050 °C dans une solution de <b>10 – 2 M</b> de FeCl <sub>3</sub> .....	82
Tableau 9: valeurs des différents paramètres de la jonction 1020 °C dans une solution de <b>10 – 2 M</b> et <b>10 – 8 M</b> de FeCl <sub>3</sub> .....	85
Tableau 10 : Valeurs des différents paramètres de la jonction 1050 °C dans une solution de <b>10 – 2 M</b> et <b>10 – 8 M</b> de FeCl <sub>3</sub> .....	87
Tableau 11: Présentation des résultats établis à partir des courbes de polarisation .....	92
Tableau 12 : Présentation des résultats établis à partir des courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4 et le couple à l'état brut dans la solution <b>10 – 2 M</b> de FeCl <sub>3</sub> .....	94
Tableau 13: Présentation des résultats établis à partir des courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4, couple et le joint soudé à 1020 °C dans les deux solutions .....	98
Tableau 14: Présentation des résultats établis à partir des courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4, couple et le joint soudé à 1050 °C dans les deux solutions .....	101

## **Introduction générale :**

La spécificité des conditions de travail dans le domaine nucléaire enjoint un choix de matériaux très judicieux, lesquels doivent répondre à des exigences techniques, environnementales et économiques.

Dans la liste des matériaux utilisés, le zirconium sous forme d'alliage (Zircaloy) est employé à l'intérieur du réacteur comme matériau de gainage des pastilles d'uranium pour former les crayons combustibles qui constituent le cœur du réacteur. Ces matériaux sont choisis pour leurs propriétés essentielles: une très faible absorption de neutrons thermiques, des propriétés mécaniques satisfaisantes, une bonne stabilité sous flux de neutrons, une très bonne résistance à la corrosion par l'eau à haute température, point de fusion élevé, faible toxicité, et enfin facilité de fabrication.

Cependant le coût élevé de ce matériau limite son utilisation et conduit à la recherche de le remplacer là où d'autres matériaux peuvent remplir les conditions et satisfaire les exigences. Ainsi l'acier inoxydable 304L (SS) très économique et connu par ces propriétés de résistance à la corrosion, est l'un des matériaux utilisés comme matériaux de structure dans l'industrie nucléaire. La combinaison entre ces deux matériaux offre un privilège avantageux au point de vue économique.

Toutefois la difficulté d'assemblage entre ces deux matériaux oblige le recours aux procédés non conventionnels tels que le soudage par diffusion en raison que l'assemblage par les procédés conventionnels donne une liaison fragile due à la formation excessive des composés intermétalliques.

Le soudage par diffusion offre plusieurs avantages par rapport au soudage par fusion ou bien par brasage, puisque il évite la formation excessive des composés intermétalliques ainsi que de la zone affectée thermiquement (ZAT) siège de modification métallurgique du métal de base induisant des fragilités et des baisses de la résistance mécanique de l'assemblage dont sa plus grande distinction réside dans la haute qualité du joint obtenu, puisque il est le seul procédé connu à préserver les propriétés inhérentes du matériau monolithique, aussi bien dans les jonctions homogènes que hétérogènes.

L'obtention d'une jonction optimale entre l'acier inoxydable et le Zircaloy avec des paramètres convenables était le souci des chercheurs. Plusieurs travaux ont été faits dans l'objectif de réaliser l'assemblage avec des conditions différentes de pression, température et de temps tout en examinant les jonctions obtenues pour révéler leurs propriétés et caractéristiques à l'aide de plusieurs essais dont l'essai électrochimique n'a pas été beaucoup étudié.

L'objectif de la présente étude est d'évaluer au préalable, la résistance à la corrosion des soudures et de mettre en évidence le rôle joué par les facteurs métallurgiques et leur impact sur la sensibilité à la corrosion du système et les facteurs dépendant du milieu agressif. Ce milieu est choisi de façon à se rapprocher autant que faire se peut des conditions opératoires en milieu nucléaire.

Nous avons trouvé pertinent de retenir les principaux facteurs découlant des modifications physico-chimiques de la soudure, et de suivre son comportement vis à vis de la corrosion dans un milieu chloruré, dans le souci de simplifier le système d'étude électrochimique.

Dans un premier temps, nous avons élaboré les jonctions au moyen d'un dispositif de soudage par diffusion du CRND ( Centre de Recherche Nucléaire de Draria-Alger), les paramètres opératoires des cycles thermiques notamment la température et le temps de maintien sont choisis en se basant sur des études paramétriques faites sur des soudages par diffusion de ces deux matériaux .Des investigations métallographiques sont envisagées pour définir les différents facteurs à retenir pour l'étude potentiostatique. Le travail s'est poursuivi au laboratoire de métallurgie de l'ENP en vue de cerner le comportement électrochimique des jonctions soudées.

Les mesures des paramètres électrochimiques sont obtenues par la technique de Tafel et la technique de résistance de polarisation linéaire.

Enfin, notre étude est achevée par des corrélations entre les différents facteurs étudiés et la vitesse de corrosion de l'assemblage soudé en mettant en lumière l'effet du phénomène de couplage galvanique induit en raison de l'hétérogénéité des matériaux de base dans le comportement globale du joint soudé.

En plus d'une introduction où l'on présente et l'on justifie le choix de ce thème de recherche, et d'une conclusion où l'on résume l'essentiel des résultats obtenus, cette étude comprend trois parties

- La première partie rassemble les généralités sur les processus de soudage, les matériaux de base et le phénomène de corrosion
- La deuxième partie détaille les conditions d'élaboration des échantillons ainsi que les différentes méthodes expérimentales utilisées.
- Dans la troisième partie, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus, leurs discussions et leurs interprétations, celle-ci contient cinq chapitres :
  - Chapitre 1 : effet de la température de maintien sur la microstructure des matériaux de base
  - Chapitre 2 : effet de la température de soudage par diffusion sur la microstructure du joint soudé
  - Chapitre 3 : effet de la température de soudage par diffusion sur le comportement électrochimique en milieu  $FeCl_3$  du joint soudé
  - Chapitre 4 : effet de concentration saline sur le comportement électrochimique du joint soudé
  - Chapitre 5 : comparaison entre le comportement électrochimique du joint soudé et du couple galvanique

# PARTIE I

## Etude bibliographique

# Chapitre I-1

## Soudage par diffusion



### **I-1-1 Introduction :**

Parmi les techniques d'assemblage telles que le soudage localisé par les procédés TIG, MIG, Plasma, F.E. et laser, nous disposons des procédés d'assemblage par brasage, brasage diffusion et soudage par diffusion. Chaque technique présente des contraintes spécifiques de mise en œuvre mais aussi des avantages particuliers. Cependant quand il s'agit d'assembler deux métaux différents, la grande différence des coefficients de dilatation thermique entre eux (comme dans notre étude le Zircaloy et l'acier inoxydable) engendre des concentrations de contraintes dans la zone de jonction lors du refroidissement, et rend leur assemblage par des procédés de soudage induisant la fusion encore plus problématique [1].

Le soudage par diffusion qui est un procédé d'assemblage à l'état solide permet de s'affranchir de certains de ces problèmes technologiques [1]. En procédant sans fusion des matériaux à joindre, il peut contrôler l'épaisseur et la formation des constituants de la zone de diffusion. Il permet souvent de résoudre le problème de l'incompatibilité métallurgique des matériaux à assembler. Sa plus grande distinction réside dans la haute qualité du joint obtenu ; puisqu'il est un des procédés connus à préserver les propriétés inhérentes du matériau monolithique, aussi bien dans les jonctions homogènes qu'hétérogènes [1,2]. Ce procédé convient particulièrement aux métaux nobles, aux matériaux dont les propriétés chimiques et métallurgiques sont différentes, aux réfractaires réputés difficilement soudables tels que les céramiques et aux métaux qui dissolvent leurs propres oxydes tels que le Zy-4 [1, 2].

Le soudage par diffusion est un procédé de jonction en phase solide couramment utilisé chaque fois qu'il importe d'éviter les problèmes liés à la fusion ou qu'il est nécessaire de réaliser des pièces soudées « à la cote » avec des tolérances de fabrication serrées.

### **I-1-2 Principes généraux de mécanisme de formation du joint :**

Le soudage par diffusion est défini comme un procédé de soudage en phase solide dans lequel les pièces, maintenues en contact sous une pression donnée, sont portées au niveau du joint ou dans toute la masse à une température définie pendant un temps contrôlé. Ces conditions opératoires conduisent à des déformations plastiques locales de surface, à un contact intime et une diffusion des atomes à travers l'interface, ce qui permet d'obtenir la continuité de la matière [3]. Les opérations sont faites sous vide, dans une atmosphère de protection ou dans un fluide et de préférence sans addition de produit d'apport. Ce mode de soudage nécessite des états de surface particulièrement soignés.

La diffusion des éléments constitue le phénomène essentiel de l'opération mais d'autres phénomènes interviennent aussi, comme la déformation des sur faces qui conduit à la réalisation du contact physique et la recristallisation qui peut jouer un rôle primordial dans le processus de formation du joint [4].

1- L'état initial : La surface de contact réelle entre les deux solides est faible par rapport à leur aire géométrique. Le contact est limité aux aspérités de surface (figure 1-a) [4].

2- Le premier stade est représenté par la figure 1-b : Sous l'effet de la pression, la surface de contact augmente par suite de la déformation des aspérités créées par l'usinage. Pendant le chauffage sous vide par exemple, les surfaces en présence sont débarrassées d'une partie des gaz absorbés, ce qui contribue à éliminer un obstacle s'opposant à l'interdiffusion. La rupture

des couches d'oxyde et l'intervention du fluage microscopique facilitent le processus d'adhésion [4]. A l'échelle atomique, on peut considérer que lors que le contact physique est réalisé, les atomes situés de part et d'autre de l'interface sont suffisamment rapprochés pour que les forces d'attraction inter-atomiques entrent en jeu. La soudure se forme dans les régions où la distance entre les atomes des deux surfaces est voisine d'une distance interatomique [4].

3- Le deuxième stade est représenté par la figure 1- c :

La cohésion des surfaces devenant importante, un réarrangement se manifeste à la faveur duquel de nombreux grains se développent par épitaxie mais des vides microscopiques restent enfermés dans les nouveaux grains [4].

4- Le troisième stade est illustré par la figure 1- d : Les vides enfermés dans les grains disparaissent par le jeu de la diffusion en volume et aux joints des grains.

A la fin Les vides ont disparu et l'ancien plan de liaison n'est plus visible. Il est à noter que la recristallisation intervient dans le processus de formation du joint. Un travail mécanique effectué à froid favorise la diffusion parce qu'il accroît la densité de dislocations. Les régions les plus perturbées produisent les germes nécessaires à l'apparition puis à la croissance des nouveaux grains [4].

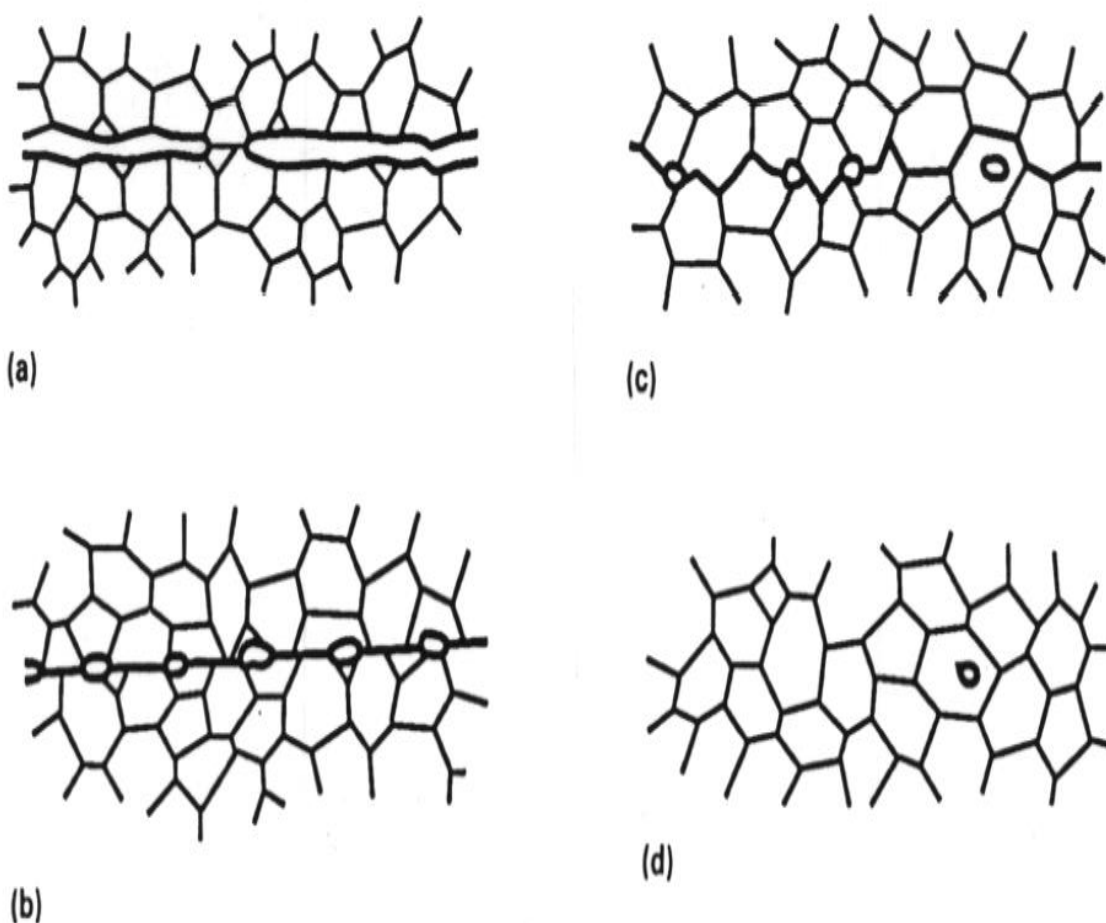


Figure 1: Etapes dans le soudage par diffusion: a) déformation locale formant un réseau de point de contact; b) diminution des pores par diffusion; c) croissance des grains à travers le joint; d) disparition de l'interface [3].

### I-1-3 Paramètres de soudage par diffusion

L'obtention d'assemblages soudés par diffusion de haute fiabilité implique une stricte observation des paramètres optimaux de température, de temps et de pression.

Le soudage de métaux semblables ou dissemblables est caractérisé par la disparition du plan de joint initial dans l'assemblage terminé. Un accroissement des paramètres au-delà des valeurs optimales n'influe que faiblement sur les caractéristiques de l'assemblage [5]. Il en est de même pour la forme géométrique du joint qui joue un rôle plus faible encore sur les caractéristiques.

Lors du soudage par diffusion de métaux dissemblables, les exigences posées à la détermination et à la régulation très précises des paramètres sont plus rigoureuses encore. Une zone de diffusion se forme de part et d'autre du joint, Il est nécessaire de maîtriser l'épaisseur et la structure de cette zone, par un choix approprié des paramètres de température, de temps et de pression. La capacité de charge de l'assemblage dépend des caractéristiques de cette zone de diffusion. La forme géométrique de ce type d'assemblage influe aussi sur les caractéristiques.

#### I-1-3-1 La température :

L'amplitude des mouvements des atomes ne devient grande et ceux-ci n'arrivent pas à rompre leurs liaisons que si la température est suffisamment élevée. L'effet quantitatif de la température sur la diffusion est exprimé par la relation :

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}}$$

Où Q est l'énergie d'activation, c'est-à-dire l'énergie de liaison interatomique, R la constante des gaz par- faits, T la température en K et Do une grandeur indépendante de la température mais fonction de la concentration .Une élévation de température entraîne une augmentation rapide du processus de diffusion.

Kazakov propose comme température de soudage 0,6 à 0,8 Tf(Tf température de fusion du matériau) [5].

Le résultat le plus important du chauffage d'un solide est l'augmentation du taux de diffusion, ceci est valable pour l'auto et l'interdiffusion.

Les taux de conversions physique et chimique qui procèdent par le mécanisme de diffusion, peuvent être augmentés de plusieurs fois par une élévation relativement faible de la température. Une augmentation brusque de la température provoque une accélération de la redistribution des atomes, ceci permet l'apparition des zones individuelles de jonction dans les surfaces à assembler, encourage le déplacement de plusieurs défauts du réseau dans la zone de liaison et augmente le taux de diffusion.

Une élévation excessive de la température, mène à une augmentation du taux de diffusion, ce qui provoque un grossissement de grains quand les métaux à joindre sont similaires et l'apparition des couches intermétalliques quand ces derniers sont dissimilaires, ces deux facteurs sont préjudiciables à la qualité de l'assemblage [6,7.8].

#### I-1-3-2 Le temps :

Pour une diffusion unidirectionnelle, la distance moyenne parcourue par un atome s'exprime sous la forme :  $x = K\sqrt{Dt}$

Ainsi la profondeur de diffusion est proportionnelle à  $t^{1/2}$  [4].

Les travaux effectués par Kazakov montrent que pour un acier mi-dur, à température et contrainte constantes, l'augmentation du temps de soudage entraîne jusqu'à une certaine limite un accroissement de la résistance à la traction [4].

En pratique, la durée de l'opération est fonction des autres paramètres. Elle peut varier entre quelques secondes et une ou plusieurs heures.

Il convient toutefois de remarquer que dans certains cas, la prolongation du temps de soudage se traduit par une fragilisation, notamment lorsque des composés intermétalliques se développent.

#### I-1-3-3 La contrainte :

L'application de la contrainte permet de réaliser le contact intime des matériaux à joindre par déformation et disparition des micro-aspérités. L'augmentation de la contrainte accroît la vitesse de l'opération. Toutefois cet accroissement est limité. En effet, des contraintes élevées ne permettent pas forcément d'éliminer des irrégularités de surface trop importantes et peuvent conduire à des déformations inacceptables des pièces.

En soudage par diffusion les contraintes utilisées se situent, pour de nombreux métaux et alliages, dans un domaine compris entre 2 MPa et 20 MPa. Dans certains cas, elles peuvent atteindre 70 MPa, par exemple pour des matériaux tels le molybdène et le tungstène [4].

#### I-1-3-4 L'état de surface :

La qualité de l'état de surface est un paramètre important car il conditionne la possibilité de migration des atomes d'une pièce dans l'autre. Ce paramètre peut être considéré sous 2 aspects :

a) la microgéométrie dont seront fonction le nombre de contacts entre les deux pièces en début d'opération puis le fluage des aspérités. Les valeurs de rugosité admissibles  $R_a$  peuvent s'échelonner de 0,05  $\mu$  à 1  $\mu$ , elles dépendent de la soudabilité du matériau et de la possibilité de déformation de la pièce à réaliser [4].

Il peut être intéressant de compléter ces mesures par des examens au microscope électronique à balayage qui donnent l'image de la topographie des surfaces.

b) La physico-chimie, les questions de propreté, les caractéristiques chimiques et l'état métallurgique des premières couches de la matière qui jouent un rôle prépondérant dans la formation du joint.

En pratique après avoir choisi le type d'usinage qui permet d'atteindre la rugosité voulue, les pièces seront nettoyées dans des bains pour éliminer les graisses (par exemple: trichloréthylène, acétone, alcool), pourront être décapées dans des bains d'attaque chimique (par exemple bain nitro-fluorhydrique dans le cas du titane et de ses alliages) [4].

#### I-1-3-5 L'atmosphère :

Des réalisations de soudage à l'atmosphère ambiante sont mentionnées dans la littérature : sur machine à souder par résistance pour réaliser par exemple le soudage de renforts intérieurs sur des cylindres en titane, avec chauffage par induction sur pièces en acier ordinaire. Pour ces réalisations il faut noter que: le temps de chauffage est très bref, l'oxygène diffuse facilement dans le titane et ne semble pas gêner la migration, le taux de déformation à l'aplomb du joint est important [4].

Mises à part ces réalisations marginales, où le taux de déformation est important, en soudage par diffusion, il est nécessaire de minimiser le rôle que peuvent jouer les constituants de l'air ambiant. Il

sera possible de travailler sous gaz inerte ou réducteur, mais dans une enceinte un taux d'impuretés faibles est difficile à obtenir, Il est également possible d'adopter l'atmosphère raréfiée ou vide qui :

- permet d'atteindre des teneurs faibles en impuretés
- peut être facilement contrôlé,
- permet le dégazage des pièces au cours du chauffage et dans certains cas l'élimination d'oxydes, de nitrures ou d'hydrures

Suivant la nature des matériaux à souder, on pourra adopter des pressions de  $10^{-1}$  Pa obtenues à l'aide de pompes mécaniques ou des pressions de  $10^{-1}$  Pa avec le couplage de pompes mécaniques/ pompe à diffusion [4].

#### **I-1-4 Soudage en utilisant des intermédiaires**

Lors de l'assemblage de couples de matériaux pour lesquels la formation de phases intermétalliques est inévitable dans la zone de diffusion, il convient d'avoir recours à des couches intermédiaires. Les métaux utilisés comme couche intermédiaire doivent être choisis de façon à obtenir une gradation des propriétés physiques et une microstructure de la zone de diffusion susceptible de résister à des charges élevées. Le nombre des couches intermédiaires dépend de la différence des propriétés des métaux de base à assembler et de la forme géométrique du joint. Si cette différence entre les propriétés des métaux de base est trop importante il convient de prévoir plusieurs opérations de soudage par diffusion [5].

Pour éviter de réaliser un brasage, il est nécessaire que les éléments du métal d'apport diffusent complètement dans le métal de base. Pour ce faire on utilise des intermédiaires en faible épaisseur qui peuvent être:

- déposés préalablement par électrolyse, métallisation sous vide, pulvérisation cathodique... etc. [4].
- mis en place sous forme de clinquant ou de poudre

Quelle que soit la méthode adoptée, il faut veiller à ne pas introduire, conjointement avec le métal d'apport, des constituants annexes qui peuvent nuire à la diffusion [4].

#### **I-1-5 Les limites du procédé**

La grande limitation du procédé de soudage par diffusion est la longue durée du cycle nécessaire à sa réalisation : Pompage pour instaurer le vide à l'intérieur des chambres, la préparation rigoureuse des surfaces à joindre, le cycle thermique [9].

## Chapitre I-2

### Zirconium et alliages de zirconium

## **I-2-1- Introduction**

Le zirconium (souvent sous forme de zircaloy) est d'un emploi généralisé depuis environ 1955 dans les réacteurs nucléaires puisqu'il le seul élément de structure pouvant convenir pour la construction d'un réacteur compact.

Il a été découvert en 1789 par Klaproth et obtenu pour la première fois sous forme métallique impure en 1824 par Berzelius. Il a fallu attendre 1925 pour que ce métal soit obtenu en laboratoire sous forme très pure et très ductile par Van Arkel et De Boer.

## **I-2-2 Notions de base**

### **I-2-1-1 Extraction :**

Le zirconium est un élément relativement répandu dans l'écorce terrestre : onzième dans l'ordre d'abondance des éléments, il occupe la sixième place parmi les matériaux métalliques usuels (après Al, Fe, Mg, Ti, Mn) avec une concentration de 0,028 % dans l'écorce terrestre.

Le minerai le plus courant est le zircon, silicate double de zirconium et de hafnium de formule  $ZrSiO_4$  ( $HfSiO_4$ ), contenant théoriquement 67,2 % de  $ZrO_2$ . Un autre minerai, la baddeleyite, constitué par l'oxyde  $ZrO_2$  à peu près pur (avec  $HfO_2$ ) est moins largement répandu (Afrique du Sud et Brésil) [10].

Tous ces composés contiennent toujours du hafnium (2 à 4 %) qu'il faut séparer du zirconium car cet élément est trop absorbant pour les neutrons thermiques (103 barns contre 0,18 pour le zirconium) [11].

Le procédé de fabrication de zirconium le plus utilisé est le procédé Kroll qui donne une éponge de zirconium contenant très peu d'impuretés comme l'oxygène, le fer et Hf d'une qualité courante. Cette éponge sert à la fabrication des alliages en le mélangeant avec d'autres éléments d'alliages soit à l'état pur, soit sous forme d'alliages-mères selon l'utilisation. Cependant, dans le domaine nucléaire les compositions des alliages sont définies par des spécifications ASTM très strictes [12].

### **II-2-2-2 Classification des alliages de zirconium :**

Les alliages de zirconium, peu nombreux, sont faiblement alliés pour satisfaire au compromis entre une bonne tenue à la corrosion et une faible absorption neutronique. Parmi eux, les zircaloy représentent environ 90 % des matériaux produits industriellement.

Les principaux alliages sont :

- le zircaloy 2 qui contient 1,2 à 1,7 % d'étain, 0,07 à 0,20 % de fer, 0,05 à 0,15 % de chrome, 0,03 à 0,08 % de nickel. Cet alliage est utilisé dans les réacteurs à eau bouillante ;
- le zircaloy 4 qui contient : 1,2 à 1,7 % d'étain, 0,18 à 0,24 % de fer, 0,07-0,13 % de chrome. Cet alliage est utilisé dans les réacteurs à eau pressurisée.
- le zirconium à 2,5 % de niobium, utilisé pour les tubes de force des réacteurs CANDU ;
- le zirconium à 1 % de niobium, utilisé dans les réacteurs de l'ex-URSS et qui peut se substituer avantageusement au zircaloy 4 dans les réacteurs occidentaux à eau pressurisée;

L'oxygène est en général considéré comme un élément d'alliage et sa teneur est souvent contrôlée pour se situer dans un intervalle entre 900 et 1 600 ppm [11]

### I-2-3 Propriétés de zirconium et ses alliages

#### I-2-3-1 Propriétés structurales :

Le zirconium présente une transformation allotropique à 865 °C pour le métal pur. Hexagonal compact en dessous de cette température, il est cubique centré au-dessus. Ceci induit des transformations de phases analogues dans les alliages, et gouverne largement les structures observées et le choix des gammes de fabrication. Certains éléments comme l'oxygène, l'azote, l'étain sont des éléments dits alphagènes c'est-à-dire qu'ils augmentent le domaine d'existence de la phase  $\alpha$  ; ces éléments, du côté zirconium conduisent à des diagrammes binaires de type peritectoïde, autrement dit, ils sont plus solubles en  $\alpha$  qu'en  $\beta$  [13].

D'autres éléments comme le fer, le chrome, le nickel sont des éléments dits bêtagènes :

- ils augmentent le domaine d'existence de la phase  $\beta$  ;
- ils forment des diagrammes de type eutectoïde ;
- ils sont plus solubles en  $\beta$  qu'en  $\alpha$ . Les solubilités du fer, chrome ou nickel en  $\alpha$  sont inférieures à la centaine de ppm à 750 °C. Cependant, lors du processus de soudage par diffusion du Zircaloy-4 avec l'acier, ces éléments diffusent en grande dans la jonction et constituent des systèmes ternaire et quaternaire en se combinant avec le zirconium, il en résulte des composés intermétalliques. Un exemple de l'un de ces systèmes est représenté dans la figure 2

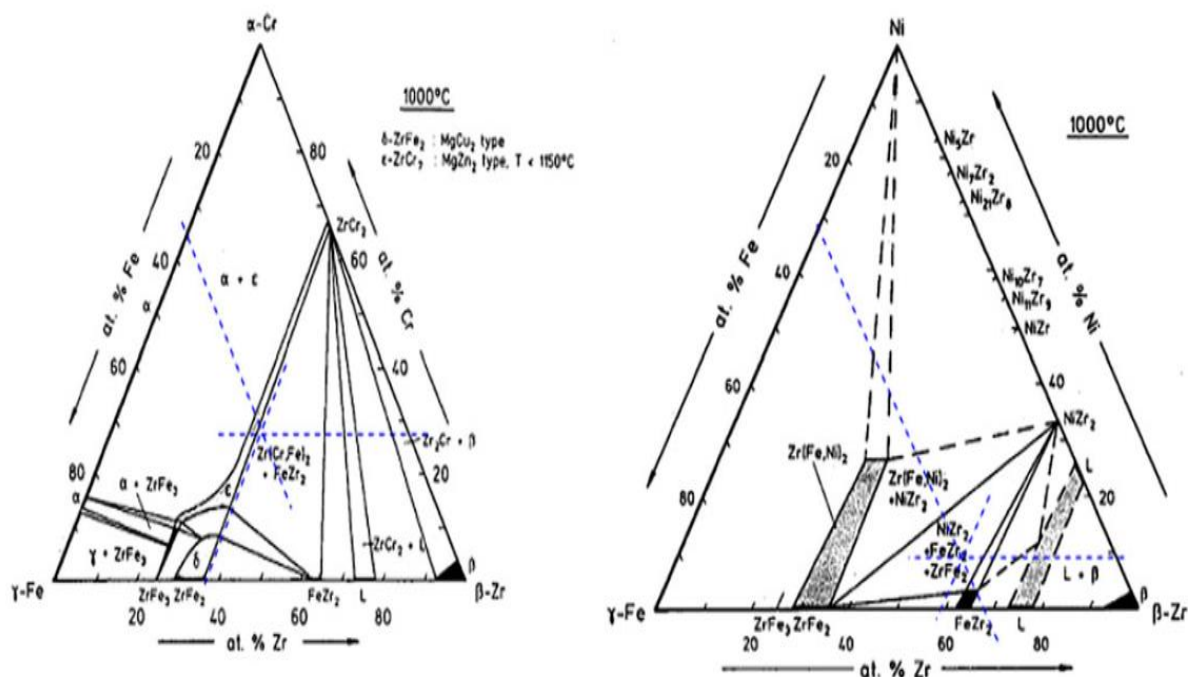


Figure 2: Diagrammes ternaires à 1000 °C du système : - (Fe-Zr-Ni) côté droit  
- (Fe-Zr-Cr) côté gauche



Étant donné les faibles ajouts d'éléments d'alliages, toujours inférieurs aux compositions des eutectoïdes ou péritectoïdes, il existe toujours un domaine d'existence en température couvrant un domaine  $\alpha + \beta$  dans lequel il y aura :

- de la phase  $\alpha$  enrichie en éléments alphagènes ; toutefois cet enrichissement en étain, oxygène et azote demande plusieurs heures de maintien pour être perceptible ;
- de la phase  $\beta$  enrichie en éléments bêtagènes ; cet enrichissement en fer, chrome et nickel par exemple, qui sont des éléments diffusant très rapidement, s'effectue souvent en quelques secondes.

Les alliages contiennent simultanément des éléments alphagènes et bêtagènes ; à cet égard le zirconium 702 est à considérer comme un alliage car il contient systématiquement de l'oxygène ainsi que du fer à un niveau supérieur à sa limite de solubilité en  $\alpha$ .

Pour les zircaloy, les transus d'une nuance courante à 1 200 ppm d'oxygène, sont :

- 805 °C pour le transus  $\alpha + \text{intermétallique} / \alpha + \beta + \text{intermétallique}$  ;
- 830 à 850 °C pour le transus  $\alpha + \beta + \text{intermétallique} / \alpha + \beta$  ;
- 980 °C pour le transus  $\alpha + \beta / \beta$ .

La transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  est une réaction clé car elle conduit aux structures qu'on trouve sur lingot, sur soudure et après trempe depuis  $\beta$ .

Cette transformation est de type martensitique ou bainitique selon les vitesses de refroidissement et selon les alliages considérés. Dans tous les cas, l'examen micrographique révèle une structure d'aspect aciculaire type Widmanstätten ; toutefois cet aspect aciculaire, observé sur un plan de coupe micrographique, peut correspondre dans l'espace soit à des aiguilles individuelles enchevêtrées, soit à des familles de lattes ou de plaquettes d'orientations variées [12].

Les grains  $\beta$  existant avant cette transformation ont des diamètres variables, de plus de 10 mm sur lingot, jusqu'à moins de 0,5 mm, par exemple sur des barres de 12 mm de diamètre, traitées quelques minutes en phase  $\beta$ .

Dans le cas des alliages comme le zirconium 702 ou les zircaloy, pour une vitesse de refroidissement inférieure à environ 50 K/s, il y a précipitation des éléments bêtagènes sous forme d'intermétalliques aux joints des aiguilles de phase  $\alpha$  ; leur nature dépend des alliages :

- $\text{Zr}_3\text{Fe}$  et quelquefois  $\text{Zr}(\text{CrFe})_2$  dans le 702,
- $\text{Zr}(\text{CrFe})_2$  et  $\text{Zr}_2\text{Fe}$  dans le zircaloy 4,
- $\text{Zr}(\text{CrFe})_2$  et  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  dans le zircaloy 2.

À partir de cette structure, les déformations ultérieures dans le domaine  $\alpha + \text{intermétalliques}$  constituent un simple malaxage du métal pour briser la structure aiguillée et bien répartir les phases précipitées. Le produit final obtenu comprend alors, après recristallisation, une matrice de grains  $\alpha$  équiaxes de 5 à 25  $\mu\text{m}$  de diamètre avec une précipitation bien répartie [12].

Ces précipités sont très fins lorsqu'ils sont constitués de  $Zr(CrFe)_2$  avec un diamètre inférieur à  $0,25 \mu m$  ; en revanche les précipités de  $Zr_3Fe$  peuvent atteindre un diamètre de 3 à  $5 \mu m$ . Les impuretés à signaler sont :

- une solubilité quasiment nulle de l'hydrogène à la température ambiante, c'est-à-dire que des hydrures sont toujours présents ;
- une solubilité du phosphore et du silicium très faible (inférieure à 15 ppm) donnant des précipités de type  $Zr_3(SiP)$ , leur influence, néfaste ou bénéfique, n'a pu être démontrée ;
- une très faible solubilité du chlore, inférieure à 2 ppm ;
- une faible solubilité du carbone, voisine de 180 ppm [12].

#### I-2-3-2 Propriétés physiques :

Ce métal a un aspect gris rappelant celui des aciers inoxydables, mais légèrement plus foncé.

Tableau 1: Propriétés physiques du zirconium [13].

Numéro atomique	40
Masse atomique	91,2
Masse volumique à 20 °C	$6,5 \text{ g/cm}^3$
Température de fusion	1 850 °C
Température d'ébullition	3 600 °C
Capacité thermique molaire	25 J/(mol · K)
Conductivité thermique à 25 °C	0,211 W/(cm · K)
Résistivité à 20 °C	44,1 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$
Coefficient de dilatation linéique entre 20 et 700 °C	$6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Module d'élasticité en traction à 20 °C	105 MPa
Section de capture des neutrons	0,18
Température de transformation allotropique	865 °C

Ce métal se caractérise par :

- un haut point de fusion,
- une transformation de phase à l'état solide,
- une densité moyenne,
- des propriétés qui dépendent souvent de la texture.

### I-2-3-3 Propriétés mécaniques :

Le tableau 2 résume les caractéristiques de traction et de dureté de quelques matériaux. L'oxygène a une influence importante et doit être considéré non pas comme une impureté mais comme un élément d'alliage. L'influence du sens de prélèvement est surtout importante sur la limite élastique et sur les allongements à rupture.

Tableau 2 : Caractéristiques de traction et de dureté à la température ambiante de tôles recristallisées [15].

Matériaux	Sens de prélèvement	Charge de rupture Rm (MPa)	Limite d'élasticité (MPa)	Allongement à la rupture A (%)	Dureté sur face (HV)
Zr (%O = 500 ppm)	L	310	165	35	146
	T	300	200	30	-
Zr (%O = 500 ppm)	L	410	300	30	16
	T	390	300	24	-
Zircalloys 2 et 4 (%O = 500 ppm)	L	460	350	31	184
	T	440	390	27	-
Zirconium - 2,5 % Nb (%O = 500 ppm)	L	560	380	27	200
	T	550	520	24	-

Les propriétés du métal non allié, sont très fortement influencées par la pureté et en particulier par la teneur en azote, oxygène, carbone et hydrogène, par le type du procédé de préparation du métal. La taille des grains a aussi une grande influence sur les propriétés mécaniques. La finesse du grain augmente notamment la résistance. Par ailleurs, malgré son point de fusion élevé, la résistance à la déformation du zirconium diminue très rapidement lorsque la température s'élève et devient très faible dès 500°C [13].

### I-2-3-4 Corrosion :

Les alliages de zirconium résistent bien dans l'eau et la vapeur dans les conditions opératoires des réacteurs nucléaires aux environs de 300 °C. Le zirconium présente également une excellente résistance à la corrosion dans de très nombreux autres milieux, grâce à la formation d'un film passif d'oxyde.

Le tableau 3 donne quelques exemples de résistance à la corrosion ; ajoutons que le zirconium résiste très bien dans les sels (sulfates, chlorures sauf ceux qui sont oxydants) et dans les milieux organiques ; c'est un des rares métaux à résister aussi bien dans les milieux acides que basiques.

L'influence de la composition et de la structure est en général négligeable sauf dans les conditions limites d'utilisation. Dans la plupart des cas on peut utiliser indifféremment le métal non allié ou les alliages ; citons toutefois la tenue légèrement moins bonne de l'alliage Zr-Nb 2,5 % dans les milieux chlorés et oxydants.

Les soudures sont une tenue à la corrosion équivalente à celle du métal massif, à l'exception de quelques milieux comme par exemple les milieux sulfuriques à chaud.

Il existe quelques milieux où le zirconium n'est pas recommandé, comme les milieux acides contenant du fluor, les milieux chlorés contenant des ions oxydants ( $Fe^{+3}$  et  $Cu^{+3}$ ), le chlore humide, les mélanges d'acides concentrés HCl -  $HNO_3$  [14].

Tableau 3: Vitesse de corrosion (mm/an) du zirconium [15].

Milieux		Vitesse de corrosion
HCl	37 % à 25 °C	< 0,01
	37 % à 100 °C	< 0,04
	20 % à ébullition	< 0,025
HNO <sub>3</sub>	70 % à 25 °C	< 0,02
	70 % à ébullition	< 0,02
	70 % à 190 °C	< 0,02
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 % à 250 °C	0,05
	20 % à 190 °C	0,025
	50 % à ébullition	0,007
	70 % à ébullition	0,014
	75 % à ébullition	0,76
	75 % à 25 °C	0,028
	80 % à 25 °C	0,13
	82 % à 25 °C	> 0,13 1
NaOH	50 % à 25 °C	0,002
	73 % à 130 °C	0,05

### I-2-3-5 Réaction avec les gaz et oxydation

Le zirconium absorbe très rapidement l'hydrogène à partir de 270 °C. Cette absorption est freinée par la présence d'un film d'oxyde, même par celui existant naturellement sur le métal qui n'a que quelques nanomètres d'épaisseur. Au-delà de la limite de solubilité, pratiquement nulle à 25 °C et voisine de 200 ppm à 400 °C, il y a, dans le métal, formation d'hydrures qui le fragilisent [12].

L'azote commence à réagir rapidement avec le zirconium à partir de 700 à 800 °C pour former une couche d'aspect dorée de ZrN. L'azote doit être extrêmement pur, car en présence de traces d'oxygène ou de vapeur d'eau, c'est l'oxydation qui prévaut.

Jusqu'à 300 à 350 °C, la faible oxydation dans l'oxygène, l'air, la vapeur d'eau et dans le gaz carbonique permet d'envisager l'utilisation du zirconium dans ces milieux ; il se forme une couche dure et adhérente de zircone d'abord avec des reflets jaunes, verts, bleus, puis noire ou grise. Pour certains de ces milieux, des alliages spécifiques ont été développés : les zircaloy pour l'eau et la vapeur, des alliages avec ajout de cuivre pour le gaz carbonique [12].

Aux températures élevées, l'oxydation s'accroît notablement et l'on constate une desquamation de l'oxyde pour des épaisseurs de 100 à 200 µm.

Associée à cette couche d'oxyde il existe une sous-couche de diffusion de l'oxygène, d'aspect métallique, qui conduit à un durcissement notable du métal superficiel [12].

## **I-2-4 Modes d'assemblages du zirconium et de ses alliages :**

### I-2-4-1 Jonctions mécaniques :

Les filetage et taraudages sont effectués sur le zirconium, sous réserve d'une adaptation des conditions d'exécution en tenant compte des propriétés du métal. Le rivetage est également possible, mais il est rarement exécuté du fait des usages actuels du zirconium.

### I-2-4-2 Soudage :

Le zirconium convient bien au soudage, il s'y prête mieux que beaucoup de métaux plus courants (tels que les aciers alliés) : à la très basse conductibilité thermique, au module d'élasticité assez faible et au fluage possible à température modérée, à l'intervalle de solidification étroit, à la dissolution par le métal fondu des oxydes, qui ne peuvent plus faire d'inclusions. La seule difficulté est d'assurer la protection du métal chauffé, pour éviter toute contamination par l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, etc...Les procédés classiques de soudage à l'arc sous gaz protecteur sont donc tous indiqués.

## **I-2-5 Usages des alliages de zirconium**

La principale application des alliages de zirconium concerne le gainage de l'oxyde d'uranium et la structure des assemblages combustibles dans les divers réacteurs nucléaires de puissance : réacteur à eau pressurisée et à eau bouillante en Occident et dans les pays de l'ex-URSS, réacteur de type CANDU à eau lourde.

Les principales propriétés requises sont :

- la transparence aux neutrons thermiques,
- la résistance à la corrosion par l'eau et les produits de fission de 280 à 340 °C,
- la ductilité associée à une bonne résistance mécanique à chaud,
- la soudabilité, la stabilité sous irradiation,
- l'étanchéité aux produits de fission comme le tritium.

La seconde application est son utilisation dans l'industrie chimique grâce à sa bonne tenue à la corrosion dans de nombreux milieux agressifs.

Les autres applications sont marginales et concernent l'ajout de zirconium comme élément d'alliage dans des bases magnésium, aluminium, cuivre et aciers. Ces applications non nucléaires représentent environ 10 % de l'emploi du zirconium métal [12].

## Chapitre I-3

### Les aciers inoxydables

### I-3-1 Introduction

Les aciers inoxydables, couramment appelés inox, jouent un grand rôle dans d'innombrables domaines : vie quotidienne, industrie mécanique, agroalimentaire, chimie, transports, médecine, chirurgie, etc.

Ce sont des aciers, alliages de fer et de carbone, auxquels on ajout essentiellement du chrome qui, au-delà de 10,5 % en solution (selon la teneur en carbone) dans la matrice, provoque la formation d'une couche protectrice d'oxyde de chrome qui confère à ces aciers leur inoxydabilité. Ils ont été développés industriellement à partir du début du vingtième siècle, la croissance de leur production se poursuit régulièrement.

### I-3-2 Définitions et notions de base

Les aciers inoxydables sont des alliages fer-chrome ou plus exactement acier-chrome c'est-à-dire fer-carbone-chrome. Conformément à la norme européenne EN 10088-1[16], un acier est classé acier inoxydable s'il contient au minimum 10,5 % en masse de chrome et moins de 1,2 % de carbone.

C'est le chrome qui donne aux aciers inoxydables leur résistance à la corrosion

Le fer pur possède trois formes allotropiques en fonction de la température :

- jusqu'à 910 °C (point A3) : forme alpha ( $\alpha$ ), ferrite (cubique centré) ;
- de 910 à 1400 °C (point A4) : forme gamma ( $\gamma$ ), austénite (cubique à faces centrées) ;
- de 1400 à 1538 °C (température de fusion) : forme delta ( $\delta$ ), ferrite (cubique centré).

Le chrome est un élément dit alphasène. Il favorise fortement la forme ferritique. Sur le diagramme de phase Fe-Cr, le domaine austénitique est assez réduit et est représenté par un domaine limité appelé boucle gamma.

Pour des teneurs supérieures à 11,5 % de chrome, l'alliage reste ferritique dans toute la plage de température. Il y a disparition de la transformation allotropique  $\alpha$ - $\gamma$ . Entre 10,5 et 11,5 % de chrome, l'alliage est biphasé ferrite + austénite dans certaines plages de température. Il subit une transformation ferrite/austénite pour des teneurs inférieures à 10,5 %.

On notera que le chrome jusqu'à 8 % abaisse la température A3 et se comporte comme un élément gammagène. Ce comportement s'inverse pour des teneurs supérieures à 8 %, point à partir duquel cette température augmente [17].

Pour certaines teneurs de chrome, dans le cadre d'un refroidissement lent, il peut y avoir formation de phase intermétallique sigma ( $\sigma$ ) à des températures inférieures à 820 °C. Elle précipite au joint de grain ou dans la matrice ferritique entraînant une fragilité [18].

#### I-3-2-1 Système fer-chrome-nickel :

La figure ci-dessous montre une coupe du diagramme de phase ternaire Fe-Cr-Ni montrant l'évolution du domaine austénitique  $\gamma$  en fonction de la teneur en nickel.



Le nickel est à l'opposé du chrome un élément dit élément gammagène. Étant cubique à faces centrées, il favorise la phase austénitique pour des raisons d'isomorphisme.

Par conséquent, au même titre que le carbone ou l'azote, l'addition de nickel conduit à augmenter la boucle des alliages fer-chrome.

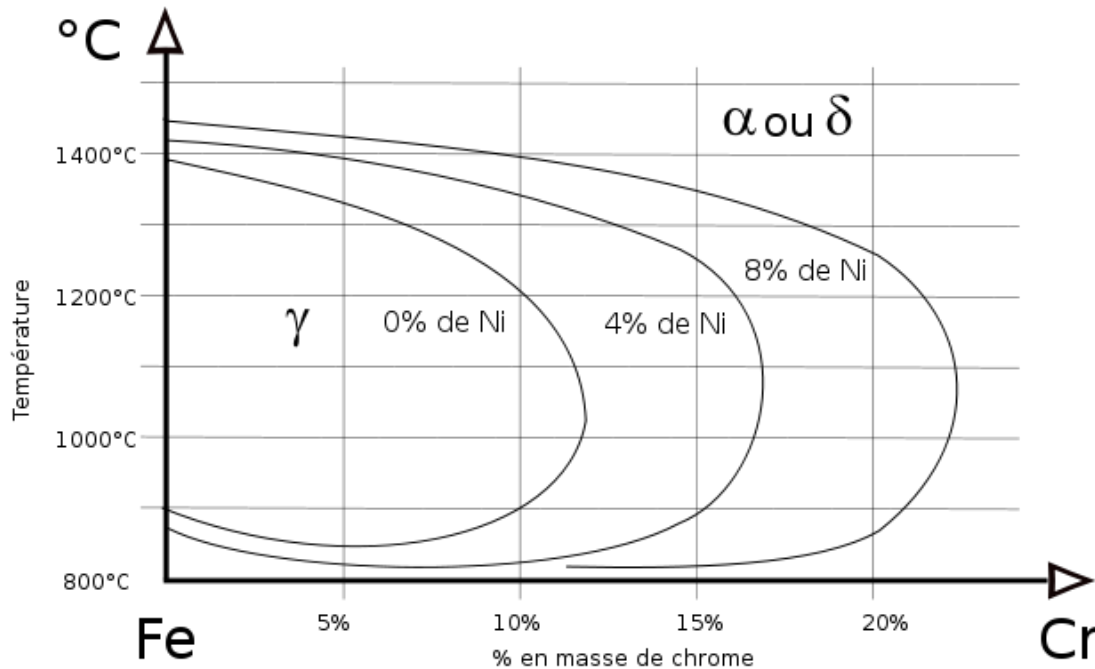


Figure 3: Coupe du diagramme de phase ternaire Fe-Cr-Ni

### I-3-2-2 Éléments α-gènes γ-gènes

D'autres éléments ont un rôle alphagène ou gammagène. Un rôle particulier est tenu par le carbone et l'azote. Le carbone a un rôle gammagène et rentre donc en « compétition » avec le chrome [19]. En fait plus que le carbone seul, c'est le couple carbone-azote dont il faut tenir compte. Ces deux éléments étant des éléments d'alliage d'insertion contrairement aux autres éléments qui sont des éléments de substitution [20]. Les éléments alphagènes sont le chrome, le molybdène, le silicium, le titane, le niobium, le vanadium, le tungstène, l'aluminium et le tantale [21].

Les éléments gammagènes sont le nickel, le carbone, l'azote, le cobalt et le manganèse. Le manganèse peut avoir un rôle plus complexe [21].

Plusieurs modèles approximatifs ont été mis au point pour prévoir le comportement de l'alliage en fonction de la composition globale de l'alliage. Les teneurs sont affectées de coefficients établis par expérience afin de tenir compte du poids de chacun des éléments.

Pour les produits laminés, il existe le modèle de Pryce et Andrew donnant les équations suivantes :

- chrome équivalent :  $(Cr)_{eq} = (\%Cr) + 3(\%Si) + (\%Mo)$  ;
- nickel équivalent :  $(Ni)_{eq} = (\%Ni) + 0.5(\%Mn) + 21(\%C) + 11,5(\%N)$  [20].

On remarquera le poids important du carbone et de l'azote

### I-3-2-3 Influence des éléments d'addition :

- Le carbone : La teneur en carbone est limitée à un maximum de 1,2 % en masse afin d'éviter la formation de carbures [22], (notamment de carbures de chrome qui est un composé chimique très stable avide de chrome) qui sont préjudiciables au matériau. Par exemple, le carbure  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  qui peut apparaître dans l'austénite 18-9 a un effet négatif vis-à-vis de la corrosion intergranulaire (appauvrissement très important en chrome aux abords des carbures formés provoquant la perte du caractère d'inoxidabilité par captation du chrome) [22].
- Le nickel favorise la formation de structures homogènes de type austénitique. Il apporte les propriétés de ductilité, de malléabilité et de résilience. Il est à éviter soigneusement dans le domaine du frottement.
- Le manganèse est un substitut du nickel. Certaines séries d'alliages austénitiques ont été développées permettant de faire face aux incertitudes d'approvisionnement du nickel [25].
- Le molybdène et le cuivre améliorent la tenue dans la plupart des milieux corrosifs, en particulier ceux qui sont acides, mais aussi dans les solutions phosphoriques, soufrées, etc. Le molybdène accroît la stabilité des films de passivation.
- Le tungstène améliore la tenue aux températures élevées des aciers inoxydables austénitiques.
- Le titane doit être utilisé à une teneur qui dépasse le quadruple de la teneur en carbone. Il évite l'altération des structures métallurgiques lors du travail à chaud, en particulier lors des travaux de soudure où il prend la place du chrome pour former un carbure de titane (TiC) avant que ne se forme le carbure de chrome préservant de ce fait le caractère inoxydable de l'acier en évitant l'appauvrissement en chrome de la matrice aux abords des zones carburées.
- Le niobium a un point de fusion beaucoup plus élevé que le titane et présente des propriétés semblables. Il est utilisé dans les métaux d'apport pour soudage à l'arc électrique en lieu et place du titane qui serait volatilisé pendant le transfert dans l'arc électrique.
- Le silicium joue également un rôle dans la résistance à l'oxydation, notamment vis-à-vis des acides fortement oxydants (acide nitrique concentré ou acide sulfurique concentré chaud [23]).

### I-3- 3 Types d'aciers inoxydables :

On distingue les quatre familles d'aciers inoxydables suivantes :

- Nuances martensitiques : Ils sont utilisés lorsque les caractéristiques de résistance mécanique sont importantes. Les plus courants titrent 13 % de chrome avec au moins 0,08 % de carbone. D'autres nuances sont plus chargées en additions, avec éventuellement un faible pourcentage de nickel.

Exemples : X20Cr13, X46Cr13, X29CrS13.

- Les aciers ferritiques : Ils ne prennent pas la trempe. On trouve dans cette catégorie des aciers réfractaires à haute teneur en chrome (jusqu'à 27 %), particulièrement intéressants en présence de soufre. Les aciers ferritiques sont parfois utilisés comme barrière de résistance à la corrosion (tôles plaquées, tôle revêtues, protégées (dites « claddées », de « cladding »)) des

parois d'équipements sous pression en acier utilisés dans les industries pétrochimique et chimique. Ces aciers sont souvent utilisés en lieu et place des aciers austénitiques pour la réalisation d'ustensiles de cuisine bon marché et de qualité médiocre (plats et couteaux par exemple).

Exemples : X6Cr17, X6CrMo17-1, X3CrTi17.

- Les aciers austénitiques : Ce sont de loin les plus nombreux, en raison de leur résistance chimique très élevée, de leur ductilité comparable à celle du cuivre, et leurs caractéristiques mécaniques élevées. Les teneurs en éléments d'addition sont d'environ 18 % de chrome et 10 % de nickel. La teneur en carbone est très basse et leur stabilité peut être améliorée par des éléments tels que le titane ou le niobium. De par leur excellente ductilité, ces aciers ont aussi un domaine d'utilisation aux basses températures (jusqu'à moins 200 °C) et sont en compétition avec les alliages légers et l'acier à 9 % de nickel pour la réalisation d'équipements destinés à la cryogénie.

Exemples : X2CrNi18-9, X2CrNiMo17-12-2.

- Les aciers improprement dénommés « austéno-ferritiques » : Ils ont des propriétés de résistance à la corrosion intergranulaire ainsi qu'à la corrosion en eau de mer remarquables et présentent, pendant l'essai de traction, un palier élasto-plastique. Ils ont un comportement mécanique semblable aux aciers de construction. La transformation liquide / solide se traduit par une solidification en phase ferritique (ferrite delta) puis d'une seconde transformation, à l'état solide, en austénite. Ils devraient donc, en conséquence, être dénommés aciers ferrito-austénitiques. Le simple fait de désigner correctement ces aciers permet de tout de suite comprendre qu'un refroidissement lent, pendant le soudage, permettra à un maximum de phase ferritique de se transformer en phase austénitique et réciproquement, un refroidissement rapide aboutira à un gel de la ferrite laissant peu de possibilités à la transformation austénitique.

Exemple : X2CrNiN23-4 [23].

La connaissance des types d'acier est essentielle pour les systèmes constitués d'éléments assemblés mécaniquement ou par soudage, la mise en présence de deux aciers inoxydables trop différents dans un électrolyte peut en effet provoquer des phénomènes de corrosion électrochimique très destructeurs.

#### **I-3-4 Propriétés physiques et mécaniques des aciers inoxydables :**

Les propriétés physiques et mécaniques des aciers inoxydables sont très différentes de celles des aciers non alliés. Les propriétés des principaux groupes d'aciers inoxydables sont également très différentes. Ces différences sont dues à la structure cristalline. L'acier ferritique au chrome a une structure à maille cubique centrée (source d'inspiration pour la conception de l'Atomium à Bruxelles). L'acier martensitique au chrome a une structure à maille ferritique déformée avec du carbone en solution solide sursaturée. Par contre, l'acier austénitique a une structure à maille cubique à faces centrées.

- Aciers ferritiques au chrome

Ces aciers contiennent 12 à 28 % de chrome (Cr). La teneur en carbone est généralement inférieure à 0,15 %. L'acier ferritique au chrome est magnétisable et généralement non durcissable. On peut en déduire que ces aciers ont un pouvoir de conductibilité thermique

relativement faible par rapport à l'acier non allié. Une propriété importante de l'acier ferritique au chrome est que lors de l'échauffement jusqu'au point de fusion, la structure n'est pas modifiée [23]. Par conséquent, le grossissement des grains qui se manifeste à des températures élevées (comme par ex. lors du soudage), ne disparaîtra pas suite à un traitement thermique. Il est bien connu qu'un grossissement de grains entraîne une fragilisation du métal. Il faut en tenir compte lors du soudage d'un acier ferritique au chrome. L'addition de certains éléments d'alliages comme le nickel, le titane, le vanadium et l'azote diminue légèrement cette sensibilité au grossissement de grains. Quand un acier ferritique au chrome reste longtemps entre 600 et 850 °C, une nouvelle phase peut se former sur les joints des grains, c'est la phase sigma. Il s'agit d'un alliage intermétallique fer-chrome qui a une dureté élevée et une grande fragilité à l'air ambiant ce qui donne de faibles résiliences. Plus la teneur en chrome est élevée, plus le matériau est susceptible de former cette phase. De plus, il existe un phénomène qui, pour un acier ferritique au chrome, peut mener à une faible ductilité (faible résilience): c'est la fragilisation à 475 °C qui est créée par la précipitation d'une phase riche en chrome. Une autre propriété d'un acier ferritique au chrome est que le matériau peut devenir fragile (en fonction de la composition chimique et de la grosseur du grain) à basse température (sous 0 °C). On préchauffera donc légèrement (100-200 °C) le matériau avant soudage [23].

En raison de la soudabilité limitée des aciers ferritiques au chrome, ils ne sont pas souvent utilisés comme matériau de construction dans la pétrochimie.

#### - Aciers martensitiques au chrome

Ces aciers contiennent généralement 12 à 18% Cr, pas de nickel et ont une teneur en carbone relativement élevée. Du point de vue métallographique, les aciers martensitiques au chrome ressemblent fort à des aciers au carbone durcis. Comme la teneur en carbone est relativement élevée, les aciers martensitiques au chrome sont durcissables au contraire des aciers ferritiques au chrome. Les aciers martensitiques au chrome ne sont guère utilisés dans les constructions soudées. Ils trouvent leur application dans la fabrication de couteaux, instruments médicaux, pièces de turbines, matrices, ... autrement dit quand une exigence en résistance à la corrosion et résistance à l'usure est posée [23].

#### - Aciers ferritiques-austénitiques au chrome-nickel

Ces aciers, et surtout les aciers "duplex", connaissent un vif intérêt étant donné leur faible sensibilité à la corrosion sous tension et à la corrosion par piqûres (pitting). Les aciers inoxydables ferritiques-austénitiques sont magnétisables mais non durcissables.

Ils contiennent comme principaux éléments d'alliages du chrome (18-28%), du nickel (4-10%) et également du molybdène (1,5-3%). Le nom "duplex" vient de ce que la structure contient environ 50% d'austénite et 50% de ferrite. Grâce aux techniques de fusion modernes spéciales, il a été possible de produire ces aciers de façon économique. Ils se distinguent des autres aciers inoxydables conventionnels par une combinaison de différents facteurs comme la limite d'élasticité et la résistance à la corrosion plus élevées. Ces aciers sont également sensibles à la fragilisation à 475 °C et sont moins sensibles au grossissement de grains par comparaison avec les aciers inoxydables ferritiques. Le préchauffage de ces aciers n'est généralement pas nécessaire mais il est conseillé de limiter la température d'interpasses à 150-180 °C. La phase sigma peut se former lors d'un maintien de longue durée entre 600 et 850 °C [22,23].

## - Aciers austénitiques au chrome et au nickel

Pour appartenir à ce groupe, la somme des teneurs en chrome et nickel doit être supérieure à 26%. Les types 18/8 et 18/10 bien connus appartiennent à ce groupe. La teneur en C est limitée à 0,08% ou 0,03% (qualité L). Les aciers austénitiques au chrome-nickel ne sont pas magnétisables et ont une microstructure homogène [27]. Celle-ci rend le matériau ductile, doux et déformable. Les propriétés mécaniques sont bonnes, également à très basses températures (jusque -196 °C). La déformation à froid entraîne une augmentation de la résistance à la traction et de la dureté du matériau, mais une diminution de l'allongement, de la striction et de la ténacité. En général, les aciers austénitiques au chrome-nickel sont bien soudables. Ils ne sont pas durcissables et pas trop sensibles au grossissement des grains, mais ils sont sensibles à la fissuration à chaud du métal fondu (surtout quand le rapport chrome-nickel est inférieur ou égal à 1,8). Cette sensibilité à la fissuration à chaud diminue quand il y a un certain pourcentage de ferrite dans le matériau qui se solidifie. Lors du refroidissement, cette ferrite est principalement transformée en austénite. En pratique, on essaie d'obtenir une teneur résiduelle en ferrite de 3 à 10% (c'est la ferrite delta). La limite d'élasticité de l'acier inoxydable austénitique est relativement basse avec une résistance à la traction supérieure à celle d'un acier non allié. L'addition d'azote entraîne une augmentation de la limite d'élasticité [19.23].

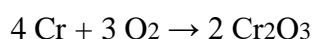
Toutefois, leurs propriétés physiques dépendent fortement de leurs structures.

On notera seulement :

- La phase austénitique est amagnétique, alors que les phases  $\alpha$  et martensitiques sont ferromagnétiques. Il est donc possible de mesurer par voie magnétique la teneur en ferrite des austéno-ferritiques, la ferrite éventuelle dans des austénitiques ou la martensite formée par écrouissage dans l'austénite [23].
- Les coefficients de dilatation des ferritiques et martensitiques sont proches de ceux des aciers doux ; au contraire, ceux des austénites sont très sensiblement supérieurs. Cela peut entraîner des phénomènes de dilatation thermique gênants sur des structures mixtes constituées d'austénitiques et de ferritiques.
- Les conductivités thermiques des inoxydables sont très légèrement plus faibles que celles des aciers au carbone. Ce phénomène est d'autant plus sensible pour les austénitiques ou austéno-ferritiques [12].

### **I-3-5 Résistance à la corrosion**

Une des manières d'éviter la corrosion de l'acier consiste à mettre une quantité importante de chrome (Cr) dans l'acier (plus de 10,5 % en masse) : le chrome réagit avec le dioxygène de l'air et forme une couche d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  :



Cette couche, compacte, adhérente et donc protectrice, est appelée « couche passive » : elle forme une barrière séparant l'acier de son milieu. En temps normal, elle est invisible car très fine. Ainsi, contrairement à son nom, l'acier n'est pas inoxydable : il s'oxyde rapidement, mais forme un oxyde protecteur, contrairement à la rouille [22,25]

Par rapport à l'électrode à hydrogène de référence, le potentiel des aciers inoxydables se situe entre le molybdène et le mercure, non loin de l'argent et du platine. (environ 350 mV/ECS)

L'addition de divers éléments d'alliage permet de s'adapter au milieu spécifique dans lequel doit être utilisé l'acier, et de modifier ses propriétés mécaniques :

- l'ajout de nickel améliore les propriétés de la couche passive ; celui-ci s'intègre à la couche d'oxyde :  $2 \text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NiO}$  [25].
- le nickel est un élément gammagène, il permet d'obtenir une structure austénitique et donc d'avoir des tôles qui se mettent en forme facilement ;
- le carbone en haute teneur permet de tremper l'acier et d'obtenir un acier martensitique, très dur ;
- mais le carbone nuit à la soudabilité, et par ailleurs, il peut piéger le chrome et gêner la formation de la couche passive ;
- d'autres éléments d'alliage, pour l'essentiel des métaux relativement « nobles » comme le nickel, le molybdène, le cuivre, améliorent encore la résistance chimique, en particulier dans les milieux non oxydants.

Il existe de fait de très nombreuses nuances d'aciers inoxydables et le choix est parfois difficile, car ils n'ont pas tous le même comportement dans un milieu donné. On les désigne souvent par les pourcentages massiques en nickel et en chrome. Ainsi, un acier inoxydable 18/10, tel que ceux utilisés en coutellerie, pour les couverts et pour la cuisine en général, contient 18 % en masse de chrome et 10 % en masse de nickel. Cette désignation est en fait très insuffisante car elle ne préjuge en rien de la structure métallurgique.

Les aciers inoxydables peuvent se corroder si l'on n'utilise pas la bonne nuance par rapport à l'environnement de la pièce (composition chimique de l'environnement, température), ou bien si la couche passive ne se forme pas avant la mise en service de la pièce :

- le métal est mis à nu (meulage, usinage, déformation de la pièce faisant craquer la couche passive, frottement, érosion, cavitation), mais de l'huile ou de la graisse empêche l'air d'arriver pour oxyder ; la surface est alors dite « active » ;
- des particules d'acier non inoxydable polluent la surface (pollution par le fer) : ces particules rouillent, ce qui forme des auréoles, mais peuvent aussi amorcer une corrosion de l'inox dans certains cas ;
- on peut avoir de la corrosion galvanique : contact de l'inox avec un métal plus noble, hétérogénéité dans l'inox, variation de concentration du milieu.

On peut dire que :

- les aciers inoxydables ne peuvent être corrodés à froid qu'en présence d'humidité. C'est ainsi qu'ils résistent au chlore, gaz pourtant très corrosif, pourvu que ce dernier soit parfaitement sec ; une bonne utilisation des aciers inoxydables nécessite donc un métal d'une très grande homogénéité pour éviter des corrosions locales et un passage de l'état actif à l'état passif en tous les points de la surface exposée

### **I-3-6 Formes de corrosion des aciers inoxydables**

Comme tous les métaux, ces aciers peuvent subir une corrosion chimique uniforme qui attaque les surfaces de manière régulière.

D'autres formes de corrosion caractérisent les aciers inoxydables austénitiques et peuvent se révéler très gênantes à l'usage :

- la corrosion intergranulaire, en cheminant entre les microcristaux du métal, finit par désagréger le métal. Elle est liée à la précipitation de carbure de chrome le long des joints. Pour qu'elle se produise, trois conditions doivent être remplies :

- au moins 0,035 % de carbone.
  - une sensibilisation par un maintien à une température de 400 à 800 °C [25].
  - un milieu extérieur acide avec un pouvoir oxydant compris entre deux limites bien définies.
- la corrosion par piqûres n'est généralement pas due à une hétérogénéité du matériau mais à la présence accidentelle d'une poussière métallique qui, en milieu humide, forme une pile électrique. La surface de l'acier constitue alors la cathode et se corrode. On peut ainsi voir des tôles de 2 mm d'épaisseur se percer en quelques heures. Un milieu à la fois très acide et très oxydant peut produire des effets similaires ;
  - la corrosion sous contrainte provoque la mise hors service très rapide des objets qu'elle attaque. Elle est heureusement très rare. Pour qu'elle se produise, il faut que les pièces comportent des parties mises en tension, même faiblement, sous l'effet des contraintes de service ou des effets secondaires des soudures, de l'emboutissage... et qu'elles soient en outre exposées à un milieu corrosif de type eau impure, solutions de chlorures même très diluées, soude caustique chaude.

### **I-3-7 Soudage des aciers inoxydables**

De façon générale, les aciers inoxydables peuvent être soudés par tous les procédés employés pour les aciers ordinaires ; seul le soudage par forgeage ou par diffusion est difficile ou impossible à cause de la formation de la couche d'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [24]. Il faut toutefois nettoyer convenablement les bords à souder y compris les abords (sur une zone qui pourrait atteindre une température supérieure à 400 °C) de toutes traces de graisse, de dépôts de carbone (traçage au crayon mine) ou autres impuretés de façon à éviter la formation de carbures du genre  $\text{Cr}_23\text{C}_6$  ce qui provoquerait un fort appauvrissement en chrome.

Chapitre I-4  
Phénomène de corrosion



### I-4-1 Introduction

La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement. Cette définition inclut les effets positifs de la corrosion ainsi que l'absorption d'une composante de l'environnement sans consommation du matériau. L'absorption de l'hydrogène par l'acier est, par exemple considérée comme une réaction de corrosion.

Les métaux sont des éléments susceptibles de réagir chimiquement avec d'autres éléments qui sont mis à leur contact. Lorsque ces réactions conduisent à des altérations de l'intégrité d'un métal, on dit que celui-ci est corrodé et que les éléments extérieurs ont provoqué une corrosion. En service les produits qui peuvent réagir ainsi avec les métaux et leurs alliages sont gazeux ou liquides. Dans ces conditions on distingue deux types de corrosion qui diffèrent par la composition du milieu réactif :

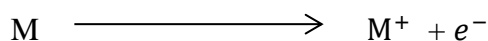
– la corrosion dite humide qui fait systématiquement intervenir l'eau et qui est, de ce fait, considérée comme un phénomène électrochimique. La corrosion atmosphérique en est un exemple comme la corrosion que provoquent les solutions aqueuses que traite l'industrie chimique;

– la corrosion sèche qui procède par réaction directe d'un composant du milieu ambiant avec le métal et qui prend souvent un nom dérivé de celui de l'agent actif. L'exemple le plus connu est celui qui met en jeu l'oxygène de l'air avec formation superficielle d'oxyde du métal; c'est la corrosion sèche par l'oxygène que l'on nomme « oxydation » des métaux.

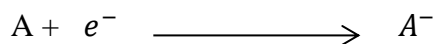
### I-4-2 La corrosion humide

La nature électrochimique de la corrosion est liée par essence à la structure atomique et électrique de la matière. On sait en effet que cette dernière est constituée de particules élémentaires porteuses de charges électriques, les ions et électrons, et de particules électriquement neutres, les atomes et les molécules

Un atome peut perdre un ou plusieurs électrons de sa couche périphérique. On a un ion positif ou cation [26]. Cet ion positif peut capter un électron pour redonner un atome :



Un atome peut gagner un ou plusieurs électrons. On a un ion négatif ou anion. Comme précédemment, l'anion peut perdre son électron supplémentaire pour redonner un atome :



- L'ionisation : L'eau est partiellement dissociée en ions suivant l'équilibre :



Il y a dans l'eau pure autant d'ions  $H^+$  que d'ions  $OH^-$  pour que la charge soit nulle :

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ moles par litre [27].}$$

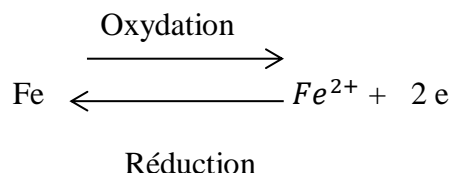
On appelle milieu acide, une solution dans laquelle  $[H^+]$  est supérieure à  $10^{-7}$ . Dans le cas contraire, le milieu est dit basique.

On définit le nombre :  $\text{Log} \left( \frac{1}{[H^+]} \right) = -\log [H^+]$

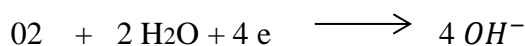
Pour une eau neutre :  $\text{pH} = -\log [10^{-7}] = 7$  | [27].

### I-4-3 Phénomènes d'oxydoréduction

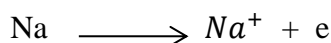
L'oxydation correspond à une perte d'électrons tandis que la réduction correspond à un gain d'électrons.



Un système est dit oxydant lorsqu'il peut capter des électrons. Exemple : oxygène dans l'eau

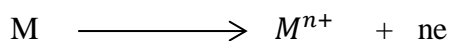


Un système est dit réducteur lorsqu'il peut libérer des électrons. Exemple : sodium dans l'eau



### I-4-4 Comportement d'une plaque métallique dans l'eau pure (déaérée ou sans oxygène)

À la surface de la plaque des atomes de métal perdent des électrons et quittent la phase métallique pour passer dans la phase liquide sous la forme d'ions chargés positivement. :



L'équilibre électrique du métal est rompu car le métal qui contient un excès d'électrons est devenu négatif tandis qu'il se forme dans la solution au voisinage de la surface métallique, un nuage "d'ions positifs".

Les forces d'attraction électrostatiques entre ces charges de signes contraires maintiennent les ions positifs et les électrons formés au voisinage immédiat de la surface métallique et la couche double ainsi établie engendre un champ électrique d'une valeur constante.

La couche double électrique formée à la surface du métal correspond à une différence de potentiel entre le métal et la solution (au voisinage immédiat du métal ou interface) que l'on désigne sous le nom de "potentiel d'électrode" et qui dépend, en particulier, de la concentration en ions métalliques dans la solution.

Le système plaque métallique + eau constitue une électrode.

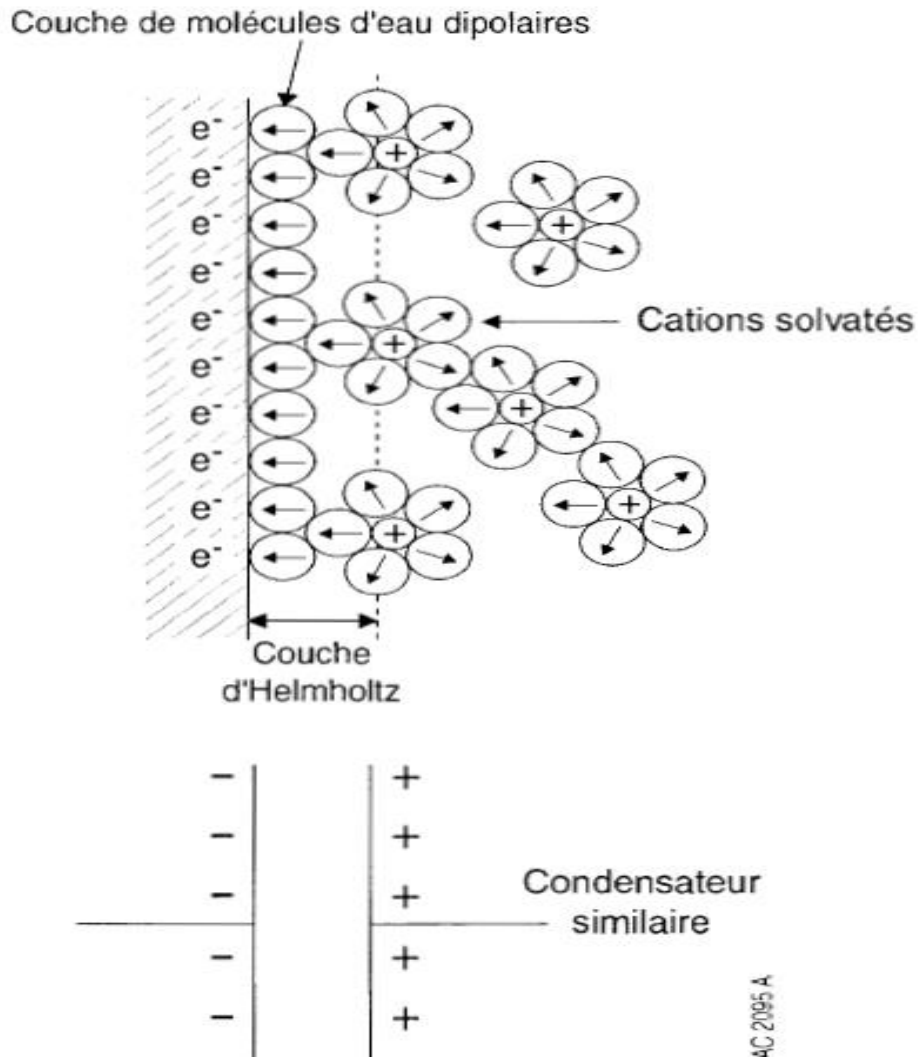
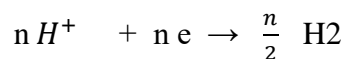


Figure 4: Représentation schématique de l'interface Métal / Eau [28].

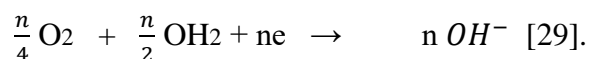
Or l'eau H<sub>2</sub>O présente ici se décompose systématiquement en deux types d'ions, un ion positif H<sup>+</sup> et un ion négatif OH<sup>-</sup> :

$$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$$

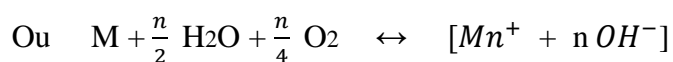
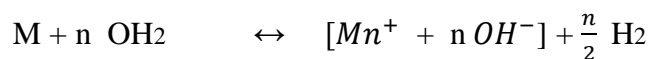
Une réaction peut alors faire intervenir les n électrons et les ions H<sup>+</sup> :



réaction (dite de type « cathodique ») qui conduit à la formation de molécules d'hydrogène H<sub>2</sub> qui se dégagent sous forme de gaz [29]. On peut aussi voir intervenir l'oxygène dissous dans l'eau qui donne :



Le bilan de ces réactions s'écrit donc :



Le métal passe ainsi de l'état métallique à l'état d'ion  $Mn^+$ .

En l'absence de circulation d'un courant (condition remplie par le choix de l'appareil de mesure), la différence de potentiel entre les deux électrodes est caractéristique du comportement du métal; dans les conditions expérimentales fixées, plus le potentiel est positif, plus le métal est susceptible de résister à la corrosion humide, par contre plus ce potentiel est négatif, plus le métal est susceptible de se corroder [29]. L'échelle de ces potentiels conventionnels (dits « standard ») est rappelée dans le tableau 4

Tableau 4 : Potentiels standards des différents matériaux

Métal	Potentiel standard par rapport à l'électrode normalisée à hydrogène	Métal	Potentiel standard par rapport à l'électrode normalisée à hydrogène
or	+ 1,5 V	Nickel	- 0,25 V
Platine	1,2 V	Fer	- 0,44 V
Argent	+ 0,80 V	Zinc	- 0,76 V
Cuivre	+ 0,34 V	Zirconium	- 1,45V
Plomb	- 0,13 V	Aluminium	- 1,66 V
Étain	- 0,14 V	Magnésium	- 2,37 V

L'examen de ce tableau montre pourquoi le platine et l'or sont pratiquement insensibles à la corrosion humide (leurs potentiels standards sont positifs) état qui leur a valu l'appellation de « métaux nobles », mais explique aussi pourquoi le cuivre et aussi le plomb, l'étain et le nickel ont été et sont souvent utilisés pour limiter les conséquences de la corrosion atmosphérique (leurs potentiels standards sont voisins de zéro).

À noter que ce classement montre, par exemple, que l'ensemble constitué par une électrode en cuivre et une électrode en zinc placées dans un électrolyte (une solution d'acide dans l'eau par exemple) fera apparaître une différence de potentiel égale à :

$$+ 0,34 - (- 0,76) = 1,1 \text{ volt}$$

ce qui conduit à la formation d'une « pile » dans laquelle, au fur et à mesure que l'on laissera circuler un courant électrique (par l'intermédiaire d'un conducteur reliant les deux électrodes), le zinc se dissoudra et le cuivre restera non attaqué (le zinc est « corrodé ») [29].

#### I-4-5 Les différents types de corrosion

On rencontre régulièrement certains types de corrosion dans les matériaux usuels, on peut les classés comme suit :

#### I-4-5-1 La corrosion uniforme

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 [27].

La corrosion uniforme se rencontre le plus fréquemment lorsque le métal est en contact avec des acides tels que : l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, etc. Avec ce type de corrosion, on peut exprimer la corrosion par la perte de masse  $m$  (g) en fonction du temps sous la forme de la relation [27]:

$$\Delta m = \frac{M \cdot i}{n \cdot F}; \quad \text{c'est la loi de Faraday}$$

#### I-4-5-2 La corrosion localisée

##### I-4-5-2-1 La corrosion par piqûres

Sur la surface du métal, on ne voit que des petits points, mais en dessous, il y a une cavité bien plus importante. Ceci entraîne à terme la perforation de la pièce et sa fragilisation. La trace extérieure de corrosion est quasiment indétectable.

Le mécanisme de cette attaque se déroule sur deux stades : l'amorçage est suivi de la propagation des piqûres.

La formation d'une piqûre comprend une première phase d'amorçage qui correspond en réalité à une évolution locale du film passif. Plusieurs mécanismes liés à la présence de certains anions comme  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  peuvent être à l'origine de ces modifications.

En résumé le mécanisme de piqûration se fait par :

- Adsorption d'ion à l'interface métal / solution
- Pénétration des ions dans le film et formation de chlorures
- Accélération de la dissolution anodique par formation d'un composé du type MCl<sub>n</sub> par exemple.

Ces modifications entraînent une diminution locale de la résistance de la couche passive correspondante, par conséquent une augmentation du courant de passivité jusqu'au déclenchement de la piqûre.

##### I-4-7-2 La corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui précipitent lors d'un traitement thermique. Le cas le plus fréquent de corrosion intergranulaire pour ces aciers est consécutif à un traitement thermique à température moyenne (600 à 800° C selon sa teneur en carbone) pouvant être dû à une opération de soudage et qui provoque une précipitation de carbures de chrome  $Cr_{23}C_6$  aux joints de grains [28,29]

### I-4-5-3 Corrosion sèche :

La corrosion sèche des métaux est une réaction entre ceux-ci et les gaz qui les entourent. Cette réaction est une oxydation : il se forme en effet, le plus souvent à la surface du métal, un composé qui entraîne une perte effective et une dégradation du métal. Ce type de corrosion entraîne notamment des problèmes de tenue en service à des températures nettement supérieures à la température ambiante.

Dans la majorité des cas, l'oxygène de l'air se combine aux atomes du métal pour former des oxydes. Dans les atmosphères sulfureuses oxydantes (SO<sub>2</sub>), par contre, les produits de corrosion sont des sulfures. Finalement, l'attaque peut également être due à des halogènes (Cl, Br et I) et à des atmosphères de combustion (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc.) [28].

### I-4-5-4 Corrosion galvanique :

La corrosion galvanique se réfère à des dommages de corrosion où deux métaux différents ont une connexion électriquement conductrice et sont en contact avec un électrolyte corrosif commun. Dans le modèle de corrosion électrochimique, une des deux réactions partielles (dissolution anodique du métal et réduction cathodique de l'oxygène) a lieu presque exclusivement sur un métal.

Généralement, le métal le moins noble sera dissout (dissolution anodique du métal), alors que le métal le plus noble ne sera pas attaqué par la corrosion (il sert uniquement de cathode pour la réduction de l'oxygène). Lorsqu'une corrosion galvanique se produit, le taux de corrosion du métal moins noble est supérieur à ce qu'il serait dans un environnement corrosif libre sans contact à un autre métal.

En utilisant les données thermodynamiques et en tenant compte de l'expérience passée, il est possible de prédire quelles combinaisons de matériaux seront affectées par la corrosion galvanique (voir paragraphe 3.3). Un exemple positif de l'utilisation active du phénomène de corrosion galvanique décrit ici la façon dont le zinc protège les aciers au carbone et des aciers faiblement alliés. Le zinc est le métal le moins noble qui protège activement l'acier en se corrodant.

## I-4-6 Notion de vitesse de corrosion

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps et de surface d'électrode. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement [30].

Selon la loi de Faraday, lorsque  $n$  moles d'un métal réagissent, une quantité de charges électriques proportionnelles  $Q$ , passe à travers l'interface électrode/électrolyte :

$$Q = N.F. n$$

Avec :

$F$  : désigne la constante de Faraday ( $F = 96490 \text{ C/mol}$ ).

$n$  : nombre de charge, exprime le coefficient stœchiométrique des électrons dans l'équation de la réaction d'électrodes.

N : nombre d'Avogadro ( $N = 6.023 \cdot 10^{23}$  moles).

En dérivant l'équation de Faraday par rapport au temps, on obtient la loi de Faraday sous sa forme la plus utilisée :

$$I = nF \frac{dn}{dt}$$

$I = \frac{dQ}{dt}$  : représente l'intensité du courant électrique, en Ampères

$V = \frac{dn}{dt}$  : représente la vitesse de réaction en mol/s.

Donc:  $v = \frac{dn}{dt} = \frac{I}{nF}$  [mol/s]

Etant donné que les réactions électrochimiques sont hétérogènes, leurs vitesses de réaction peuvent s'exprimer aussi en mol/s et par unité d'aire, on a donc :

$$V = \frac{I}{nFA} = \frac{i}{nF} \text{ [mol/s.cm}^2\text{]}$$

Où :

$i$  : représente la densité du courant [ $A/cm^2$ ].

La loi de Faraday indique que la vitesse d'une réaction d'électrode est proportionnelle à l'intensité de courant électrique à travers l'interface

électrode / électrolyte [26]

## PARTIE II

### Etude expérimentale



## II-1 Introduction :

Dans cette partie de l'étude, nous présentons les méthodes expérimentales employées, les différents matériaux utilisés et la description du matériel d'élaboration des soudures.

Les méthodes potentiostatiques sont employées pour poursuivre l'évolution du comportement de la jonction de soudure ainsi que les matériaux de base dans un milieu chloruré afin de déterminer la vitesse de corrosion des matériaux d'études et d'estimer leur sensibilité vis-à-vis de la corrosion dans ce milieu.

## II-2 Matériaux

Les matériaux utilisés dans cette étude sont l'acier inoxydable austénitique 304 L sous forme de barre de diamètre brut de 8 mm et le Zy-4 qui est un alliage de zirconium provient des chutes de barres d'un diamètre brut de 12 mm destiné à la fabrication des bouchons pour les crayons combustibles des réacteurs nucléaires au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger

### II-2- 1 Zircaloy-4 :

La composition chimique est donnée dans le tableau ci-dessous, ce tableau résume la composition chimique des deux métaux. ses caractéristiques microstructurales sont décrites dans le chapitre qui suit avec les changements qu'il a subit au cours du traitement de soudage.

Tableau 5: La composition chimique de Zy-4 et de l'acier 304 L

Zircaloy-4	(%)	Sn	Fe	Cr	Zr
		1.37	0.24	0.09	reste
	(ppm)	O <sub>2</sub>	C	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
		1100	135	250	11
Eléments (%)		C	Ni	Cr	Fe
Acier 304 L		0.028	9.20	18.09	reste

### II-2- 2 Acier inoxydable (304 L) :

C'est un acier inoxydable austénitique bas carbone, la désignation 304 L fait appel au standard américain (astm) pour la désignation des aciers AISI (Etats units) ( le suffixe L signifie : low carbon selon la désignation américaine ) ou 1.4307 selon la norme européenne.

Sa composition chimique est donnée dans le tableau ci-dessus.

### II-3 Préparation et assemblage :

L'obtention d'une jonction optimale requiert une bonne préparation des matériaux à souder. Elle comporte trois étapes ; échantillonnage, préparation métallographique et soudage.

#### II-3-1 Echantillonnage

Les échantillons proviennent des barres d'un diamètre brut de 12 mm, on les découpe à l'aide d'une tronçonneuse tout en évitant la déformation et l'échauffement qui modifie la surface.

#### II-3-2 Préparation métallographique

Après avoir coupé les deux échantillons, leur préparation métallographique consiste en un polissage suivi d'un nettoyage à l'alcool et l'ultrason suivi d'un séchage. Cette étape doit se faire d'une façon prudente vu l'importance de la surface en soudage par diffusion

Le polissage se fait graduellement à l'aide d'une machine au papier abrasif commençant par 120 jusqu'au 1200 afin d'obtenir une surface plate exempte de tout type de rayures ou fissures ou des couches d'oxydes superficielles qui peuvent se former par la présence de vapeur d'eau , d'oxygène , hydrogène ...

La préparation est terminée par un nettoyage à l'alcool et à l'ultrason suivi d'un séchage à l'air sec après avoir atteint une rugosité Ra d'un ordre de 0.25  $\mu\text{m}$  et un bon parallélisme des deux surface pour garantir un contact homogène sur toute la surface.

#### II-3-3 Le soudage :

Le soudage par diffusion est effectué sous le vide primaire (de l'ordre de 100 Pa) en utilisant le montage de la figure 5



Figure 5: Dispositif de soudage (CRND)

Les températures du four et au niveau du joint sont contrôlées par des thermocouples. La pression exercée sur les échantillons est appliquée à l'aide d'un vérin pneumatique quand la température de soudage est atteinte. Elle est maintenue constante pendant tout le processus de soudage.

### II-3-3-1 Le dispositif de soudage

Le dispositif de soudage est réalisé au laboratoire de métallurgie du Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND), il est spécialement conçu pour l'étude du soudage par diffusion, il comporte les parties suivantes comme montré dans le schéma de la figure 6

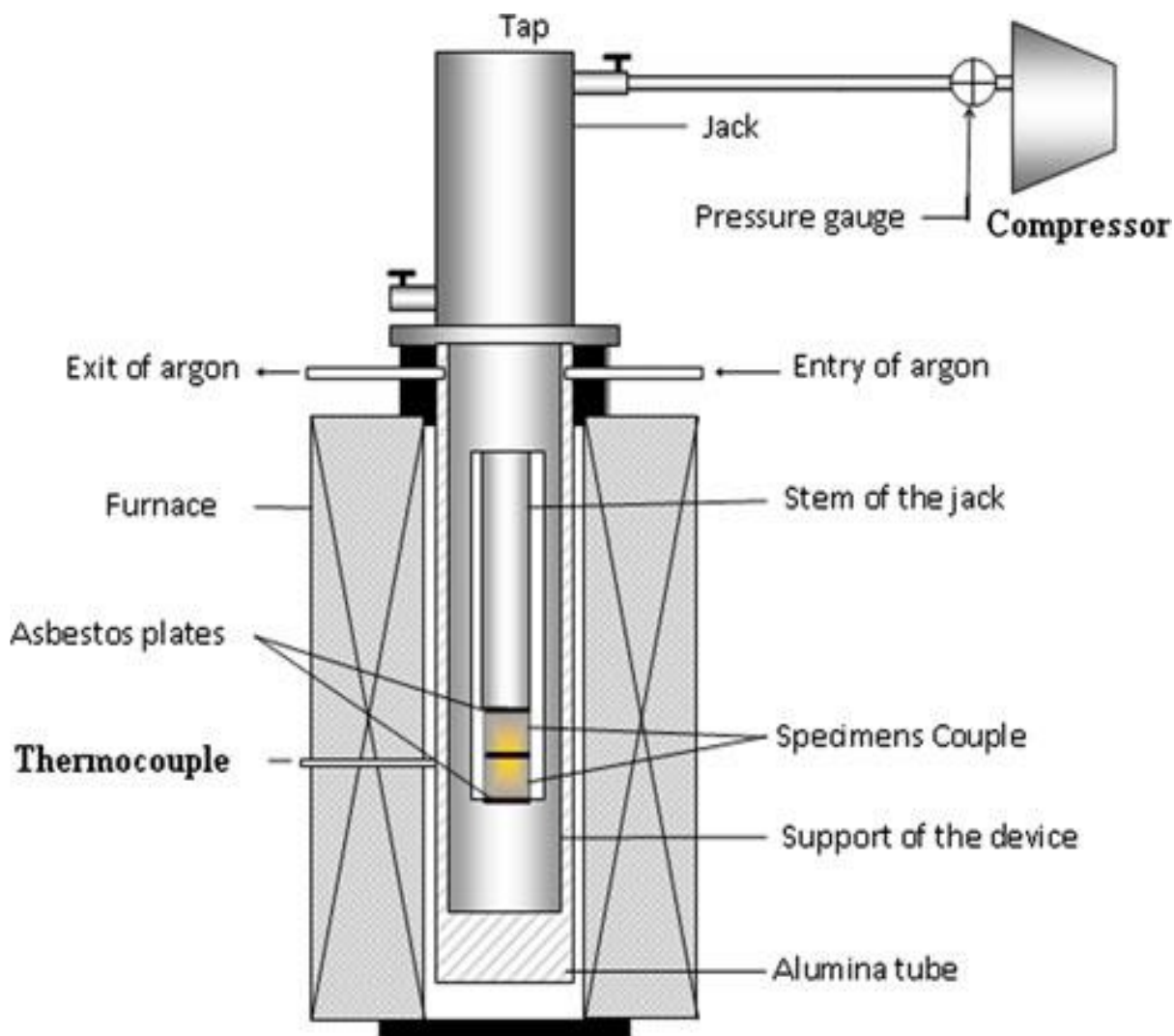


Figure 6 : dispositif de soudage, photo extraite de [14]

- Un vérin pneumatique qui permet d'appliquer une force d'accostage uni-axiale sur les pièces à joindre
- Un compresseur qui communique au vérin une pression maximale de 10 bars
- Un porte échantillon en acier inoxydable de forme cylindrique, bridé au vérin de dimensions adaptées à l'intérieur du four (tube en alumine frittée) et de la position des résistances de ce dernier. Il permet de maintenir en position les échantillons à souder.

- La force exercée sur les pièces est transmise par l'intermédiaire de l'axe mobile du vérin pneumatique
- Le maintien et le contrôle du cycle de la pression est assuré par un manodétendeur placé en amont du compresseur
- La présence des pastilles réfractaires en amiante permet d'éviter le soudage des pièces avec l'axe mobile d'une part et la base du support d'autre part

Le four est muni d'un thermocouple pour le contrôle de la température au voisinage immédiat des échantillons. La lecture de celle-ci est détectée par un lecteur incorporé au bâti du four

### II-3-3-2 Traitements appliqués pour l'assemblage :

Le soudage par diffusion nécessite un contrôle des paramètres énoncés précédemment et le succès de cette opération résulte de la combinaison satisfaisante des divers paramètres. Les recherches systématiques de ces paramètres de soudage par diffusion, pour un assemblage donné, ont permis de définir les domaines de soudabilité pour les combinaisons « contrainte de compression ,température de soudage »

Les échantillons subissent le traitement thermique suivant

- Chauffage jusqu'à la température de travail (1020 °C et 1050 °C)
- Maintien à cette température pendant un temps bien défini (ici 45 mn)
- Refroidissement naturel à l'intérieur du four.

En plus du traitement thermique, les échantillons sont continuellement sous l'effet d'une charge variable suivant un cycle approprié.

#### II-3-3-2-1 Choix de la température

Les deux températures de cette étude sont choisies en se basant sur les résultats de plusieurs études qui ont montré que la température optimale pour le soudage par diffusion est de  $0.7 T_f$  [30]

Ici le zirconium a une température de fusion de 1855 °C, comme les deux échantillons sont portés à des températures 1020 et 1050 °C le Zr a une structure  $\beta$  (cfc) au-dessus de 980°C. Cette structure présente une solubilité des éléments d'alliages plus élevée que la structure  $\alpha$  (hc) de T à 980°C,

La température de fusion du fer pur est de 1538 °C. Ce qui donne :

$1538 \times 0,7 = 1076,6$  °C. L'acier inoxydable utilisé dans ce travail est de nuance 304 L en phase austénitique  $\gamma$

#### II-3-3-2-2 Choix du temps de maintien :

En pratique, la durée de l'opération est fonction des autres paramètres. Elle peut varier entre quelques secondes et une ou plusieurs heures. Il convient toutefois de remarquer que dans certains cas, la prolongation du temps de soudage se traduit par une fragilisation, notamment lorsque des composés intermétalliques se développent.

Notant que le cycle thermique appliqué permet d'optimiser une durée de maintien de 45 min afin d'éviter les phases fragiles. Le cycle thermique est montré dans la figure 7

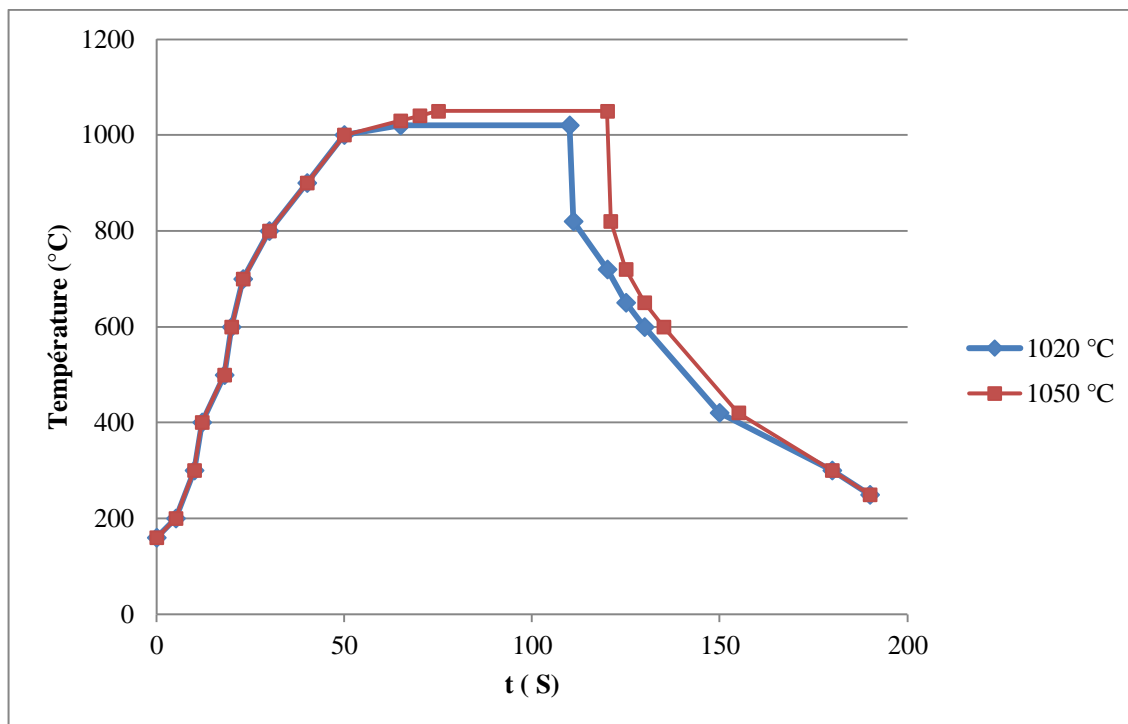


Figure 7: Cycle thermique de soudage effectué à 1020 °C et 1050 °C pour un temps de maintien de 45 mn

### II-3-3-2-3 Choix de la contrainte :

Elle consiste en une application d'une surpression de 28 MPa pendant le chauffage depuis la température ambiante jusqu'à 750 C, température à laquelle la pression est ramenée à 2 et maintenue pendant tout le reste de l'opération.

Cette séquence d'application de la pression favorise l'écrasement des aspérités superficielles sans provoquer de déformation excessive des échantillons (du Zircaloy en particulier). Le cycle de contrainte est montré dans la figure 8

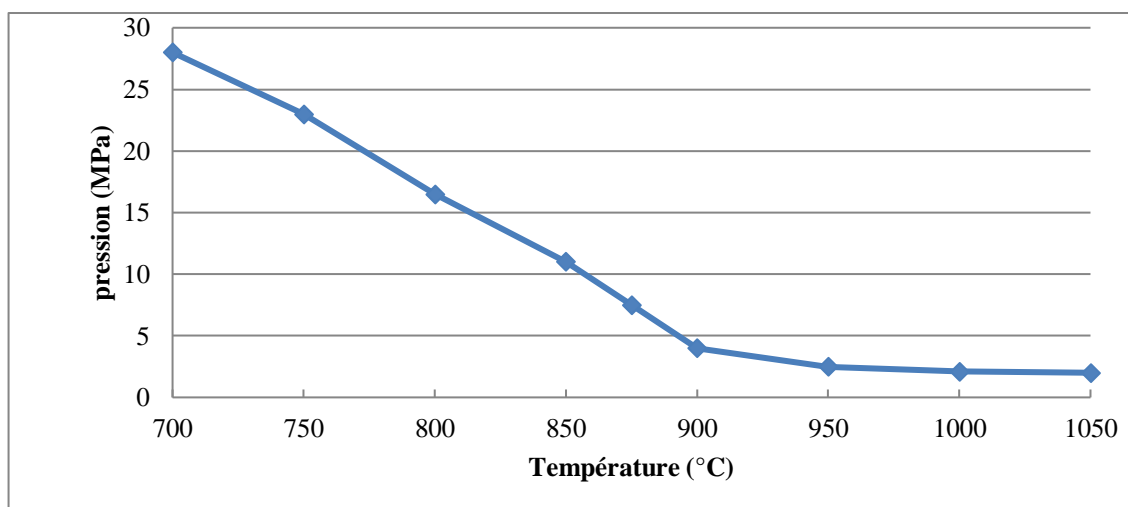


Figure 8: Cycle de la pression lors du soudage par diffusion

#### II-3-3-2-4 Choix de l'atmosphère :

Le vide et l'atmosphère contrôlé sont réalisés par un système de pompage de l'air pour obtenir des niveaux de vide est composé de pompes primaires et secondaires à diffusion d'huile. L'introduction des gaz (l'argon) dans le four se fait à travers des manodétendeurs, ce système fonctionne alternativement (pompage de l'air et introduction de l'argon) jusqu'à l'obtention de l'atmosphère souhaitée.

#### II-4 Caractérisation des échantillons après soudage :

Après le soudage les couples soudés sont coupés perpendiculairement à leur interface à l'aide d'une tronçonneuse, ils sont ensuite enrobés à froid en utilisant une résine mélangée avec un durcisseur, on passe ensuite au polissage, qui se fait en deux étapes ; un prépolissage et le polissage fin.

Le prépolissage se fait par frottement des échantillons sur des papiers abrasifs de granulométrie de plus en plus fine (240, 400, 600, 1000, 1200) d'une durée de 2 à 3 minutes par granulométrie. Il se fait avec de l'eau afin d'éliminer tout risque d'échauffement de l'échantillon et de laver le papier des grains arrachés.

Le polissage fin consiste à polir l'échantillon sur des disques de feutre imbibés d'une suspension de pâte diamantée répartie à l'aide d'un diluant sur le disque. La granulométrie de la pâte est de 9,6 et en fin 1  $\mu\text{m}$ .

Les échantillons sont ensuite nettoyés à l'alcool et ultrason suivis d'un séchage à l'air sec afin d'obtenir l'effet miroir.

##### II-4-1 Attaque chimique :

La révélation de la structure et le contraste des phases en présence, pour la microscopie optique, sont obtenus par une attaque chimique de la surface avec une solution nitrofluorhydrique dont la composition est :

50 %  $\text{H}_2\text{O}_2$     47 %  $\text{HNO}_3$     3 %  $\text{HF}$

L'attaque produit une altération sélective du poli « lisse » et un relief, les grains les moins attaqués apparaissent, en clair, les plus attaqués en sombre de même que les limites de grain ou la solubilité du métal est plus grande

Ceci est suivi par un rinçage des surfaces à l'eau et un nettoyage à l'acétone afin d'éliminer toutes les impuretés qui peuvent y adhérer lors du polissage mécanique, suivi d'un séchage rapide par soufflage d'air sec.

Après le dégraissage à l'acétone, les échantillons seront immergés dans un bain d'alcool à l'intérieure d'une cuve à ultrason, afin de les débarrasser des résidus du polissage et des oxydes qui peuvent éventuellement se former sur leurs surfaces lors des préparations antérieures.

##### II-4-2 Examen au microscope :

La micrographie est l'observation de la structure des grains à l'aide d'un microscope est faite grâce à deux types de microscopes: optique et électronique à balayage (MEB).

#### II-4-3 Microscopie optique :

Le microscope optique nous permet grâce à des grossissements allant de 50 jusqu'à 1500 de dévoiler la morphologie des matériaux, la texture des grains et de visualiser l'évolution de l'état de l'interface (la présence ou non des microfissures et des microporosités).

#### II-4-4 Microscopie à fort grossissement :

Le microscope électronique à balayage permet d'atteindre les possibilités de grossissement bien au-delà des possibilités limites du microscope optique, sa profondeur de champ permet, après dissolution sélective prolongée du métal, d'observer in situ la forme et la disposition des phases formés, les précipités ainsi que les inclusions.

Le microscope électronique à balayage (MEB) de marque PHILIPS, couplé à un analyseur X à énergie dispersive (EDX) du Centre de Recherche Nucléaire D'Alger nous a permis d'avoir :

- La nature et la topographie des couples soudés
- La composition des éléments constituant les différentes phases en présence
- La cartographie des éléments diffusant de part et d'autre de l'interface
- Les profils de concentration des éléments constituant les matériaux (Chrome, Fer, Zirconium et le nickel).

### II-5 Etude potentiostatique

Afin de discerner le comportement de nos matériaux d'étude (la jonction de soudure et les métaux de base) dans leurs conditions réelles de travail le milieu de recherche est choisi de telle sorte de représenter de degré d'agressivité du milieu d'application destiné pour l'ensemble de ces matériaux, cela sert d'avantage d'une approche pertinente et qui aboutit à des résultats parlants afin de déterminer l'attitude électrochimique de nos matériaux dans les conditions de réacteur nucléaire. Il s'agit donc d'étudier le comportement des matériaux en question, en milieu aéré contenant des chlorures. Les essais sont effectués à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP- El Harrach, Alger). Ils sont réalisés dans différentes conditions, à savoir à deux concentrations  $10^{-2}M$  et  $10^{-8}$   $FeCl_3$  à une température  $25\text{ }^{\circ}C$  et en milieu agité.

Dans notre étude, nous avons utilisé une cellule de polarisation constituée de 3 électrodes, une électrode de référence (calomel saturé), une contre-électrode en platine et les échantillons qui sont considérés comme électrode de travail. L'ensemble est branché à un instrument électronique appelé potentiostat de type EGG-Princetm L'ensemble est montré dans le schéma de la figure 9.

Les électrodes sont placées dans la solution d'électrolyte, le principe est d'appliquer un potentiel électrochimique entre différentes électrodes et déduire à partir du potentiostat le courant relatif au potentiel appliqué. Cette technique permet de déterminer un certain nombre de grandeurs, tels que le taux et le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$  de nos matériaux par rapport au milieu agressif considéré. (Figure 10).

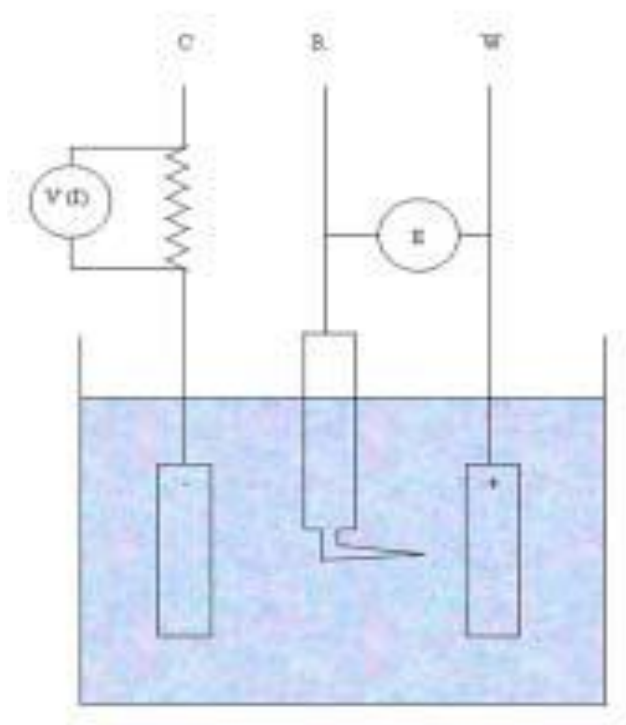


Figure 9 : Montage d'une cellule électrochimique à trois électrodes.

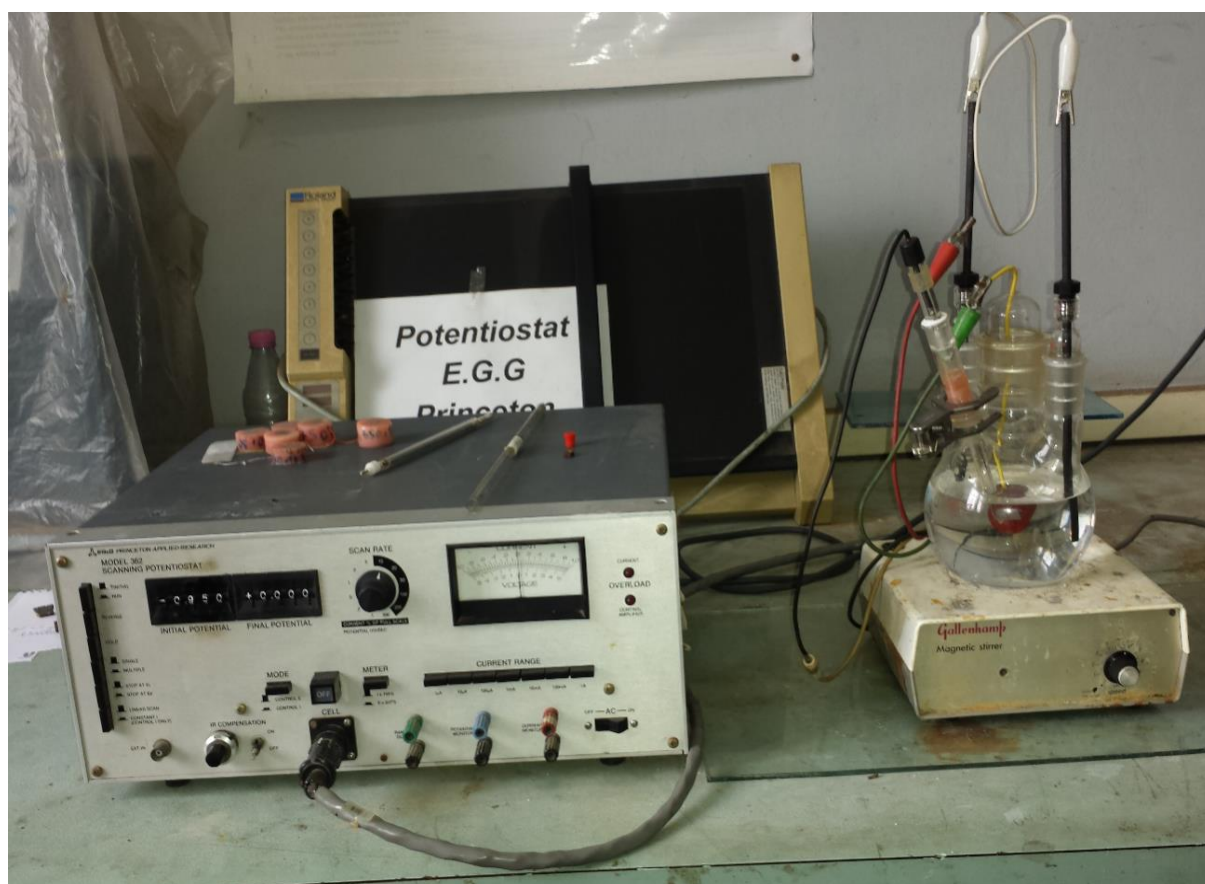


Figure 10: le potentiostat utilisée dans les essais électrochimiques



## II-5-1 Electrode de référence

L'électrode de référence (Figure 11) est le deuxième composant-clé de toute cellule voltamétrique. Elle possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. Notons également que de ce fait il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de référence utilisée pour toutes mesures voltamétriques.

L'électrode de référence utilisée dans notre étude est : l'électrode au calomel saturée (ECS) :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ , et son potentiel standard par rapport à l'électrode à hydrogène est :

$$E = 241 \text{ mV/ ENH}$$

C'est une électrode de référence très utilisée en pratique. Elle est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  lui-même en équilibre avec une solution de chlorure de potassium (KCl) saturée.

## II-5-2 Electrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire assure le passage du courant dans la pile et sa mesure. Elle est usuellement en carbone ou en platine

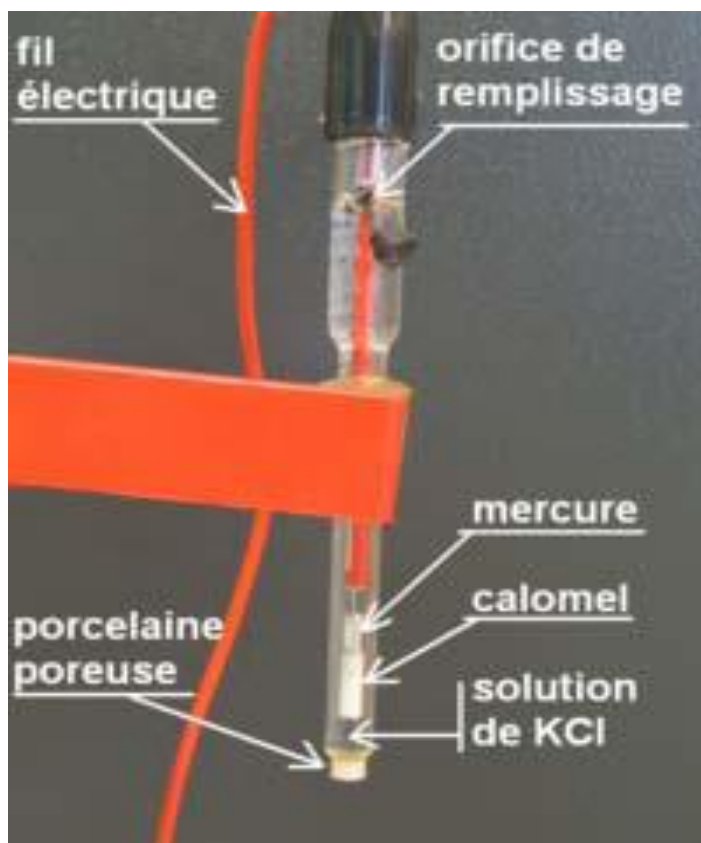


Figure 11: Électrode de référence au calomel saturé

### II-5-3 Electrode de travail

Les échantillons constituant l'électrode de travail sont coupés à l'aide d'une scie à métaux. Chaque échantillon est relié à un fil électrique par un fer à soudé et un fil de soudure en étain pour assurer la continuité électrique. Ils sont ensuite enrobés et polis jusqu'à 1200 pour obtenir la planéité de la surface.

#### II-5-3 Préparation de la solution :

Le milieu de travail pour faire les essais électrochimiques est une solution de  $\text{FeCl}_3$  à deux concentrations différentes à la température ambiante. La première solution est une solution de  $\text{FeCl}_3$  avec une concentration de  $10^{-2}$  M préparée à partir d'une poudre de  $\text{FeCl}_3$  d'une masse molaire :

$$M = 162.2 \text{ g/mol}$$

Pour ce faire, on prend 1.622 g de poudre et on le dissous dans un litre d'eau distillé

Ce mélange donne une solution de  $\text{pH} = 1.5$

La deuxième solution est une solution de  $\text{FeCl}_3$  avec une concentration de  $10^{-8}$  M préparée par dilution de la première solution 6 fois pour donner une solution de  $\text{pH} = 5.7$

#### II-5-4 Les essais électrochimiques :

##### II-5-4-1 Courbes chronopotentiométriques $E(t)$ :

Un métal plongeant dans une solution acquiert un potentiel de stabilisation dans la solution en l'absence de polarisation. L'établissement de ces courbes permet donc de suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'évaluer l'état d'équilibre du système.

Pour cela, on a immergé les échantillons à étudier dans les deux solutions de  $\text{FeCl}_3$  de deux concentrations pendant une durée de 2h puis enregistrer le potentiel d'abandon (sans application de potentiel), afin de fixer l'intervalle de balayage du potentiel.

##### II-5-4-2 Courbes de polarisation $I(E)$ :

a)- Principe : On impose à l'électrode de travail (l'échantillon) un potentiel variable en fonction du temps et l'on enregistre le courant correspondant. Plusieurs techniques de balayage et d'exploitation des courbes peuvent être utilisées. Généralement, on commence par tracer la courbe de polarisation globale, du domaine cathodique vers le domaine anodique puis on traite la courbe obtenue selon la méthode de Tafel (figure 12). L'obtention du courant de corrosion dans ce cas, permet de déduire la vitesse de corrosion du métal en perte de poids par unité de surface (perte d'épaisseur) au moyen de la loi de Faraday. Le tracé des droites de Tafel, est effectué loin de l'équilibre.

Si nous traçons  $E = f(\log(i))$  dans un repère semi logarithmique, nous mettons en évidence des droites correspondant à  $\eta_a$  et  $\eta_c$  dont les pentes sont  $\beta_a$  et  $\beta_c$ . En rabattant le demi plan  $(E, ic)$  sur le demi plan  $(E, ic)$  ; nous obtenons l'intersection des droites de Tafel donnant  $i_{corr}$  et  $E_{corr}$ .

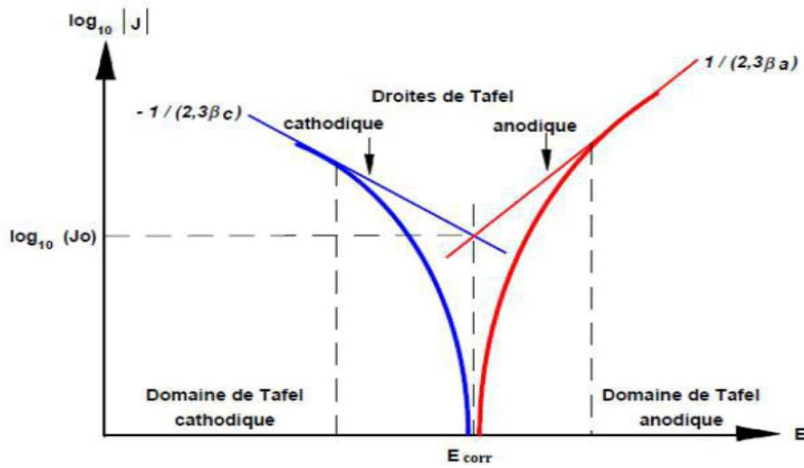


Figure 12: Méthode de de Tafel [27].

b)- Avantages et inconvénients de la technique

Cette méthode permet d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion. Elle est suffisamment sensible pour déterminer les fortes vitesses de corrosion. Néanmoins, il faut noter que son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non le potentiel d'équilibre thermodynamique.

II-5-4-3 Mesure de la résistance de polarisation :

a)- Principe : C'est une autre technique de détermination de la densité de courant de corrosion. La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant correspondant, elle est déterminée par la relation :  $(dE/di)=0$ .

Si on connaît les valeurs des coefficients de Tafel et on mesure la résistance de polarisation on peut déterminer, la densité de courant de corrosion par la relation dite de Stern et Geary :

$$i_{corr} = \frac{1}{2.3 R_p} \left( \frac{b_a \cdot b_c}{b_a + b_c} \right)$$

b)- Avantages et inconvénients de la méthode : Cette méthode permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe.

L'interprétation de ces mesures est souvent délicate, d'une part du fait de la détermination des coefficients de Tafel  $B_a$  et  $B_c$  et d'autre part, de son application limitée principalement au mécanisme d'activation.

II-5-5 Calcul des vitesses de corrosion :

La connaissance de la vitesse de corrosion permet d'accéder directement à la durée de vie de nos échantillons, elle est déterminée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta e}{\Delta t} = \frac{M \cdot i}{n \cdot F \cdot \rho}$$

## PARIE III

### Résultats et discussions

## Chapitre III-1

Effet de la température de maintien sur la  
microstructure des matériaux de départ

### III-1-1 Introduction :

Dans ce chapitre nous allons aborder les changements physico-chimiques subis par les matériaux de base, ici le Zircaloy-4 et l'acier 304 L à l'aide des méthodes de caractérisations annoncées dans le chapitre précédent

### III-1-2 Etude microstructurale de Zircaloy-4 :

#### III-1-2-1 L'état initial :

Le zircaloy provient des barres des combustibles dans cette étude est pris à l'état recristallisé. L'observation microscopique de figure 13 montre qu'il a une texture à grains équiaxes de petite taille (en peau d'orange). Ceux sont des grains de la phase ferrite  $\alpha$ -Zr (hexagonale compacte) comme l'indiqué le diagramme d'équilibre (figure 2) et sa composition chimique.

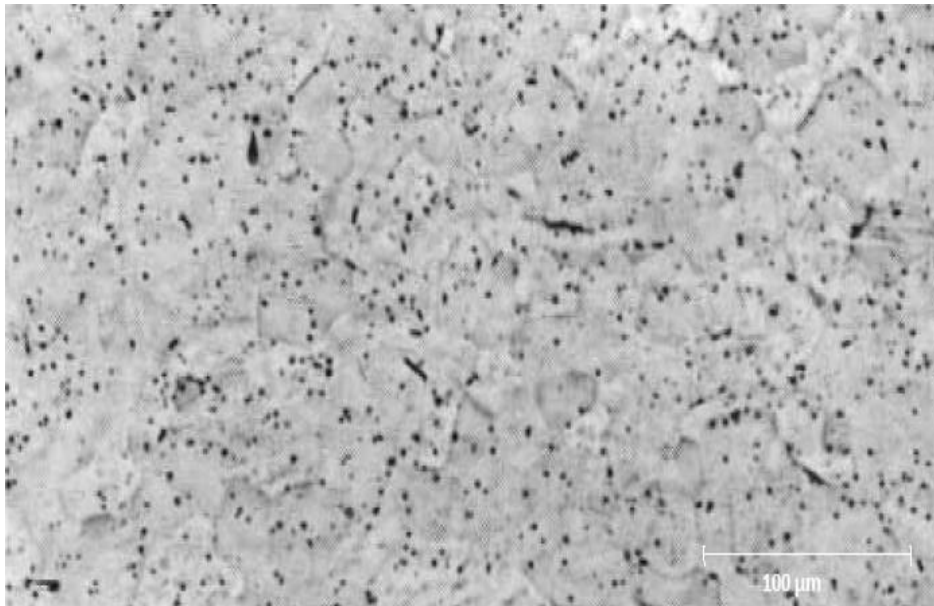


Figure 13: microstructure de Zy-4 observée au microscope optique

Les grains sont homogène ainsi que la répartition des précipités intermétalliques formés par les éléments d'alliages tels que Fe et Cr de type  $Zr(Cr_xFe_{1-x})_2$  [31].

#### III-1-2-2 L'état traité :

Les échantillons issus de traitement de soudage présentent tous de leur côté Zircaloy-4 une microstructure en plaquettes enchevêtrées que ce soit à 1020 °C ou à 1050 °C (figure 14,15).

La structure bainitique (des lamelles sous forme des aiguillés) est dite de Widmanstätten. Elle est caractérisée par des colonies langues et fines et de nombreux enchevêtrements des grains alpha [32].



Figure 14: microstructure de Zy-4 traité à 1020 °C

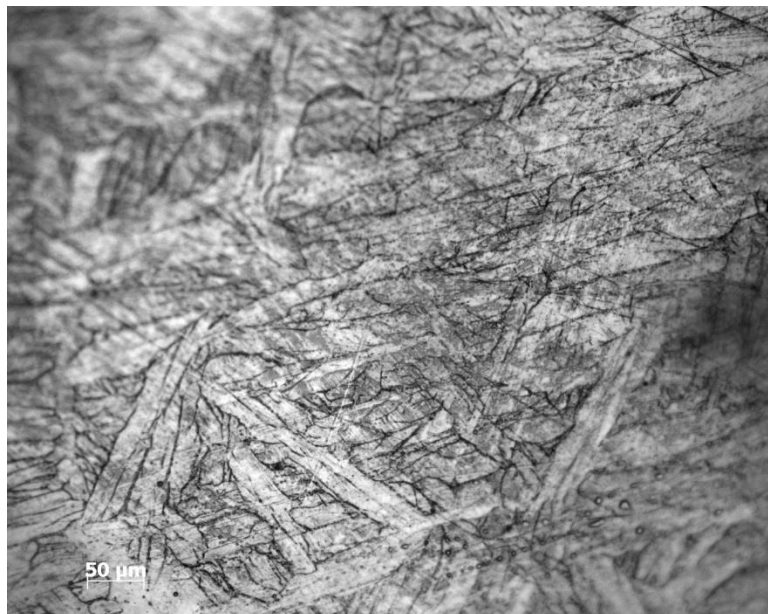


Figure 15: microstructure de Zy-4 traité à 1050 °C

Cette structure est conséquente d'un traitement dans le domaine biphasé ( $\alpha+\beta$ ) (diagramme de la figure 2) ; Au cours du refroidissement depuis les hautes températures (figure 7) la phase  $\alpha$  se forme par germination et croissance le long d'un ensemble de plans cristallographiques préférentiels de la matrice  $\beta$  [32].

### III-1-3 Etude microstructurale de l'acier 304 L

#### III-1-3-1 L'état initial :

L'acier 304 L ou est un acier inoxydable austénitique, sa structure de la figure 16 ci-dessous est totalement austénitique et qui est dû à l'existence de forte concentration de Nickel qui est un élément gammagène comme indique son diagramme d'équilibre (figure 3)

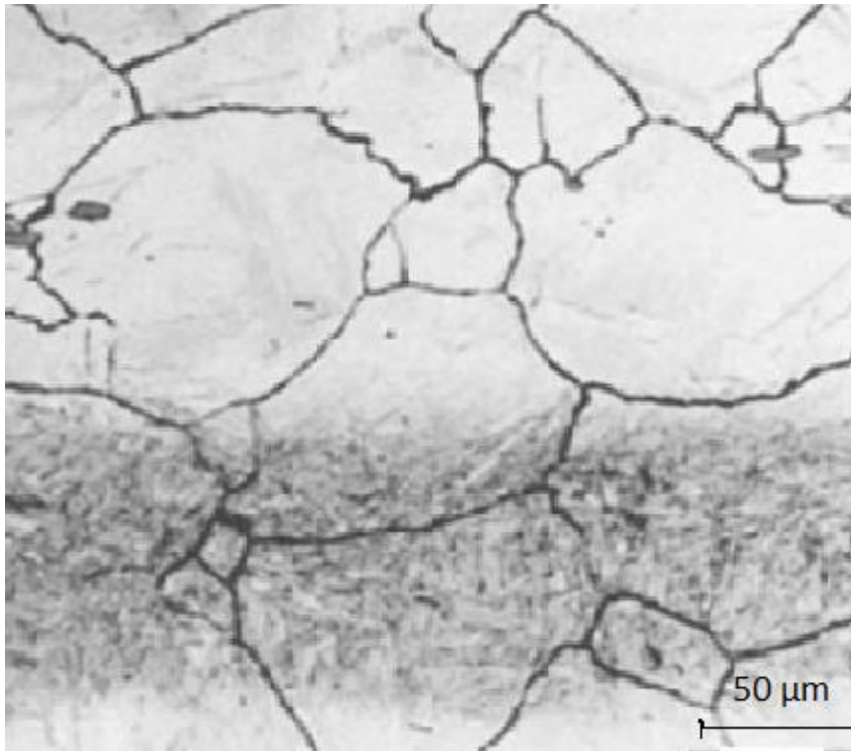


Figure 16: microstructure de l'acier 304 L avant traitement montre les grains  $\gamma$

### III-1-2-2 L'état traité :

La structure de l'acier après traitement ne révèle aucun changement. L'observation par le microscope optique (figure 17 ) de la coupe du matériau traité a permis de montrer que le matériau ne subit pas de modification microstructurale, ceci s'explique par la nature de cet acier insensible au traitement thermique jusqu'à des températures très basses.

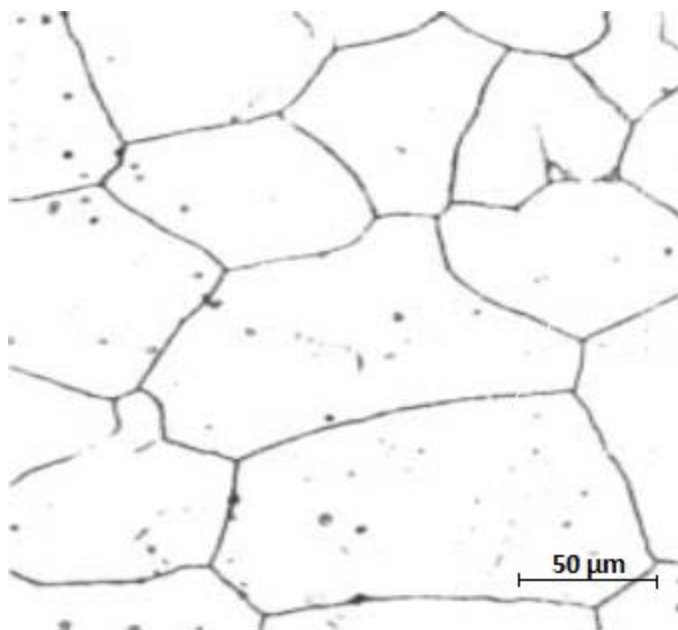


Figure 17: microstructure de l'acier 304 L après traitement de soudage



Cette microstructure montre bien que la structure gamma de départ est préservée après le traitement effectué, ceci est en accord avec ce qui est indiqué dans le diagramme d'équilibre (figure 3) et, ce résultat concorde bien avec celui de la littérature [24].

## Chapitre III-2

Effet de la température de soudage par diffusion  
sur la microstructure du joint

### III-2-1 Introduction

L'interface obtenue entre les deux matériaux lors du soudage par diffusion est une zone constituée de plusieurs couches obtenues par diffusion et interaction des différents éléments.

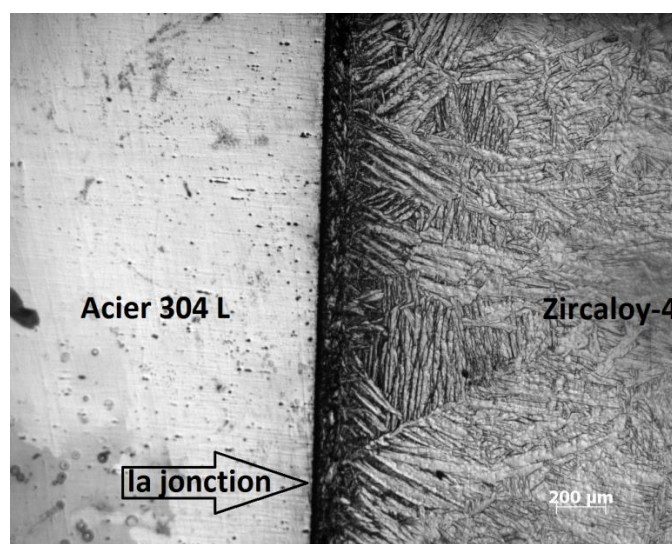
Nous discutons dans ce chapitre les différentes phases produites et leur conditions d'obtention après leur caractérisation par micrographie optique et électronique et par analyse chimique.

### III-2-2 Etude de microstructurale des interfaces :

#### III-2-2-1 Caractérisation par microscopie optique :

Les microstructures des figures 18 sont obtenues par micrographie optique après attaque chimique des interfaces des échantillons soudés à 1020 et 1050 °C respectivement.

a)



b)

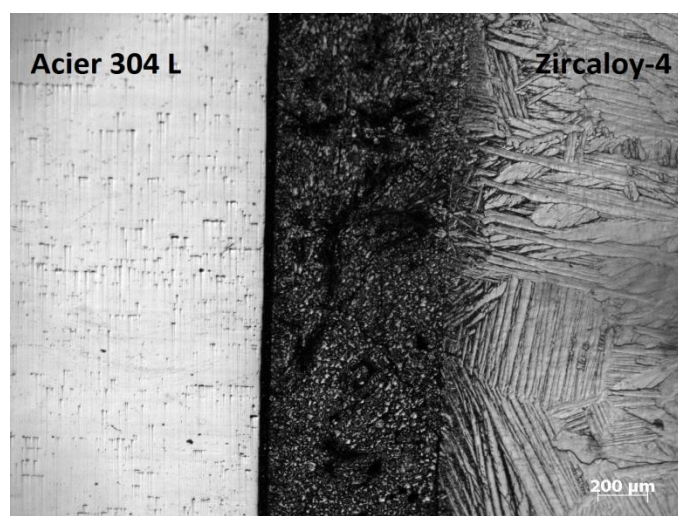


Figure 18: Micrographie optique des interfaces après soudage à : a) 1020 °C , .  
b) 1050 °C

Au niveau de l'interface des deux échantillons de 1020 et 1050 °C, les aiguilles enchevêtrées de la structure de Widmanstätten du zircaloy, s'estampent à la frontière d'une zone de transition présentant un arrangement plus au moins complexe probablement dû à la coexistence de plusieurs phases.

Les observations faites sur ces figures révèlent que la nature et la forme d'arrangement des phases (en succession des couches) sont les mêmes dans les deux interfaces avec une différence d'épaisseur qui est de 110 µm pour l'échantillon soudé à 1020°C et de 650 µm pour l'échantillon soudé à 1050 °C qui est dû certainement à l'élévation de la température qui a pour effet d'augmenter le flux de diffusion des éléments constituant les deux matériaux de l'étude . Le phénomène de diffusion est dit thermoactivé.

Cette interface se décompose en trois zones distinctes, la première zone, est large de contraste clair (coté Zy-4), la seconde, est sombre et moins large que la première et d'une troisième zone, se présentant alors comme une fine liserée délimitant l'acier inoxydable 304 L. Cette distinction de couche est inspirée du travail de [33] sur le soudage des mêmes matériaux (Zy-4/304 L). Elles sont dévoilées dans la micrographie électronique de la jonction 1050 °C.

### III-2-2-2 Caractérisation par microscopie électronique (MEB, EDS et DRX) :

La nature et la morphologie des différentes phases constitutives des couches de la jonction observées au microscope optique sont déterminées ensuite par MEB, EDS et DRX. Ces techniques ont permis d'obtenir des informations précises concernant l'identification, la topographie des phases en présence, composition chimique des éléments diffusant de part à d'autre de l'interface et de tracer leurs profils de concentration.

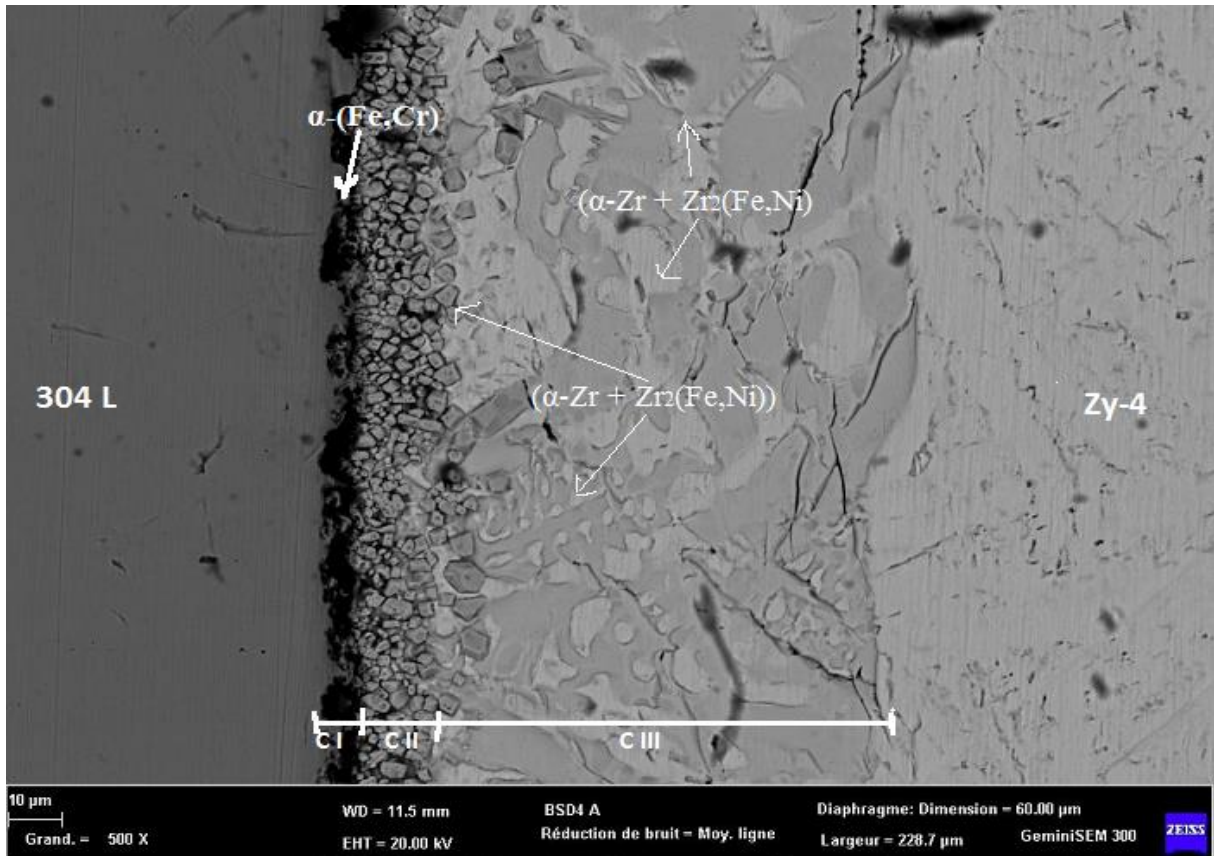
La caractérisation au MEB des échantillons soudés à 1020°C et 1050 °C permet en premier lieu d'évaluer l'interface et de distinguer les différentes zones de diffusion.

La mesure de la composition chimique a été réalisée sur une ligne (scan ligne) traversant les matériaux de part en part.

Les observations en MEB et les analyses chimiques sont illustrées dans la figure 20 et la figure 21 pour l'échantillon soudé à 1020 °C et 1050 °C respectivement

L'image par rétrodiffusion d'électrons secondaires des échantillons montre par différence de contraste que l'interface du couple soudé est composée de trois zones. Leurs compositions chimiques et leur épaisseur sont données dans le tableau 5. Ce tableau résume les résultats obtenus des analyses effectuées par EDS sur des endroits différents dans la jonction afin d'identifier les différents constituants.

a)



b)

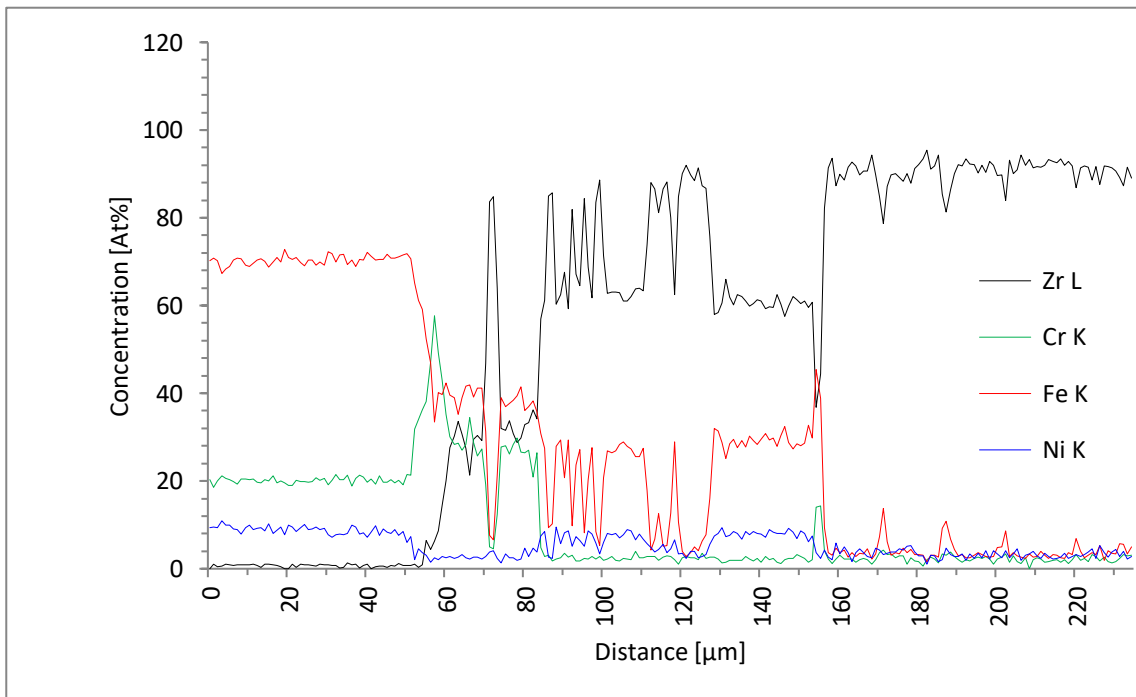
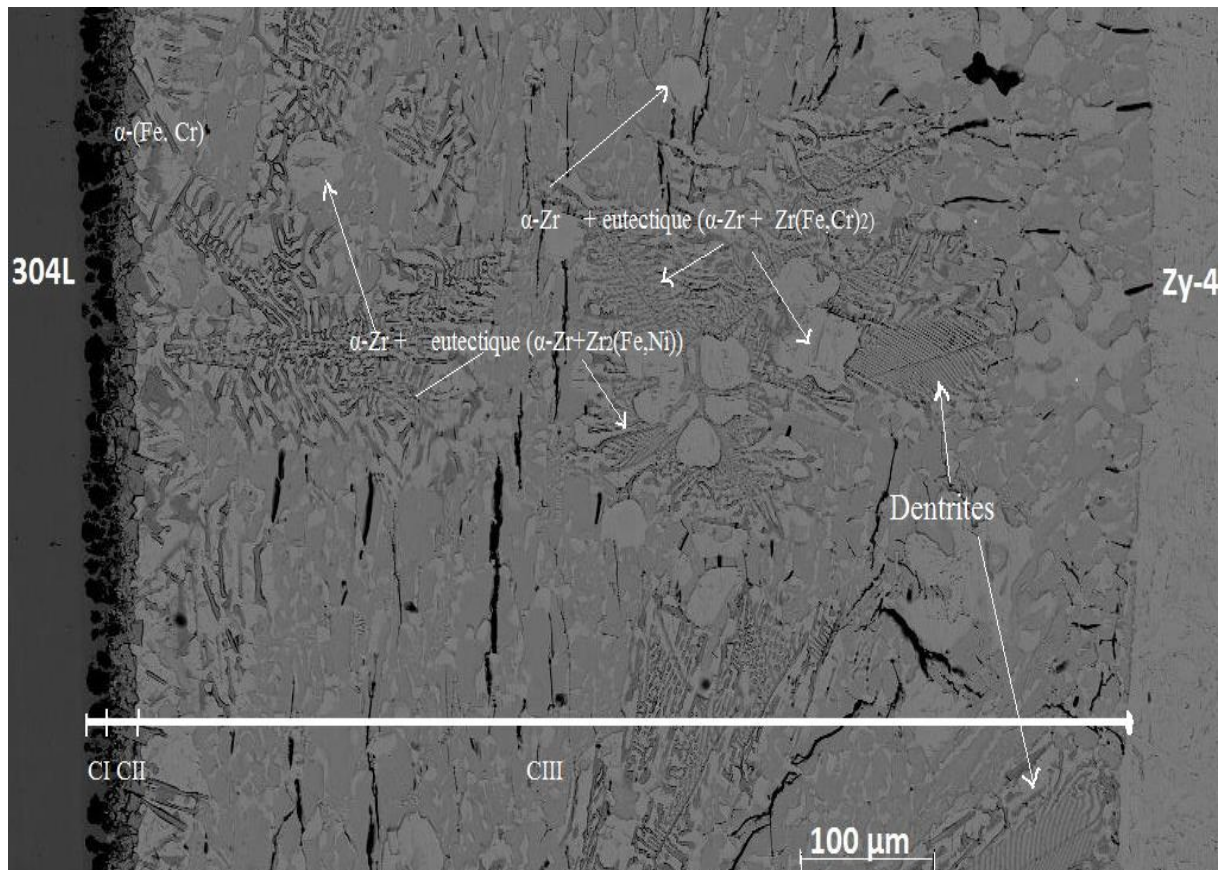


Figure 19: a) micrographie électronique de l'échantillon soudé à 1020 °C

b) profils de concentration des éléments Fe,Cr,Ni et Zr obtenue par EDS

a)



b)

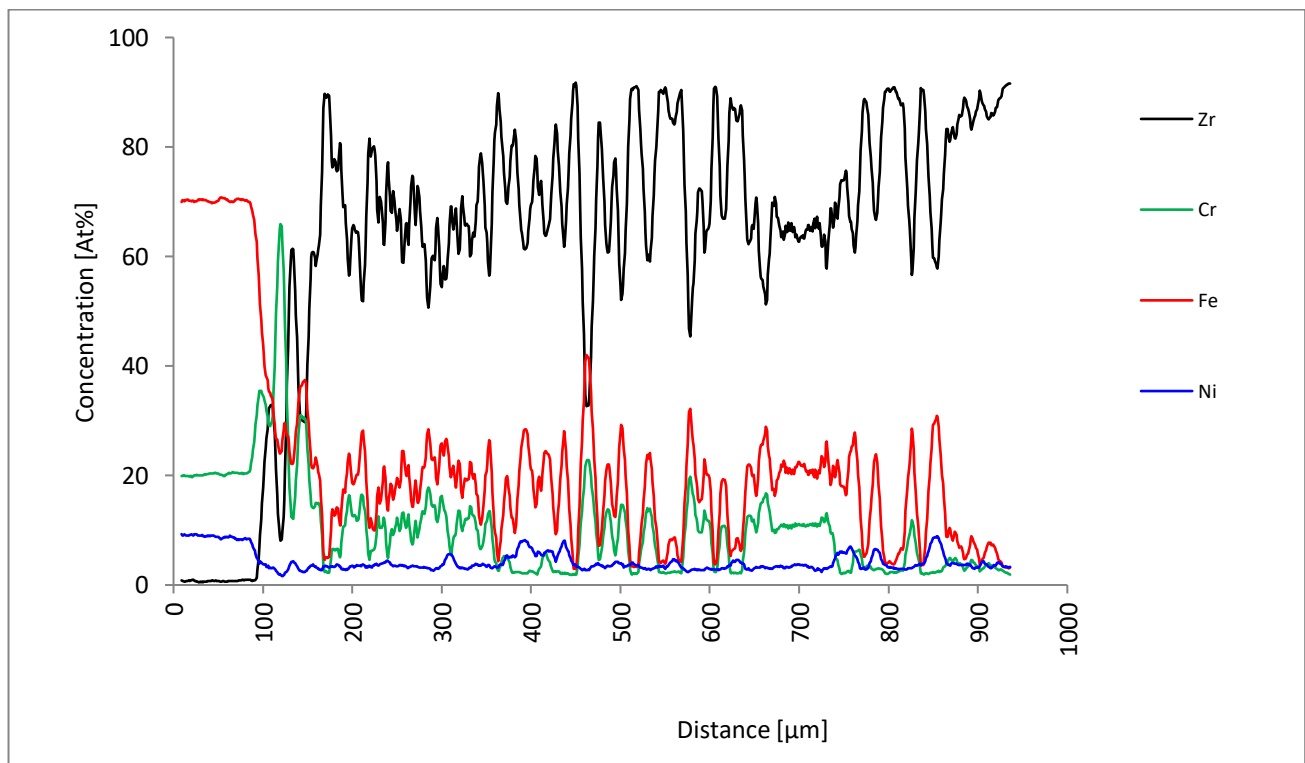


Figure 20: a) micrographie électronique de l'échantillon soudé à 1050 °C b) profils de concentration des éléments Fe,Cr,Ni et Zr obtenue par EDS

Tableau 6: Analyse chimique des différentes phases formées à l'interface 304L/Zy-4

Zone	Elément	% at		Phases
		1020 °C	1050 °C	
Zone I (côté acier) Mince couche noire	Zr	01.88	1.33	$\alpha$ -(Fe,Cr)
	Cr	37.11	35.54	
	Fe	58.63	60.58	
	Ni	02.38	02.55	
Zone II Phase gris sombre	Zr	36.9	36.14	$Zr(Fe,Cr)_2$
	Cr	29.1	26.35	
	Fe	34.0	37.51	
	Ni	-	-	
Zone II Phase gris	Zr	68.79	69.20	$Zr_2(Fe,Ni)$
	Cr	< 0.3	< 0.3	
	Fe	25.05	25.00	
	Ni	06.00	05.50	
Zone III (côté Zy4) Phase claire	Zr	100	100	$\alpha$ - Zr
	Cr	-	-	
	Fe	-	-	
	Ni	-	-	

Les examens au MEB ainsi que les analyses chimiques indiquent qu'il n'y a pas de différence entre l'interface de l'échantillon traité à 1020 °C et l'échantillon traité à 1050 °C en terme de nature des phases, la seule différence réside dans l'épaisseur de la troisième zone du côté du zircaloy-4 qui passe d'environ 70  $\mu\text{m}$  à 1020 °C à 600  $\mu\text{m}$  à 1050 °C.

Les profils de concentration de la figure 19b et 20b indiquent que la distribution des éléments dans les deux jonctions est comme suit : Le Cr se localise dans la première zone de côté acier 304 L. le Fe est localisé dans les trois zones de l'interface. Le Ni est présent principalement dans la troisième zone et le Zr se situe dans les deux zones de son côté et se trouve à de faibles concentrations dans la zone acier.

La première zone (côté 304 L) a un contraste sombre se présentant comme un ruban ondulé d'une épaisseur d'environ 5µm délimitant l'interface du côté de l'acier (figure 20). Les analyses effectuées à l'aide de l'ESEM-EDS de cette couche indiquent qu'elle contient 58 – 61 % at en Fe, 35 à 38 at % en Cr, 2 à 4 at % en % Ni et 1 à 2 at % en Zr.

Cette composition correspond bien à la solution solide  $\alpha$ -(Fe, Cr) qui est beaucoup plus riche en Cr et plus pauvre en Ni que la solution solide  $\gamma$ -(Fe,Cr.Ni) (diagramme d'équilibre figure 3).

La deuxième zone est localisée sur le côté droit de première, son épaisseur moyenne est de 20 à 25 µm quelle que soit la température de maintien (1020 à 1050 °C) (Tableau 6), et les figures 19a et 20a montrent qu'elle présente deux constituants différents.

Sa microstructure est constituée d'un mélange de deux phases: une phase grise foncée et une phase grise. L'analyse réalisée sur la phase grise foncée (grains polygonaux) montre que sa composition est de 36 à 38 at % Zr, 23 à 29 at.% Cr, 35 à 39 at % Fe et moins de 0,5 at. % Ni (Tableau 6) . Cette composition correspond à celle de composé  $Zr(Cr, Fe)_2$ ; du système ternaire Fe-Cr-Zr de la figure 2 tel qu'il est représenté dans la section isotherme de ce système à T=1000 °C [33]. L'analyse réalisée sur la phase grise montre que sa composition est de 63 à 70 at.% Zr, de 24 à 29 at. % Fe et de 5 à 9 at. % Ni (Tableau 5). Cette plage de composition correspond à celle de la phase  $Zr_2(Fe,Ni)$  comme indique le travail de [33].

La troisième zone est située dans le coté Zy-4. Elle est plus large que les deux première et sa morphologie et son épaisseur dépendent drastiquement de la température du maintien isotherme (Figure 19a et 20a) .

L'épaisseur moyenne de cette zone est estimée à environ 70 µm à 1020°C et de 600 µm à 1050°C (figure 19a, 20b) .Notons que malgré cette différence, elle se compose des mêmes phases qu'à T= 1020°C.

Cette zone se compose de trois phases: une phase claire riche en Zr comme indique l'analyse ponctuelle par EDS de cette phase (figure 20b). Cette composition chimique correspond à la phase qui  $\alpha$ -Zr (diagramme figure 2 )

On retrouve aussi dans cette zone les deux constituant de la deuxième zone qui sont : la phase grise de  $Zr_2(Fe,Ni)$  et la phase  $Zr(Cr, Fe)_2$  grise sombre comme indiqué précédemment

Il y a à noter que cette zone présente une spécificité en point de vu constitutif , le fait qu'il ait été aperçu dans les deux jonctions de (1020 °C et 1050°C) l'existence de deux eutectiques, l'un est formé par les deux phases ( $\alpha$ -Zr +  $Zr(Fe,Cr)_2$ ) et l'autre ( $\alpha$ -Zr +  $Zr_2(Fe,Ni)$ ) indiquent que cette couche a été transformée partiellement en liquide, cette instruction est celle apporté par [34,14,33] ayant travaillé sur des cas similaires dont le chemin de solidification a été décrit dans [33].

A T= 1050°C, l'augmentation de grossissement de la figure 20a dans la troisième zone révèle l'existence de dendrite de  $\alpha$ -Zr de quelques dizaines de micromètres (50 à 75 µm) de longueur (Figure 20). Cette révélation nous amène à conclure qu'à cette température, la troisième couche était totalement liquide pendant le maintien.



Au cours du refroidissement ce liquide se transforme en :

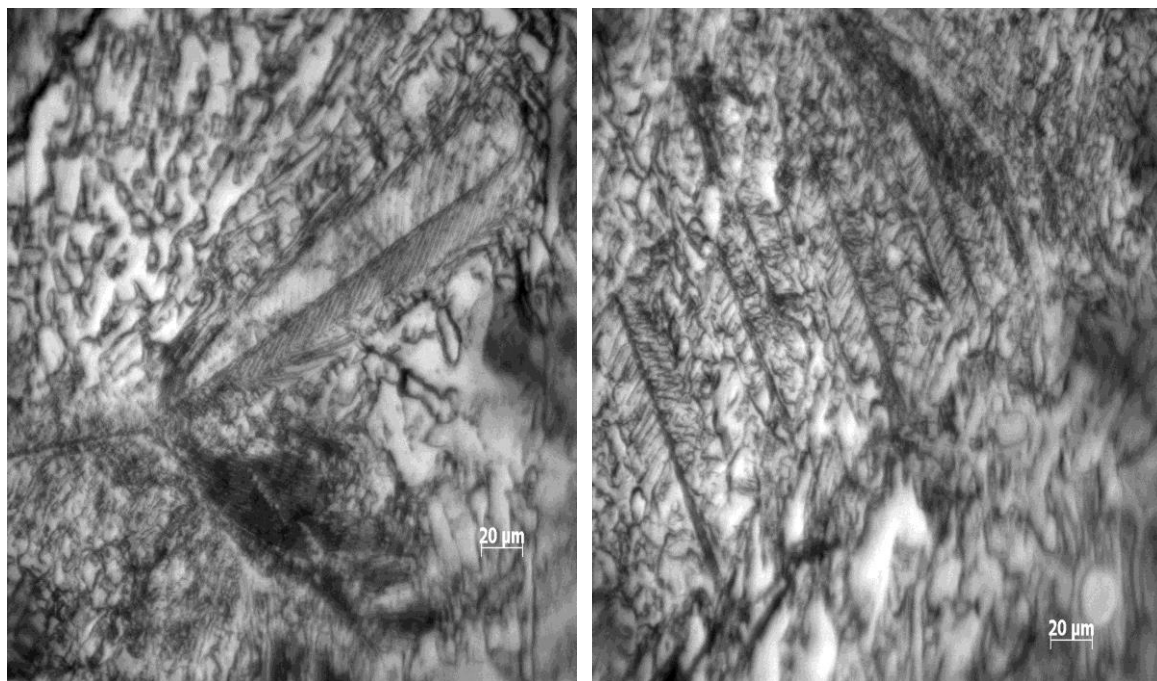
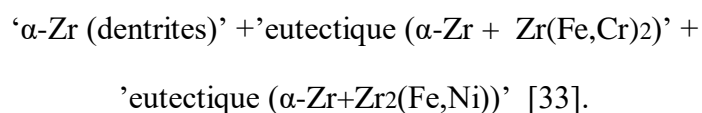


Figure 21: Augmentation de la résolution dans deux endroits différents dans la troisième zone montre l'existence des dendrites

L'examen des micrographies des deux jonctions dévoile l'existence des fissures au niveau de l'interface des deux jonctions dont la densité était plus importante dans celle soudée à 1050 °C. L'existence de ces fissures est attribuable aussi bien aux forces exercées sur les deux matériaux à travers l'application de la pression au cours du procédé de soudage par diffusion qu'à la formation du liquide lors du soudage, ce dernier constitue en se contractant lors de sa solidification des sites d'initiation de ces fissures. Ces fissures se développent par la suite au sein de la jonction par l'effet de la température élevée (plus importante dans le cas de la jonction soudée à 1050 °C)

Cette révélation a une conséquence primordiale concernant les caractéristique de ces deux jonction qui va avoir une incidence direct sur la résistance de ces deux joint à la corrosion, les chapitres à venir traitent cet effet plus en détail en abordant le comportement électrochimique des jonctions en question.

### III-2-3 Conclusion

Les méthodes de caractérisation utilisées dans ce chapitre comme la microscopie optique ainsi que la microscopie électronique nous ont permis de révéler la structure des jonctions obtenues par soudage par diffusion et la morphologie des différents constituants. En plus, l'analyse chimique nous a permis d'avoir plus d'informations sur la composition chimique et

la distribution des différentes phases constitutives de l'interface 304L / Zy-4 . Cela nous a conduit à tirer les conclusions suivantes :

- L'interface des deux échantillons est constituée de trois zones distinctes :  
La première située sur le côté acier 304 L de couleur noire sous forme d'une lisière d'épaisseur 4~ 6  $\mu\text{m}$  composé de  $\alpha\text{-(Fe,Cr)}$

La deuxième d'épaisseur 20 ~ 25  $\mu\text{m}$  est un mélange d'une phase gris  $\text{Zr}_2\text{(Fe,Ni)}$  et une phase plus foncée de  $\text{Zr(Fe,Cr)}_2$

La troisième d'épaisseur ~ 70  $\mu\text{m}$  pour la jonction 1020 °C et de ~ 600  $\mu\text{m}$  pour 1050°C , cette couche est composée des même constituants avec l'existence des eutectique : ( $\alpha\text{-Zr} + \text{Zr(Fe,Cr)}_2$ ) et ( $\alpha\text{-Zr} + \text{Zr}_2\text{(Fe,Ni)}$ ) avec présence des dendrique  $\alpha\text{-Zr}$  pour la zone soudée à 1050 °C

- La troisième couche a été transformée partialement en liquide au cours du maintien du soudage pour la jonction 1020 °C et totalement pour la jonction 1050 °C.
- L'existence des fissures dont la densité est plus importance dans le cas de 1050 °C. Ces fissures sont attribuables à l'application de la pression et au contraction du liquide au cours du refroidissement.

## Chapitre III-3

Effet de la température de soudage sur le  
comportement électrochimique en milieu  $\text{FeCl}_3$  du  
joint soudé

### III-3-1 Introduction

Dans le présent chapitre nous étudions les propriétés des jonctions obtenues vis-à-vis de la corrosion dans une solution aqueuse pour différents paramètres dans le but de déterminer les facteurs principaux intervenant dans le comportement électrochimique des différents matériaux et de mettre en lumière l'effet de la température de soudage sur le comportement de ces derniers.

Les résultats expérimentaux issus des essais électrochimiques sont représentés et traités pour mettre en évidence les parties linéaires sur les branches cathodiques et anodiques, donc l'obtention des droites cathodiques et anodiques avec leurs coefficients directeurs  $b_c$  et  $b_a$  pour repérer la densité du courant de corrosion.

### III-3-2 Etude électrochimique des deux interfaces 1020 °C et 1050 °C dans la solution $10^{-8}$ M de $[\text{FeCl}_3]$

Pour étudier le comportement à la corrosion des alliages traités, nous avons réalisé plusieurs essais de type électrochimique : chrono-potentiométrique, potentiostatique, droite de Tafel et résistance de polarisation, selon les conditions expérimentales choisies.

Tous les essais sont réalisés à un balayage statistique en utilisant le potentiostat (figure 10). Cette technique permet à l'ensemble 'matériau-solution' de s'équilibrer à chaque valeur de potentiel imposée par l'appareil de l'essai, permettant ainsi aux processus électrochimiques (les réactions partielles anodique et cathodique) de se stabiliser.

D'un autre côté, l'agitation de la solution constitue aussi un paramètre important dans les études de corrosion, car elle provoque l'homogénéisation de la solution dans la cellule, en plus de favoriser le mouvement des espèces chargées vers l'interface métal/solution et la diffusion de l'oxygène.

#### III-3-2-1 Courbe potentiel – temps :

L'évolution du potentiel en fonction du temps permet de déterminer l'état stable de l'électrode de travail dans une solution en absence de polarisation : un potentiel d'équilibre dit " potentiel d'abandon  $E_{\text{éq}}$  " est atteint après un certain temps.

La figure 22 illustre les courbes  $E(\text{mV}) = f(t)$  présentant l'évolution dans le temps du potentiel en circuit ouvert des jonctions 1020 °C et 1050 °C dans la solution de  $10^{-8}$  M de  $\text{FeCl}_3$

Nous avons reporté dans le tableau 7 les potentiels pris par les deux échantillons 1020 °C et 1050 °C précédemment cités et qui sont respectivement égaux à :

$$-326.6 \text{ mV/ECS}, \quad -286 \text{ mV/ECS}.$$

Le potentiel d'interface jonction/solution est sensiblement plus noble dans le cas des couples soudés 1050 °C que les couples soudés à 1020 °C

Notons que les essais effectués démarrent juste après l'immersion, cela permet de savoir le type d'évolution du potentiel en fonction du temps de chaque matériau plongé dans la

solution et de suivre ses variations. Ces variations sont relatives aux phénomènes interfaciaux qui peuvent avoir lieu à l'interface matériaux/solution comme la formation de composés insolubles ou dégagement de gaz.

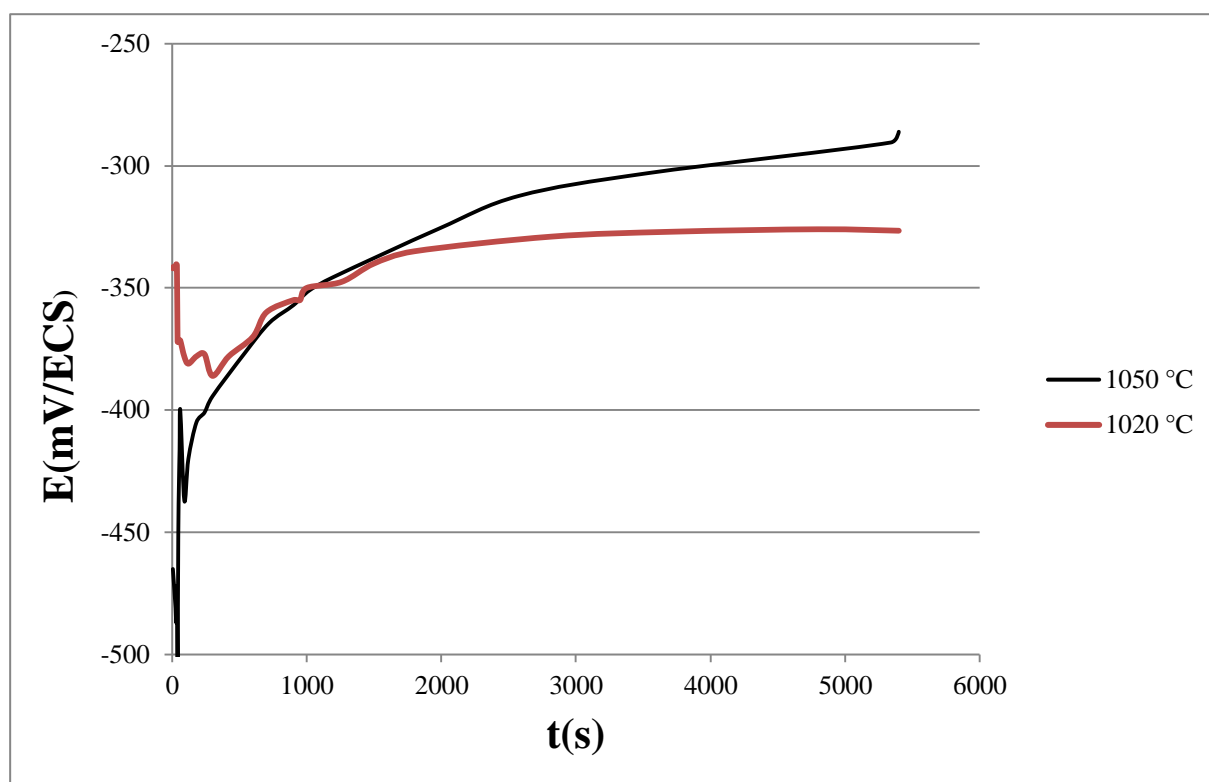


Figure 22: Evolution du potentiel d'équilibre en fonction du temps des interfaces 1020 °C et 1050 °C dans la solution de  $10^{-2}$  M de  $FeCl_3$

La courbe  $E(mV) = f(t)$  de la jonction 1020 °C présente une baisse de la valeur de potentiel puis elle croît avant qu'elle se stabilise, cette variation indique qu'il y avait une attaque en premier temps [35]. Les fluctuations enregistrées sont signe d'une attaque par piqure, cette attaque est suivie d'une formation d'une couche passive et se forme à l'interface jonction/solution, cette couche se développe subséquemment et le potentiel se stabilise ainsi [36].

De l'autre côté la courbe de la jonction 1050 °C présente une évolution différente, son potentiel prend plutôt une seule direction, il va dans le sens des valeurs les moins électro-négatives traduisant de ce fait une passivation de la jonction. Notons ici l'existence des fluctuations dans les premiers instants de l'immersion qui disparaissent au fil du temps avec l'épaississement de la couche passive [36].

### III-3-2-2 Courbes potentiostatiques :

On commence par le tracé de la courbe globale (les branches cathodique et anodique) dans un intervalle de balayage en potentiels autour du potentiel de corrosion déterminé en circuit ouvert (ou à l'abandon). Cette courbe permettra également, lorsque le processus réactionnel

est contrôlé par des réactions de transfert de charges, de déterminer la valeur du courant de corrosion  $i_{corr}$  à partir de l'intersection des droites de Tafel.

La figure 23 présente l'évolution du courant en fonction du potentiel imposé  $I = f(E)$  des jonctions 1020 °C et 1050 °C.

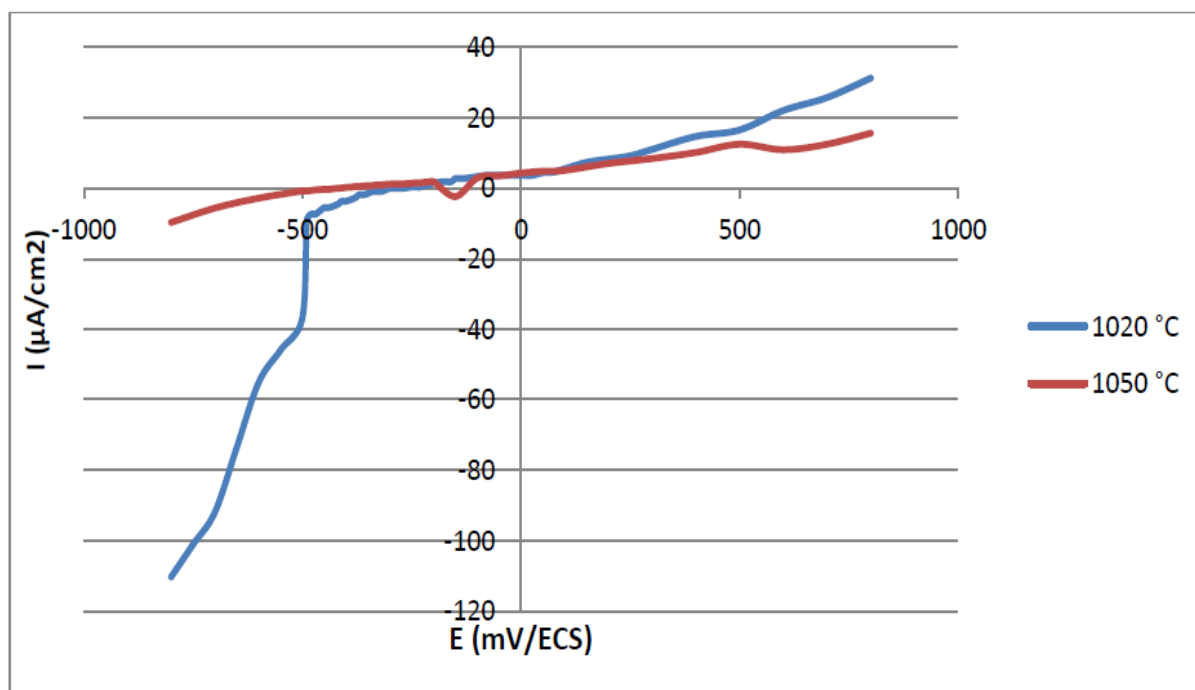


Figure 23: courbe brute de polarisation des jonctions 1020 °C et 1050 °C dans une solution de  $10^{-8}$  M de  $FeCl_3$

L'allure générale des courbes obtenue, permet de distinguer la jonction 1020 °C de la jonction 1050 °C selon leur comportement électrochimique.

La courbe de la jonction 1020 °C présente deux domaines différents :

- A bas potentiel c'est la réaction cathodique qui domine (courant négatifs) jusqu'au potentiel d'équilibre.
- Un domaine anodique s'étend jusqu'à des grandes valeurs.

En outre, la courbe de la jonction 1020 °C montre en plus des domaines cathodique et anodique l'existence de deux domaines distincts

- Domaine passif : très étroit précédé par le domaine actif ( une zone de croissance de la densité de courant avec l'augmentation de potentiel ). Cette une zone de courant faible indique que le métal est passif (la corrosion est négligeable)

Afin d'exploiter les données électrochimiques, on a recours aux tracés des courbes  $E = f(\log |i|)$ , qui sont présentés dans la courbe 24

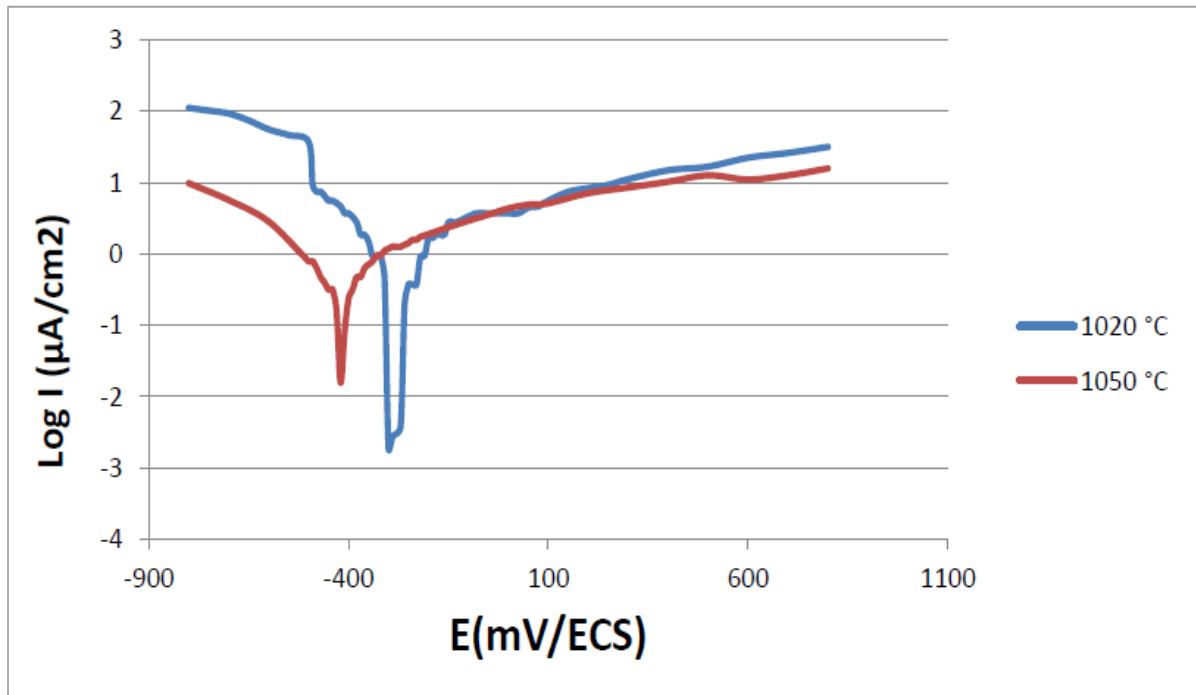


Figure 24: courbe de polarisation des jonctions 1020 °C et 1050 °C dans une solution de  $10^{-8}$  M de  $\text{FeCl}_3$

Les méthodes de calcul, détaillées auparavant sont appliquées aux courbes obtenues ci-dessus pour permettre d'extraire les valeurs des paramètres généraux illustrant le comportement électrochimique des deux jonctions. Le tableau 7 donne le résumé de calcul effectué

Tableau 7: Présentation des résultats établis à partir des courbes de polarisation des jonctions soudées à 1020 °C et 1050 °C dans une solution de  $10^{-8}$  M de  $\text{FeCl}_3$

	$E_{eq}$ (mv)	$E_{corr}$ (mv)	$b_a$ (mV/dec)	$b_c$ (mV/dec)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\text{M}\Omega/\text{cm}^2$ )	$i'_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{corr}$ (mm/Ans)
1020 °C	-326	-300	-150	256	0.708	60.47	0.68	0.139
1050 °C	-286	-420	-180	160	0.251	126.9	0.292	0.059

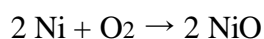
Les deux jonctions présentent une résistance à la corrosion acceptable dans ce milieu, ceci est représenté par la faible densité de courant de corrosion enregistrée ( $< 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Ces résultats sont confirmés par la valeur de la résistance de polarisation  $R_p$  calculée par la deuxième méthode de calcul. Cette résistance est attribuable à l'attitude de ces jonctions qui caractérise les éléments constitutifs de ces deux jonctions..

Toutefois, la jonction 1050 °C présente une meilleure résistance que celle de la jonction 1020 °C, ceci peut être représenté par la différence dans leurs vitesses de corrosion, cela étant en bon accord avec les observations faites sur l'évolution de leur potentiel d'équilibre ainsi que leurs courbes de polarisation. la jonction 1050 °C qui a montré une tendance de se passiver dès son immersion dans la solution. Cette distinction de comportement est attribuable à la différence quantitative des éléments diffusant dans les deux jonctions malgré l'identité qualitative (mêmes éléments constitutifs). A 1050 °C l'interface obtenue est plus importante et la portée des éléments diffusants est plus grande, vu l'activation thermique de processus de diffusion cela implique que la quantité en élément construisant la couche passive est plus importante protégeant d'avantage la jonction.

Cette passivation est due à la formation d'une couche protectrice au niveau de l'interface jonction/solution constituée par les éléments diffusants des deux matériaux de base principalement le Cr de la part de l'acier austénitique et le Zr de la part de le Zircaloy -4 ,cette couche empêche ou rend insignifiant le contact entre la jonction et les agents agressifs (principalement le Cl). Signalons que son effet n'est pas détectable vu sa faible concentration. Ces éléments ayant une grande affinité à l'oxygène réagissent avec le dioxyde de l'oxygène entraîné par l'aération de la solution par agitation et forment des oxydes de forme Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de ZrO<sub>2</sub> [37,38].

Notons aussi que ces éléments-là peuvent éventuellement s'associer avec d'autre existants dans l'interface comme le Fe présent dans la jonction ou provenant de la solution sous forme de  $Fe^{+3}$ , ces éléments réagissent avec certaines molécules d'eau provenant de la solution ayant perdu des protons  $H^+$  de manière à équilibrer la présence des cations métalliques donnent naissance à des ions  $OH^-$  et  $O^{2-}$  constitutifs de l'hydroxyde ou de l'oxyde [39].

L'existence du Ni peut éventuellement améliorer les propriétés de la couche passive ; celui-ci s'intègre à la couche d'oxyde par la réaction suivante :



### III-3-3 Etude électrochimique des deux interfaces 1020 °C et 1050 °C dans la solution [FeCl<sub>3</sub>] de 10<sup>-2</sup> M :

#### II-3-3-1 Courbes potentiel – temps :

Les courbes d'évolution des potentiels libres en fonction du temps des échantillons soudée à 1020 °C et à 1050 °C immergés dans une solution à 10<sup>-2</sup> M de FeCl<sub>3</sub> sont présentées dans la figure 25. Les potentiels libres enregistrés après stabilisation sont donnés dans le tableau 8 .

Signalons là aussi la présence de oscillations de la courbe de l'évolution du potentiel qui sont dues aux phénomènes interfaciaux ; probablement aux dégagements de gaz au niveau de l'interface issu de la réduction de l'hydrogène (forte concentration) et la formation et la dissolution des composés à la surface de la jonction. Ces fluctuations sont le signe d'une



évolution locale de l'interface et donc des mécanismes probables de corrosion (attaque par piqûration [35]).

Dans cette solution les deux jonctions présentent deux valeurs différentes de potentiel d'abandon, il y a noter que ici leur variation est tout à fait différente à celle aperçue dans la solution de  $10^{-8}$  M

Le potentiel d'équilibre de la jonction 1050 °C est plus noble que celui de la jonction 1020 °C. Notons que les fluctuations persistent dans le temps correspondent aux dépassivations locales de la surface passive par l'effet de la forte concentration du chlore (élément dépassivant), au surplus, l'agitation de la solution inflige la surface et favorise le détachement des composé déposé en ramènent l'oxygène, ce qui facilite d'avantage la réaction de la réduction. Ceci témoigne du fort pouvoir oxydant du milieu. des phénomènes de corrosion qui s'établissent dans le milieu chloruré. Il faut s'attendre à des mécanismes de corrosion spécifiques.

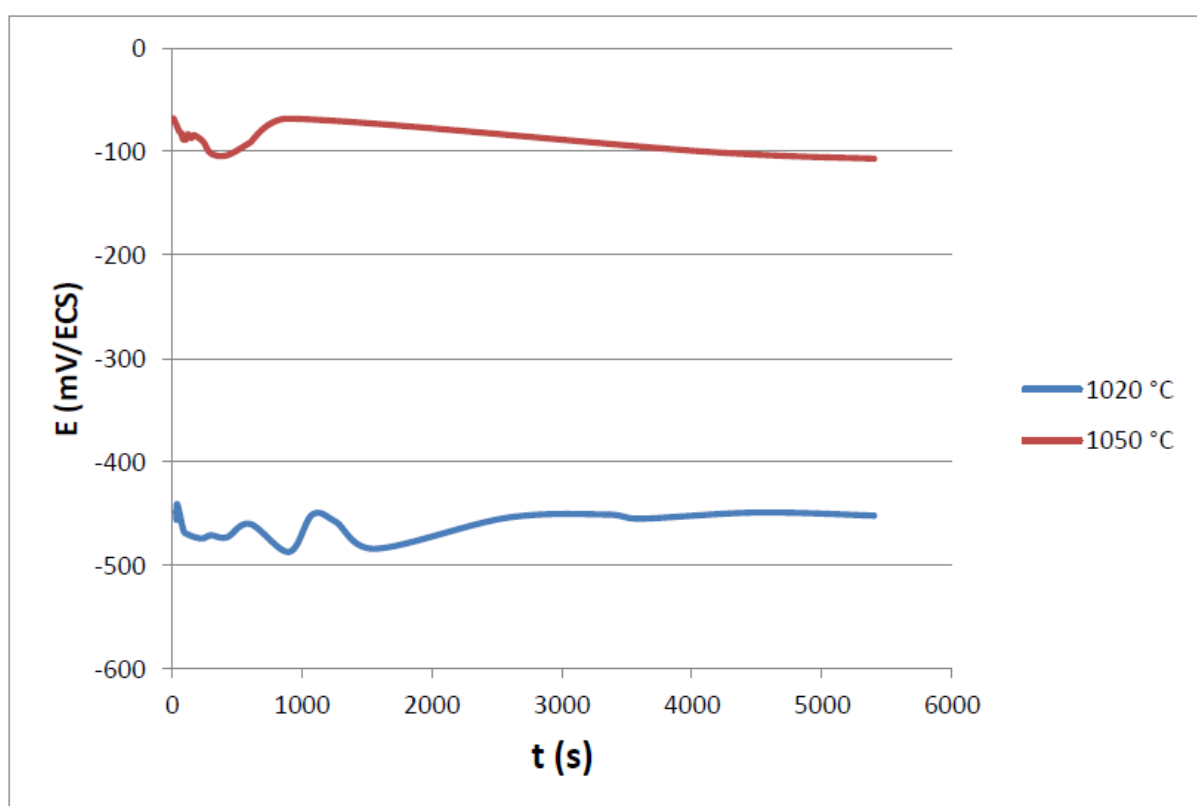


Figure 25 : Evolution du potentiel d'équilibre en fonction du temps des interfaces 1020 °C et 1050 °C dans la solution à  $10^{-2}$  M de FeCl<sub>3</sub>

### III-3-3-2 Essais de polarisation :

L'examen de la courbe de polarisation  $I = f(E)$  montre l'évolution du courant en fonction du potentiel des deux jonctions 1020 °C et 1050°C sont représentées dans les figure 26 et 27 respectivement.

Dans cette solution l'évolution des courbes est différente à celle dans la solution de concentration  $10^{-8}$  traduit par le changement de comportement des deux jonctions. Nous les présentons séparément pour mettre en évidence les points caractéristiques de chaque jonction.

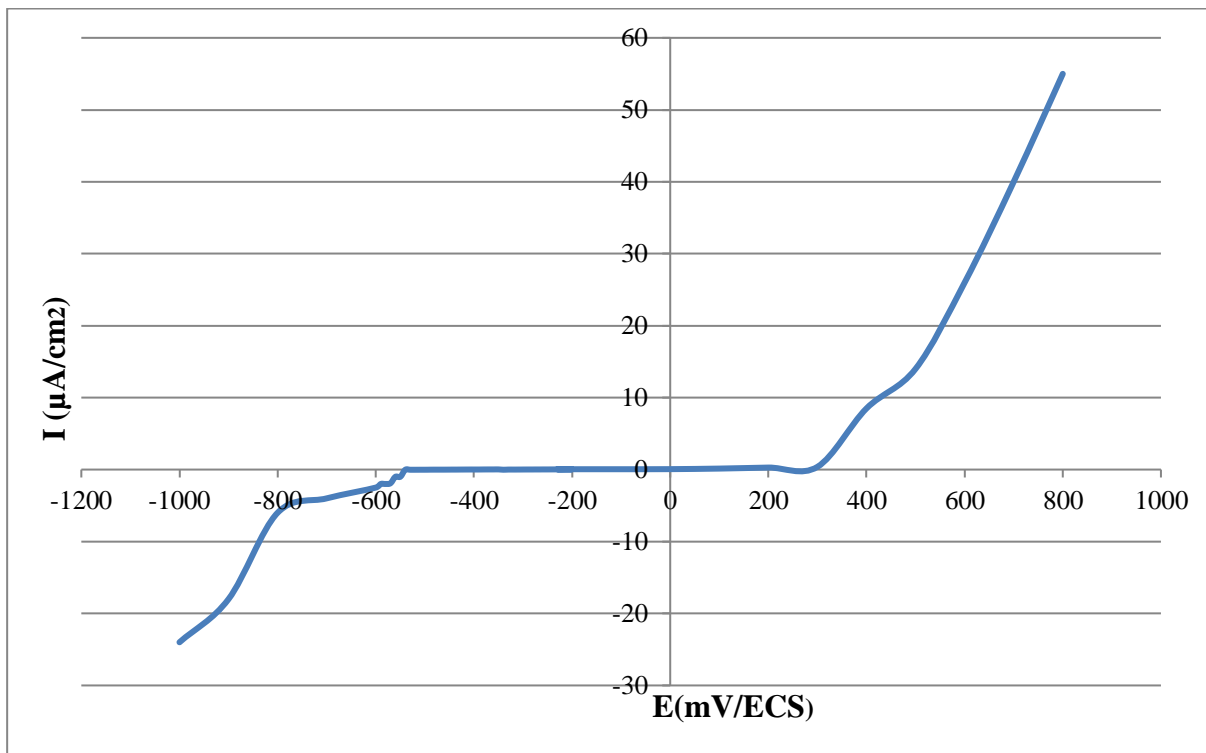


Figure 26: courbe de polarisation de la jonction 1020 °C dans une solution de  $10^{-2}$  M de  $\text{FeCl}_3$

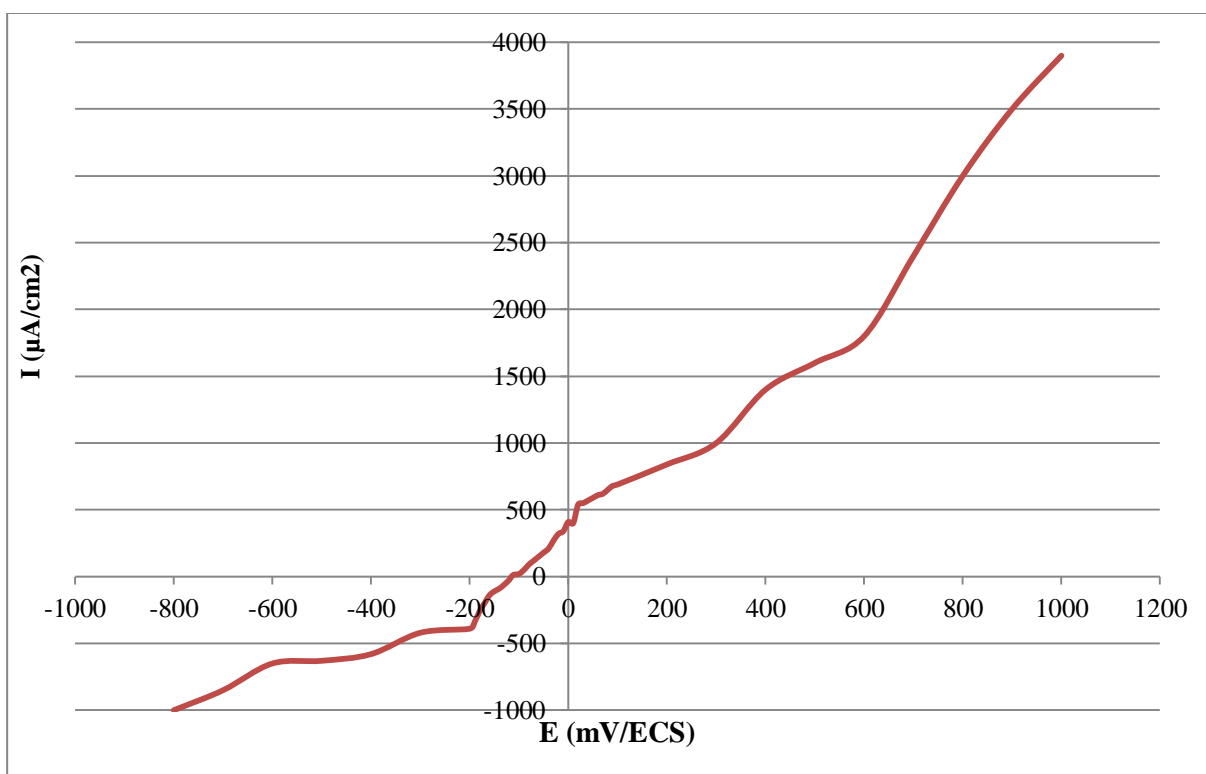


Figure 27: courbe de polarisation de la jonction 1050 °C dans une solution de  $10^{-2}$  M de  $\text{FeCl}_3$

La jonction soudée à 1020 °C se caractérise par l'existence d'un domaine passif très étendue (figure 29). Tandis que dans l'allure de la jonction 1050 °C comme on peut voir aucun pic d'activité n'est observé et le courant continue à augmenter a brutalement indiquant qu'aucun film passif est formé et sa courbe présente deux domaine distincts, contrairement à ce qui est observé au milieu précédent.

Le tracé  $\log(i) = f(E)$  des courbes de polarisation précédentes des deux jonctions permet d'accéder aux paramètres électrochimiques par la méthode de Tafel et par la résistance de polarisation, les courbe sont illustrées dans la figure 28. Les valeurs extraites des deux courbes sont rassemblées dans le tableau 8.

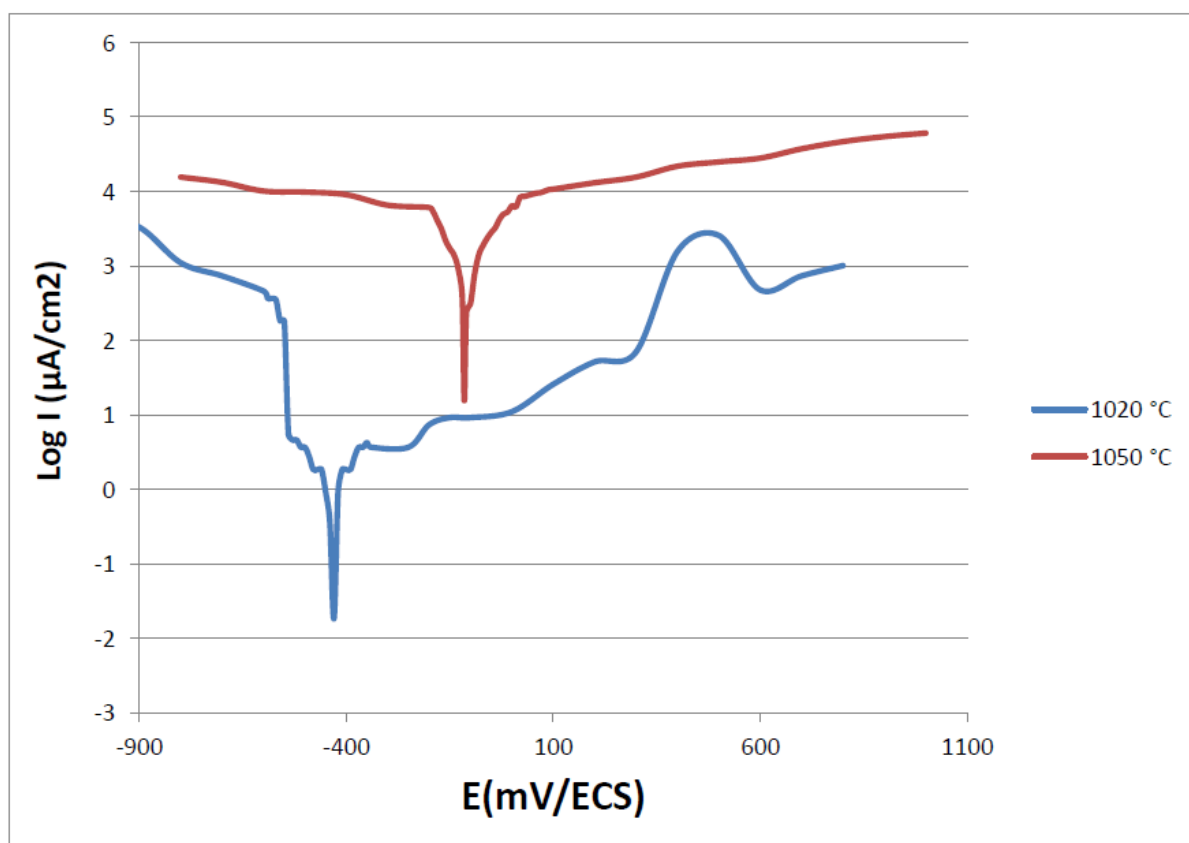


Figure 28: courbe de polarisation de la jonction 1050 °C dans une solution de  $10^{-2}$  M de  $\text{FeCl}_3$

Comme on peut le constater, les résultats obtenus indiquent par intermédiaire d'une comparaison entre les valeurs de la densité de courant des deux jonctions qu'il y a une concordance avec les observations faites sur les courbes  $I = f(E)$

La jonction soudée à 1020 °C est plus résistante que celle soudée à 1050 °C. elle présente une densité de courant de corrosion 500 fois plus petite que celle de la jonction 1050 °C, ce résultat est traduit par le fait qu'il y a le film passif qui protège le matériau en question et comme nous pouvons voir son impact sur la vitesse de corrosion, cette résistante et d'autant plus grande quand le film persiste à des valeurs grandes de potentiel et qui est représenté par le palier de passivation étendu.

Par ailleurs l'augmentation drastique des valeurs de densité de corrosion dans les deux jonctions dans cette solution dont l'accentuation est plus marquée dans le cas de la jonction soudée à 1050 °C est d'une signification primordiale. A ce stade-là, où on augmente l'incidence du milieu (forte concentration en ions agressifs) la complexité constitutionnelle joue un rôle primordial.

Les deux jonctions sont composées des intermétalliques de différentes compositions constituant de ce fait des microsites anodique et cathodique par rapport à la matrice aggravant ainsi la détérioration des films passifs ces deux jonctions d'autant plus que leur distribution est aléatoire et répandue sur toute l'interface de la jonction comme ç'a été le cas pour la jonction 1050°C [14]. Comme le révèle sa microstructure qui montre que dans cette jonction les composées des intermétalliques de types  $Zr_2(Fe,Ni)$  et  $Zr(Fe,Cr)_2$  qui sont détachés et répartis dans la troisième couche coté Zircaloy-4 (figure 22) ceux-ci sont fines et dispersés dans le cas de la jonction 1050 °C accentuent le phénomène de la corrosion [40]. Cette dernière ayant été transformée totalement en liquide présentent d'une part des dendrites formées au cours du refroidissement qui la rend susceptible d'une corrosion intergranulaire et d'autre part des défauts de toute sorte (lacune, dislocation) qui constituent des sites d'amorçage d'une corrosion par piqure par accumulation des ions agressifs dans cette jonction qui présente une densité des fissures plus grande que celle de la jonction 1020°C.

Tableau 8: Présentation des résultats établis à partir des courbes de polarisation des jonctions soudées à 1020 °C et 1050 °C dans une solution de  $10^{-2}$  M de  $FeCl_3$

	$E_{eq}$ (mv)	$E_{corr}$ (mv)	$b_a$ (mV/dec)	$b_c$ (mV/dec)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$R_p$ ( $M\Omega/cm^2$ )	$i'_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$V_{corr}$ (mm/Ans)
1020 °C	-452	-430	-170	130	1.25	25.6	1.7	0.248
1050 °C	-107	-115	-90	120	758.6	0.03	742	145.48

### III-3-4 Conclusion :

Les résultats présentés dans les paragraphes précédents montrent par comparaison des différents paramètres l'effet de la température de soudage sur le comportement électrochimique des deux jonctions.

Comme nous l'avons remarqué, le fait d'augmenter la température de soudage de 1020 à 1050 °C entraîne des modifications remarquables au niveau de la valeur de la densité de courant de corrosion.

Signalons que cette augmentation a un impact différent dans les deux solutions comme il est représenté dans la figure 28 et qui peut être résumé comme suit :

Dans la solution de  $10^{-8}$  M de  $\text{FeCl}_3$  l'augmentation de la température de soudage est accompagnée par une diminution de la valeur de la densité de corrosion qui est traduite par la formation d'un film passif au niveau de l'interface jonction/solution, ce film est constitué d'une couche d'oxyde formée à l'interface par les éléments diffusant des deux matériaux, précisément le chrome et le zirconium. La quantité de ces éléments n'est pas la même pour les deux jonctions à cause du flux de diffusant qui est thermoactivé.

Dans la solution de  $10^{-2}$  M de  $\text{FeCl}_3$ , la jonction soudée à  $1050^\circ\text{C}$  présente une densité de courant de corrosion plus importante qui est due la détérioration de cette couche protectrice par l'effet du chlore. Cette jonction présente des fissures et des dendrites avec répartition excessive des intermétallique à son interface voit sa résistance décroît par l'effet d'accumulation des ions corrosifs aux alentours de ces composés constituant ainsi des sites d'amorçage d'une corrosion localisée.

## Chapitre III-4

Effet de la concentration saline sur le  
comportement électrochimique du joint soudé

### III-4-1 Introduction

Notre étude consiste en deuxième lieu à mettre en évidence l'influence du milieu chloruré sur le comportement des deux jonctions en évaluant les paramètres électrochimiques des deux jonctions dans les solutions  $10^{-2}$  M et  $10^{-8}$  M.

L'examen des résultats du chapitre précédent permet de déterminer l'effet de la concentration saline sur le comportement électrochimique de ces deux joints soudés.

### III-4-2 L'effet de la concentration sur le joint soudé à 1020 °C :

La jonction soudée à 1020 °C présente deux comportements différents vis-à-vis du changement du milieu, et qui est représenté par la différence entre les valeurs obtenues lors des essais réalisés dans les deux milieux de concentration différente, le tableau 9 ci-dessous montre la variation des différents paramètres de cette jonction dans les deux solutions

Tableau 9: valeurs des différents paramètres de la jonction 1020 °C dans une solution de  $10^{-2}$  M et  $10^{-8}$  M de FeCl<sub>3</sub>

	Solution $10^{-8}$ M	Solution $10^{-2}$ M
E abandon (mV)	-326.6	-452
<i>E</i> <sub>corr</sub> (mV)	-300	-430
<i>b</i> <sub>a</sub> (mV/dec)	256	130
<i>b</i> <sub>c</sub> (mV/dec)	-150	-170
<i>i</i> <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	0.708	1.25
<i>R</i> <sub>p</sub> (MΩ/cm <sup>2</sup> )	60.5	25.7
<i>i</i> ' <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	0.680	1.247
<i>V</i> <sub>corr</sub> (mm/Ans)	0.138	0.248

Comme le montre le tableau 9, l'augmentation de la concentration du milieu a une incidence directe sur le comportement électrochimique de la jonction de soudure. Ceci est marqué aussi bien à l'évolution de son potentiel d'équilibre que sa densité de courant de corrosion

La densité de courant de corrosion prend une valeur plus grande dans le cas de la solution  $10^{-2}$  M comme on pouvait s'y attendre, sa résistance diminue au fur et à mesure quand on augmente la concentration du milieu, ceci est traduit par l'augmentation de la vitesse de corrosion.

En effet, les fortes concentrations en anions agressifs favorisent la dissolution de la jonction de soudure. Le  $Cl^{-}$  l'agent principal pénètre dans les couches superficielles à l'interface de la jonction et conduit à sa détérioration, son impact est donc plus marqué lorsque sa quantité en solution augmente et favorisant ainsi sa pénétration. Cet élément s'accumule autour des défauts présents dans l'interface par confinement de l'électrolyte au sein de ces derniers et entraîne ainsi à une modification locale de composition chimique et de pH ce qui a pour effet d'induire une hétérogénéité à l'interface de la jonction, cela conduira à la manifestation d'un phénomène de couplage galvanique entre les différentes zones de l'interface. ce qui alourdit la corrosion de l'interface qui voit sa vitesse de corrosion augmenter d'une manière significative. Les intermétalliques présents dans la jonction contribuent aussi à cet effet. Ces éléments construisent des sites cathodique par rapport à la matrice (anodique) qui vont construire des sites préférentiels pour l'amorçage de la corrosion par pique favorisé par la forte concentration du  $Cl^{-}$  et le  $Fe^{3+}$  qui agit comme un agent oxydant. Augmentant ainsi le pouvoir oxydant du milieu.

### III-4-3 L'effet de la concentration sur le joint soudé à 1050 °C :

Quant à cette jonction, l'ordre de grandeur de l'incidence du milieu est plus important. Dans ce cas la densité de courant de corrosion augmente d'un facteur de 500 lorsqu'on passe d'une solution à une autre. Ceci est attribuable à la forte incidence des éléments agressifs du milieu chloruré qui sont  $10^6$  fois plus concentrés, cet effet est décrit en détail pour le cas de la jonction 1020 °C et qui reste valable pour cette jonction vu qu'elles sont constituées par la même nature des phases. Néanmoins, pour cette jonction l'étendu des phases intermétalliques est plus important ceci a pour effet d'une amplification du phénomène de couplage galvanique entraîné par ces intermétalliques. De plus, cette jonction est constituée majoritairement par une zone qui a été formée à partir de la solidification d'un liquide conduit à l'apparition des dendrites et des fissures qui alourdissent l'impact de la forte concentration de cette jonction. Ces fissures sont bien apercevables dans la micrographie de cette jonction (figure 22 ).



Tableau 10 : Valeurs des différents paramètres de la jonction 1050 °C dans une solution de  $10^{-2}$  M et  $10^{-8}$  M de FeCl<sub>3</sub>

	Solution $10^{-8}$ M	Solution $10^{-2}$ M
E abandon (mV)	-286.1	-107
<i>E</i> <sub>corr</sub> (mV)	-420	-115
<i>ba</i> (mV/dec)	160	120
<i>bc</i> (mV/dec)	-180	-90
<i>i</i> <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	0.251	758.6
<i>R</i> <sub>p</sub> (MΩ/cm <sup>2</sup> )	126.9	0.03
<i>i</i> ' <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	0.290	732.25
<i>V</i> <sub>corr</sub> (mm/Ans)	0.057	145.2

#### III-4-4 Conclusion :

Le changement du milieu par augmentation du concentration induit des modifications remarquable du comportement des deux jonctions vis-à-vis de la corrosion et ceci est attribué à l'accroissement des effets des éléments actifs constituant le milieu d'étude et qui sont connus par leur impact sur le phénomène interfaciaux ayant lieu aux interfaces jonction / solution.

L'effet de la forte concentration est plus marqué dans le cas de la jonction soudée à 1050 °C qui présente des hétérogénéités d'ordre chimique, physique et constitutionnel.

## Chapitre III-5

Comparaison entre le comportement électrochimique du joint soudé et le couple non soudé (galvanique)

### **III-5-1 Introduction :**

Les jonctions abordées dans cette étude sont obtenues à partir de deux matériaux dissemblables qui sont l'acier inoxydable austénitique 304 L et le Zircaloy-4. Les éléments constituant les phases formées au sein de ces jonctions proviennent de ces deux métaux, cela revient à dire que le comportement électrochimique général de l'ensemble établi lors du soudage va avoir un lien direct avec le comportement des deux matériaux de base comme cela a été mis en lumière par plusieurs études [14,35,41,42] qui traitent le comportement électrochimiques des jonctions hétérogènes établies à partir de deux matériaux différents, la différence peut être de l'ordre chimique ou physique, tout en basant sur la théorie des jonctions soudées et les couples galvanique de Wagner and Traud [14] , cette théorie qui a été développée ensuite par Hack [43] affirme que le comportement électrochimique d'une soudure peut être déduit à partir de deux matériaux de base.

A partir de cet effet nous allons étudier de ce présent chapitre le comportement électrochimique d'un couple galvanique de l'acier 304 L et le Zy-4 dans différents états vis – à-vis de la jonction abordée dans les chapitres précédents.

### **III-5-2 Etude électrochimique du couple 304 L / Zy-4 à l'état brut :**

L'évaluation du comportement de ce couple consiste premièrement à étudier ces deux matériaux à l'état brut avant de les avoir traité, cela permet de mettre en évidence l'effet de traitement de soudure sur leur comportement vis-à-vis de la corrosion et avec les couples constitués en 304 L et Zy-4 traités à 1020 °C et 1050 °C.

#### **III-5-2-1 Milieu de $10^{-8}$ M de FeCl<sub>3</sub> :**

Dans un premier temps, l'acier 304 L et le Zy-4 sont mis séparément dans la solution avant de les coupler, cela permet de connaître d'avance la tendance du couple lors qu'ils ont mis en contact.

##### **III-5-2-1-1 Evolution du potentiel au cours du temps :**

Le suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert (sans polarisation) de l'acier 304 L et le Zy-4 (figure 31) montre deux types d'évolution de la courbe  $E \text{ (mV)} = f(t)$  qui extériorise une différence dans le comportement des deux matériaux.

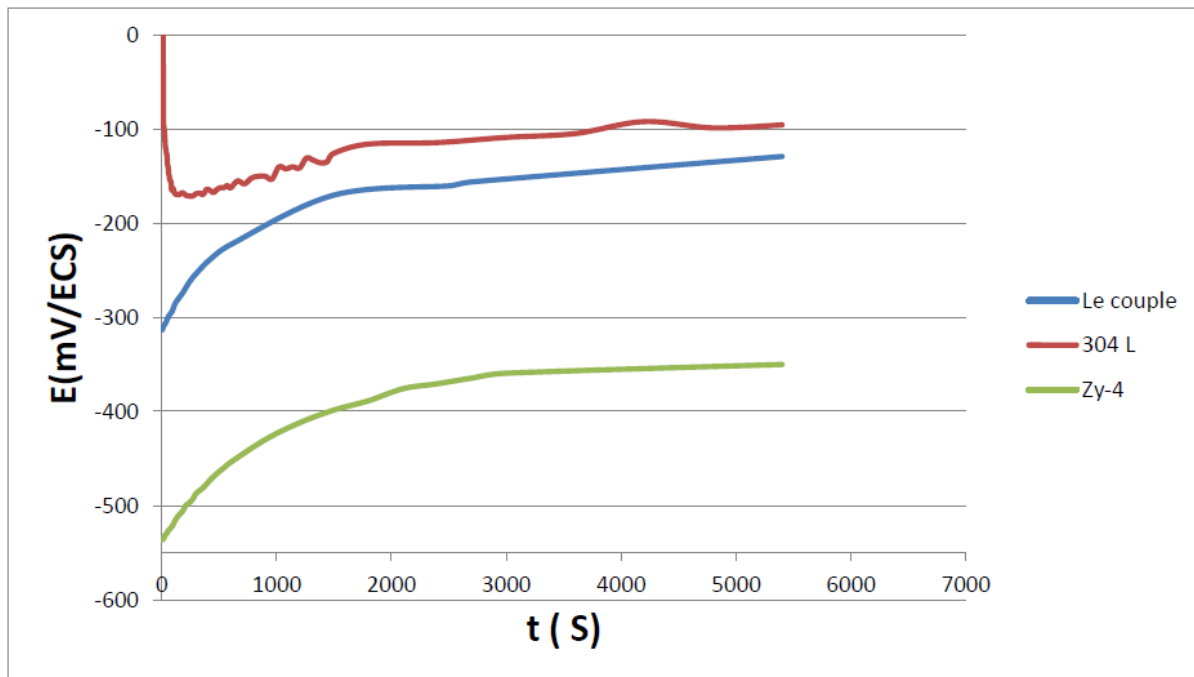


Figure 29 : Evolution du potentiel en fonction du temps de l'acier 304 L, Zy-4 et le couple 304 L / Zy-4 dans la solution  $10^{-8}$  M de  $FeCl_3$

Dans cette solution l'acier présente un potentiel moins négatif par rapport au Zircaloy-4, sa courbe présente une descente suivie d'une montée, indique qu'il avait une attaque du métal et détérioration du film passif, le potentiel remonte en suite traduisant ainsi la formation d'un film d'oxyde. Notons aussi la présence des fluctuations de potentiel causées par une attaque par piqure du métal qui sont dues à la propriété du milieu contenant du chlore, ces fluctuations sont disparues au cours du temps par le développement du film d'oxyde et son épaissement protégeant le métal contre ces piqûres et le potentiel se stabilise autour d'une valeur de -159 mV/ECS.

Du côté de Zircaloy-4 le potentiel d'abandon prend plutôt une seule direction, dans le sens positif. Ce type d'évolution clarifie la tendance de ce matériau à se passiver, qui est une caractéristique de ce matériau dans ce type de milieu, une couche d'oxyde stable et adhérent de type  $ZrO_2$  commence à se développer dès l'immersion du métal dans la solution augmentant ainsi son potentiel.

Lorsque les deux matériaux sont connectés par collage intime l'un contre l'autre le couple galvanique est assuré aussi bien par la dissimilarité entre ces deux matériaux en vue de leur différence entre le potentiel d'équilibre que par l'existence d'une solution électrolytique conductrice contenant des agents dépolarisateurs qui peuvent être des oxydants comme dans le cas du proton  $H^+$  et l' $O_2$  ramené par l'aération et l'agitation de la solution. Ce qui satisfait les conditions pour lesquelles un phénomène de couple galvanique puisse avoir lieu [35]

L'acier avec un potentiel plus noble constitue la cathode tandis que le Zircaloy-4 constitue l'anode. La courbe de ce couple est montrée dans la figure 31 avec les deux matériaux de base, elle présente une évolution similaire de celle du Zircaloy-4. Le potentiel du couple est proche de l'acier qui montre la grande polarisabilité du zircaloy qui est attribuée à sa passivation [35]. Cette courbe présente une montée en potentiel à partir des valeurs

négatives jusqu'à une valeur de -129 mV/ECS signifiant l'existence d'une passivation, l'acier dans ce cas est protégé par l'existence du zircaloy-4, un élément plus électro-négatif, ceci est confirmé par l'absence des oscillations traduisant dans la plupart des cas une attaque par piqure.

### III-5-2-1-2 Courbes potentiostatiques :

Les observations faites sur les courbes issues des essais en circuits ouvert sont ensuite confirmées par des essais de polarisation, les courbes obtenues à partir des tests de l'acier et le Zircaloy-4 et le couple sont montrés dans la figure 30

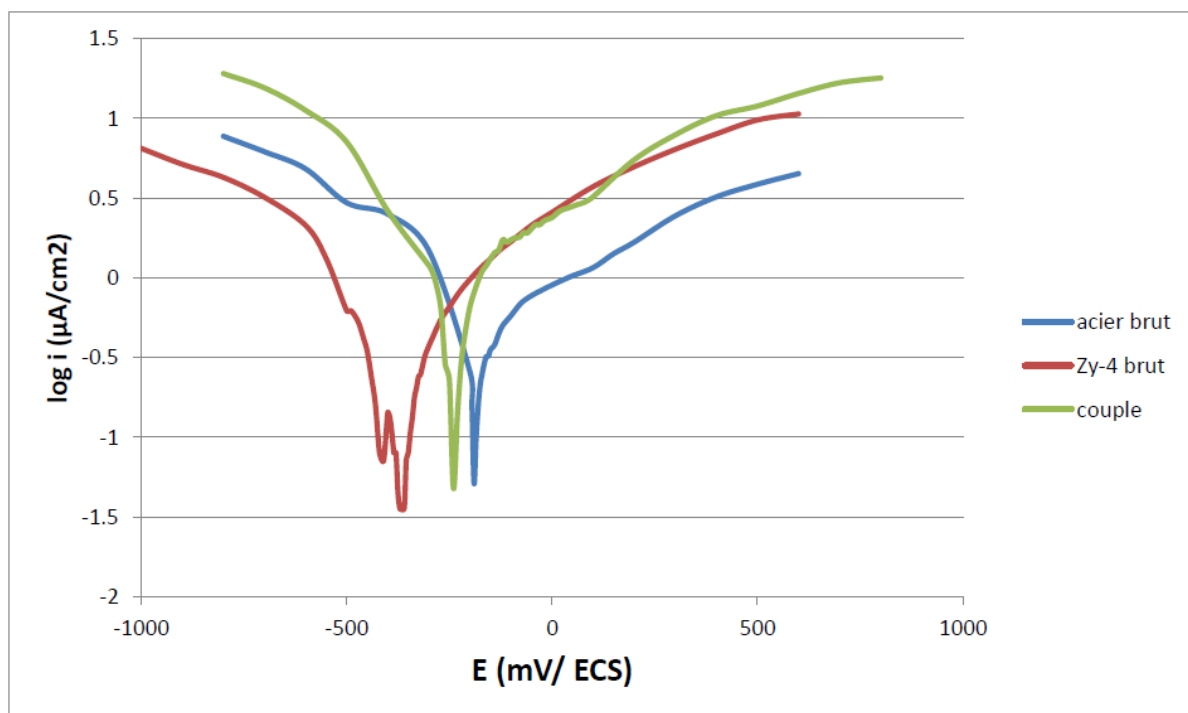


Figure 30: Courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4 et le couple à l'état brut dans la solution  $10^{-8}$  M de  $\text{FeCl}_3$

Comme nous pouvons voir dans cette figure l'intersection entre la branche cathodique de la courbe de polarisation de 304 L et la branche anodique de celle de Zircaloy-4 se coïncident parfaitement avec le potentiel de corrosion du couple, ceci peut être pris comme une affirmation de l'effet du couple galvanique.

Le zircaloy-4 et l'acier 304 L présentent une bonne résistance à la corrosion exprimée par leur faible densité de courant de corrosion ( $< 0.03 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), ces valeurs sont montrées dans le tableau 11, qui résume les différents paramètres de calcul à partir des différentes méthodes. Ces valeurs reflètent bien les propriétés de résistance de ces deux matériaux dans cette solution, Notons que le Zircaloy-4 présente une densité de courant de corrosion plus faible qui traduit par sa protection avec la couche d'oxyde formée à sa surface, ce qui concorde bien avec les résultats présentés auparavant.

De l'autre côté la densité de courant de corrosion augmente significativement dans le cas du couple qui passe à environ  $0.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , cette augmentation est en fait la conséquence

direct d'un couple galvanique, le zircaloy-4 qui est plus électronégatif forme l'anode du système et protège l'acier. La branche anodique de la courbe de polarisation du couple se superpose avec la branche anodique du Zircaloy-4 signifiant ainsi le positionnement de ce matériau dans le système qui est l'anode, cela peut être confirmé par l'absence de fluctuations indicatives de la piqûration.

Tableau 11: Présentation des résultats établis à partir des courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4 et le couple à l'état brut dans  $10^{-8}$  M

	$E_{corr}$ (mv)	$b_c$ (mV/dec)	$b_a$ (mV/dec)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$R_p$ ( $M\Omega/cm^2$ )	$i'_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$V_{corr}$ (mm/Ans)
304 L	-159	-125	250	0.229	142.6	0.254	0.03
Zy-4	-359	-192.3	178.6	0.174	258.2	0.156	0.04
couple	-129	-257.2	250	0.602	86.1	0.640	0.122

### III-5-2-2 Milieu de $10^{-2}$ M de $FeCl_3$ :

Dans cette solution, le comportement des matériaux est similaire à celui dans la solution concentrée à  $10^{-8}M$ . Le suivi du potentiel en fonction du temps montré dans la figure 33 permet de mettre en évidence le type d'évolution de chaque matériau et leur couple

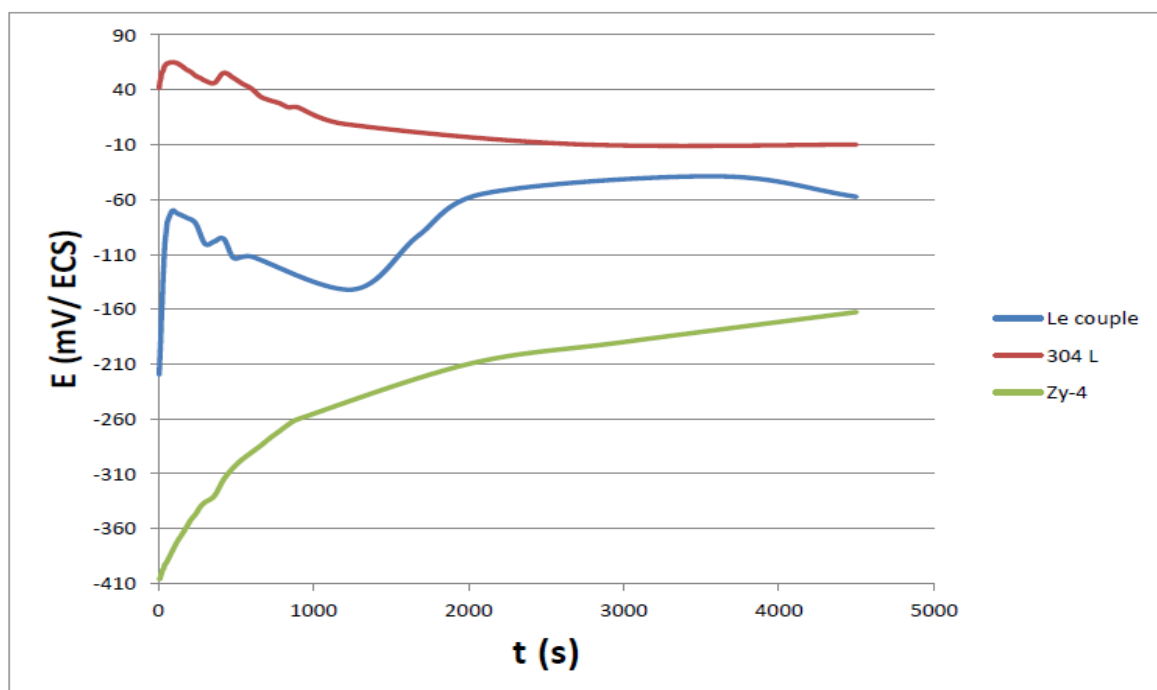


Figure 31 : Courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4 et le couple à l'état brut dans la solution  $10^{-2}$  M de  $FeCl_3$

L'acier avec un potentiel moins électro-négatif constitue la cathode du couple galvanique, sa courbe montre dans un premier temps une formation d'un film passif qui protège le métal contre la corrosion, ce film ne tient pas beaucoup dans cette solution et il va se détériorer provoquant ainsi une baisse du potentiel, Notons bien encore une fois l'existence des oscillations de potentiel indiquant une corrosion par piqure. Ces piquûrations vont disparaître au cours du temps avec la formation et l'épaississement d'un oxyde du chrome et le potentiel se stabilise ainsi.

Ce qui il a été dicté pour la cathode est effectivement le cas de l'anode ici présente le zircaloy-4, son évolution au cours du temps révèle son caractère de se recouvrir avec un film passif d'oxyde  $ZrO_2$  formé dès les premiers instants de son immersion dans la solution à cause de la grande affinité du zirconium à l'oxygène.

De l'autre côté le couple 304 L / Zy-4 on constate une distinction au niveau du comportement dans cette solution, le potentiel augmente dans un premier temps par la formation des oxydes à l'interface des deux métaux, une descente ensuite montrant la destruction des films protecteurs par l'effet du milieu acide avec une teneur très élevée en chlore cette descente est accompagnée par des fluctuations qui montrent l'existence des piquûrations, après un certain temps un nouveau film d'oxyde se forme et persiste provoquant ainsi une augmentation du potentiel, le potentiel se stabilise après l'achèvement de la formation de la couche protectrice.

Dans la figure 34 nous montrons les courbes obtenues lors de l'essai de polarisations de ces matériaux et les résultats de calcul sont illustrés dans le tableau 12 ci- après

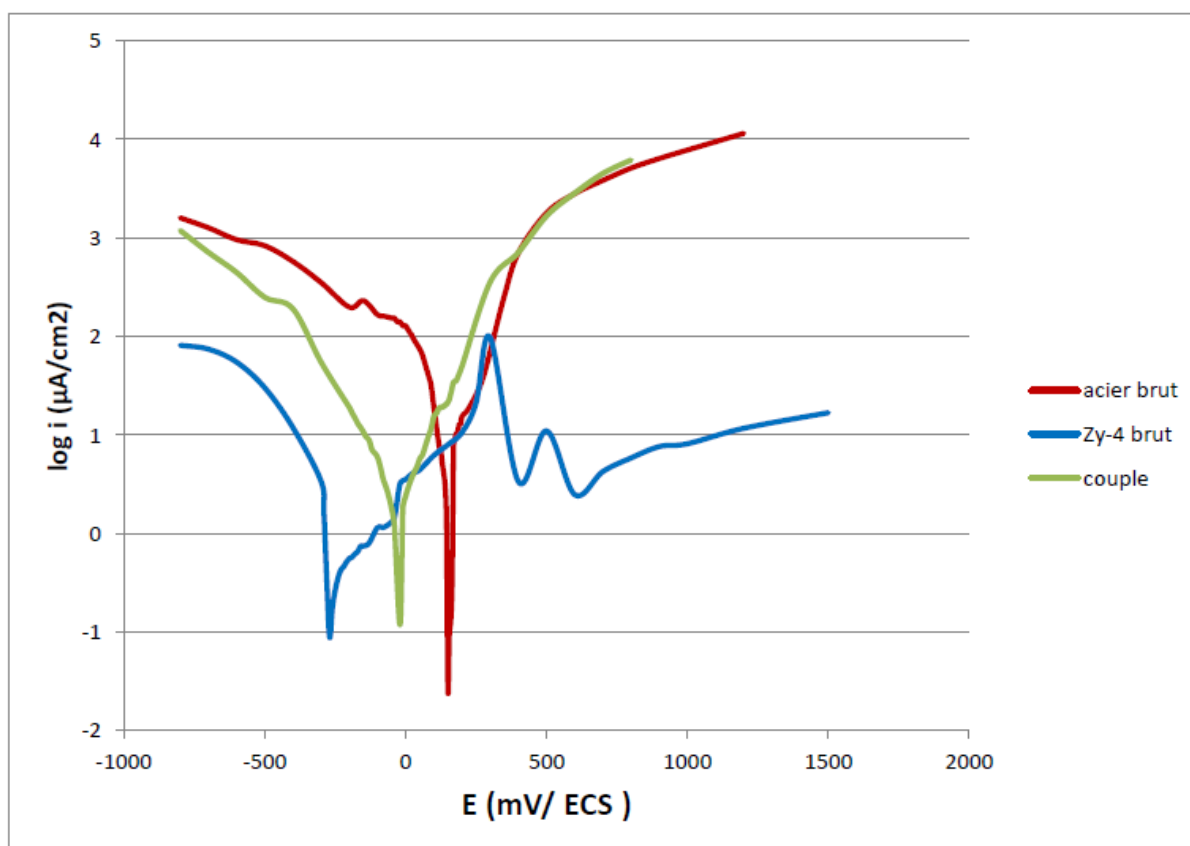


Figure 32: Courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4 et le couple à l'état brut dans la solution  $10^{-2}$  M de  $FeCl_3$

Tableau 12 : Présentation des résultats établis à partir des courbes de polarisation de l'acier

	$E_{corr}$ (mv)	$b_c$ (mV/dec)	$b_a$ (mV/dec)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\text{M}\Omega/\text{cm}^2$ )	$i'_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{corr}$ (mm/Ans)
304 L	-9.7	-58.33	103	2.5	6.3	2.58	0.344
Zy-4	-162.7	-40.36	375	0.363	46.6	0.340	0.09
couple	-57.6	-180	161.25	2.239	16.8	2.203	0.422

304 L, Zy-4 et le couple à l'état brut dans la solution  $10^{-2}$  M de FeCl<sub>3</sub>

L'examen de ces résultats confirme ce que nous avons dicté auparavant à propos de comportement des deux matériaux. Le Zircaloy-4 présente une bonne résistance à la corrosion dans cette solution même avec une grand degré de corrosivité, ceci est bien exprimé par la densité de courant de corrosion faible, qui est du à sa protection par la formation de film d'oxyde à sa surface, tandis que lorsqu'il est mis en contact avec l'acier 304 L, un matériau avec un potentiel de corrosion moins électronégatif, la densité de courant de corrosion augmente drastiquement, le matériau dans ce cas se corrode en protégeant l'acier qui constitue la cathode, toutefois l'acier 304 L dans ce milieu accueillie une densité de courant de corrosion importante indique la sensibilité de ce matériau à ce type du milieu chloruré qui a pour effet de causer une sévère attaque par piqure, celle-ci a été observé dans les courbes précédente

### III-5-3 Etude électrochimique du couple 304 L / Zy-4 à l'état traité

Dans ce qui suit , l'étude se déroulera en comparant le comportement électrochimique des deux matériaux seuls (non couplés ) avec l'état où ils sont mis en contact d'un côté et de l'autre avec le joint soudé à un paramètre de température donné, celui-là a été abordé en détail dans les chapitres précédents , cette façon d'analyser nous permet d'avoir un aperçu général sur le comportement de l'ensemble et d'interpréter les phénomènes interfaciaux intervenant lors de leur interaction avec le milieu en question.

#### III-5-3-1 A T = 1020 °C :

Les matériaux de base dans ce cas se comportent d'une façon similaire à celle dans le cas à l'état non traité (brut). Comme cela est illustré par dans la figure 33 et la figure 36 ci-dessous montrant respectivement l'évolution du potentiel d'équilibre de chaque matériau dans les deux solutions. Les constatations faites sur ces courbes révèlent que l'attitude de l'acier 304 L et le Zircaloy-4 est plutôt pareille dans les deux solutions avec un changement dans les valeurs de paramètre d'une solution à une autre, ce qui est coutumier lorsque on augmente le degré d'agressivité du milieu en changeant sa concentration. Ces valeurs sont montrées dans



le tableau 12 respectivement après examinations des courbe de polarisation de l'ensemble (figure 37,38) des matériaux dans les deux solutions.

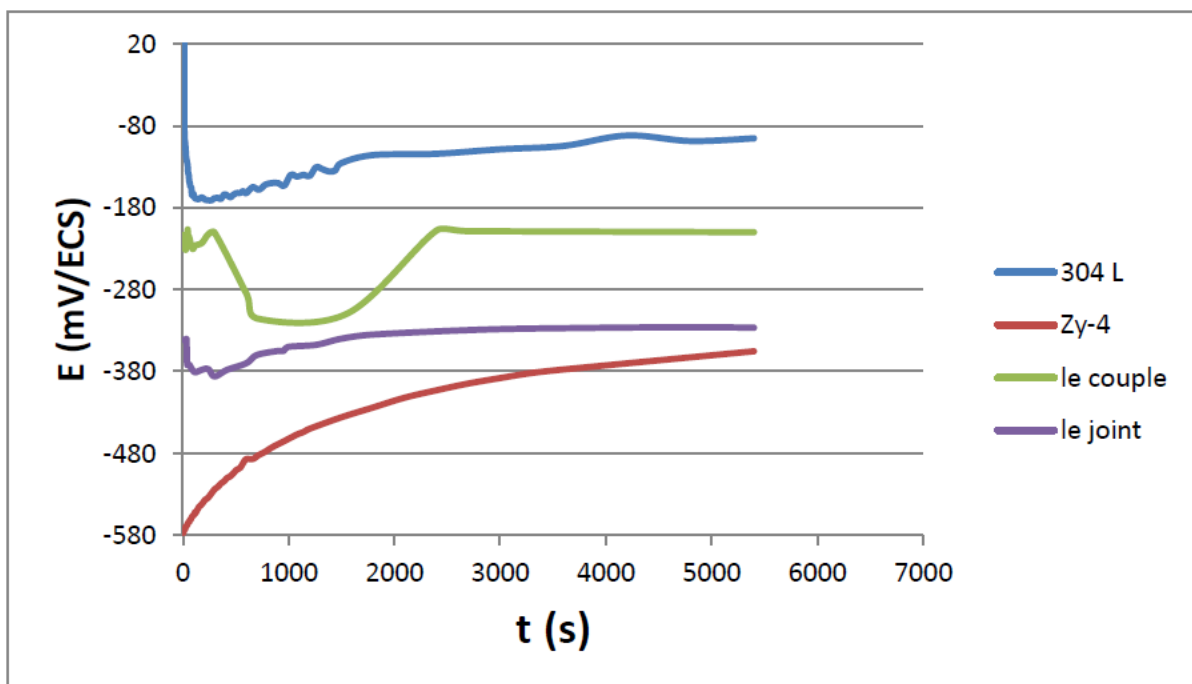


Figure 33: Evolution du potentiel en fonction du temps de l'acier 304 L, Zy-4 et couple 304 L / Zy-4 et le joint soudé à 1020 °C dans la solution  $10^{-8}$  M de FeCl<sub>3</sub>

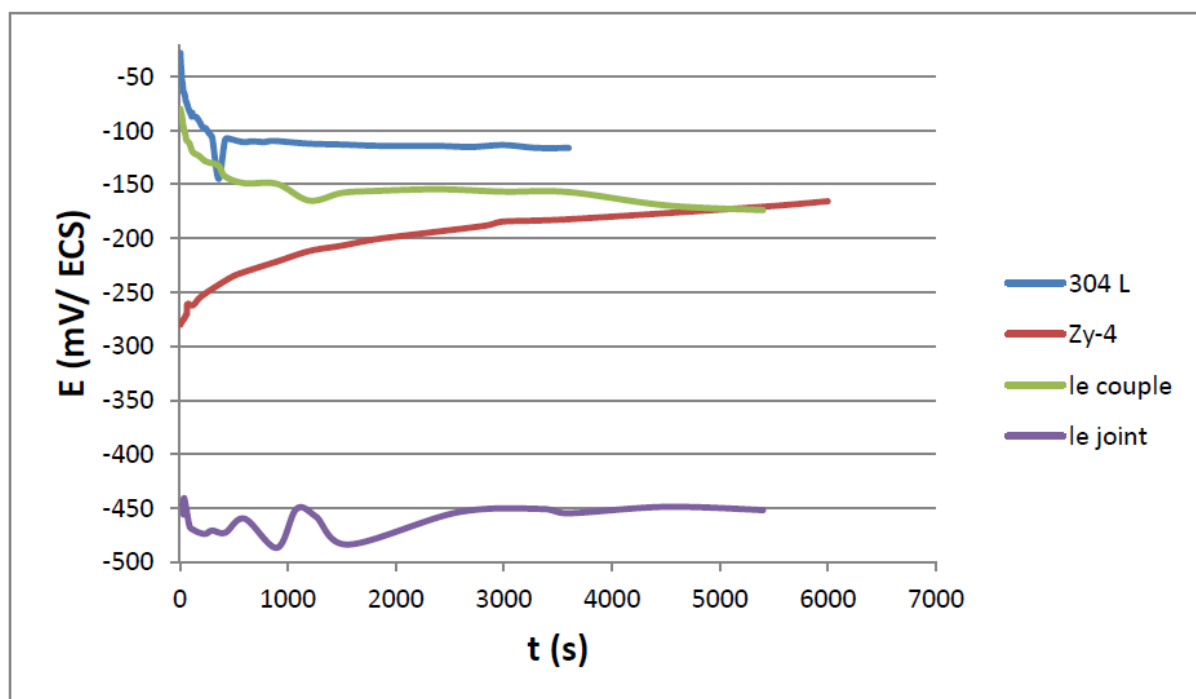


Figure 34 : Evolution du potentiel en fonction du temps de l'acier 304 L, Zy-4 et couple 304 L / Zy-4 et le joint soudé à 1020 °C dans la solution  $10^{-2}$  M de FeCl<sub>3</sub>

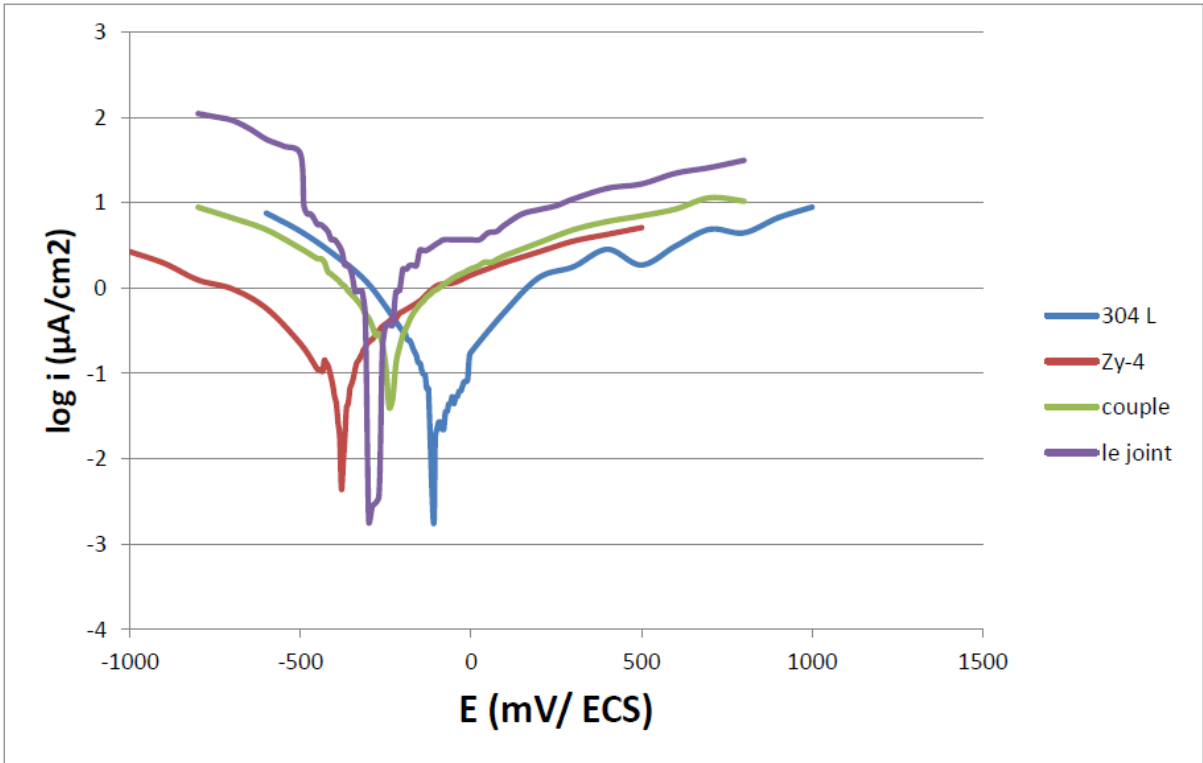


Figure 35 : Courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4 , le couple 4 et le joint soudé à 1020 °C dans la solution  $10^{-8}$  M de  $FeCl_3$

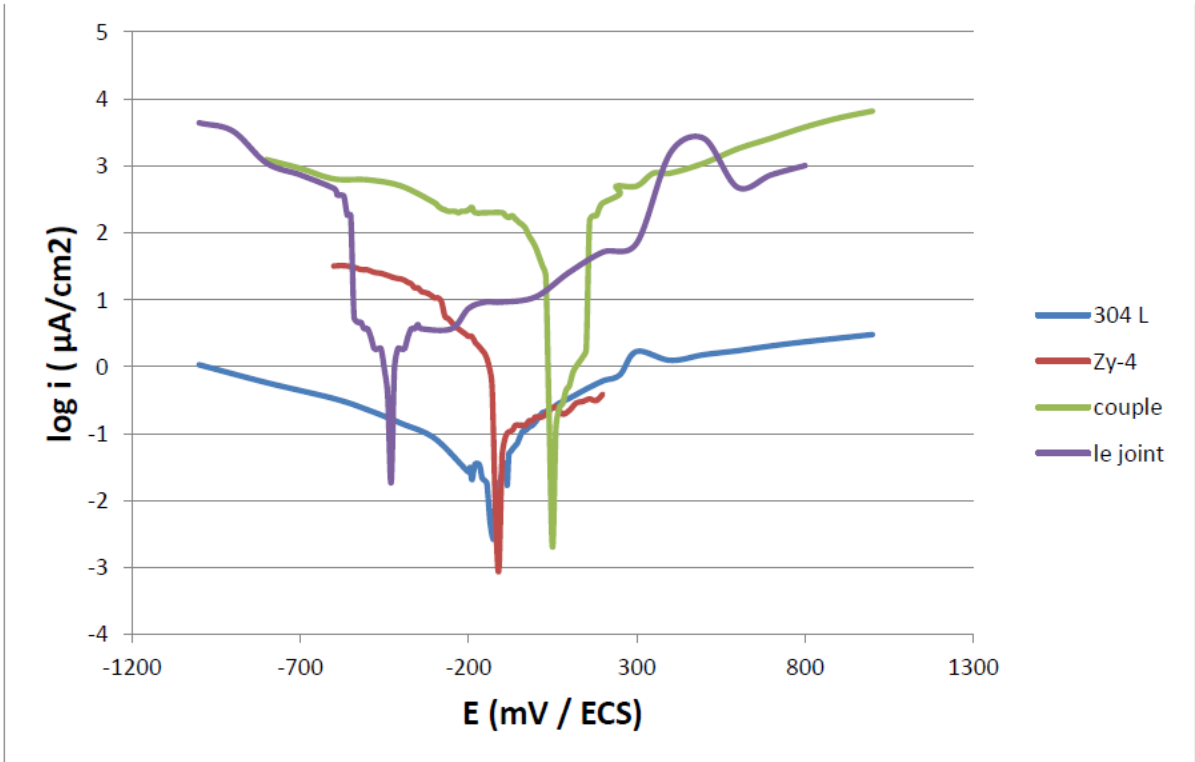


Figure 36 : Courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4 , le couple 4 et le joint soudé à 1020 °C dans la solution  $10^{-2}$  M de  $FeCl_3$

Une attaque se manifeste sur l'acier 304 L dès son immersion, ceci est exprimé par une baisse de potentiel qui remonte ensuite décrivant une formation d'un film d'oxyde à la surface du métal, le potentiel devient de plus en plus stable est les piqûres marquées par les fluctuations disparaissent avec le développement du film d'oxyde. Signalons que l'impact de ce type d'attaque est plus marqué dans le cas de la solution la plus concentrée qui présente une chute remarquable des valeurs du potentiel. De même pour le Zircaloy-4, son potentiel augmente depuis des valeurs plus basses et il se dirige dans le sens positif traduisant ainsi une passivation de ce matériau qui le protège contre la corrosion dans les deux solutions, celle-ci est une propriété intrinsèque du Zircaloy-4 qui le caractérise même dans les conditions les plus sévères comme nous pouvons l'affirmer en voyant les résultats de l'exploitation des courbes de polarisations présentées dans le tableau 12 ci-après dans les milieux concentrés à  $10^{-8}$  M et  $10^{-2}$  M respectivement le Zircaloy-4 affiche une faible densité de courant de corrosion ( $< 0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) même dans la solution la plus concentrée, ceci est en bonne confirmation avec les observations décrites auparavant ainsi en comparant la densité de courant de corrosion des deux matériaux.

De l'autre côté le couple galvanique constitué par l'anode le Zircaloy-4 avec un potentiel de corrosion plus bas et la cathode l'acier 304 L d'un potentiel plus noble voit sa densité de courant de corrosion augmenter dans le cas de la solution  $10^{-2}$  M sur l'effet de la forte concentration en éléments agissant sur la détérioration des interfaces des matériaux citons principalement le chlore et en adjonction d'un pH faible. (voir tableau 12). Cet effet est en lien direct avec le suivi de l'évolution du potentiel d'équilibre de ce dernier. Dans le premier cas de la solution concentrée de  $10^{-8}$  M la courbe montre que le matériau se passive après avoir été attaqué, le potentiel converge à une valeur située entre les potentiels de l'acier 304 L et le Zircaloy-4 et dissimule de ce fait les attaques enregistrées en premier lieu. Pendant que dans la solution la plus concentrée on voit son potentiel continuer à diminuer à partir de la mise en solution affirmant de la sorte ce que nous venons d'évoquer. La densité de courant de corrosion est même plus importante par rapport à celle des deux matériaux de base dans le cas des deux solutions par conséquent de l'effet de coupler ces deux matériaux provoquer une altération de l'état des deux matériaux, le zircaloy-4 se dégrade en protégeant l'acier 304 L qui a le potentiel d'équilibre plus noble.

En revanche le joint soudé présente un comportement analogue à celui du couple 304 L / Zy-4 avec une dissidence vers le côté du zircaloy-4, son évolution comme nous l'avons décrit dans les chapitres précédents de comporte une détérioration puis le potentiel s'équilibre à une valeur entre les potentiels de deux matériaux de base.

La courbe de polarisation du joint soudé montre un décalage par rapport à celle du couple, et c'est le cas même de son potentiel en circuit ouvert, le décalage est marqué de côté de zircaloy-4 ceci est attribué à le phénomène intervenant lors de l'établissement de ce joint, le zircaloy-4 diffuse en grande quantité lors du cycle de chauffage de traitement de soudage et remporte sur l'ensemble des constituants dans la jonction entre les deux matériaux comme cela est illustré par le profil de concentration de la jonction, les analyses chimiques sont montrées dans la figure 23. Le comportement du zircaloy remporte sur l'ensemble et constitue la matrice des réseaux d'une part et l'anode du système d'une autre part, cela est bien en accord avec les courbes de tendances décrites dans les paragraphes précédents.

Une autre différence est observée au niveau de la densité de courant de corrosion, qui est deux fois plus grande que celle du couple dans les deux solutions, cette différence est attribuée à la différence en point de vue constitutif entre le joint soudé et le couple non soudé. La jonction obtenue lors du soudage est présente des phases intermétalliques de type  $\text{Zr}_2(\text{Fe},\text{Ni})$ ,  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$  et des eutectiques.

Ces intermétalliques contribuent par leur propre potentiel de corrosion et constituent des sites anodiques et cathodiques par rapport à la matrice, aggravant ainsi la corrosion de la jonction soudée[14].

Tableau 13: Présentation des résultats établis à partir des courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4, couple et le joint soudé à 1020 °C dans les deux solutions

III-5-3-2 A T = 1050 ° C :

		$E_{corr}$ (mv)	$b_c$ (mV/dec)	$b_a$ (mV/dec)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$R_p$ $M\Omega/cm^2$	$i'_{corr}$ $\mu A/cm^2$	$V_{corr}$ mm/Ans
10 <sup>-8</sup> M	304 L	-95.4	-113.6	227.27	0.047	633	0.052	0.0069
	Zy-4	-344,3	-192.3	178.6	0.079	818	0.055	0.014
	couple	-210	-266.7	250	0.323	203	0.295	0.057
	joint	-300	-150	256	0.708	60	0.680	0.139
10 <sup>-2</sup> M	304 L	-116	-240	109	0.158	191	0.17	0.22
	Zy-4	-162.7	-40.36	140	0.100	113.2	0.132	0.301
	couple	-173.8	-120	140	19.95	1.42	19.304	3.7
	joint	-430	-170	130	1.25	3.02	1.247	2.4

Les matériaux à cette température n'éprouvent aucun changement par rapport à ce qu'il a été aperçu dans le cas des autres états. L'examen des courbes de l'évolution de potentiel d'équilibre en fonction du temps (figure 37, 38) prouve que le positionnement de l'anode et la cathode construisant le couple galvanique reste inchangé, le zircaloy-4 plus électro-négatif de côté de l'anode et l'acier 304 L avec un potentiel plus noble de côté de la cathode. Leur comportement est similaire dans les deux solutions. Ceci est le cas même de joint soudé et le couple galvanique. Par ailleurs le joint présente un comportement plus rapproché de côté de zircaloy-4, son potentiel de corrosion se converge vers celui de ce dernier, ceci est représenté aussi par la superposition des courbes de polarisation de l'ensemble de matériaux dans le cas des deux solutions (figure 39,40). Cet effet est révélé auparavant et qui est dû au fait que zircaloy-4 prédomine dans la surface de la jonction entre les deux matériaux. Cet élément dirige le comportement de l'ensemble en représentant d'une part l'anode du système galvanique acier 304 L/Zy-4 et d'autre part la matrice du joint soudé.

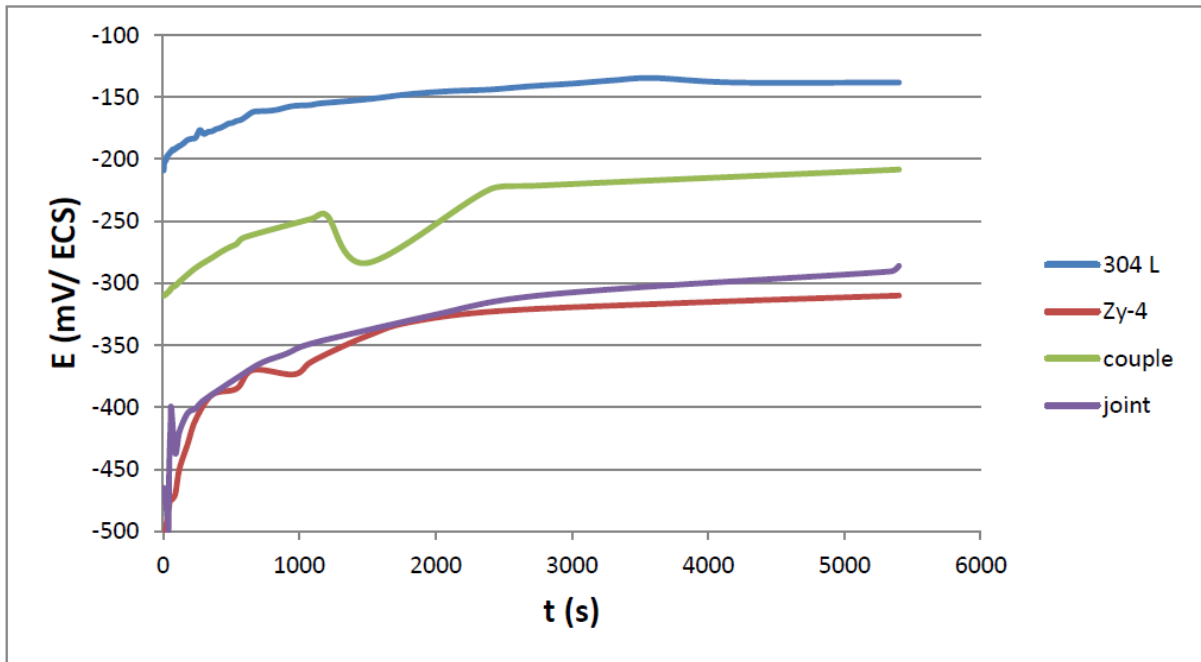


Figure 37: Evolution du potentiel en fonction du temps de l'acier 304 L, Zy-4 et couple 304 L / Zy-4 et le joint soudé à 1050 °C dans la solution  $10^{-8}$  M de  $FeCl_3$

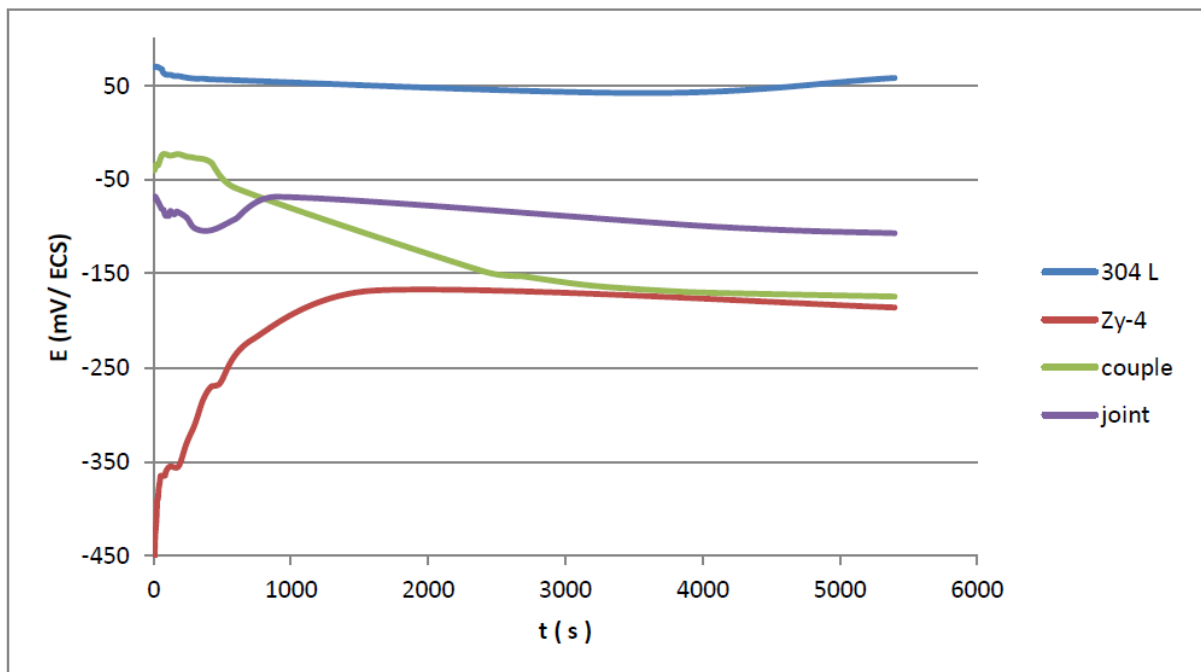


Figure 38: Evolution du potentiel en fonction du temps de l'acier 304 L, Zy-4 et couple 304 L / Zy-4 et le joint soudé à 1050 °C dans la solution  $10^{-2}$  M de  $FeCl_3$

Ces expérimentations étant en bonne confirmation avec les résultats de l'exploitation des courbes de polarisation ci-dessous ( tableau 13 ), la densité de courant de corrosion de la jonction soudée est plus grande d'un facteur de 2 que celle du couple galvanique, Signalons dans ce cas un augmentation drastique de la densité de courant de corrosion suite à l'impact de milieu agressif dans le cas de la solution la plus concentrée, ceci est plus marqué de côté joint soudé par raison constitutionnelle comme éclairé auparavant et qui est résumé par la présence des intermétalliques assemblés avec des fissures dans l'interface de ce dernier.

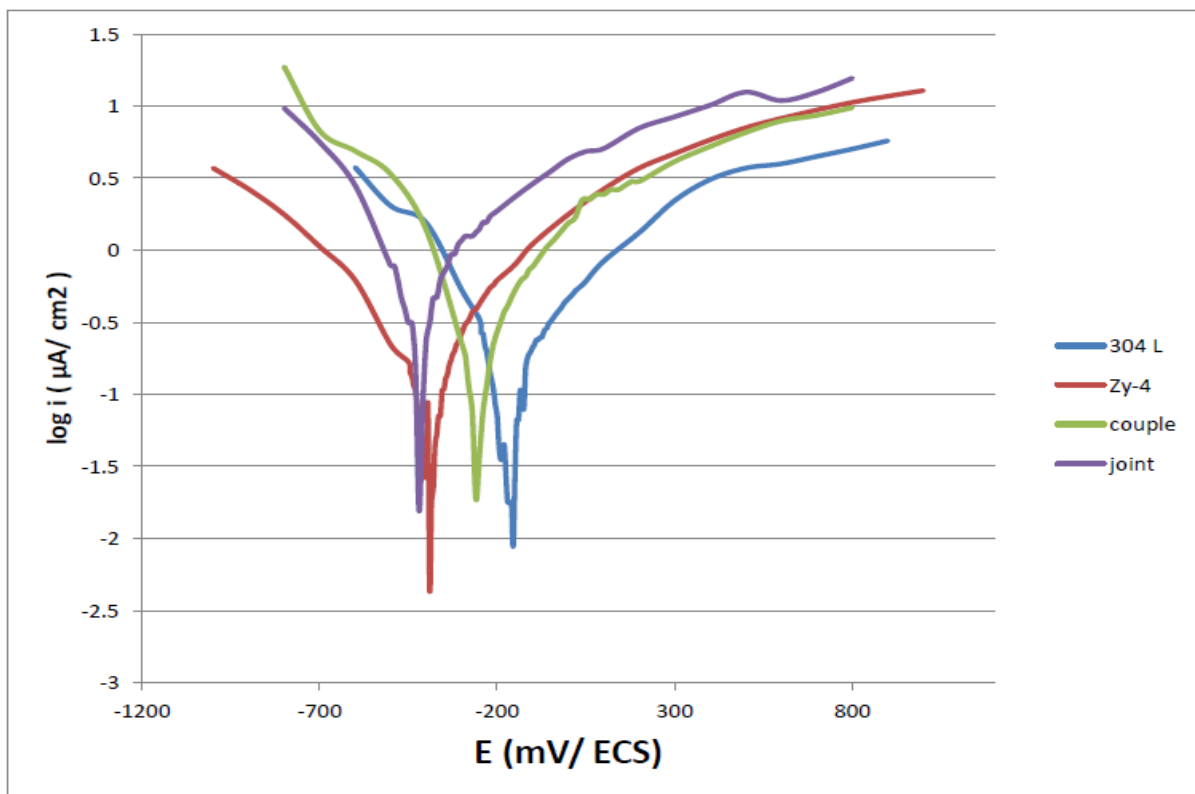


Figure 39: Courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4 , le couple 4 et le joint soudé à 1050 °C dans la solution  $10^{-8}$  M de  $FeCl_3$

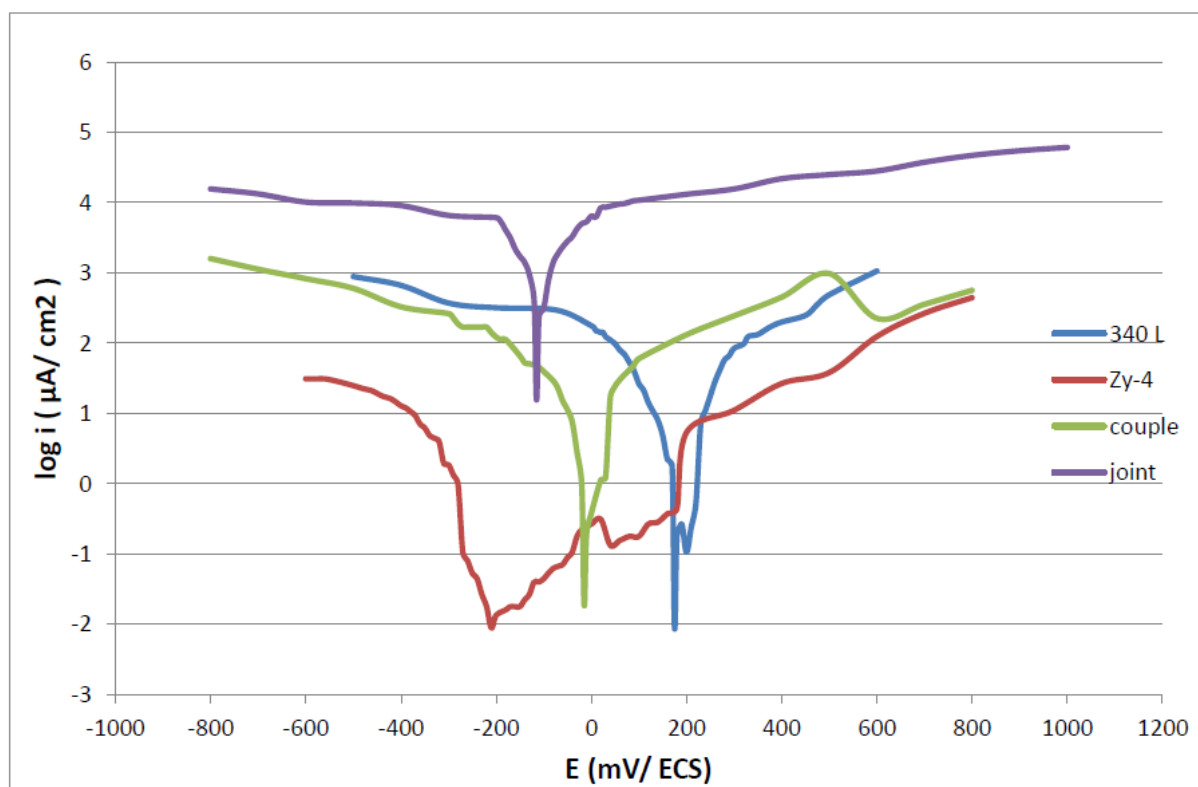


Figure 40: Courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4 , le couple 4 et le joint soudé à 1050 °C dans la solution  $10^{-2}$  M de  $FeCl_3$

Tableau 14: Présentation des résultats établis à partir des courbes de polarisation de l'acier 304 L, Zy-4, couple et le joint soudé à 1050 °C dans les deux solutions

		$E_{corr}$ (mv)	$bc$ (mV/dec)	$ba$ (mV/dec)	$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ M $\Omega$ /cm <sup>2</sup>	$i'_{corr}$ $\mu$ A/cm <sup>2</sup>	$V_{corr}$ mm/Ans
10 <sup>-8</sup> M	304 L	-95.4	-113.6	227.27	0.120	417	0.135	0.018
	Zy-4	-344,3	-192.3	178.6	0.072	818	0.055	0.023
	couple	-210	-266.7	250	0.173	259	0.160	0.03
	joint	-286.1	-180	160	0.251	126.9	0.29	0.59
10 <sup>-2</sup> M	304 L	-116	-240	109	1.585	191	1.3	0.2
	Zy-4	-162.7	-40.36	140	0.132	113.2	0.340	0.301
	couple	-173.8	-120	140	11.95	3.02	12.304	2.44
	joint	-107	-90	120	75.6	0.3	73.25	1.45

En dehors de l'état de la jonction soudé et le couple galvanique des deux matériaux, le résultat de l'examen de l'acier 304 L et le zircaloy -4 pris chacun seul dans la solution montre que ces deux matériaux ont une bonne propriété de résistance à la corrosion exprimée par la faible densité enregistrées dans les différentes situations ( brut ou traité ), néanmoins le zircaloy-4 présente une densité de courant de corrosion relativement mois faible que celle de l'acier 304 L . la faible teneur en carbone dans le 304 L réduit sa sensibilité de subir des corrosion intergranulaire induit par la précipitation de précipitation des carbures de chrome dans les joint de grains. De plus, le taux de chrome et de nickel de ce dernier améliore sa résistance à la corrosion en renforçant la couche d'oxyde protecteur.

Le Zircaoly-4 étant un élément connu par sa bonne propriété lorsqu'il s'agit de la résistance contre la corrosion , a tendance de se recouvrir avec une couche d'oxyde protecteur, celle-ci étant une de ces performances qui le caractérise dans les différents situations, ceci est prouvé par l'examen des essais de ce dernier dans différents états ( brut, traité à 1020 °C ou à 1050 °C ) ; sa densité de courant de corrosion est faible et son potentiel d'abandon est pratiquement le même dans les trois cas, ce fait nous ramène à dire que son comportement est en fait indépendant de sa microstructure. Ces résultats semblent rejoindre ceux de la littérature [38].

### **III-5-4 Conclusion**

Le travail effectué dans cette partie d'étude nous a permis d'établir une perception sur le comportement de la jonction soudée entre l'acier 304 L et le Zircaloy-4, les résultats obtenus montrent bien l'effet du zirconium sur le comportement des jonctions en raison de la quantité importante de cet élément dans le joint soudé, ceci a été attesté par les différents essais pour les trois cas et pour les deux solutions. En outre, les deux matériaux de base présentent pratiquement le même comportement que ce soit à l'état brut ou à traité à 1020 °C et à 1050 °C qui montre que le traitement n'affectent pas vraiment leur bonne propriété de résistance à la corrosion qui est due à leur tendance à se recouvrir par une couche d'oxyde protectrice.



## Conclusion générale

Le travail présenté dans cette étude traite, sous différents aspects, les microstructures développées dans les jonctions de soudure réalisées par soudage par diffusion de zircaloy-4 et l'acier inoxydable austénitiques 304 L et le comportement de ces dernières dans un milieu chloruré dans d'objectif de déterminer les principaux facteurs intervenant dans leur comportement électrochimiques dans un milieu corrosif.

La réalisation de ces jonctions est faite au moyen d'un procédé de soudage par diffusion. Celui-ci peut éventuellement résoudre un certain nombre de problème d'assemblage qui sont d'ailleurs difficile à traité avec les techniques classiques. Toutefois, l'optimisation, des paramètres opératoires nécessite de prendre en compte un grand nombre de facteurs, tels que l'ensemble des caractéristiques physicochimique et mécaniques des matériaux ainsi que les contraintes opératoires. Il en résulte de cette opération des modifications structurales des matériaux de bases et les jonctions présentant ainsi des hétérogénéités d'ordre physicochimiques résultantes des phénomènes d'interdiffusion et d'interaction des différents éléments des métaux de base. Ces phénomènes de grande complexité ont beaucoup d'ascendant sur le comportement des jonctions vis-à-vis des milieux où elles sont soumises à des environnements agressifs dans l'application nucléaire

Partant de ces faits, le travail mené consiste en premier lieu de réaliser des jonctions par soudage par diffusion, les paramètres opératoires des cycles thermiques notamment la température et le temps de maintien sont choisis de telle sorte d'une part d'obtenir une jonction optimale et d'autre part pour faire apparaitre autant que faire se peut tous les phénomènes qui peuvent avoir lieu au cours du processus, ces phénomènes qui sont fonction de température, pression et du temps on se basant sur des études paramétriques faites sur des soudages par diffusion de ces deux matériaux notamment celle de.

Pour suivre le comportement à la corrosion des jonctions en question l'étude s'est donc axée sur deux études complémentaires, la première consiste en une comparaison entre le comportement de deux jonctions soudée à deux températures 1020 et 1050°C en faisant varier la concentration du milieu. Ce qui met en évidence simultanément l'effet de la température et du milieu sur le comportement de ces jonction, la deuxième consiste en comparaison entre les jonctions soudés et le couple galvanique conçu à partir de 304 L et Zy-4, dans le but de discerner l'attitude des deux jonctions.

Les alliages étudiés, les méthodes de caractérisation physicochimique et les conditions expérimentales dans lesquelles nous nous sommes placés pour obtenir des résultats fiables sont décrits. Les techniques expérimentales utilisées sont variés et complémentaires. Elles vont de l'élaboration de jonctions 304L/Zy-4 (échantillonnages, assemblage, métallographie, choix des paramètres, soudage) aux techniques de caractérisations physicochimique (micrographies optique et électronique à balayage, EDS – spectrométrie à sélection d'énergie- et le DRX diffraction des rayons X-)

La synthèse et l'analyse des résultats expérimentaux nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

Les deux jonctions sont constituées par un mélange des intermétalliques ayant eu lieu par interdiffusion et interaction entre les élément de l'acier 304 L et de Zy-4, ces jonction se présentent en bandes par un phénomène d'une diffusion polyphasée, elles sont constituées de trois zone distinctes, la première d'épaisseur  $\sim 4$  à  $6 \mu\text{m}$  de type  $\alpha$  -(Fe,Cr), elle se situe du

côté l'acier. La deuxième d'épaisseur  $\sim 25 \mu\text{m}$  se compose d'un mélange de phase  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2 + \text{Zr}_2(\text{Fe},\text{Ni})$  pour la jonction  $1020^\circ\text{C}$  et de mélange ' $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2 + \text{Zr}_2(\text{Fe},\text{Ni})$ ' et un mélange de ' $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2 + \alpha\text{-Zr}$ ' pour la jonction  $1050^\circ\text{C}$ , la troisième zone d'épaisseur  $\sim 70 \mu\text{m}$  pour la jonction  $1020^\circ\text{C}$  et de  $\sim 650 \mu\text{m}$  pour la jonction  $1050^\circ\text{C}$ , sa microstructure se compose à  $1020^\circ\text{C}$  de deux mélanges eutectiques ' $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2 + \alpha\text{-Zr}$ ' et ' $\text{Zr}_2(\text{Fe},\text{Ni}) + \alpha\text{-Zr}$ ', tandis que cette couche présente à  $1050^\circ\text{C}$  des dendrite en plus des deux mélanges eutectiques précédents.

A  $1050^\circ\text{C}$ , les phases intermétalliques sont répandues sur une large surface d'environ  $650 \mu\text{m}$  par effet de détachements de ces derniers par conséquence de la transformation totale de cette couche en liquide. Au cours du refroidissement, cette couche se solidifie faisant apparaître des dendrites. Cette jonction présente un certain nombre de fissures d'origine thermomécanique dûes à l'effet simultané de l'élévation de température et de l'application de la pression, ces faits vont avoir une incidence sur le comportement de cette dernière vis-à-vis du milieu chloruré.

L'étude électrochimique proprement dite nous a permis de mettre en lumière les effets décrits précédemment et révèle en raison d'une variation du paramètre de concentration du milieu que l'impact de ce dernier est plus marqué sur la jonction soudés à  $1050^\circ\text{C}$ , cette dernière voit sa sensibilité augmenter au mesure où on augmente la concentration du milieu ce qui est traduit par l'influence des ions agressif présent dans la solution (principalement le chlore) sur les défaut proprement dit est qui constituent des sites d'amorçage d'une corrosion localisée.

La séquence adoptée dans le cadre de cette étude permet dans un deuxième temps de mettre en évidence l'origine du comportement électrochimique des deux jonctions en comparaison avec celui des couples galvaniques. Cela a montré l'effet du zirconium sur le comportement global du joint soudé. Ce phénomène est attribué à la grande quantité diffusante de ce dernier dans la jonction soudée.

Le travail entrepris a abouti à un certain nombre de résultats accompagnés des interprétations avancées à l'aune des expériences réalisées, mais il n'en demeure pas moins que cette étude demande des affinements qui font l'objet de nos perspectives de recherche. En particulier, l'examen micrographique des matériaux d'étude (métaux de base et jonctions) issues des essais électrochimiques. Une analyse des produits de corrosion, au moyen de la sonde électronique, et de la fluorescence X en vue de cerner les mécanismes de corrosion, nous aiderons à obtenir une meilleur compréhension des phénomènes complexe intervenant dans le processus d'assemblage de 304 L/ Zy-4. Par ailleurs, notre intérêt portera également sur la recherche des conditions susceptibles d'améliorer ces matériaux vis-à-vis de la corrosion rencontré dans le domaine de l'application nucléaire.

## Références bibliographiques

- [1] K. Bhanumurthy, D. Joyson, S. B. Jawale, A. Laik and G.K. Dey, Diffusion bonding of nuclear materials . BARC newsletter, (2013), 330 1 (3-4)
- [2] K.Q. Feng, H.S. Chen, J. Xiong, and Z.X. Guo, Investigation on diffusion bonding of functionally graded WC-Co/Ni composite and stainless steel, Mater.Design, (2013)
- [3] Y Jouffrey, soudage par diffusion au four sous vide, soudage et tech connexes-01-02 (1989)
- [4] Blanchet B., Boulanger J.J., Boulanger F., Le Penven Y., Le soudage par diffusion, Soudage et techniques connexes (mars– avril 1975)
- [5] R. Lison, Application du soudage par diffusion à l'état solide à l'assemblage de métaux dissemblable, Le soudage dans le monde (1985).
- [6] K. Bhanumurthy, J. Krishnan G.B. Kale , R.K. Fotedar,A.R. Biswas , R.N Arya.Tubular transition joint between Zy-2 and stainless steel. J. Mat. Proc. Tech. 54 (1995)
- [7] F. Nagase, T. Otomo and H. Uetsuka. High temperature interaction between Zircaloy-4 and Stainless Steel Type 304. Japan Atomic Energy Research Institute March (2001)
- [8] B. Derby, E.R. Wallach, diffusion bonds in iron and a low-alloy steel, Journal of materials science 19 (1984)
- [9] M. Hourcade, le soudage diffusion a l'état solide (Tr <950°C), exemple des métaux ou alliages de Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo ou W, mai- juin (1989)
- [10] W.Stephens Extractive metallurgy of zirconium 1945 to the present. ASTM-STP, no 824 (1984)..
- [11] B.Lustman Zirconium technology : twenty years of evolution. ASTM (American Society for Testing and Materials), STP (Special Technical Publication), no 681, (1979)
- [12] M.Armand Zirconium et hafnium, métallurgie et applications. Bulletin du Cercle d'Études des Métaux, tome XII, no 3 sept. 1972.
- [13] B. Lustman et F.Kerze F, The Metallurgy of Zirconium. National Nuclear Energy Series, vol. 7 (4), Mc Graw Hill Book C° Inc., New York, 1955.
- [14] B. Zaid, M. Taouinet, N. Souami, S. Lebaili. Microstructure and Corrosion Aspects of Dissimilar Joints of Zircaloy-4 and 304L Stainless Steel; Journal of Materials Engineering and Performance vol. 22 issue 3 March (2013)
- [15]G.Beranger G.Lacombe P.Tricop . Le Zirconium. Matériau pour industries chimiques. Les Éditions de physique, 1992.
- [16] EN 10088-1 : Aciers inoxydables. - Partie 1 : liste des aciers inoxydables
- [17] H. Ordenbach , Les aciers inoxydables : propriétés, mise en oeuvre, emploi, normes, Paris : Tec et Doc1990.
- [18] M. Colombie , Matériaux métalliques, technique et Ingénierie, Dunod,2017.

- [19] J. Barralis, G. Maeder, *Métallurgie, élaboration, structures-propriétés, normalisation*, collection « Les précis AFNOR/Nathan », 2005 (ISBN 978-2-09- 179582-9)
- [20] J. Philibert et al, *op. cit.*, p. 617.
- [21] Pierre-Jean Cunat, « Aciers inoxydables, critères de choix et structures », traité « Matériaux métalliques », Techniques de l'ingénieur, mars 2000, p. M4540-7.
- [22] Michel Dupeux, *Aide mémoire sciences des matériaux*, éditions Dunod, Paris, 2004 (ISBN 978-2-10-005458-9).
- [23] Lacombe P., Baroux B., Béranger G., *Les aciers inoxydables*, Éditions de physique, Les Ulis, 1990. (Édition anglaise : *Stainless Steels*, 1993).
- [24] J.C. LIPPOLD, *Welding Metallurgy and weldability of stainless steel*, 2005
- [25] A.J.SEDRIKS, *Corrosion of stainless steels*, J.Wiley & Sons, 1979.
- [26] Fontana et Greene, « Technologie de la corrosion », Direction projets de centrale génie, 1972.
- [27] J.J. Lamoureux, « Précis de corrosion », Groupe ABBDL, 1980.
- [28] D.Landolt, « Corrosion et chimie de surface des métaux », Presses polytechniques et Universitaires Romandes, 1997.
- [29] G. Fontana, *Corrosion Engineering*, Third edition, Mars 1988
- [30] F. Nagase, T. Otomo and H. Uetsuka. High temperature interaction between Zircaloy-4 and Stainless Steel Type 304. Japan Atomic Energy Research Institute March (2001).
- [31] WL. Fong, and DO. Northwood, Identification of second-phase particles in zircaloy-4 nuclear fuel sheathing, *Metallography*, (1982)
- [32] A. R. Massih, T. Andersson, P. Witt, M. Dahlback et M. Limback : Effect of quenching rate on the B-to-a phase transformation structure in zirconium alloy. *J. Nucl. Mater.*, 322(2-3): (2003)
- [33] A. Lebaili, M. Taouinet, D. Nibou, S. Lebaili, and F. Hodaj. Effect of Isothermal Hold on the Microstructural Evolution of the Stainless Steel 304L/Zircaloy-4 Interface. *Journal of Materials Engineering and Performance*. July (2017), Volume 26, Issue 7
- [34] M.M. Atabaki, Microstructural Evolution in the Partial Transient Liquid Phase Diffusion Bonding of Zircaloy-4 to Stainless Steel 321 Using Active Titanium Filler Metal, *J. Nucl*
- [35] M.E. El-Dahshan , A.M. Shams El Din, H.H. Haggag , Galvanic corrosion in the systems titanium/316 L stainless steel/ Al brass in Arabian Gulf water.. *Desalination* 142 (2002).
- [36] U.R.Evans, *The Corrosion and Oxidation of Metals*, Edward Arnold, London, 1960,
- [37] M.E. El-Dahshan, A.M. Shams El-Din and H.H.Haggag, The Effect of Heavy Metals Ions on the Pitting Corrosion of Various Stainless Steel Alloys,

- [38] A. Ravi Shankar a, V.R. Raju a, M. Narayana Rao , U. Kamachi Mudali H.S.  
Khatak a, Baldev Raj, Corrosion of Zircaloy-4 and its welds in nitric acid medium, Corrosion Science 49 (2007).
- [39] B.Baroux D. Gorse Physique des films passifs. Éditeurs Scientifiques, les Éditions de Physique, les Ulis, 1994
- [40] R .Morris, W. Smyrl , Galvanic interactions on random heterogeneous surfaces, J . Electrochem . Soc . 136 (1989)
- [41] V. Proton, J. Alexis, E. Andrieu, J. Delfosse, C. Lafont. Characterisation and understanding of the corrosion behaviour of the nugget in a 2050 aluminium alloy Friction Stir Welding joint, Corr. Sci., 73 (2013)
- [42] V. Proton, J. Alexis, E. Andrieu, C. Blanc, J. Delfosse, L. Lacroix, and G. Odermer, Influence of Post-Welding Heat Treatment on the Corrosion Behavior of a 2050-T3 Aluminum-Copper-Lithium Alloy Friction Stir Welding Joint, J. Electrochem. Soc. 158 (2011)
- [43] H.P. Hack, Evaluation of Galvanic Corrosion, Metals Handbook, Corrosion, Vol. 13, ASM International, Metals Park, OH, 1987

