

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique

Ministère de l'Enseignement Supérieur

et de la Recherche Scientifique

Ecole nationale Polytechnique



وزارة التعليم العالي

و البحث العلمي

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

Département Métallurgie

Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux

Mémoire de Magister

Réalisé par :

HACINI Amina

Ingénieur d'Etat en Métallurgie

Proposé par :

Mr. DJEGHLAL Mohamed Lamine

THEME

**EFFETS DE PRECIPITATION DES CARBURES DE CHROME ET
LA PHASE SIGMA SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE ET LA
RESISTANCE A LA CORROSION DES JOINTS SOUDES EN ACIER
INOXYDABLE DUPLEX S32550 (25%Cr)**

Membres du jury :

Mr. BOUABDALLAH Mebrouk	Professeur ENP	Président de jurys
Mr. ABBADLI Kamel	Chargé de cour ENP	Examineur
Mr. BENCHETTARA Abdelkader	Maître de conférences USTHB	Examineur
Mr. SALHI Saïd	Professeur ENP	Examineur
Mr. DJEGHLAL Mohamed Lamine	Maître de conférences ENP	Directeur de Thèse

Juin-2007

10, Avenue Hassen Badi El-Harrach, Alger

ملخص

إن حديد الصلب الغير قابل للأكسدة ذو البنية المزدوجة (أستينوفيرييتي) يتأثر بظاهرة الإزمان و ينتج عنه ترسبات غنية بالمواد المضافة لحديد الصلب المزدوج البنية (كروم،موليبدان)، ناتجة عن عوامل عدة أهمها الإزمان خلال فترة الخدمة.

من هنا، تأتي دراستنا للإتمام الأعمال المنجزة سابقا . سننترق إلى تأثير ترسبات الطور " سيغما" و كربيدات الكروم على الخواص الميكانيكية و مقاومة التآكل الموضعي لحديد الصلب المزدوج البنية (25% كروم) بعد تلحيمة. سيخضع إلى معالجة حرارية تتمثل في تسخين إلى درجة حرارة 1050 °م متبعا بتبريد سريع في الماء. ثم نجري معالجة تطبيع (الإزمان) عند 850 °م لفترات زمنية مختلفة

إن كمية الترسبات ستؤثر على صلابة الحديد و مثانته وكذلك مقاومته للوخر في وسط كلوري (شوارد Cl⁻) و في درجات حرارية مختلفة.

إن تقييم مقاومة التآكل تم عن طريق دراسة كهر و كيميائية المعروفة بطريقة الاستقطاب ذات الكمون الدينامي الدوري.

كلمات مفتاح

حديد الصلب الغير قابل للأكسدة ذو البنية المزدوجة، الطور " سيغما"، كربيدات الكروم، ومقاومة التآكل الموضعي، الوخر، الإزمان، الاستقطاب الدوري.

Résumé :

Les aciers inoxydables duplex sont susceptibles aux phénomènes de vieillissement engendrés par la précipitation de certaines phases riches en éléments d'alliage. C'est dû à plusieurs facteurs tel que le vieillissement pendant la période de service.

Delà, vient notre étude compléter les travaux déjà accomplis. On abordera l'effet de la phase sigma et les carbures de chrome sur les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion localisée des aciers duplex à 25% Cr après soudage.

On effectuera un traitement de mise en solution à 1050°C suivi d'un refroidissement rapide à l'eau, puis un traitement de vieillissement à 850°C à différents de temps.

La quantité de précipité a un effet néfaste sur la ténacité et la résistance aux piqûres dans un milieu chloruré (Cl⁻) pour des températures différentes.

L'évaluation de la résistance à la corrosion se fera par voie électrochimique en utilisant la méthode de polarisation potentiodynamique cyclique.

Mots clés : Acier duplex, phase sigma, carbures de chrome, corrosion localisée, piqûres, vieillissement, polarisation cyclique.

Abstract:

Duplex stainless steels are susceptible to ageing. This later leads precipitates rich in addition elements (Cr, Mo) and caused by various factors such as ageing during servicing period.

Our study comes to complete previous works. We focused on sigma phase and chromium carbides, their consequences on mechanical proprieties and located corrosion resistance of duplex stainless steels (25%Cr) after welding.

We made an annealing at 1050°C followed by water cooling, then a temper at 850°C for different temperatures.

The precipitates have serious effects on toughness and pitting corrosion resistance in chloride solution with different temperatures.

Pitting corrosion resistance will be evaluated by electrochemical process using potentiocyclic polarization.

Key words: Duplex stainless steels, sigma phase, chromium carbides, located corrosion, pits, aging and potentiocyclic polarization.



*Je dédie ce travail à mes
chers parents, mes frères
Halim, Lyes et Mourad,
ainsi que tous ceux qui ont
pu m'aider de près ou de
loin.*

Hacini Amina

Remerciements

Je remercie Dieu tout Puissant pour m'avoir guidé et illuminé mon parcours.

Je tiens d'abord à remercier Mon Directeur de thèse Mr DJEGHLAL Mohamed Lamine pour la confiance qu'il m'a accordé, pour son soutien, ces conseils et sa disponibilité.

Je remercie aussi mon collègue Mr Nabil KHEROUBA qui m'a encouragé à faire cette étude.

Je remercie aussi tout le personnel de l'Entreprise Nationale des Grands Travaux Pétroliers, en particulier Mr Abdelaziz KHOUDJA, Chef de Service Formation, Mr Rabah MANSOURI, Chef de Service Soudage ainsi que Mr Abdelkrim ZAFFOUN.

Je n'oublie pas d'exprimer ma gratitude à Mr BENCHETTARA pour m'avoir accueillie au sein de son Laboratoire à l'U.S.T.H.B et permis de réaliser mon travail.

Je remercie le Professeur SALHI et le Professeur BOUABDALLAH pour les conseils précieux qu'ils m'ont accordés tout au long de mon parcours.

Je remercie également Mr NAOUI et Mme LADJEL du CRD, Mr MAZZA, Mme et Mr BELKASSA, Mr DEBBACHE et Mr ALLOU du CSC.

Enfin je remercie Sihem, Hassiba et Djamila de l'U.S.T.H.B, Faïza LORARI de l'ENP ainsi que tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin afin de mettre en jour ce travail.

Amina HACINI

Liste des symboles

α : la phase alpha

α' : la phase alpha prime

γ : la phase austénite

γ_2 : la phase austénite secondaire

σ : la phase sigma

δ : la phase delta

MB : le métal de base

ZAT : la zone affectée thermiquement

ZF : la zone fondue

Cr_{équi} : le chrome équivalent

Ni_{équi} : le nickel équivalent

i : densité de courant

E_{ECS} : potentiel de référence au calomel saturé

E_{corr} : potentiel de corrosion

E_{rep}/E_{prot} : potentiel de rapassivation ou de protection

E_{pic} / E_b : potentiel de piqûration

ddp : différence de potentiel

Liste des figures

Figure II.1 : Microstructure typique des aciers inoxydables duplex (a) structure coulée ; (b) structure laminée	13
Figure II.2 : (a) diagramme pseudo-binaire Fe-Cr-Ni à 70% Fe ; (b) Variation du taux de ferrite avec la température pour différentes nuances d'aciers inoxydables duplex	13
Figure II.3 : (a) Coefficients de partage ($K = \text{ferrite} / \text{austénite}$) typiques de produits hypertrempés l'eau ;(b) évolution du coefficient de partage K en fonction de la température....	15
Figure II.4 : (a) effet des éléments d'alliages sur la solubilité de l'azote dans un alliage Fe-18% Cr-8% Ni liquide à 1600 °C sous une pression de 1 atm N ² ; (b) teneur en Azote de la ferrite et de l'austénite pour différentes nuances d'aciers inoxydables duplex	15
Figure II.5 : évolution de la teneur en ferrite en fonction de l'alliage pour les températures d'hypertrempe de 1050°C et 1150°C.....	16
Figure II.6 : cinétiques de précipitation des phases secondaires dans les aciers inoxydables duplex 2205 et 2507	17
Figure II.7 : a) Structure de la phase sigma quadratique de paramètres $a = 8.970 \text{ \AA}$ et $c = 4.558 \text{ \AA}$, (b) et c) schémas illustratifs de la germination de la phase sigma au niveau de l'interface γ/α et sa croissance à l'intérieur de la ferrite	18
Figure II.8 : Section du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni à la température 650°C montrant la stabilité de la phase sigma existante au dessus de l'intervalle de composition des aciers duplex	19
Figure II.9 : Résultat de l'essai de résilience Charpy pour quelques nuances d'aciers inoxydables duplex	23
Figure II.10 : Effet de la ferrite sur les propriétés de résilience des aciers inoxydables duplex	23
Figure II.11 : Représentation schématique du film passif des aciers inoxydables Okamoto et Shibata.....	23
Figure II.12 : Modèle bicouche du film passif	24
Figure II.13 : Influence du chrome sur la forme des courbes anodiques.....	25
Figure II.14 : Schéma représentatif d'une structure austénoferritique soudée dans les trois zones principales	27
Figure II.15 : Diagramme de constitution des aciers inoxydables à l'état brut de soudage d'après Schaeffler	28
Figure II.16 : Influence du traitement thermique sur le taux de ferrite dans un acier austénoferritique.....	29
Figure III.1 : Diagramme potentiel – pH du fer (T= 25°C).....	36
Figure III.2 : Étapes réactionnelles électrochimiques	38
Figure III.3 : Morphologie de piqûre : (a) piqûre profonde, (b) piqûre occluse, (c) piqûre hémisphérique	40
Figure III.4 : Amorce et réduction des piqûres.....	40
Figure III.5 : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre (les réactions cathodiques sont : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ et $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$).....	42
Figure III.6 : Courbes de polarisation aller-retour. Matériau (a) sensible et (b) insensible à la piqûration.....	42
Figure III.7 : Potentiel de piqûration d'alliages binaires Fe-Cr dans 0.1M NaCl, à 25°C en fonction de la teneur en chrome	43
Figure III.8 : Schéma classique d'une courbe potentiocinétique dans les deux sens de balayage du potentiel pour un acier inoxydable	44
Figure III.9 : Variation du potentiel de piqûration en fonction de la température pour un acier réfractaire 18 % Cr et 20 % Ni ; influence du molybdène	45

Figure III.10 : Influence des concentrations en ions chlorures et molybdates sur le potentiel de piqûration en milieu neutre d'un acier Z2C17 (AISI 430).....	46
Figure IV.1 : Tracer de la courbe intensité – Potentiel $E = f(\log i)$	50
Figure IV.2 : Courbe de polarisation cyclique de type « négative hystérésis ».....	51
Figure IV.3 : Courbe de polarisation cyclique de type « positive hystérésis »	51
Figure V.1 : Matériau brut à l'état de réception	53
Figure V.2 : position relative de l'acier utilisé dans l'étude (25%Cr) dans le diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fe-Cr-Ni à 70% Fe	54
Figure V.3 : principe du procédé de soudage TIG	55
Figure V.4 : Schéma illustratif de la disposition des thermocouples sur la surface de la pièce soudée	56
Figure V.5 : Schéma illustratif de l'attaque électrochimique.....	58
Figure V.6 : Schéma illustratif du prélèvement des images destinées à l'analyse par traitement d'image	59
Figure V.7 : Logiciel d'analyse et traitement d'images.....	59
Figure V.8 : Interaction électron / matière : les différents signaux produits	60
Figure V.9 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires.....	61
Figure V.10 : Principe du choc Charpy	62
Figure V. 11: Schéma illustratif du mouton Charpy.....	62
Figure V.12 : a) Dimensions d'une éprouvette de résilience, b) prélèvement dans la ZAT et métal de base et c) prélèvement dans la zone fondue.....	63
Figure V.13 : Prélèvement des échantillons de la pièce soudée.....	64
Figure V.14 : Photographie de la chaîne électrochimique Voltalab Radiometer –Analytical.....	65
Figure V.15 : Mise en forme de l'électrode de travail.....	67
Figure V.16 : Schéma illustratif de l'appareil de mesure électrochimique	67
Figure VI.1 : Cycles thermiques $f(t)=T$ correspondants à la première passe de l'opération de soudage	70
Figure VI.2 : Répartition thermique $f(x) = T_{max}$ de l'opération de soudage	71
Figure VI.3 : Structure globale des trois zones principales de soudage	72
Figure VI.4 : a) et b) Structure du Métal de base.....	72
Figure VI.5 : a) et b) Structure de la ZAT	73
Figure VI.6 : Structure de la ZAT	73
Figure VI.7 : a) et b) Structure de la ZF	74
Figure VI.8 : Estimation du taux de ferrite dans les différentes zones de la soudure à l'état brut	74
Figure VI.9 : Structure globale des différentes zones de soudage	75
Figure VI.10 : a) et b) Structure du MB après traitement d'hypertrempe	75
Figure VI.11 : c) et d) Structure de la ZAT après traitement d'hypertrempe.....	76
Figure VI.12 : e) et f) Structure de la ZL après traitement d'hypertrempe	76
Figure VI.13 : g) et h) Structure de la ZF après traitement d'hypertrempe.....	76
Figure VI.14 : a) MB, b) ZAT et c) ZF : Microstructures des trois zones de soudage après un maintien de 30 minutes à 850°C	77
Figure VI.15 : d) MB, e) ZAT et f) ZF : Microstructures des trois zones de soudage après un maintien de 360 minutes (6 heures) à 850°C	78
Figure VI.16 : g) MB, h) ZAT et i) ZF : Microstructures des trois zones de soudage après un maintien de 3900 minutes (65 heures) à 850°C	78
Figure VI.17 : Evolution du taux de la phase sigma en fonction du temps de vieillissement.....	80
Figure VI.18 : a)MB, b) ZAT et c) ZF Microstructure après attaque électrolytique au KOH (30 minutes de maintien à 850°C).....	81

Figure VI.19 : d) MB, e) ZAT et f) ZF Microstructure après attaque électrolytique au KOH (60 minutes de maintien à 850°C).....	81
Figure VI.20 : g) MB, h) ZAT et i) ZF Microstructure après attaque électrolytique au KOH (240 minutes de maintien à 850°C).....	82
Figure VI.21 : j) MB, k) ZAT et l) ZF Microstructure après attaque électrolytique au KOH (3900 minutes (65heures) de maintien à 850°C).....	82
Figure VI.22 : Taux de la phase sigma et $M_{23}C_6$ dans les trois zones de la soudure pour l'acier S32550 (25%Cr)	83
Figure VI.23 : Evolution du taux de la phase sigma dans le MB en fonction du temps de vieillissement	83
Figure VI.24 : dureté Vickers (HV 10Kg) en fonction du point de repère de l'acier duplex S32550 après opération de soudage.....	84
Figure VI.25 : Comparaison de la microdureté de la ferrite et de l'austénite dans la ZAT.....	85
Figure VI.26 : Résultat de l'essai de résilience à 20°C pour les échantillons des régions MB et ZF	86
Figure VI.27 : Évaluation de l'énergie absorbée en fonction du temps de vieillissement.....	86
Figure VI.28 : a) MB, b) ZAT et c) ZF: Résultat de l'observation au MEB de faciès de rupture après un maintien de 240 minutes (4 heures) dans les trois zones de soudage	88
Figure VI.29 : e) MB, f) ZAT et g) ZF: Résultat de l'observation au MEB de faciès de rupture après un maintien de 360 minutes (6 heures) dans les trois zones de soudage	89
Figure VI.30 : Potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 25% Cr, $T^{\circ} = 25^{\circ}C$, Concentration= 0.5 Mol.l^{-1} dans une solution de NaCl ($\text{pH}=7$) à 0.2 Mol.l^{-1}	90
Figure VI.31 : Surface hachurée représentant la boucle d'hystérésis	91
Figure VI.32 : Logiciel de mesure VoltaLab permet de tracer les droites de Tafel et mesurer E_{corr}	91
Figure VI.33 : Courbe de polarisation cyclique (65 heures de revenu - $0.2 \text{ Mol H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}= 7$) - $T^{\circ}=25^{\circ}C$).....	92
Figure VI.34 : Courbe de polarisation cyclique (sans revenu- $0.1 \text{ Mol.l}^{-1} \text{ NaCl}$ - $T^{\circ}= 25^{\circ}C$)	93
Figure VI.35 : Courbe de polarisation cyclique (sans revenu- 0.5 Mol NaCl - $T^{\circ}=25^{\circ}C$).....	94
Figure VI.36 : Courbe de polarisation cyclique (30 minutes de revenu - 0.5 Mol NaCl - $T^{\circ}=25^{\circ}C$)	95
Figure VI.37 : Courbe de polarisation cyclique (60minutes - 0.2 Mol NaCl - $T^{\circ}= 25^{\circ}C$)	97
Figure VI.38 : Courbe de polarisation cyclique (60minutes - 0.5 Mol NaCl - $T^{\circ}= 25^{\circ}C$)	97
Figure VI.39 : Courbe de polarisation cyclique (60minutes de revenu- 0.5 Mol NaCl - $T^{\circ}= 55^{\circ}C$)	98
Figure VI.40 : a) et b) région MB : observation au microscope optique des surfaces piquurées dans une solution d'électrolyte NaCl ($\text{pH}=7$) 0.2 Mol.l^{-1} – 240 minutes de maintien.....	99
Figure VI.41 : c) et d) région ZAT, observation au microscope optique des surfaces piquurées dans une solution d'électrolyte NaCl ($\text{pH}=7$) 0.2 Mol.l^{-1} – 240 minutes de maintien.....	100
Figure VI.42 : a) et b) Surface piquurée dans la région MB ($0.5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaCl}$) après 1heure de revenu à $850^{\circ}C$	100
Figure VI.43 : b) ZAT ($0.5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaCl}$) après 1h/ $850^{\circ}C$ et c) agrandissement de la région sélectionnée mettant en évidence la morphologie des piquures	101
Figure VI.44 : Région de la ZAT après 1h/ $850^{\circ}C$, analyse ponctuelle par EDX de la matrice et la piquure avec les diffractogrammes correspondants. Le pique de l'élément Cr dans la matrice est plus élevé que dans la piquure.....	101
Figure VI.45 : Dépôt de sels sur la surface piquurée (a) région sélectionnée mettant en évidence la forme cristalline du sel formé (b) analyse ponctuelle par EDX du sel formé	102
Figure VI.46 : a) Surface corrodée de la zone fondue après 1h/ $850^{\circ}C$ après essai de polarisation cyclique, (b) région sélectionnée mettant en évidence la corrosion sélective sur des sites préférentielles	103

Figure VI.47 : (a) et (b) Surface piqûrée du métal de base	104
Figure VI.48 : (c) Région de la ZAT après 1h/850°C, essai de corrosion effectué à 55°C pour une concentration de 0.5M.L ⁻¹ ,(d) image agrandie de la zone sélectionnée représentant un arrachement de matière.....	104
Figure VI.49 : Schéma illustratif de l'interface sigma/austénite avec les teneurs en Cr correspondant à l'amorçage d'une piqûre à l'interface sigma/austénite	106

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Propriétés physiques et teneur en ferrite	20
Tableau II.2 : Quelques propriétés physiques à la température ambiante de quelques nuances austénoferritique.....	21
Tableau II.3 : Propriétés mécaniques et teneur en ferrite	21
Tableau II.4 : Quelques propriétés mécaniques selon les spécification ASTM pour tôles en aciers inoxydables austénoferritiques	22
Tableau V.1 : composition chimique du métal de base et du métal d'apport selon la norme ASTM	54
Tableau V.2 : Description des solutions d'attaque utilisées.....	58
Tableau V.3 : Dimension de l'éprouvette de l'essai de résilience	63
Tableau VI.1 : Composition chimique du matériau de base et le métal d'apport utilisé.....	70
Tableau VI.2 : Valeurs de dureté correspondant aux points de repère.....	84
Tableau VI.3 : Paramètres d'entrée des essais électrochimiques	90
Tableau VI.4 : Paramètres de corrosion relatifs au comportement des trois zones de soudage en milieu H_2SO_4 (pH = 7) 65 heures de revenu, concentration 0.2 Mol.l^{-1} , $T^\circ = 25^\circ\text{C}$	92
Tableau VI.5 : Paramètres de corrosion relatifs au comportement du métal de base en milieu NaCl (pH = 7) sans revenu, concentration 0.1 Mol.l^{-1} , $T^\circ = 25^\circ\text{C}$	93
Tableau VI.6 : Paramètres de corrosion relatifs au comportement des trois zones de soudage en milieu NaCl (pH = 7) sans revenu, concentration 0.5 Mol.l^{-1} , $T^\circ = 25^\circ\text{C}$	94
Tableau VI.7 : Paramètres de corrosion relatifs au comportement des trois zones de soudage en milieu NaCl (pH = 7) 30 minutes de revenu, concentration 0.5 Mol.l^{-1} , $T^\circ = 25^\circ\text{C}$	95
Tableau VI.8 : Paramètres de corrosion relatifs au comportement des trois zones de soudage en milieu NaCl (pH = 7) 60 minutes de revenu, concentration 0.2 Mol.l^{-1} , $T^\circ = 25^\circ\text{C}$	96
Tableau VI.9 : Paramètres de corrosion relatifs au comportement des trois zones de soudage en milieu NaCl (pH = 7) 60 minutes de revenu, concentration 0.5 Mol.l^{-1} , $T^\circ = 25^\circ\text{C}$	97
Tableau VI.10 : Paramètres de corrosion relatifs au comportement des trois zones de soudage en milieu NaCl (pH = 7) 60 minutes de revenu, concentration 0.5 Mol.l^{-1} , $T^\circ = 55^\circ\text{C}$	98

Table des matières

Partie bibliographique

Chapitre I Les aciers inoxydables

Introduction	1
I.1 Historique	3
I.2 Etudes des aciers inoxydables	4
I.2.1 Système binaire Fer-Chrome.....	4
I.2.2 Système ternaire Fer-Chrome-Carbone.....	6
I.3 Effet des éléments d'additions	7
I.4 Principaux constituants des aciers inoxydables.....	10
I.4.1 Matrice	10
I.4.2 Phases interstitielles	10
I.4.3 Phases intermétalliques	10
I.5 Les familles des aciers inoxydables.....	10

Chapitre II Les aciers inoxydables duplex

II.1 Introduction	13
II.2 Transformations consécutives à un traitement thermique	14
II.2.1 Partage des éléments.....	14
II.2.2 Transformations à température supérieure à 1050° C	16
II.2.3 Transformations à température comprises entre 600°C et 1050°C.....	16
II.2.4 Transformations à températures inférieure à 600°C.....	20
II.3. Propriétés physiques et mécaniques.....	20
II.3.1 Propriétés physiques	20
II.3.2 Propriétés mécaniques	21
II.3.3 Résistance à la corrosion.....	23
II.4 Métallurgie de soudage des aciers inoxydables duplex	25
II.4.1 Soudabilité des aciers inoxydables duplex	25
II.4.2 Evolution de structure dans la ZAT	26
II.4.3 Solidification de la zone fondue et formation de l'austénite	27

II.4.4	Contrôle de la ferrite dans les joints soudés	28
II.5	Traitements thermiques sur soudures	28
II.5.1	Hypertrempe	29
II.5.2	La variation de la teneur en ferrite en fonction de la température.....	30

Chapitre III Corrosion par piqûre des aciers inoxydables

III.1.	Définition de la corrosion.....	32
III.2.	Système électrochimique.....	32
III.3.	Sources de corrosion	32
III.4.	Aspects de la corrosion.....	33
III.4.1.	Aspect thermodynamique	33
III.4.1.1.	<i>Équilibre aux électrodes et loi de Nernst</i>	33
III.4.1.2.	<i>Diagramme de Pourbaix.....</i>	35
III.4.2.	Aspect transitionnel	36
III.4.3.	Aspect électrochimique.....	37
III.5.	Mécanisme des réactions électrochimiques	38
III.5.1.	Transfert de masse.....	38
III.5.2.	Transfert de charges.....	39
III.5.3.	Les réactions chimiques	39
III.5.4.	Les réactions de surface	39
III.6.	La corrosion par piqûres	39
III.6.1.	Identification des piqûres	40
III.6.2.	Mécanisme de la corrosion par piqûres	40
III.6.2.1.	<i>Amorce (initiation) des piqûres.....</i>	41
III.6.2.2.	<i>Croissance des piqûres</i>	41
III.6.3.	Facteurs influençant sur la corrosion par piqûre.....	43
III.6.3.1.	<i>Effet de la composition.....</i>	43
III.6.3.2.	<i>Effet des inclusions.....</i>	43
III.6.3.3.	<i>Effet de température</i>	44
III.6.3.4.	<i>Effets des chlorures.....</i>	45
III.6.3.5.	<i>Effets de l'état de surface</i>	46
III.6.4.	Prévention de la corrosion par piqûres.....	46

Chapitre IV Méthodes de mesures électrochimiques

IV.1	Introduction	48
IV.2	Courbes de polarisation	48
IV.3	Méthodes de mesures électrochimiques... ..	48
IV.3.1	Potentiel de stabilisation E_{corr}	48
IV.3.2	Méthode potentiostatique	49
IV.3.3	Méthode galvanostatique.....	49
IV.3.4	Méthode de réactivation potentiocinétique.....	49
IV.3.5	Méthode de polarisation potentiodynamique.....	49
IV.3.6	Méthode de polarisation cyclique	49
IV.4.	Méthode polarisation cyclique.....	49

Partie bibliographique

Chapitre V Techniques expérimentales

V.1	Introduction.....	53
V.2	Identification du matériau par analyse chimique	53
V.3	L'opération de soudage	54
V.3.1	Spécification de soudage.....	54
V.3.2	Procédé TIG	55
V.3.3	Disposition des thermocouples et enregistrement des températures	55
V.4	Traitements thermiques.....	56
V.4.1	Traitement de mise en solution (hypertrempe)	56
V.4.2	Traitement de revenu (vieillissement)	56
V.5	Caractérisation	57
V.5.1	Caractérisation microstructurale	57
V.5.1.1	<i>Préparation des échantillons.....</i>	57
V.5.1.2	<i>Attaque</i>	57
V.5.1.3	<i>Microscopie optique.....</i>	58
V.5.1.4	<i>Traitement d'analyse d'image.....</i>	59
V.5.1.5	<i>Microscopie électronique à balayage</i>	60
V.5.2	Caractérisation mécanique	61
V.5.2.1	<i>Essai de résilience.....</i>	62

V.5.2.2	<i>Essais de Dureté et Microdureté</i>	64
V.6	Etude électrochimique	64
V.6.1	Préparation des échantillons	64
V.6.2	Appareillage de mesure.....	65
V.6.2.1	<i>Cellule de mesure</i>	66
V.6.2.2	<i>Les électrodes</i>	66
V.6.3	Préparation de l'électrolyte (milieu corrosif)	67
V.6.4	Conditions de travail	68
V.6.4.1	<i>Durée d'immersion</i>	68
V.6.4.2	<i>Vitesse de balayage de potentiel</i>	68
V.6.4.3	<i>Température de travail</i>	68
V.6.4.4	<i>Agitation</i>	68

Chapitre VI Résultats et interprétations

VI.1	Identification du matériau.....	70
VI.1.1.	Analyse chimique	70
VI.1.2.	Cycle thermique et répartition thermique de soudage	70
VI.1.3	Examen microstructural après l'opération de soudage.....	72
VI.1.4.	Estimation du taux de ferrite.....	74
VI.2	Effet des traitements thermiques sur l'évolution structurale.....	75
VI.2.1.	Traitement de mise en solution (hypertrempe)	75
VI.2.2.	Effet de traitement de revenu.....	77
VI.2.3.	Mécanisme de transformation	79
VI.2.4.	Résultats de traitement d'analyse d'image	80
VI.3	Evolution des propriétés mécaniques.....	84
VI.3.1.	Profil de dureté à l'état brut après soudage	84
VI.3.2.	Microdureté au niveau des phases	85
VI.3.3.	Résilience	86
VI.3.4.	Examen des faciès de rupture.....	87
VI.4.	Caractérisation électrochimique	90
VI.4.1.	Potentiel de stabilisation (à l'abandon)	90
VI.4.2.	Méthode de polarisation potentiodynamique cyclique	90
VI.4.3.	Influence des différents paramètres sur la résistance à la corrosion	92

<i>VI.4.3.1. Influence de la nature de l'électrolyte</i>	92
<i>VI.4.3.2. Influence du taux de précipités (temps de maintien)</i>	93
<i>VI.4.3.3. Influence de la concentration</i>	96
<i>VI.4.3.4. Influence de la température</i>	98
VI.4.4. Examen micrographique	98
VI.5. Résultats de la microanalyse (MEB)	100
VI.6. Discussion des résultats	105
Conclusion	106
Références bibliographiques	
Annexes	

Introduction

La corrosion dans toutes ses formes est l'ennemi principal de l'industrie lourde ou légère. Dans les pays industrialisés, les coûts de la corrosion représentent trois à quatre pourcent du produit national brut. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières première et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents aux conséquences graves et dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel. Aujourd'hui comme hier, l'acier inoxydable duplex doit relever le défis afin de répondre aux besoins perpétuels de matériaux à haute performance, résistant aux milieux les plus agressifs.

On retrouve l'acier inoxydable duplex comme principale matière de construction dans les applications marines, chimique, pétrochimiques et nucléaires. Les aciers duplex se constituent de deux phases à pourcentage égal de ferrite et d'austénite. Mais une exposition à un intervalle de température entre 700°C et 900°C engendre une décomposition partielle de la ferrite δ en : carbures de chrome, sigma et austénite secondaire, cette dernière présente une structure à faible résistance à la corrosion et un lieu favorable à l'amorçage et la croissance des piqûres.

Dans la présente étude, l'acier duplex utilisé est le S32550 (25%Cr) soudé préalablement. Tous les échantillons subissent un traitement de mise en solution suivi de refroidissement rapide à l'eau puis un traitement de revenu pour des temps différents dans le but de provoquer la précipitation des phases intermétalliques et les carbures de chrome.

La résistance à la corrosion sera évaluée par voie électrochimique : la polarisation potentiodynamique cyclique. L'exploitation des courbes de polarisation permettra de mesurer le potentiel critique de piqûration, le potentiel de repassivation au delà duquel le film passif se reproduit et par la suite, déterminer le signe et le degré d'hystérésis du balayage. Ces résultats seront renforcés par d'autres moyens : qualitatifs et quantitatives.

Pour réaliser ce travail nous avons adopté un plan qui consiste à scinder l'étude en deux parties, une recherche bibliographie elle-même divisée en quatre chapitres :

- Le premier chapitre consiste à donner une vue générale sur les aciers inoxydables.
- Le deuxième chapitre aborde en particulier les aciers inoxydables austénoferritiques.
- Le chapitre trois consiste à donner une vue rapide sur la corrosion en général.
- Le quatrième chapitre est consacré aux méthodes de mesures électrochimiques.

La deuxième partie concerne l'approche expérimentale de notre étude, comportant :

- Dans le chapitre "Techniques Expérimentales" nous révélons les différents moyens d'investigation que nous avons utilisés le long de cette étude.
- Le dernier chapitre englobe les résultats obtenus avec les interprétations correspondants

On termine ce travail par une conclusion générale où nous reprenons les points essentiels de notre étude, et les perspectives attendus.

Chapitre I

Les aciers inoxydables

I.1. Historique

I.2. Etudes des aciers inoxydables

I.3. Effets des éléments d'additions

I.4. Principaux constituants des aciers inoxydables

I.5. Les familles des aciers inoxydables

I.1. Historique

L'histoire des aciers inoxydables est liée à celle du chrome, métal découvert en 1797 par le chimiste Français Nicolas-Louis Vauquelin et isolé en 1854 par Bunsen [1].

En 1820, J.Stodart et M. Faraday publièrent un rapport sur la résistance à la corrosion des différents alliages à base de fer qu'ils avaient préparé ; ce fut sans doute le premier rapport où les alliages Fe-Cr furent mentionnés. Cependant, la teneur maximum de chrome contenu dans ces alliages était en dessous de la valeur requise pour une passivation [1].

En 1821, Berthier, sur la base d'une publication de J.Stodart et M. Faraday, constata que si l'on procédait à la réduction d'un mélange d'oxydes de fer et de chrome, on obtenait un métal dont la résistance aux acides est proportionnelle à la teneur en chrome [1].

L'évolution de cette première découverte vers celle des aciers inoxydables fut ralentie par les circonstances suivantes :

- Les alliages préparés étaient en général très riches en carbone (quasi-impossibilité d'abaisser la teneur en carbone de l'alliage).
- Les teneurs en chrome étaient le plus souvent trop basses (résistance à la corrosion insuffisante), ou trop élevées (manque de déformation).
- Le critère d'évaluation était en général la résistance à l'acide sulfurique ou aux solutions aqueuses, et on sait aujourd'hui que les caractères de résistance à la corrosion des aciers en fonction de leur composition peuvent considérablement varier d'un milieu à un autre.

Entre 1904 et 1909, les métallurgistes français Guillet et Portevin ainsi que l'allemand Giesen publièrent les résultats de leurs recherches sur des aciers au chrome, dont les compositions sont très voisines de celles utilisées aujourd'hui. Ils étudièrent l'effet des traitements thermiques sur la structure et les propriétés mécaniques. Le mécanisme de résistance à la corrosion des aciers inoxydables commença à être étudiée, et c'est le mérite du métallurgiste allemand Monnartz d'avoir mis en relief le rôle de la passivité et celui de la teneur en carbone sur cette résistance [2].

Si la période comprise entre 1904 et 1920 a été riche en travaux de laboratoire, il a fallu attendre presque un demi-siècle pour atteindre un stade véritablement industriel.

Les premières études sur aciers inoxydables sont résumées dans le **Tableau I.1.**

Tableau I.1. Les premières études sur aciers inoxydables [3,4].

Période	Chercheurs	Description de l'étude
1904	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Léon Guillet ⇒ Albert Portevin 	Structure et propriétés des alliages Fe-Cr couvrant : <ul style="list-style-type: none"> • Les nuances martensitiques à 13% Cr • Les nuances ferritiques à 17 % Cr
1909	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Leon Guillet ⇒ W.Giesen 	Structure métallurgique et propriétés mécaniques (aciers au Cr-Ni)
1908-1911	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Philip Monnartz 	<ul style="list-style-type: none"> • Première description de la passivité des aciers inoxydables • Nécessité de maintenir un bas taux de carbone • Effets des éléments d'addition (Ti, V, Mo et W)
1913	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Harry Brearley 	Passage au stade industriel pour les aciers inoxydables martensitiques
1912-1914	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Benno Strauss ⇒ Edouard Maurer 	Passage au stade industriel pour les aciers inoxydables austénitiques
	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Frederic Becket ⇒ Christian Dantsizen 	Passage au stade industriel pour les aciers inoxydables ferritiques
	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Pierre Chevenard 	Propriétés aux températures élevées des nuances à durcissement structural
Début 1930	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ J. Hochmann 	Découverte des nuances biphasées austéno-ferritiques

I.2. Etude des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont des alliages métalliques à base de fer ou plus exactement à base d'acier (*alliage : fer-carbone*) qui doivent contenir au moins 10,5 % de chrome (selon la norme européenne EN 10088-1) et souvent d'autres éléments d'addition tels que le nickel (ou son substitut le manganèse) et dans une moindre mesure le molybdène [4].

I.2.1. Système binaire Fer-Chrome

Le diagramme binaire complet à l'équilibre fer-chrome (*Figure I.1*) montre que l'existence de la phase γ est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé « *boucle γ* » ; cette situation étant due au chrome qui, compte tenu de sa structure cristallographique, favorise le développement du domaine α .

Pour :

$Cr < 10.5\%$: l'alliage Fe-Cr subit au chauffage une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ et inversement au refroidissement.

Pour :

$Cr > 11.5\%$: Seul le domaine α existe. L'alliage métallique ne subit aucun changement de phase et reste donc ferritique (*Phase α*).

Pour :

10.5 % < Cr < 11.5 % : Les deux phases α et γ coexistent sous la forme d'une structure mixte ou biphasée $\alpha + \gamma$.

Il est à noter que les alliages fer-chrome peuvent former une **phase intermétallique** dite **phase σ** qui se développe en dessous de 820 °C (**Figure I.1**). Les alliages à très haute teneur en chrome (Cr > 30 %) sont particulièrement sensibles à ce phénomène.

Cependant, son domaine d'existence peut également être rencontré dans des nuances à 17 % de chrome ayant subi un long maintien en température dans l'intervalle 550 à 850 °C. Cette situation est rare et elle ne peut se présenter que, soit lors du refroidissement de pièces moulées présentant une très grande inertie thermique, soit lors du soudage multi-passe à l'arc d'assemblages de forte section.

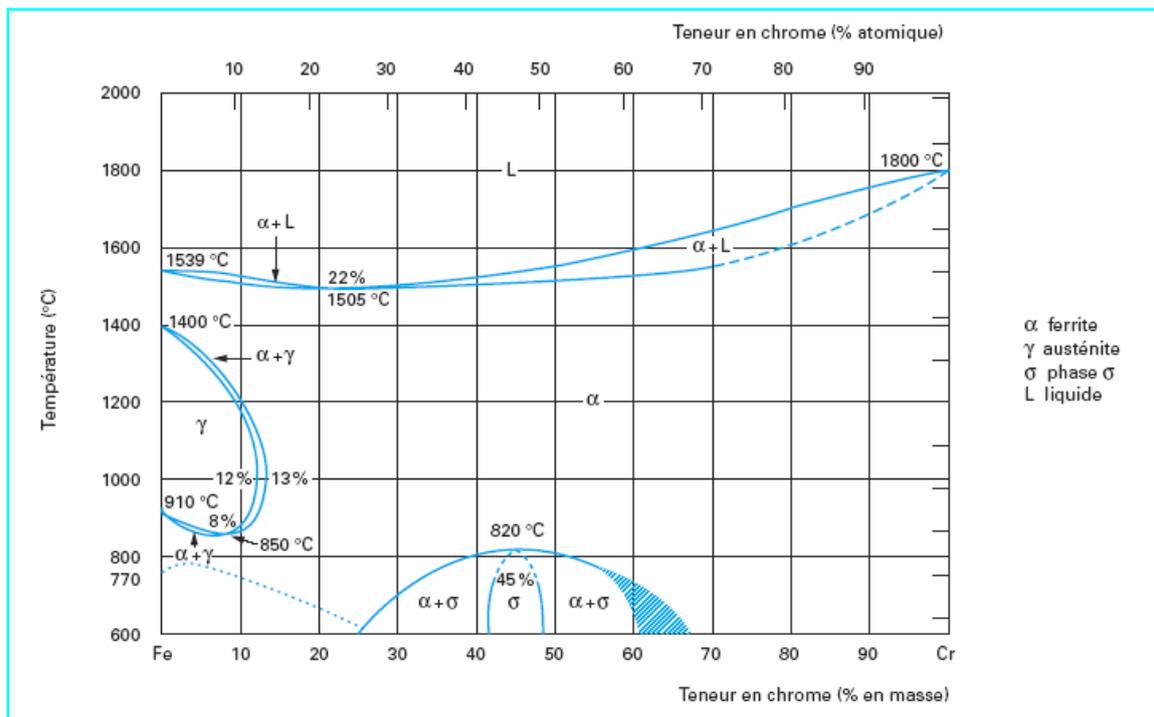


Figure. I.1 : Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome [4].

Une dernière transformation peut se produire entre 400°C et 550 °C (**Figure I.2**). Il s'agit d'une **démixtion** de la phase α en deux phases ferritiques dont l'une à teneur plus élevée en chrome est connue sous le terme de **phase α'** . Elle se présente sous la forme de très fins précipités dans la matrice α . Ce mécanisme est analogue à un phénomène de durcissement structural mais il peut entraîner une fragilisation de l'alliage [4].

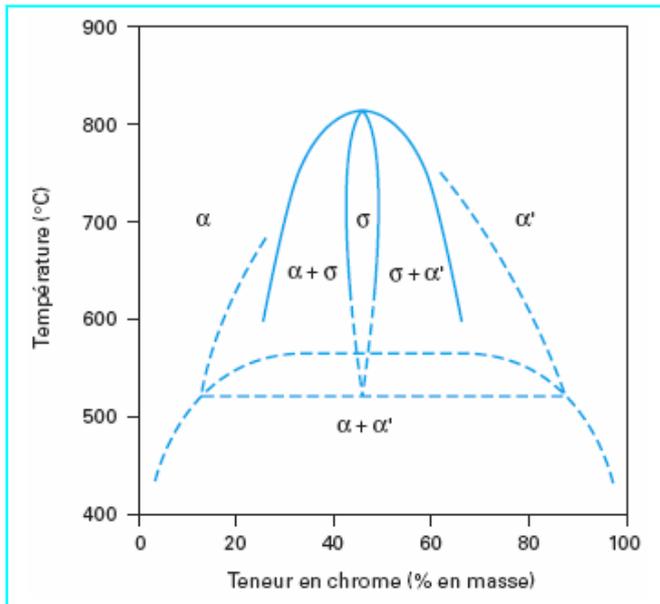


Figure I.2. Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome à des températures inférieures à 850 °C [4]

I.2.2. Système ternaire Fer-Chrome-Carbone

Le nickel, élément gammagène, élargit le domaine d'existence de la phase austénitique. L'effet gammagène du nickel est cependant beaucoup plus faible que celui du carbone.

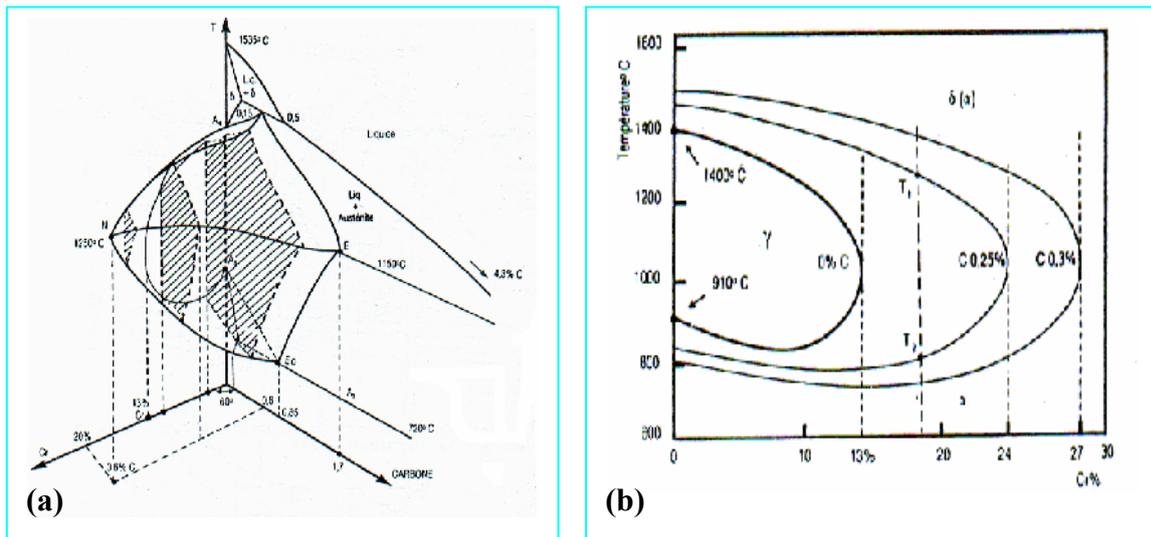


Figure I.3. (a) Diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni à trois dimensions (schématique) ; (b) projection sur le plan température/ teneur en Chrome des coupes du diagramme Fe-Cr-Ni pour des teneurs croissantes en Carbone [5]

Pour un alliage contenant 18% de chrome (le plus représentatif des nuances austénitiques), on constate, d'après la **Figure I. 4**, ce qui suit :

- %Ni < 2% la structure demeure ferritique dans tout l'intervalle de température
- %Ni > 2% apparition d'une structure biphasée $\alpha + \gamma$ dite austéno-ferritique.
- %Ni > 4% le domaine austénitique s'élargit depuis la température de fusion jusqu'à environ 500°C pour des teneurs en nickel de 8 à 10 % [4].

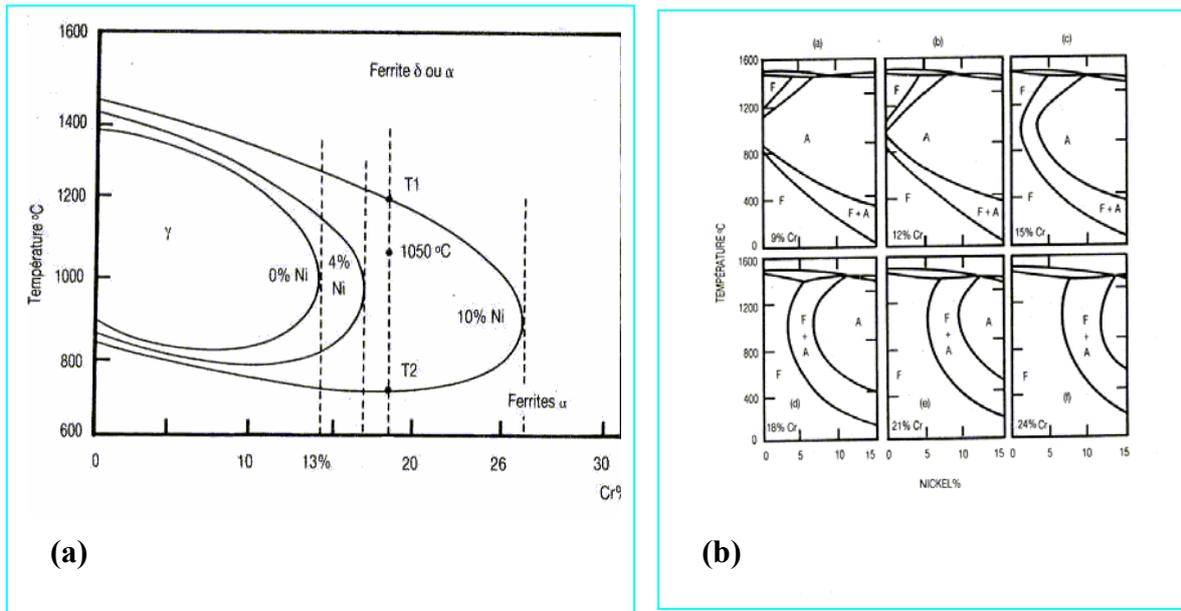


Figure I.4. (a) Influence du Nickel sur l'extension de la boucle γ des alliages ternaires Fe-Cr-Ni ; (b) Coupes verticales du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni pour des teneurs croissantes en Chrome [5]

I.3. Effets des éléments d'addition

Partant du constat que certains éléments d'alliages ont un effet alphagène, c'est-à-dire qu'ils favorisent la formation d'une structure cristallographique cubique centrée comme le chrome et que d'autres ont un effet gammagène, c'est-à-dire qu'ils favorisent la formation d'une structure cristallographique cubique à faces centrées comme le nickel, on a regroupé ces éléments en deux familles :

- la première est celle des **éléments dits « alphagènes »** ; ce sont : le chrome, le molybdène, le silicium, le titane, le niobium, le vanadium, le tungstène, l'aluminium et le tantale ;
- la seconde est celle des **éléments dits « gammagènes »** ; ce sont : le nickel, le carbone, l'azote, le cobalt et le manganèse. Suivant la teneur de ce dernier élément dans l'alliage, son comportement est plus complexe et peut mettre en défaut cette classification.

- **Carbone (C)**

Le carbone est ajouté au fer pour former l'acier, cette addition permet d'augmenter sa dureté et sa ténacité. La teneur en carbone recommandée pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques est limitée à 0.02 ou 0.03% à cause du risque de précipitation des carbures riches en chrome qui peuvent servir comme sites favorables pour la corrosion inter-granulaire et par piqûres.

- **Manganèse (Mn)**

Pour les nuances austénitiques, le manganèse est classé comme élément γ -gène, mais pour les aciers duplex, des résultats mixtes ont été obtenus [6]. on peut expliquer cela par le fait que le manganèse a un effet moindre sur l'équilibre des phases dans les aciers inoxydables duplex, particulièrement à des teneurs que l'on rencontre souvent, il est aussi exclu des formules donnant le Cr_{eq} et le Ni_{eq} [7]. Néanmoins, il s'avère que le manganèse peut accroître l'intervalle de température et la vitesse de formation de la phase sigma.

- **Chrome (Cr)**

L'avantage principal de l'ajout du chrome aux aciers est l'amélioration de la résistance à la corrosion. La résistance est d'autant plus grande que la teneur en chrome est élevée. Les aciers inoxydables contiennent au minimum 10.5 % de chrome. La résistance à la corrosion est due à la formation d'un film passif riche en chrome à la surface de l'acier. D'un point de vue électrochimique ceci se traduit par l'extension du domaine passif (*Figure I.5.a*) et la réduction de la vitesse de corrosion. Cependant, l'ajout du chrome aux aciers inoxydables est limité à cause du risque de précipitation des carbures de chrome et des phases intermétalliques (*Figure I.5.b*). Ces phases provoquent souvent la réduction de la ductilité, la ténacité et la résistance à la corrosion. Aussi, le chrome est un élément α -gène qui stabilise la ferrite.

- **Nickel (Ni)**

Le nickel est un élément γ -gène, il stabilise donc l'austénite et ce afin d'obtenir un équilibre d'environ 40 à 60% de ferrite. C'est pour cette raison que les additions aux aciers inoxydables duplex dépendent principalement de la teneur en chrome. Si le taux du nickel est excessif, la fraction volumique de l'austénite peut atteindre des valeurs parfois supérieures à 0.5, provoquant l'enrichissement de la ferrite en chrome et en molybdène, favorisant ainsi la transformation de la ferrite en phases intermétalliques dans l'intervalle de température de 650 à 950°C de manière importante. De plus, les teneurs élevées en nickel accélèrent la formation de la **ferrite α** [6]. Enfin, le nickel influe sur la résistance à la corrosion comme illustrée sur la *Figure I.5.a*.

- **Molybdène (Mo)**

Le molybdène améliore la résistance à la corrosion par piqûres et par crevasse dans les solutions chlorurées et sulfatées. Comme le chrome, le molybdène élargit le domaine passif et réduit la densité de courant de corrosion (i_{max}) dans la zone active. Cependant, une limite supérieure de 4%Mo a été citée [6], cette limite provient du grand risque de formation de la phase sigma aux hautes températures.

- **Azote (N)**

Les effets d'un ajout d'azote aux aciers inoxydables sont multiples : stabilisation de l'austénite et amélioration de la résistance à la corrosion par piqûres en déplaçant E_p dans la direction des éléments nobles (**Figure I.5.a**) et un élargissement de la zone passive. Les additions d'azote aux nuances austéno-ferritiques retardent la perte de résilience au cours d'un recuit isotherme, en particulier dans le domaine des températures critiques. Aussi, de part son effet γ -gène important, l'azote permet d'éviter la dissolution de l'austénite et encourager sa formation dans la ZAT.

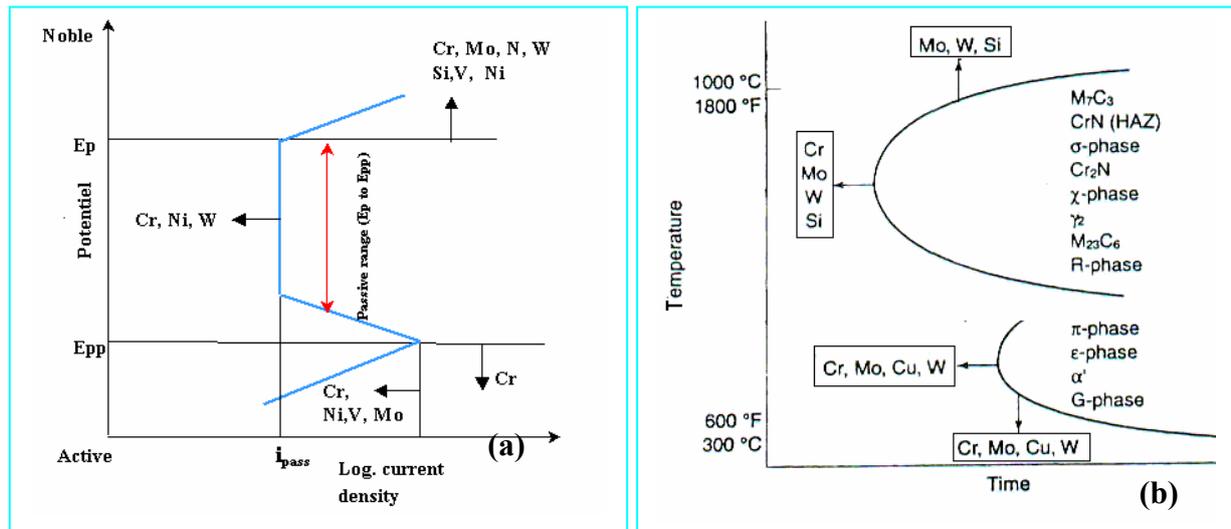


Figure I.5. (a) Effet des éléments d'alliages sur la courbe de polarisation anodique ; (b) Effet des éléments d'alliage sur la formation des différents précipités [8,6].

- **Cuivre (Cu)**

Le cuivre est ajouté aux aciers inoxydables duplex pour augmenter la résistance à la corrosion dans les environnements non oxydants tels que l'acide sulfurique. Généralement, l'ajout du cuivre aux aciers inoxydables duplex est limité à environ 2%, car des teneurs élevées engendrent la réduction de la ductilité aux hautes températures et provoquant le durcissement structural.

- **Tungstène (W)**

Le tungstène est ajouté aux aciers inoxydables duplex pour améliorer la résistance à la corrosion par piqûres (**Figure I.5a**). Le Tungstène favorise la formation des phases intermétalliques dans l'intervalle de température entre 700 et 1000°C (**Figure I.5b**), et encourage la formation de l'austénite secondaire dans les structures soudées. Concernant la formation de la phase sigma, le Tungstène est thermodynamiquement équivalent mais cinétiquement non équivalent au Molybdène [6]. Des additions en Tungstène entre 1% et 3% permettant de limiter la formation de la phase sigma.

- **Phosphore (P), Soufre (S) et Silicium (Si)**

Le phosphore et le soufre sont ajoutés pour améliorer l'usinabilité. Mais ils réduisent la résistance à la corrosion et augmentent le risque de fissuration durant le soudage. Le silicium quant à lui est envoyé comme agent désoxydant durant l'élaboration de l'acier. Dans les aciers inoxydables duplex, le silicium est ajouté pour améliorer davantage la résistance à la corrosion par piqûres et la corrosion sous tension. Cependant, du fait qu'il encourage la formation de la phase sigma (**Figure I.5b**), on limite son taux à 1%.

I.4. Les principaux constituants des aciers inoxydables

On peut diviser les constituants des aciers inoxydables en deux : la matrice et les constituants mineurs eux même partagés en phases interstitielles et phases intermétalliques. En plus de ces éléments principaux, on ajoute les éléments d'addition vus précédemment.

I.4.1. Matrice

La structure des aciers inoxydables dépend exclusivement des transformations allotropiques du fer. Ajoutons à cela l'effet stabilisateur des éléments d'addition des phases α et γ . C'est ainsi que la matrice peut être ferritique ou austénitique tenant compte de ces paramètres.

I.4.2. Phases interstitielles

La grande affinité du carbone au chrome fait que cet élément interstitiel forme avec le chrome des carbures, le type de carbure le plus courant est le $Cr_{23}C_6$ qui participe au niveau des joints de grains et des dislocations. D'autres éléments interstitiels peuvent se substituer au carbone comme le bore qui peut former avec le chrome un carbo-borure du type $Cr_{23}(B, C)_6$. D'autres carbures de chrome du type M_7C_6 (Hexagonal ou Orthorhombique) ou M_6C (CFC) peuvent exister ainsi que des nitrures du type CrN et Cr_2N .

I.4.3. Phases intermétalliques

On assiste aussi à la précipitation de phases intermétalliques. On distingue notamment les composés suivants :

- La phase sigma (σ)
- La phase de Laves (R)
- Les phases intermétalliques à caractère électronique du type Hume-Rothery [9] telles que la phase chi (χ)

I. 5. Les familles des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables peuvent être classés de diverses manières selon les critères de classification que l'on considère (la composition chimique, les méthodes d'élaboration, la structure du demi-produit final avant utilisation), mais la classification qui de loin est la plus utilisée est celle tenant compte de la structure qui, associée à la composition chimique, permet

de définir le plus complètement les grandes familles d'aciers inoxydables. Ces familles apparaissent dans le diagramme de Schaeffer qui se base sur le calcul de l'équivalent en nickel (respectivement en chrome) qui est la somme des teneurs pondérales γ -gènes (respectivement α -gènes) affectées de coefficients correcteurs tenant compte du pouvoir γ -gènes (respectivement α -gènes) qui diffère d'un élément à autre. Nous avons donc [5] :

$$Cr_{eq} = \%Cr + 2\% Mo + 1.5 \% Si + 0.5 \% Nb \quad I.1$$

$$Ni_{eq} = 30 \% C + 0.5 \% Mn + 30 \% N \quad I.2$$

Tableau I. 2. Les premières études sur aciers inoxydables [10].

Familles	Structure cristalline	Cr (%)	Ni(%)	Mo(%)	C(%)	S(%)	N(%)
Ferritique	Cubique- centré	12 à 24	0 à 2	0 à 0.75	0.1	< 0.03	—
Austénitique	Cubique à faces centrées	18 à 24	8 à 14	0 à 3	< 0.08	< 0.03	—
Super-ferritique	Cubique centrée	26 à 29	0.3 à 4	3 à 4	< 0.02	< 0.01	0.02
Super-austénitique	Cubique à faces centrées	20	18 à 25	6 à 6.5	0.02	< 0.002	0.2
Austéno-ferritique	Cubique à faces centrées + Cubique centrée	22 à 26	6 à 7	4 à 4.5	0.02 à 0.04	0.001 à 0.03	0.2
Martensitique	Tétraogonale	12 à 18	0 à 2	> 0.75	0.2	0.03	—

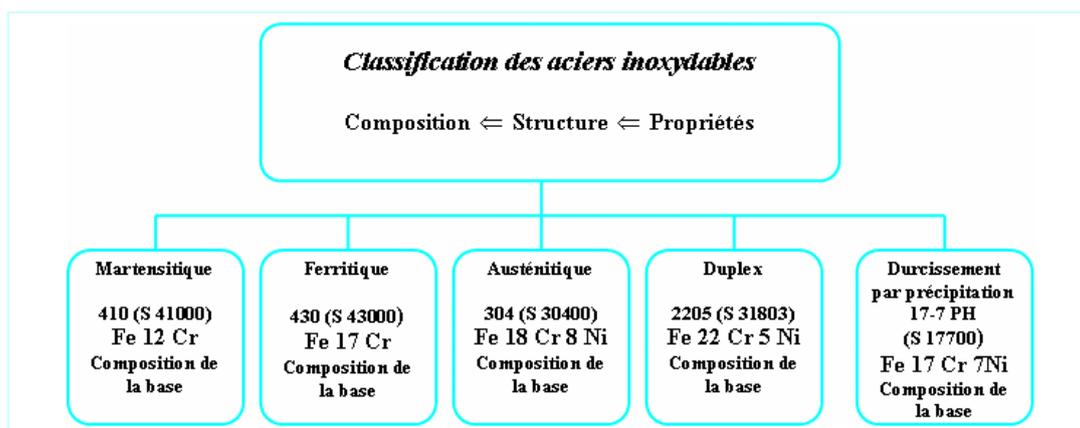


Figure I. 6 Classification générale des aciers inoxydables Duplex [11].

Chapitre II

Les aciers inoxydables duplex

- II.1. Introduction**
 - II.2. Transformations consécutives à un traitement thermique**
 - II.3. Propriétés physiques et mécaniques**
 - II.4. Métallurgie de soudage des aciers inoxydables duplex**
 - II.5. Traitements thermiques sur soudures**
-

II.1. Introduction

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques sont constitués d'agrégats de grains austénitiques et de grains ferritiques [12]. La *figure II.1* montre la structure d'un acier inoxydable duplex. Dans le cas de l'acier laminé (*figure II.1.b*) on voit bien que les grains sont orientés dans la direction du laminage. L'influence de l'azote sur le taux de ferrite de plusieurs aciers inoxydables duplex est illustrée dans la *figure II.2.a*. Il est toutefois difficile de prédire la microstructure des aciers duplex à partir de simples diagrammes à cause des effets des autres éléments d'alliages.

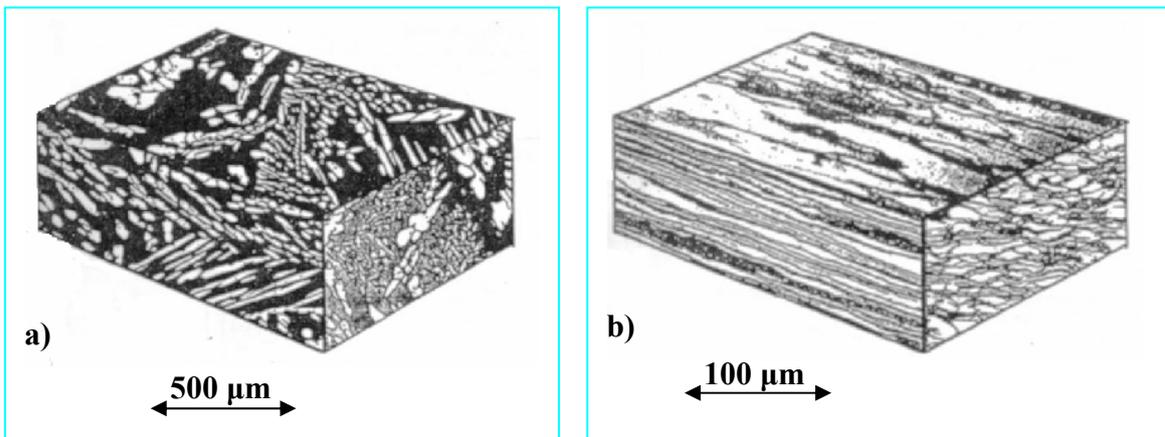


Figure II. 1. : Microstructure typique des aciers inoxydables duplex (a) structure coulée ; (b) structure laminée [6]

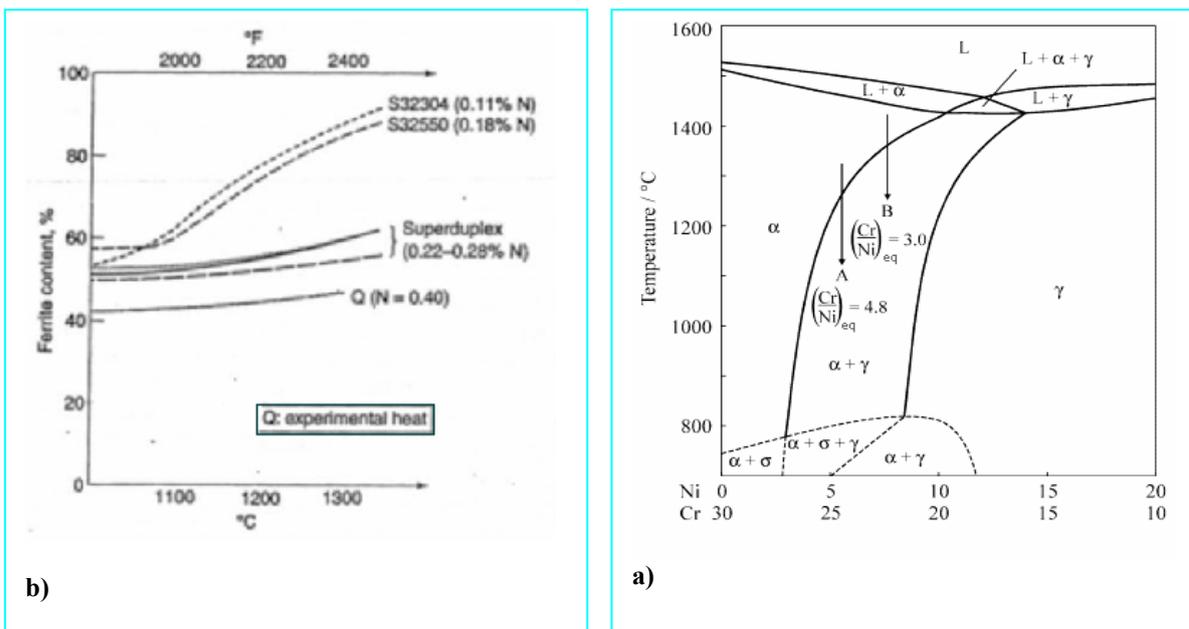


Figure II. 2. : (a) diagramme pseudo-binaire Fe-Cr-Ni à 70% Fe [6] ; (b) Variation du taux de ferrite avec la température pour différentes nuances d'aciers inoxydables duplex [13].

Le diagramme pseudo-binaire à 70 % Fe de l'alliage ternaire Fe-Cr-Ni présenté dans la **Figure. I.2.b** montre les proportions respectives des phases existantes et leur évolution avec les taux de chrome et de nickel et avec la température.

II.2. Transformations consécutives à un traitement thermique

Divers changements structuraux peuvent se produire dans les aciers inoxydables duplex durant les traitements thermiques ou anisothermes. La plupart de ces transformations concernent la ferrite, et ce pour deux raisons principales, d'une part, les vitesses de diffusion élevées qui sont approximativement 100 fois les vitesses de diffusion dans les nuances austénitiques. Ceci est en fait la conséquence directe de la faible compacité de la ferrite (réseau cristallin cubique centrée) par rapport à l'austénite (réseau cristallin cubique à faces centrées). D'autres parts, la ferrite est riche en chrome et en molybdène, principaux constituants des phases secondaires.

Pour mieux comprendre l'effet d'un traitement thermique sur la microstructure, et en particulier la formation des phases secondaires, il est aussi impératif de souligner l'importance de la répartition ou du partage des éléments qui constituent l'acier inoxydable duplex entre l'austénite et la ferrite.

II.2.1. Partage des éléments

II.2.1.1. *Éléments de substitution*

Le diagramme d'équilibre dans la **figure II.2.b** montre que les compositions de la ferrite et de l'austénite évoluent avec la température. Plusieurs recherches ont été réalisées [6] pour étudier la composition des phases et les coefficients de partage des éléments constituant l'acier après mise en solution. Elles ont démontré que, à l'exception de l'azote, le coefficient de partage d'un élément donné ne varie pas de manière significative avec la composition d'alliage. Ceci est dû au fait que les teneurs de ces éléments n'excèdent pas leurs limites de solubilité prévues par les diagrammes d'équilibre aux températures et concentrations utilisées dans les études.

Il est ainsi admis que la ferrite est riche en P, W, Mo, Si et Cr et l'austénite est riche en N, Ni, Cu et Mn (**figure II.3.a**). La **figure II.3.b** montre l'évolution des coefficients de partage de différents éléments d'addition avec la température. On remarque qu'aux hautes températures, les coefficients de partage tendent vers l'unité, ce qui signifie une répartition équivalente de la teneur de chaque élément entre l'austénite et la ferrite à ces températures.

II.2.1.2. *L'azote*

Le coefficient de partage de l'azote varie considérablement avec la composition des aciers. Dans la **figure II.4.a**, on remarque que la solubilité de l'azote augmente avec leurs teneurs de la plupart des éléments d'alliage, en particulier le chrome et le manganèse. Il faut noter que le coefficient de l'azote est aussi dépendant de la température **figure II.4.b**.

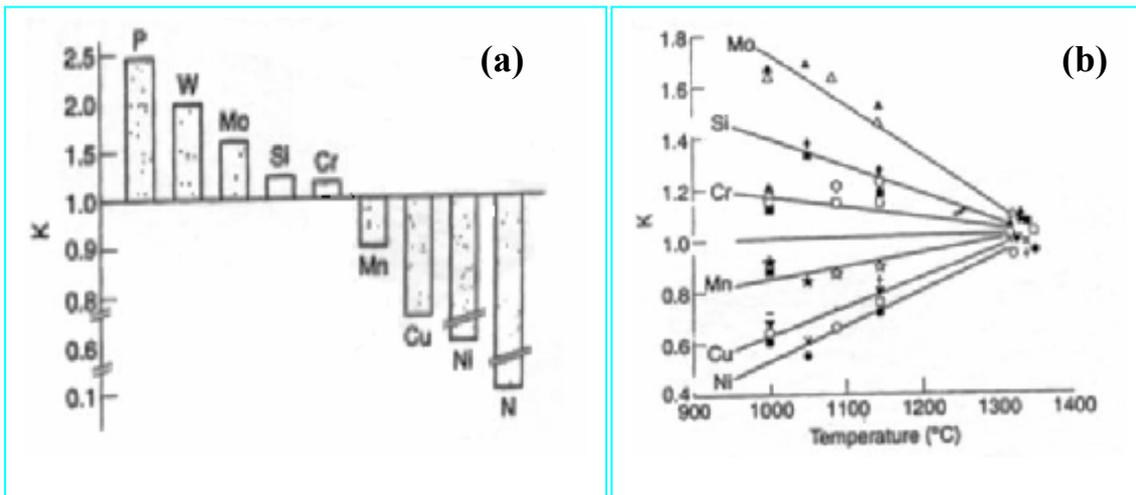


Figure II. 3. : (a) Coefficients de partage ($K = \text{ferrite / austénite}$) typiques de produits hypertrempés l'eau ;(b) évolution du coefficient de partage K en fonction de la température [6].

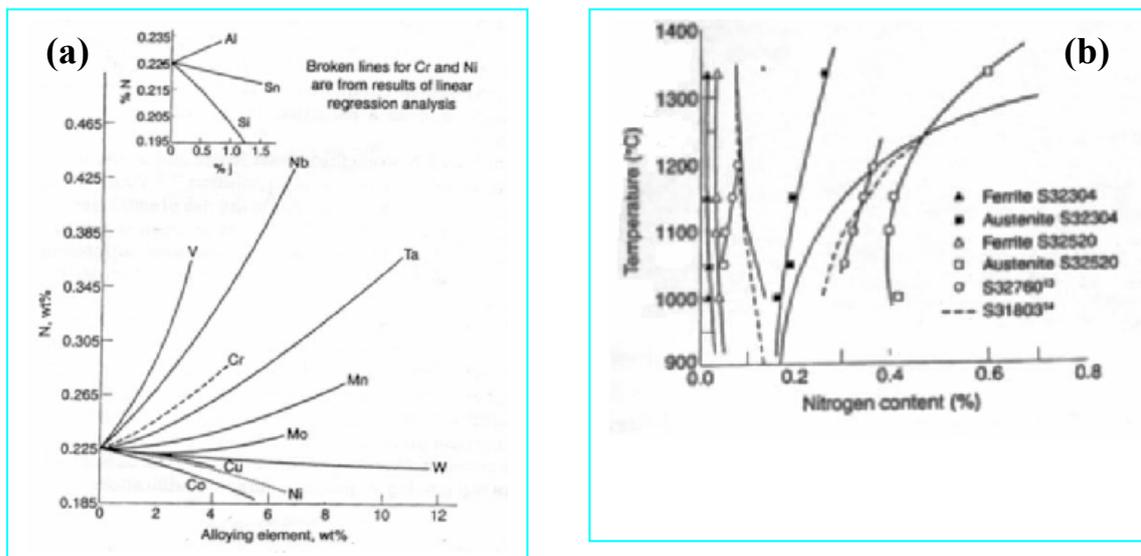


Figure II. 4. : (a) effet des éléments d'alliages sur la solubilité de l'azote dans un alliage Fe-18% Cr- 8% Ni liquide à 1600 °C sous une pression de 1 atm N^2 ; (b) teneur en Azote de la ferrite et de l'austénite pour différentes nuances d'aciers inoxydables duplex [6].

On peut subdiviser les évolutions structurales que subissent les aciers inoxydables austénoferritiques en trois catégories :

- Celles se produisant au de sous de 1050° C
- Celles se produisent dans l'intervalle 600° C à 1050° C.
- Celles se produisant au dessous de 600° C.

II.2.2. Transformations à température supérieure à 1050° C

Les aciers inoxydables duplex se solidifient entièrement en mode δ (α). Ce n'est qu'au cours du refroidissement que la transformation à l'état solide δ (α) \rightarrow γ prend place (*figure II.2.b*). Si les vitesses de transformation sont trop élevées, cette transformation eutectoïde n'est pas complète. Aussi, faut-il souligner une nouvelle fois l'effet de l'azote sur la stabilité de la structure biphasée, et ce en reportant à plus haute température la transformation $\gamma \rightarrow \delta$ (α). La *figure II.2.a* montre qu'à 1250°C, une teneur en azote comprise entre 0.25 et 0.4% augmente la stabilité des deux phases (γ et α). Tandis que des additions inférieures à 0.2% conduisent à un taux de ferrite de l'ordre de 80 à 85%. Les modifications des fractions volumiques des deux phases α et γ suite à un traitement thermique s'accompagne aussi d'un changement dans les compositions chimiques de ces phases (*figure II.5*). On constate qu'une hypertrempe à partir d'une température très élevée provoque une augmentation du taux de ferrite et une réduction des coefficients de partage entre phases. Dans la *figure II.5*,

$$t = \frac{Cr + 2Mo + 1.5Si + 3Al - 5}{Ni + 0.5Cu + 15C + 2 + X},$$

$$\text{avec : } X = (100N + 8)(N - 0.3V - 0.3Ti - 0.04Nb)$$

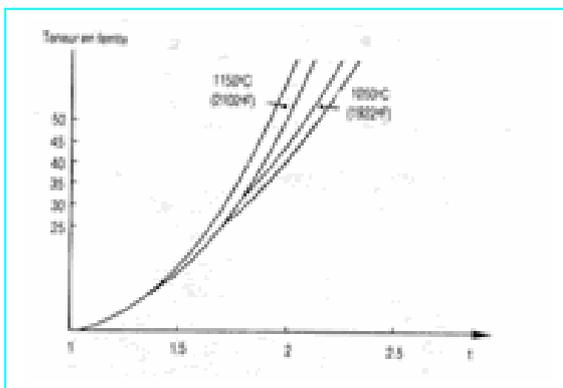


Figure II. 5 : évolution de la teneur en ferrite en fonction de l'alliage pour les températures d'hypertrempe de 1050°C et 1150°C [5].

II.2.3. Transformations à température comprises entre 600°C et 1050°C

En regardant les diagrammes TTT des aciers inoxydables duplex *Figure II.6.*, on constate que la plupart des phases secondaires, des carbures et des nitrures précipitent dans cet intervalle de température.

II.2.2.1. L'austénite secondaire (γ_2)

La formation de γ_2 est fonction de la température, elle est relativement rapide et se produit par différents mécanismes décrits par Josefsson [14].

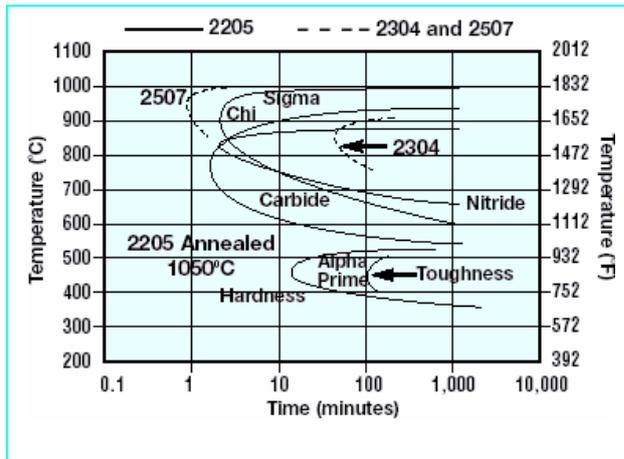


Figure II. 6 : cinétiques de précipitation des phases secondaires dans les aciers inoxydables duplex 2205 et 2507 [14].

- Au dessous de 650°C, la composition de γ_2 est semblable a celle de ferrite qui l'entoure, ce qui implique une transformation sans diffusion dont les caractéristiques sont similaires a celle de la transformation martensitique [14].
- Dans l'intervalle de température entre 650°C et 800°C, la vitesse de diffusion est plus importante, de l'austénite type Widmanstätten précipite [15]. Notons toutefois, que les teneurs en chrome et en azote dans γ_2 sont inférieures à celles de l'austénite primaire (voir annexe)
- Entre 700°C et 900°C, une transformation semblable à la transformation eutectoïde donne naissance à un mélange $\gamma_2 + \sigma$ [16]. γ_2 absorbe le Nickel et rejette le chrome et le molybdène favorisant ainsi la formation de précipitées qui en sont riches, tels que la phase sigma.

II.2.2..2. La phase sigma (σ)

La phase sigma a une structure tétragonale [17] avec 30 atomes par maille (*figure II.7.a*). Outre le fer, la phase sigma contient du chrome et du molybdène qu'elle puise dans matrice, provoquant ainsi une baisse de la résistance à la corrosion des systèmes Fe-Cr-Ni. De plus, cette phase qui se forme dans l'intervalle de température entre 600 et 1000°C (*figure II.6*) engendre une perte dramatique de la ténacité des aciers inoxydables [18]

La précipitation de la phase sigma ne dépend pas seulement de la composition chimique de l'acier [17]. En effet, d'autre facteurs influencent sa formation tels que la taille des grains (plus la taille des grains est petite, plus la possibilité de la formation de la phase sigma sera grande). Aussi, la phase sigma se forme plus facilement dans les régions de grande énergie telles que les joints de grains et les interfaces. La température de mise en solution influe aussi sur la précipitation de deux manières :

1. Des températures de mise en solution élevées induisent au grossissement des grains, ce qui réduit le taux de la phase sigma formé.

2. De l'autre côté, aux hautes températures, on assiste à une croissance de la teneur en ferrite, ce qui encourage, à première vue, la précipitation de la phase sigma durant les traitements de vieillissement.

A 850°C, la formation de la phase sigma débute après seulement deux minutes, mais est toutefois relativement lente comparée à celle des carbures et des nitrures qui eux précipitent après quelques secondes (*figure II.6*). La phase sigma précipite préférentiellement dans les joints de phases γ/δ , mais elle peut aussi apparaître dans les joints de grains γ/γ et δ/δ . Après germination, la phase sigma croît sous différentes formes : plaquettes, forme eutectoïdale, lamellaire $\sigma + \gamma_2$ ou agrégat lamellaire $\sigma + \delta$.

La formation de la phase sigma dans les aciers inoxydables austénoferritiques peut être décrite par la transformation eutectoïde de la ferrite en $\sigma + \gamma_2$. Elle germe dans les intervalles δ/γ , puis croît à l'intérieur des grains ferritiques. Un schéma illustratif de la précipitation de σ est donné dans la *figure II.7.b et c*. La formation de σ , qui est riche en éléments σ -gènes cause un appauvrissement des régions ferritiques adjacentes en ces éléments conduisant à la transformation de cette ferrite en austénite secondaire. La précipitation de la phase sigma dans l'austénite a été rapportée par I.F. MACHADO et A.F PADILHA [19]. Dans ce cas, la formation de la phase sigma a lieu au voisinage des particules de nitrures de chromes dans les aciers inoxydables austénoferritiques ayant une teneur importante en azote (environ 1% en poids). Ainsi, la précipitation des nitrures de chrome conduit à l'appauvrissement des régions voisines en Azote, par la suite, il y a apparition de la phase sigma dans ces zones.

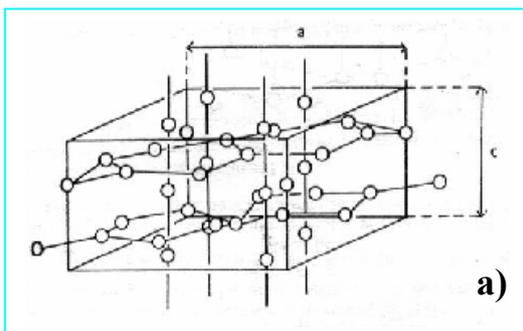


Figure II. 7 : a) Structure de la phase sigma quadratique de paramètres $a = 8.970 \text{ \AA}$ et $c = 4.558 \text{ \AA}$ [5].

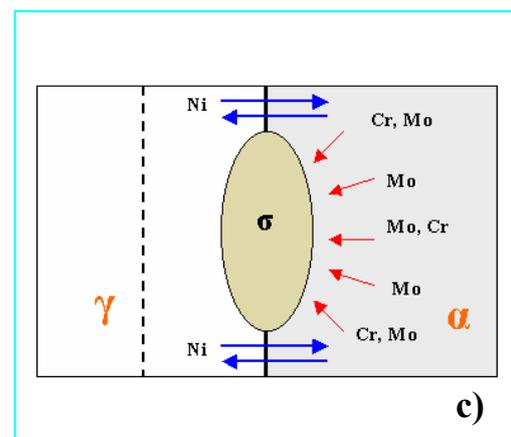
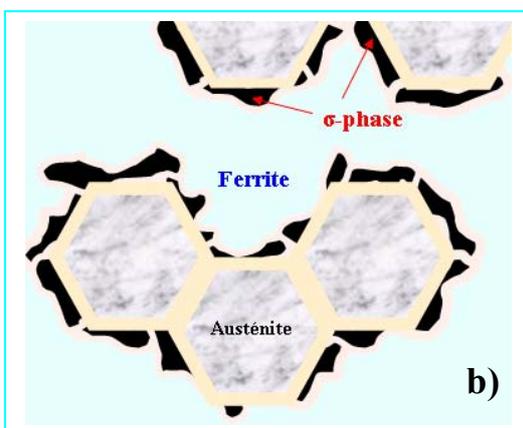


Figure II.7 : (b) et c) schémas illustratifs de la germination de la phase sigma au niveau de l'interface γ/α et sa croissance à l'intérieur de la ferrite [5].

La précipitation de la phase sigma dans l'austénite est une conséquence de l'existence d'un gradient de concentration en azote et due à la grande différence entre le coefficient de diffusion de l'azote et celui du chrome dans l'austénite. La réaction qui décrit la formation de la phase sigma dans l'austénite est probablement l'une des deux possibilités suivantes [19]:

1. Austénite pauvre en Azote => ferrite ($\gamma \downarrow N \Rightarrow \alpha$) et par la suite : la ferrite =>Phase sigma ($\alpha \Rightarrow \sigma + \gamma_2$)
2. Austénite pauvre en azote => phase sigma ($\gamma \downarrow N \Rightarrow \sigma$).

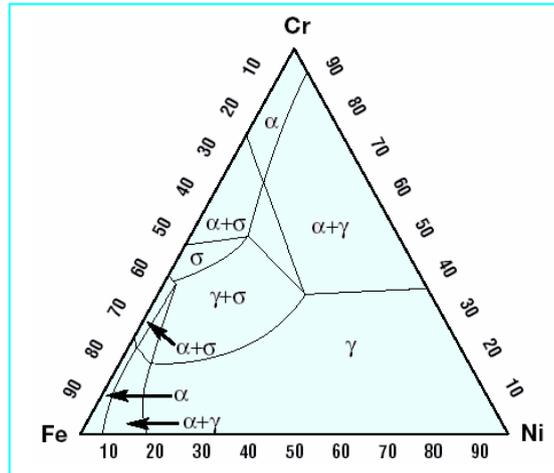


Figure II. 8 Section du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni à la température 650°C montrant la stabilité de la phase sigma existante au dessus de l'intervalle de composition des aciers duplex [14].

II.2.2.3. La phase chi (χ)

Comme la phase sigma, la phase chi précipite dans l'intervalle de température entre 700 et 900°C, mais à des taux plus faibles [14]. La phase chi précipite souvent dans l'interface δ/γ et croit à l'intérieur du grain ferritique. La phase chi influe sur la résistance à la corrosion par piqûres et la ténacité des aciers inoxydables duplex de manière semblable à celle de la phase sigma, et comme ces deux phases précipitent souvent simultanément (en fait, la phase chi précipite relativement en retard par rapport à la phase sigma et est plus stable aux basses températures) [14], l'étude des effets séparés s'avèrent difficile.

II.3.2.1. Les carbures et les nitrures de chromes

Les carbures de chrome précipitent entre 950°C et 1050°C principalement dans les joints de grains δ/γ où la ferrite (phase très riche en chrome) est en contact direct avec l'austénite (phase très riche en carbone). Ils peuvent aussi précipiter dans les joints de grains δ/δ , γ/γ et avec un degré moindre à l'intérieur des grains austénitiques et ferritiques. Leur formation peut être évitée par une simple trempe. De plus, dans les nouvelles nuances austénoferritiques contenant moins de 0.02% de carbone, la formation des carbures est devenue rare.

L'une des caractéristiques des aciers inoxydables austénoferritiques est que la précipitation des carbures de chrome observée dans les joints de grains est discontinue et accompagnée de la formation de la phase γ dans les zones déchromées, ce qui génère le déplacement des joints de grains [5]. La précipitation des carbures et des nitrures est favorisée par la diminution de la solubilité des éléments C et N dans l'austénite à des températures inférieures à celles de mise en solution. Pour les nuances austénoferritiques contenant des additions en azote maîtrisées, la précipitation des nitrures de chrome type Cr_2N peut avoir lieu. Ces précipités ont une structure hexagonale et une enthalpie de formation vers 900°C voisine de celle des carbures $M_{23}C_6$ [5], ce qui rend possible la simultanéité de leur formation. Les nitrures Cr_2N apparaissent sur les joints δ/γ et δ/δ . Des précipitations intergranulaires, principalement en ZAT fortement ferritique, ont également été observées, ainsi que les nitrures CrN .

II.2.4. Transformations à températures inférieure à 600°C

Dans cet intervalle de température on assiste à la formation d'autres phases secondaires, entre autres, la phase alpha prime (α'), la phase G et la phase ε .

Soulignons enfin que l'expérience a montré que seul un traitement d'hypertrempe à partir de 1050°C ou 1150°C permet de s'affranchir de toute précipitation dans les aciers inoxydables austénoferritiques [5].

II.3. Propriétés physiques et mécaniques

II.3.1. Propriétés physiques

Les aciers inoxydables duplex ont des coefficients de dilatation thermique faibles, voisins de ceux des aciers au carbone [6], ce qui les rend convenables aux conditions de cyclages thermiques. De plus, la conductivité thermique est plus importante que celles des aciers austénitiques. Aussi, comme les aciers inoxydables austénoferritiques contiennent environ 50% de ferrite, ils présentent un certain degré de magnétisme. Quelques propriétés physiques des aciers inoxydables duplex sont données dans les tableaux

Tableau II. 1 : Propriétés physiques et teneur en ferrite [14].

Désignation	UNS number	Densité (g/cm ³)	Chaleur spécifique (J/kg°K)	Résistivité électrique ($\mu\Omega/m$)	Module d'Young (GPa)
2304	S32304	7.75	482	–	200
2205	S31803	7.85	482	0.80	200
255	S32550	7.81	488	0.84	210
2507	S32550	7.79	485	–	200

Tableau II. 2 : Quelques propriétés physiques à la température ambiante de quelques nuances austéno-ferritique [14].

Désignation	UNS number	20°C	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C
Module Elastique en tension (GPa)							
2304	S32304	200	190	180	170	160	150
2205	S31803	200	190	180	170	160	150
255	S32550	210	200	198	192	182	170
2507	S32550	200	190	180	170	160	150
Coefficient moyen de dilatation thermique à température 20°C (m/m/°C × 10 ⁻⁶)							
2304	S32304	12.6	13.0	13.5	14.0	14.5	15.0
2205	S31803	12.6	13.0	13.5	14.0	14.5	15.0
255	S32550	11.7	12.1	12.6	13.0	13.3	13.6
2507	S32550	12.6	13.0	13.5	14.0	14.5	15.0
Conductivité thermique (W/m°C)							
2304	S32304	16.0	17.0	19.0	20.0	21.0	22.0
2205	S31803	16.0	17.0	19.0	20.0	21.0	22.0
255	S32550	13.5	15.1	17.2	19.1	20.9	22.5
2507	S32550	16.0	17.0	19.0	20.0	21.0	22.0

II.3.2. Propriétés mécaniques

Les aciers inoxydables duplex présentent des propriétés mécaniques très intéressantes. Les limites d'élasticité, en particulier, sont élevées tandis que la ductilité reste satisfaisante. Cet excellent compromis est expliqué par la structure biphasée de l'alliage. En effet, le durcissement est conféré par la phase ferritique alors que l'austénite permet de conserver ductilité et ténacité. Le **Tableau II.3** illustre la dépendance de propriétés mécaniques avec la teneur en ferrite. L'action durcissante et fragilisante de la ferrite est mise en évidence.

Tableau II. 3. : Propriétés mécaniques et teneur en ferrite [5].

Acier	[α]%	$R_{0.02}$ (MPa)	R_m (MPa)	A%	KCU (J/cm ²)
Z6CN 18-10 (AISI 304L)	0	220	590	50	2200
Z3 CNDU 21-8	65	350	670	35	180
Z5 CNDU 26-6	80	800	850	20	100

Le **Tableau II.4** donne quelques propriétés mécaniques des tôles en aciers inoxydables duplex. Il faut aussi souligner que les propriétés mécaniques dépendent de la composition chimique de l'acier et des traitements thermiques. Une augmentation des teneurs en chrome, en molybdène et cuivre provoque un durcissement par solution solide. Notons enfin que les aciers inoxydables duplex conservent une ténacité appréciable même à des températures assez basses, mais n'atteignent pas les températures pour l'emploi dans les conditions cryogéniques.

Tableau II. 4 : Quelques propriétés mécaniques selon les spécification ASTM pour tôles en aciers inoxydables austénoferritiques [14].

Désignation	UNS number	Résistance à la traction (minimum)	Limite élastique (minimum)	Elongation (minimum)	Dureté (minimum)	
					Brinell	HRB
2304	S32304	600	400	25.0	290	
322205	S31803	620	450	25.0	293	
31255	S32550	760	550	15.0	302	
232507	S32550	795	550	15.0	310	

II.3.2.1. Dureté

Les duretés Brinell et Rockwell (HRB) de quelques nuances austénoferritiques sont données dans le **Tableau II.4**. La dureté est fonction de plusieurs paramètres parmi lesquels on peut citer : la taille des grains, la précipitation des phases durcissantes ainsi que le soudage.

II.3.2.2. Résistance au choc (résilience)

La tenace dépend de la composition chimique, ainsi que de l'historique thermomécanique de l'acier qui influe sur sa microstructure et sa texture [6]. Aussi, les éléments résiduels jouent un rôle important. En effet, la résilience est améliorée par la réduction de la teneur en oxygène. Il existe d'autres facteurs qui affectent la ténacité, toute précipitation de phases intermétalliques, telle que la phase sigma, conduit à une diminution très importante de la ténacité. Les résultats de l'essai de résilience à basse température pour quelques aciers inoxydables duplex dont le plan de l'entaille est transversal à la direction du laminage sont illustrés sur la **figure II.9**. Ces aciers présentent une température inférieure à $-100^{\circ} C$. La ténacité est inversement proportionnelle au taux de ferrite ; une teneur en ferrite élevée réduit la ténacité et la température de transition ductile-fragile, en particulier quand le taux de α est d'environ 80% (**figure II.10**).

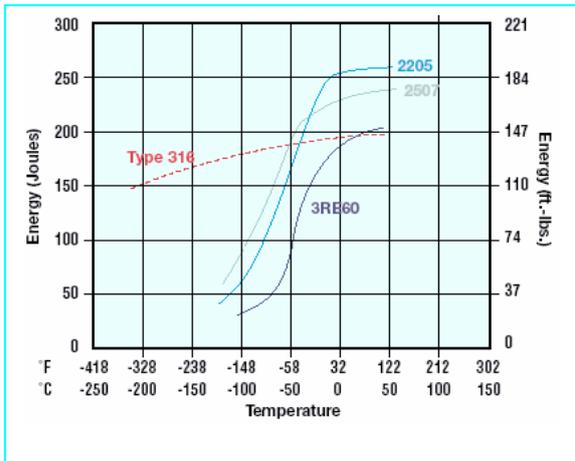


Figure II. 9. : Résultat de l’essai de résilience Charpy pour quelques nuances d’aciers inoxydables duplex [14].

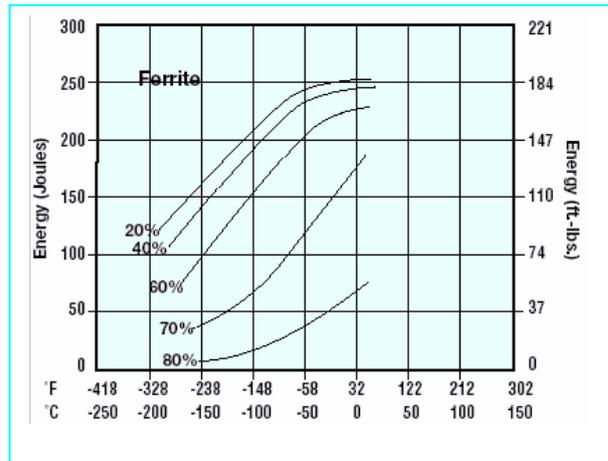


Figure II. 10. : Effet de la ferrite sur les propriétés de résilience des aciers inoxydables duplex [14].

II.3.3. Résistance à la corrosion

II.3.3.2. Passivité

Phénomène de passivité représente une très grande importance dans la mesure où il constitue la base du mécanisme de résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Le phénomène de passivité se caractérise par la présence d’un film très mince (épaisseur de l’ordre de 10 à 20nm) appelé *film passif* ou *couche passive*, à la surface de l’alliage métallique qui rend sa vitesse de corrosion négligeable.

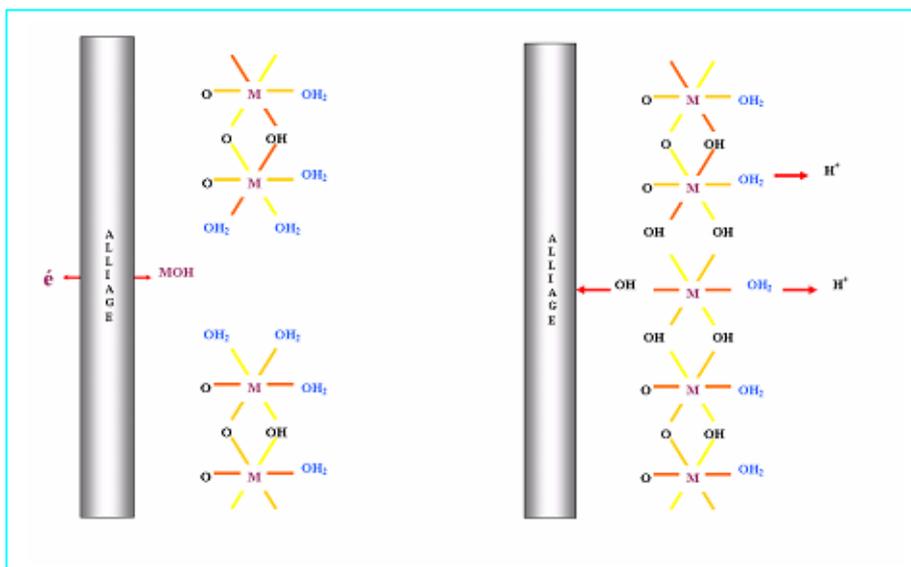


Figure II. 11. : Représentation schématique du film passif des aciers inoxydables Okamoto et Shibata [20].

Le film passif, fortement solidaire du substrat métallique, empêche ou rend insignifiant le contact entre l'alliage et les agents plus ou moins agressifs du milieu environnant.

Les aciers inoxydables duplex sont auto-passivables et le schéma le plus utilisé pour décrire le mécanisme de formation de leur couche passive est emprunté à Okamoto et Shibata [20]. Sa représentation est donnée à la **Figure II.11**.

Les principaux éléments constituant le film passif sont, d'une part, des cations M^{2+} de valence z provenant du substrat *et* ayant une grande affinité pour l'oxygène. Il s'agit, pour l'essentiel, de Cr^{3+} et de Fe^{3+} , bien que le fer puisse se trouver sous la forme de Fe^{2+} . D'autre part, aux éléments en provenance du substrat, vont être associées des molécules d'eau provenant de la solution. Certaines molécules d'eau, 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 [21]. Le film passif dans les aciers inoxydables en général et particulièrement les duplex, est de type « *bicouche* ». La couche interne, en contact direct avec le substrat métallique, est formée d'oxydes de type $(Fe, Cr)_2O_3$ et la couche externe est essentiellement constituée par des hydroxydes de type $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$.

La représentation schématique de ce modèle bicouche est donnée à la **Figure II.12**.

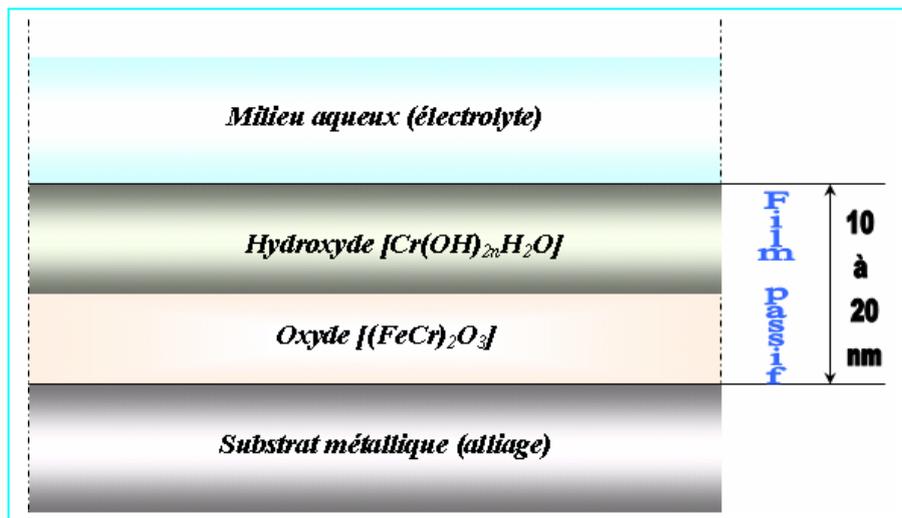


Figure. II. 12 : Modèle bicouche du film passif [4].

III.3.3.2. Rôle du chrome

A partir d'une teneur massique de 11% l'addition du chrome allié au fer entraîne une modification importante de la forme de la couche anodique (**Figure.II.13**)

Nous observons :

- Un domaine d'activité vers les faibles potentiels.

- Un domaine de passivité correspondant à de faibles courants.
- Un domaine de transpassivité où la courbe anodique reprend une croissance régulière.

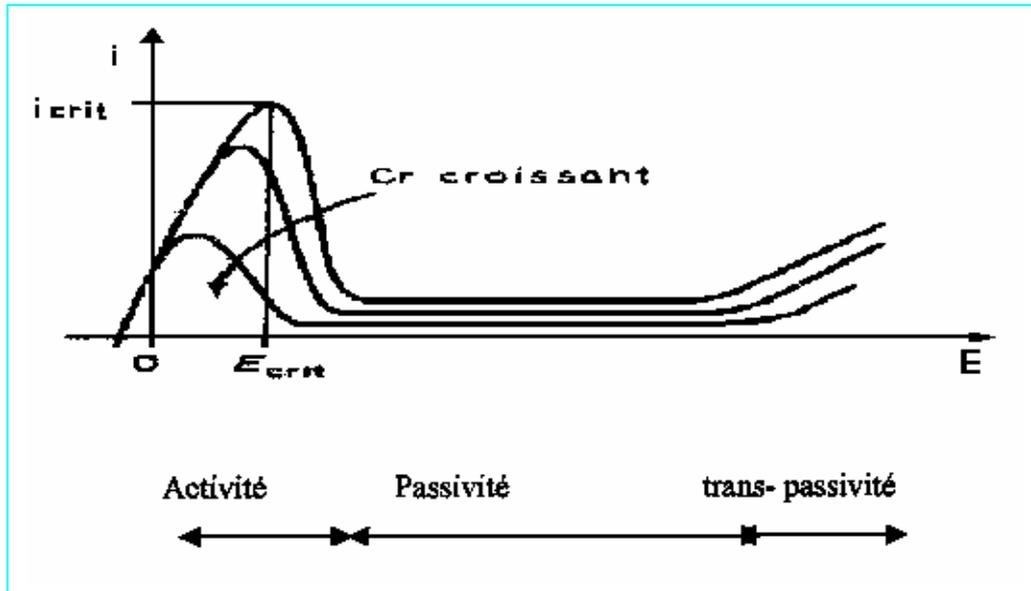


Figure. II. 13 : Influence du chrome sur la forme des courbes anodiques [4].

On peut observer dans certains cas le phénomène de passivité secondaire [22].

Le domaine de passivité correspond à de très faibles densités de courant, c'est-à-dire à une bonne résistance à la corrosion. Une augmentation de la teneur en chrome modifie la position de la courbe anodique. Cette évolution se caractérise par :

- Une diminution de la hauteur du pic d'activité ou diminution du courant critique.
- Une diminution du niveau du courant de passivité.
- Un élargissement du domaine de passivité.

II.4. Métallurgie de soudage des aciers inoxydables duplex

II.4.1. Soudabilité des aciers inoxydables duplex

Les aciers inoxydables ont une bonne soudabilité, tous les procédés de soudage peuvent être utilisés. Toutefois, leur bonne soudabilité est conditionnée par le respect de certaines règles métallurgiques [23]. En effet, l'obtention d'un métal déposé duplex est due à l'association d'un cycle thermique de soudage et d'une analyse chimique du métal déposé spécifique

Les aciers inoxydables duplex ne sont pas aussi facilement soudés que les nuances austénitiques mais la faible dilatation thermique qui les caractérise réduit la distorsion et les contraintes résiduelles qui apparaissent après soudage.

II.4.2. Évolution de structure dans la ZAT

La ZAT surchauffée est définie comme étant la zone adjacente à la zone fondue, sa température est voisine du point de fusion de l'acier soudée et sa structure est entièrement ferritique au chauffage, alors que la ZAT recuite est la zone où les fractions volumiques de l'austénite et de la ferrite demeurent inchangées. Diverses transformations ont lieu entre ces deux zones et la complexité de ces transformations est d'autant plus importante que le nombre de passes est élevé.

II.4.2.1. La ZAT surchauffée

Les transformations microstructurales qui ont lieu dans la ZAT surchauffée sont essentiellement contrôlées par le procédé de soudage et par la composition chimique. Pour une composition chimique donnée, la microstructure dans la ZAT surchauffée dépend de l'historique thermique imposé. Ainsi, l'énergie de soudage, l'épaisseur de la pièce à souder, le préchauffage et la température d'interpasses sont autant de paramètres qui affectent la microstructure de la ZAT surchauffée.

Plus particulièrement, c'est la température maximale du cycle thermique et la durée de séjour dans le domaine ferritique qui contrôlent la dissolution de l'austénite et la taille du grain ferritique. La reformation de l'austénite implique la redistribution de l'azote – a lieu dans les joints de grains ferritiques, elle peut aussi apparaître dans les sites intergranulaires. Une taille de grain de ferrite élevée retarde la formation de l'austénite.

II.4.2.2. La ZAT recuite

Cette zone se situe loin de la zone fondue et présente un historique thermique qui peut provoquer la formation de phases intermétalliques qui, en fait, dépend de la composition chimique, des traitements thermiques ultérieurs et de la durée totale de séjour aux hautes températures (cycle thermique total). Ainsi, les ZAT des soudures austéno-ferritiques peuvent subir deux types de modifications structurales :

1. Un refroidissement de la teneur en ferrite consécutive au cycle thermique de soudage dont la vitesse de refroidissement est trop rapide pour une transformation complète en austénite de la ferrite formée au chauffage. Et c'est pour cette raison qu'il faut que l'énergie de soudage soit assez élevée.
2. Une transformation partielle de la ferrite en phases intermétalliques éventuellement accompagnée de la précipitation de carbures et/ou nitrures, en particulier en présence de réaffectation thermiques. Pour éviter ces précipitations, il est donc recommandé de ne pas utiliser des énergies de soudage trop élevées.

Ceci dit, un contrôle des transformations dans la ZAT s'impose, et ce en contrôlant les paramètres de soudage pour assurer des conditions de refroidissement assez lentes pour permettre la reformation de l'austénite, et assez élevées pour éviter la précipitation de phases

intermétalliques. Pour cela, il faut prendre en considération l'énergie de soudage et les températures d'interpasse, on maintiendra l'énergie de soudage dans l'intervalle 10 à 20 kJ/cm tout en garantissant une température d'interpasse inférieure à 150C [6]. Cependant, cette approche ne définit pas complètement le cycle thermique approprié pour obtenir des propriétés optimales. On a donc recours au temps de refroidissement entre 1200 et 800C° $\Delta t_{12/8}$ qui est recommandée pour les aciers inoxydables duplex, car il couvre l'intervalle de températures dans lequel la formation de l'austénite a lieu. Le temps de refroidissement $\Delta t_{12/8}$ se situe entre 4 et 15s [6].

II.4.3. Solidification de la zone fondue et formation de l'austénite

Dans le métal fondu, la solidification et la croissance de la ferrite se font suivant le mode épitaxial selon lequel les cristaux du solide en formation adoptent l'orientation des cristaux du métal de base sur lequel ils reposent, la croissance des premières dendrites est orientée selon le gradient thermique [24]. La taille du grain ferritique, l'orientation des grains, le taux de ferrite et la morphologie influencent les propriétés du métal fondu. Aussi, le partage des éléments à l'état solide entre l'austénite et la ferrite peut sérieusement affecter les propriétés de la zone fondue.

La formation de l'austénite débute initialement sur des sites intergranulaires, s'ensuit alors la formation de l'austénite type Widmanstätten ou sur des sites intergranulaires. Étant donné que la formation de l'austénite a lieu dans les joints de grains, une petite taille des grains de ferrite favorise des taux d'austénite élevés. En général, le taux de ferrite dans le métal fondu est compris entre 30 et 70% selon la composition chimique et les vitesses de refroidissement.

La **figure.II.14** récapitule les différentes zones dans un joint soudé austénoferritique. L'étendue des différentes zones représentées dépend fortement des paramètres de soudage et du procédé utilisé.

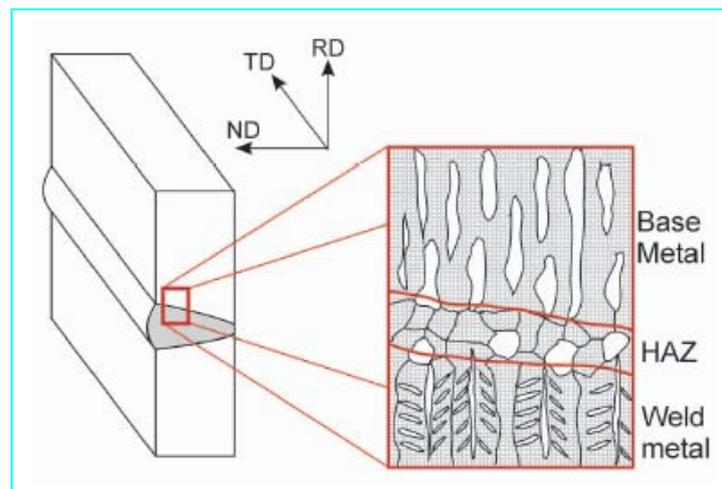


Figure II. 14. : Schéma représentatif d'une structure austénoferritique soudée dans les trois zones principales [25]

II.4.4. Contrôle de la ferrite dans les joints soudés

Le problème essentiel est le contrôle de la teneur en ferrite du joint soudé (*ZF et ZAT*) qui est d'une importance particulière. La prédétermination de la teneur en ferrite dans la *ZF* n'est plus possible à partir du diagramme de Schaeffler (influence de l'azote non prise en compte) (*Figure II. 15*).

Le diagramme présentant le meilleur compromis est celui d'Espy [5] :

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1.5(\%Si) + 0.5(\%Nb) + 5(\%V) + 3(\%Al)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni = 30(\%C) + 0.87 + 0.33(\%Cu) + (\%N - 0.045) \times a$$

Avec :

$$a = 30 \text{ pour } \%N \leq 0.20$$

$$a = 22 \text{ pour } 0.21 \leq \%N \leq 0.25$$

$$a = 20 \text{ pour } 0.26 \leq \%N \leq 0.35$$

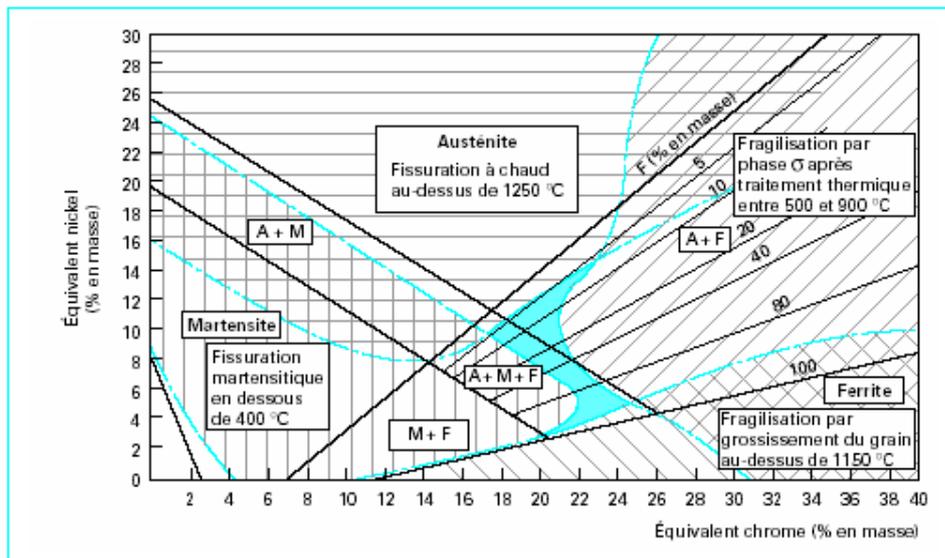


Figure II. 15. : Diagramme de constitution des aciers inoxydables à l'état brut de soudage d'après Schaeffler [4]

II.5. Traitements thermiques sur soudures

Les aciers inoxydables austénoferritiques ne sont pas sensibles à la corrosion intergranulaire et, de ce point de vue, ne nécessitent aucun traitement thermique après soudage.

Il est conseillé de ne pratiquer ni préchauffage ni poste-chauffage sur les nuances austénoferritiques afin d'éviter toute transformation de la ferrite. Par contre, l'opération de soudage peut détruire l'équilibre ferrite/austénite dans un joint soudé. Pour rétablir cet équilibre, on pratiquera un traitement d'hypertrempe [4].

II.5.1 Hypertrempe

Il s'agit d'un traitement thermique dont le but est d'obtenir, à la température ambiante, une structure composée de 50 % d'austénite et 50 % de ferrite, sans phases intermétalliques et/ou précipités. La ferrite des aciers inoxydables austénoferritiques étant sensible au phénomène de fragilisation à 475°C et à la formation de phase σ entre 700 et 950 °C, voire 1050 °C pour les nuances contenant du molybdène, il faut passer rapidement sur ces températures au cours du refroidissement. La température d'hypertrempe sera de l'ordre de 1050 °C pour les nuances sans molybdène et de 1100 °C pour les nuances avec molybdène. L'ajustement final de la température se fera en fonction de l'équilibre ferrite/austénite que l'on veut obtenir.

II.5.2 La variation de la teneur en ferrite en fonction de la température d'hypertrempe

La teneur en ferrite d'un acier austénoferritique entre 900°C et 1200°C, est une fonction croissante de la température [26], cette évolution est illustrée dans la *Figure II. 16*.

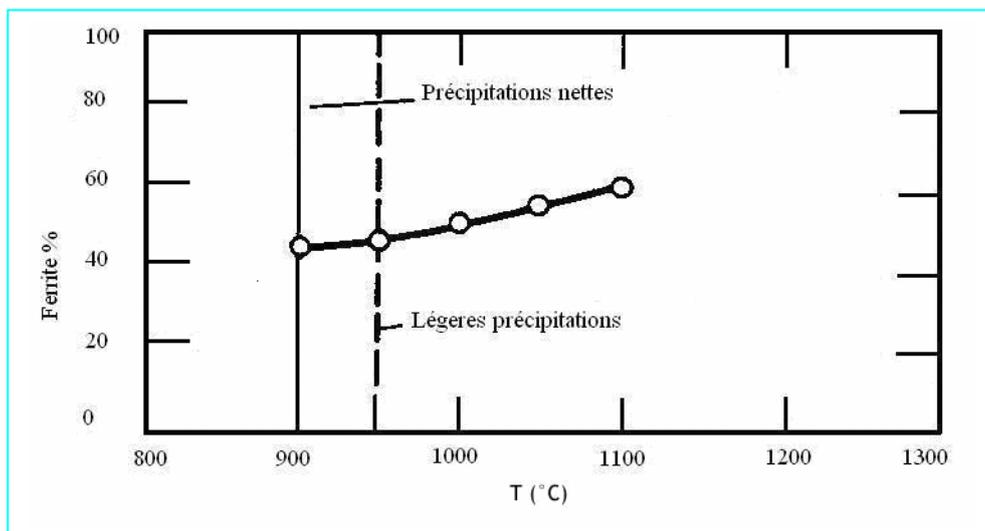


Figure II. 16 : Influence du traitement thermique sur le taux de ferrite dans un acier austénoferritique [26].

Toutefois, les nuances à fort azote présentent une meilleure stabilité de la teneur en ferrite en fonction de la température. Lors d'une opération de soudage, cela peut éviter une ferritisation inopportune de la zone affectée thermiquement [27] (la ferritisation est également minimisée par une faible énergie de soudage limitant la vitesse de refroidissement en ZAT).

La teneur de la ferrite d'un acier austénoferritique en éléments alphagènes (Cr, Mo, Si), qui aggravent la cinétique de fragilisation de la phase, est supérieure à la teneur nominale de l'acier en ces éléments, car les éléments alphagènes tendent à ségréger dans la ferrite. Ainsi, le rapport entre la teneur de la ferrite et la teneur de l'austénite en l'élément considéré, appelé coefficient de partition peut aller de 1.1 à 1.2 pour le chrome et le silicium, et de 1.3 à 1.8 pour le molybdène [28].

La modification des fractions volumiques par traitement thermique des phases α et γ s'accompagne d'une évolution de la composition chimique de chacune des phases. On constate une réduction des coefficients de partage entre phases après hypertrempe à température plus élevée. La ferrite en particulier, en fraction volumique supérieure après traitement à 1200°C, contient proportionnellement moins de molybdène et de chrome tandis que probablement simultanément l'austénite s'enrichie en azote [5].

Chapitre III

La corrosion par piqûres

III.1. Définition de la corrosion

III.2. Système électrochimique

III.3. Sources de corrosion

III.4. Aspects de la corrosion

III.5. Mécanisme des réactions électrochimiques

III.6. La corrosion par piqûre

III.1. Définition de la corrosion

Corrosion, du latin *corrodere*, signifie ronger, attaquer. La corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et les céramiques. Elle résulte d'une interaction physico-chimique entre le métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même.

Dans certains cas la corrosion est un phénomène souhaité, voire bienvenu. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège ensuite de la corrosion atmosphérique.

Le polissage chimique ou électrochimique des métaux permet, par dissolution (érosion) du métal, d'obtenir une surface lisse et brillante [10,21].

III.2. Système électrochimique

Un système électrochimique est constitué par l'assemblage de base de deux matériaux et de milieux corrosifs. Un système élémentaire de corrosion est constitué d'un matériau hétérogène au contact de son environnement, dans des conditions physico-chimiques et mécaniques données. Les variables opérationnelles d'un tel système sont, par exemple, la température, la vitesse de circulation du milieu corrosif, le potentiel du métal, etc.

La prise en compte du système électrochimique, i.e. de l'ensemble métal –milieu corrosif, met en relief le fait que la corrosion d'un métal n'affecte pas seulement le métal lui-même, mais conduit à une modification de la composition du milieu corrosif, ce qui peut conduire à la contamination de l'environnement par les produits de corrosion [29].

III.3. Sources de corrosion

La corrosion est une branche de la chimie, car elle traite la réaction entre un métal et un réactif. Si ce dernier est liquide, on parle de corrosion en solution ; s'il est gazeux, il s'agit de corrosion sèche.

- Corrosion en solution (humide) : La corrosion en solution peut avoir différentes sources :
 - ❖ *Corrosion chimique*
 - ❖ *Corrosion électrochimique*
 - ❖ *Corrosion biologique*
- Corrosion sèche : La corrosion sèche est l'attaque d'un métal par un gaz, conduisant à la formation d'un troisième composé. La plus connue est celle qui est provoquée par l'attaque des métaux ou alliages par l'oxygène. C'est un processus d'oxydation très complexe [30].

III.4. Aspects de la corrosion

Comme tout phénomène réactionnel, la corrosion doit être envisagée sous différents aspects :

Thermodynamique, transitionnel et électrochimique

III.4.1. Aspect thermodynamique

La thermodynamique fournit d'une part des données scientifiques nécessaires à l'évaluation de la vitesse et au déroulement du processus de corrosion. Son principal intérêt est de nous procurer des informations sur les produits intermédiaires des réactions partielles, anodiques et cathodiques, qui constituent ensemble le processus global.

Toute réaction de corrosion d'un métal M correspond au passage de ce métal à un degré d'oxydation supérieur. On écrit souvent cette réaction sous la forme simple :



Mais en réalité, le produit de la corrosion n'est effectivement l'ion M^{n+} en solution que dans certains domaines de composition de la solution corrosive. En effet dans d'autres domaines, pourront par contre se former d'autres ions ou encore des produits insolubles qui se déposeront à la surface du métal et pourront éventuellement le protéger contre une attaque plus profonde.

C'est précisément le but de l'étude thermodynamique d'un processus de corrosion de déterminer les domaines de formation des différentes espèces possibles et d'en déduire les conséquences [31].

III.4.1.1. Équilibre aux électrodes et loi de Nernst

L'accumulation d'électrons dans un métal engendre une charge négative sur celui-ci, par rapport à la solution, créant une différence de potentiel (ddp) s'opposant à la libération d'autres ions et au développement du processus inverse, i.e. la décharge d'ions et leur retour au métal en tant qu'atomes déposés et réintégrant le réseau cristallin.



Un équilibre dynamique s'établit lorsque le métal acquiert un potentiel caractéristique par rapport à la solution. Les conditions à l'équilibre, à une température constante donnée, sont tirées de cette relation :

$$G = H - TS \quad (\text{III. 1})$$

$$dg = vdp - sdt \quad (\text{III. 2})$$

$$\int_{\Delta G^0}^{\Delta G} dg = \int_1^p vdp = RT \ln p \quad (\text{III. 3})$$

D'où :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln p \quad (\text{III. 4})$$

j : rapport des activités

Tel que :

$$\frac{a(\text{produit 1}) \times a(\text{produit 2}) \times \dots a(\text{produit } i)}{a(\text{réactif 1}) \times a(\text{réactif 2}) \times \dots a(\text{réactif } i)} \quad (\text{III. 5})$$

Et ΔG^0 : Enthalpie libre standard de Gibbs [Joules]

Exprimé en termes électriques, on remplace les termes d'enthalpie libre et standard de Gibbs, ΔG^0 et ΔG respectivement dans l'équation (III-4) par les termes de potentiels électriques d'équilibre et standard correspondants, E et E^0 , utilisés dans l'expression :

Et

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{III. 6})$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (\text{III. 7})$$

Avec :

E^0 : le potentiel correspondant à l'enthalpie libre standard de Gibbs, dit « *Potentiel Standard d'Electrode* » [volts].

F : la Constante de Faraday.

Il en résulte l'Équation de Nernst :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln j \quad (\text{III. 8})$$

L'équation (III-8) est souvent appliquée à température ambiante. En prenant $T = 298 \text{ K}$ (25°C), $R = 8,314 \text{ J/mol/K}$ et $F = 96490 \text{ C/mol}$, et en remplaçant $\ln j$ par $2,31 \log j$, l'équation (III-8) devient :

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log j \quad (\text{III. 9})$$

Les termes E et E^0 , appelés aussi « Tension et Tension Normale du Système », sont définis par rapport à une électrode de référence. E^0 est donné par des tables. On peut également le calculer à partir des valeurs des potentiels chimiques μ et μ_0 (μ_0 étant également tabulé) des partenaires chimiques A_i de la réaction.

En thermodynamique, on exprime généralement les réactions chimiques de la façon suivante :

$$\sum \nu_i A_i = 0 \quad (\text{III. 10})$$

Où ν_i : coefficients stœchiométriques

Sachant que :

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i \quad (\text{III. 11})$$

Et

$$\Delta G^0 = \sum \nu_i \mu_i^0 \quad (\text{III. 12})$$

On peut écrire le potentiel chimique μ_i , d'une espèce i , présente dans un mélange comme suit :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{III. 13})$$

Le potentiel chimique standard, dépend de la température alors que le terme logarithmique contient l'activité a_i , qui dépend de la concentration.

Par ailleurs la constante d'équilibre k est donnée par :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln k \quad (\text{III. 14})$$

$$\ln k = \sum \ln v_i a_i = \ln \left(\prod a_i^{v_i} \right)_{\text{éq}} \quad (\text{III. 15})$$

Π : produit

Ainsi l'équation suivante peut être déduite :

$$\text{D'où : } \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\prod a_{ox_i}^{red} v_{ox_i}^{red}}{\prod a_{red_i}^{ox} v_{red_i}^{ox}} \quad (\text{III. 16})$$

Avec :

$$\begin{aligned} \Delta G &= -nFE \\ \text{Et} \quad \Delta G^0 &= -nFE^0 \end{aligned}$$

On obtient en définitif, l'équation dit de Nernst, qui s'applique à une réaction d'électrode à l'équilibre. Elle sert à calculer son potentiel d'équilibre :

$$E = E_{rev} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a(\text{produit})}{\prod a(\text{réactif})} \quad (\text{III. 17})$$

Remarque : E est appelé E_{rev}

III.4.1.2. Diagramme de Pourbaix

Le potentiel de nombreuses réactions d'électrode, notamment celles faisant intervenir des oxydes, dépend du pH. Les diagrammes *potentiel-pH*, appelé également Diagrammes de Pourbaix, représentent le potentiel réversible, calculé par l'équation de Nernst et sont fonction du pH.

Vu l'importance des aciers dans l'industrie, le comportement thermodynamique à la corrosion du fer est particulièrement important. La *figure III.1*, montre le diagramme potentiel- pH du fer. On y tient compte de deux oxydes : Fe_3O_4 et $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. La concentration des espèces dissoutes, Fe^{2+} et Fe^{3+} , vaut 10^{-6} mol/l . On y remarque également que le fer peut réagir avec les protons en milieu acide et neutre, accompagné d'un dégagement d'hydrogène.

En milieu alcalin, par contre, il résiste à la corrosion, car les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions hydroxydes.

Ce comportement correspond aux observations pratiques : en milieu acide et neutre l'acier non protégé se corrode facilement, alors qu'en milieu alcalin, comme le béton, il résiste bien [10].

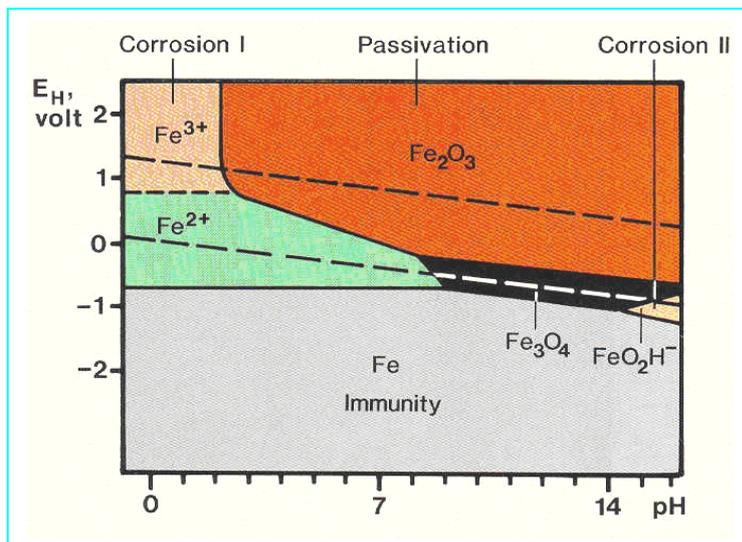


Figure III. 1 : Diagramme potentiel – pH du fer (T= 25°C) [32].

III.4.2. Aspect transitionnel

La thermodynamique permet de prévoir dans quelles conditions (de pH par exemple), un métal peut être attaqué par un réactif. Dans les conditions où une telle attaque n'est pas permise par la thermodynamique, on est assuré qu'elle ne se produira pas. Par contre, même si la réaction est thermodynamiquement possible, rien ne prouve qu'elle se produise avec une vitesse mesurable. C'est l'étude cinétique seule qui permettra d'en décider [31].

A long terme, la dégradation des matériaux par la corrosion est inévitable, de sorte que la résistance à la corrosion est essentiellement mesurée par les vitesses de réactions électrochimiques.

La vitesse de chaque transformation est régie par la hauteur d'une ou de plusieurs barrières d'énergie que chaque particule (atome ou ion), doit surmonter pour se transformer. Ces barrières sont les maximums d'énergie des états intermédiaires de transition par lesquels la particule doit passer lors de sa transformation, et l'énergie qui doit être acquise est appelée « *Enthalpie libre d'activation ΔG^** ».

Réaction chimique :
$$\sum v_i A_i \Leftrightarrow \sum v_j A_j$$

La vitesse de réaction, v , dépend de la valeur de l'Enthalpie Libre d'Activation ΔG^* , elle est décrite par l'équation d'Arrhenius, qui s'applique à beaucoup de réactions qui se déroulent à moyennes et hautes températures, et qui est comme suit :

$$v = A \exp \frac{-\Delta G^*}{RT} \quad (\text{III. 18})$$

Réaction électrochimique :

La réaction électrochimique globale : $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$, comprend en fait le plus souvent :

- Une étape de transport de matière de la solution vers l'électrode ou inversement ;
- Une étape de transfert de charge à travers la double couche électrochimique ;
- Une étape d'adsorption des réactifs ou de désorption des produits ;
- Une étape d'incorporation au réseau cristallin (électrocristallisation) ou de désintégration de celui-ci (dissolution) ;
- Parallèlement une ou plusieurs réactions peuvent également avoir lieu [32].

III.4.3. Aspect électrochimique

La corrosion est avant tout un phénomène électrochimique ; ce qui introduit la notion de **Transfert de Charge Électrochimique**. C'est pour cela qu'il nous faut bien connaître les notions de base en électrochimie, ainsi que les grandeurs et lois qui régissent ce mécanisme.

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 :

$$Q = N.F.n \quad (\text{III. 19})$$

F : désigne la constante de Faraday, $F = 96490$ 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 :

$$I = nF \frac{dn}{dt} = \frac{dQ}{dt} \quad (\text{III. 20})$$

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

$v = \frac{dn}{dt}$: représente une vitesse de réaction en mol/s

Donc :

$$v = \frac{dn}{dt} = \frac{I}{nf} \quad (\text{III. 21})$$

Interpréter la vitesse d'une réaction électrochimique est souvent plus complexe que comprendre une réaction homogène, car un processus électrochimique est une réaction

hétérogène (qui n'a lieu qu'à l'interface électrode/ électrolyte) avec une vitesse qui dépend du transfert de masse vers l'électrode et d'effets de surface variés, en plus des variables cinétique habituelles. 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 :

$$v = \frac{I}{nFA} = \frac{i}{nF} \quad [\text{mol/s.cm}^2] \quad (\text{III. 22})$$

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 [10].

III.5. Mécanisme des réactions électrochimiques

La réaction électrochimique est généralement une succession d'étapes élémentaires (Figure III.2). Ces processus sont [37,38].

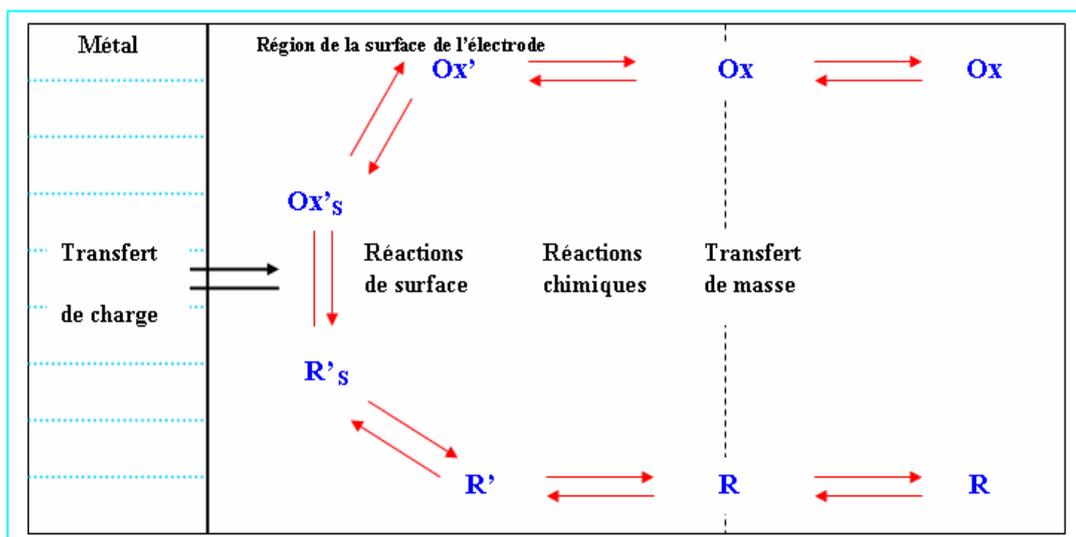


Figure III. 2 : Étapes réactionnelles électrochimiques [38].

III.5.1. Transfert de masse

C'est le transport de matière entre la solution et la surface (rapport de réactif et/ ou départ de produits). On distingue trois modes de transport de matière en solution.

- **La migration** : déplacement des ions sous l'effet du champ électrique dans un gradient de potentiel électrique.
- **La diffusion** : déplacement de matière des milieux les plus concentrés vers les moins concentrés. La diffusion est le déplacement sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique.

La réaction électrochimique provoque une variation des concentrations des espèces au voisinage de l'électrode.

- **La convection** : les déplacements dus à des phénomènes autres que la migration et la diffusion sont rangés sous le nom de convection. Ils sont dus à un gradient de température, gradient de pression ou à l'agitation mécanique de la solution.

III.5.2. Transfert de charges

Le transfert des électrons se produit à la surface de l'électrode dans la double couche de l'ordre de quelque dizaine d'angströms.

III.5.3. Les réactions chimiques

Telles que les réactions de déshydratation, complexation et les échanges de protons etc..., peuvent intervenir avant ou après le transfert des électrons.

III.5.4. Les réactions de surface

Telles que l'adsorption et la désorption ou la croissance des cristaux.

Ainsi, des phénomènes de différentes natures peuvent opposer une inertie à l'évolution du système sous l'effet d'une polarisation de l'électrode, et limiter la vitesse de la réaction électrochimique globale. On distingue trois types de polarisations.

- **Polarisation de concentration** : lorsque la limitation est due au transfert de masse.
- **Polarisation d'activation** : lorsque la réaction à l'électrode est limitée
- **Polarisation de résistance** : liée à la chute ohmique dans l'électrolyte ou à un film résistant autour de l'électrode.

III.6. La corrosion par piqûre

La corrosion par piqûres (*pitting*) est une forme de corrosion localisée au cours de laquelle le métal se dissout très rapidement en certains sites discrets de la surface, le reste de cette surface n'étant sensiblement pas attaqué. Cela se traduit souvent par la formation d'orifices de faibles dimensions mais de profondeur importante. La plupart des matériaux sont sensibles à la corrosion par piqûres mais la présence d'espèces agressives spécifiques est nécessaire. Ils sont le plus souvent représentés par les ions halogénures dont l'agressivité se manifeste vis-à-vis de la grande majorité des matériaux, parmi ceux-ci, les chlorures revêtent une importance particulière en raison, d'une part, de leur agressivité généralement plus élevée que celle des bromures et des iodures [21].

Cette forme d'attaque induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. Le nombre et la forme des piqûres varient selon les conditions expérimentales (*Figure III.3*).

Elle est fréquemment associée à la rupture du film passif, ou à une passivation incomplète en milieu corrosif (inhibiteur en quantité insuffisante) [21,10, 33, 34].

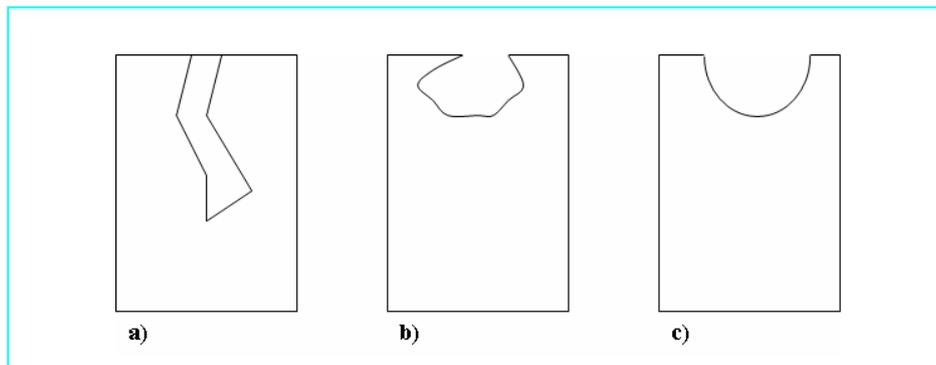


Figure III. 3 : Morphologie de piqûre : (a) piqûre profonde, (b) piqûre occluse, (c) piqûre hémisphérique [10].

III.6.1. Identification des piqûres

La corrosion par piqûration intervient surtout dans les aciers passivables et particulièrement dans les solutions contenant des ions chlorures. Les piqûres peuvent être amorcées en des endroits qui sont caractérisés soit par des défauts dans les couches de passivation [40], soit aux défauts physiques de métal tels qu'une dislocation, un plan de glissement etc...., soit par des hétérogénéités dues aux inclusions de sulfures.

Les piqûres se forment après une période d'incubation qui dépend à la fois de l'acier et de l'agressivité de l'environnement [41].

III.6.2. Mécanisme de la corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est un processus complexe se produisant en plusieurs étapes sur les surfaces métalliques passives.

Il est nécessaire d'étudier le mécanisme de chacune des étapes de formation d'une piqûre afin de comprendre le processus dans la totalité [10].

La formation des piqûres nécessite la présence d'anions agressifs, notamment les ions Cl^- , Br^- , I^- et d'un oxydant. Le nombre et la forme des piqûres de corrosion varient selon les conditions expérimentales.

La **Figure III.4** présente schématiquement le mécanisme de la corrosion par piqûres.

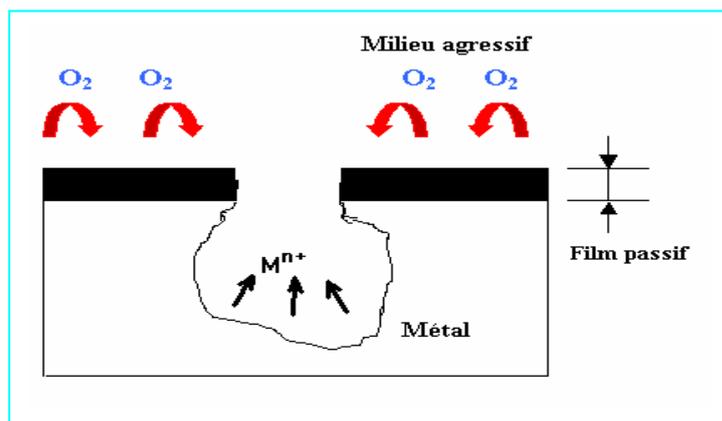


Figure III.4 : Amorce et réduction des piqûres [10].

Le film passif est rompu à certains endroits fragiles mettant à nu le matériau et créant ainsi une pile.

En présence d'oxygène, ou d'un oxydant tel que $FeCl_3$, une pile de corrosion se forme entre la surface extérieure passive ayant le rôle cathodique, et l'intérieur de la piqûre active jouant le rôle de l'anode, le matériau est alors mis à nu [10].

Le mécanisme de la corrosion par piqûres se fait suivant deux étapes successives :

- Amorce (initiation) des piqûres
- Croissance des piqûres

III.6.2.1. Amorce (initiation) des piqûres

Trois mécanismes sont proposés pour expliquer la dépassivation locale [29,30] :

- Adsorption d'espèces agressives à la surface des films passifs. Ce mécanisme est le plus couramment admis.
- Pénétration d'espèces agressives dans le film.
- Rupture mécanique du film.

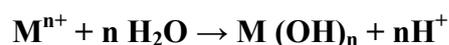
La piqûre s'amorce en présence d'une concentration minimale en ions chlorures (*Figure III. 2. a*). En revanche les ions tels que : SO_4^{-2} , OH^- , CO_3^{-2} (qui jouent le rôle d'inhibiteur de corrosion pour les piqûres) accroissent le potentiel de corrosion moins anodique au voisinage des piqûres, augmentent le temps d'incubation et diminuent le nombre de piqûres.

La rupture de film passif dépend du potentiel de l'oxydant, qui doit être suffisant pour dissoudre anodiquement le métal. Au niveau des courbes $I = f(E)$, ceci se traduit par une brusque augmentation du courant au potentiel correspondant à celui de la piqûration ou de la rupture.

En outre, toute imperfection de l'état de surface (rayures, dépôt, etc....) peut provoquer l'initiation des piqûres dans la mesure où elle introduit une hétérogénéité chimique ou physique favorisant l'apparition de zones anodiques et cathodiques.

III.6.2.2. Croissance des piqûres

Avec l'initiation de la piqûre, la dissolution du métal entraîne un excès local de charges positives résultant d'une augmentation importante des ions agressifs (notamment les ions chlorures) par attraction électrostatique. Le pH de la solution dans la piqûre devient plus acide par l'hydrolyse des ions métalliques dissous selon la réaction :



Le pH local peut atteindre des valeurs comprises entre 0 et 1 en présence des concentrations élevées en ions agressifs. D'autre part, la solution devient plus concentrée dans

la piqûre et la diffusion diminue. La réaction cathodique où la réduction de l'oxygène en hydroxyde s'effectue préférentiellement sur les régions adjacentes protégées cathodiquement.

Ce phénomène se traduit par la coexistence d'un état passif autour de la piqûre, rendue possible par l'existence d'une forte résistance chimique entre l'anode et la cathode. La résistance est créée par les produits de corrosion et par la salinité [35].

L'état passif créé autour de la piqûre empêche son élargissement, favorisant sa croissance en profondeur de densité de courant (*Figure III.5. b*).

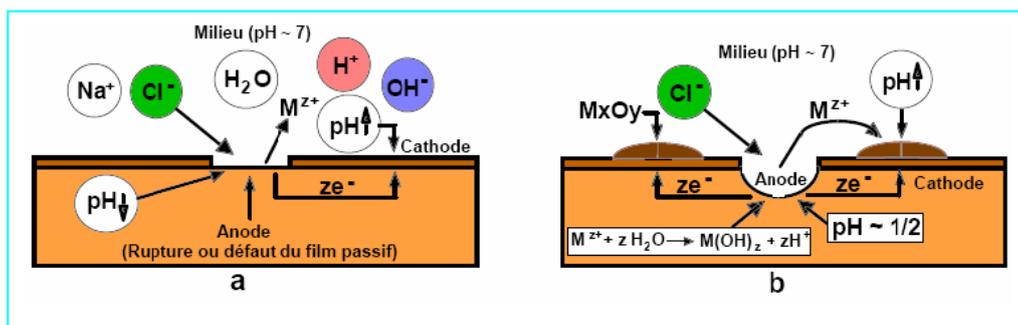


Figure III.5 : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre [35]
(les réactions cathodiques sont : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ et $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$)

On caractérise généralement le couple matériau-milieu par le *potentiel de piqûration* au de là duquel il y a amorçage et propagation de piqûres. Ce potentiel est d'autant plus élevé que le matériau est résistant. On définit aussi le *potentiel de protection* en dessous duquel il n'y a ni amorçage ni propagation. Ces deux potentiels sont déterminés expérimentalement par le tracé d'une courbe de polarisation dite *courbe aller-retour* (*Figure III. 6*). On reviendra sur ce point dans le chapitre suivant.

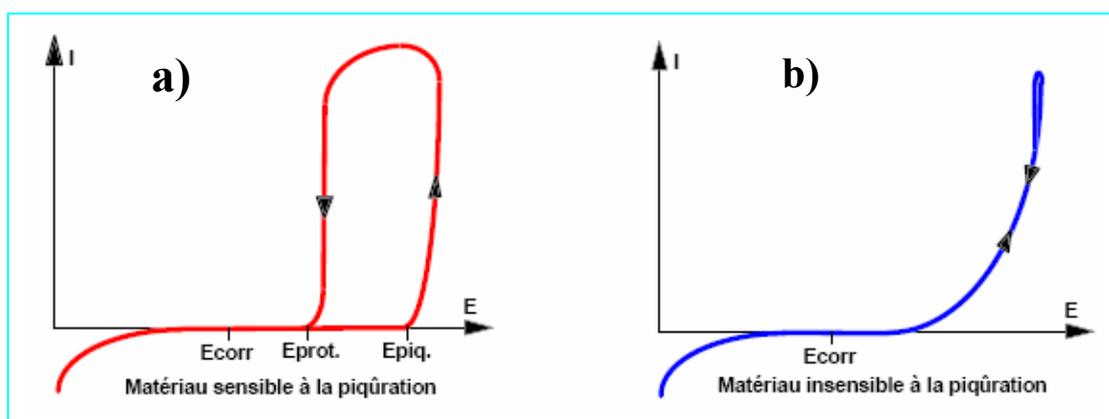


Figure III. 6 : Courbes de polarisation aller-retour. Matériau (a) sensible et (b) insensible à la piqûration [35].

Lorsque ces deux potentiels sont pratiquement identiques, le matériau n'est en général pas sensible à la corrosion par piqûres dans le milieu considéré. Le potentiel de piqûration dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont la teneur en chlorures et le pH du milieu.

III.6.3. Facteurs influençant sur la corrosion par piqûre

III.6.3.1. Effet de la composition

Le potentiel de piqûration des alliages dépend de leur composition ; celui des aciers inoxydables, par exemple augmente avec leur teneur en chrome.

L'augmentation du potentiel de piqûration réduit la corrosion des matériaux.

Souvent pour améliorer leur résistance à la corrosion par piqûre, on ajoute le molybdène aux aciers inoxydables. La **Figure III.7** montre l'influence de la teneur en molybdène sur le potentiel de piqûration de deux alliages Fe-Cr immergés dans une solution de NaCl 0.1M.

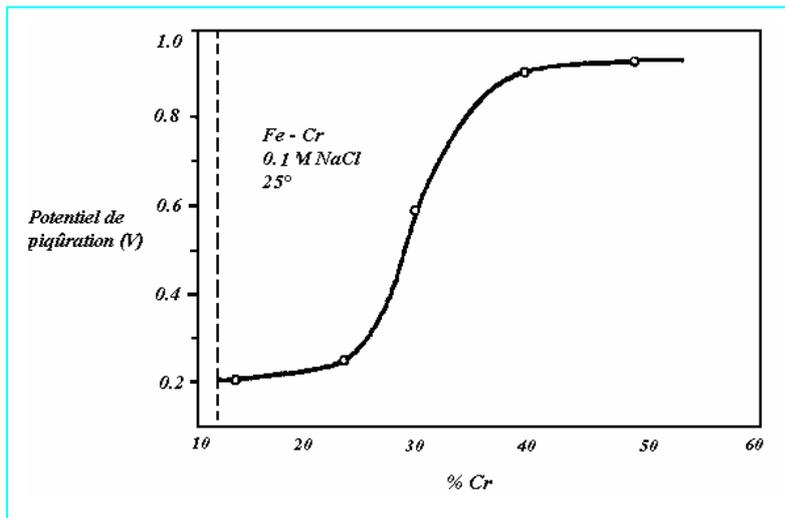


Figure III.7 : Potentiel de piqûration d'alliages binaires Fe-Cr dans 0.1M NaCl, à 25°C en fonction de la teneur en chrome [10].

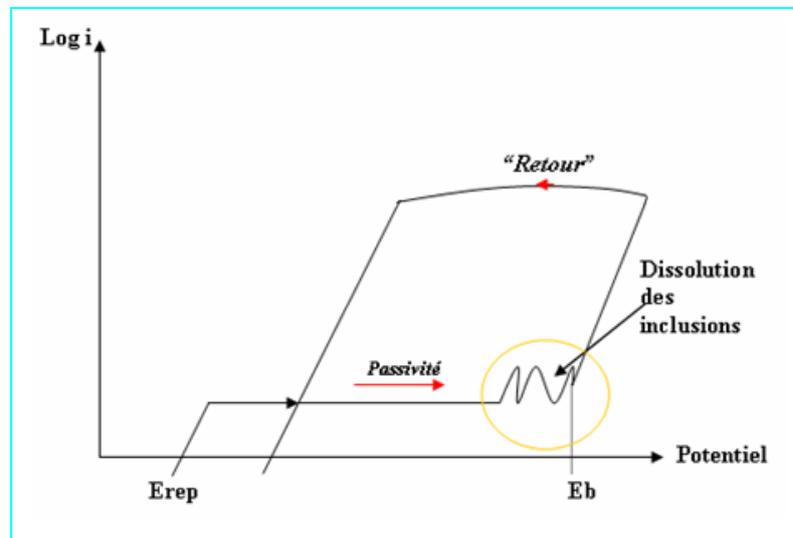
Signalons toutes fois que le rôle bénéfique de Mo n'a pu être prouvé que lorsque le film passif existait : le Molybdène agit donc en renforçant ce film, mais non par génération exclusive d'une espèce passivante à l'interface. Le rôle (favorables) du nickel est moins compris, mais il est indéniable qu'un acier de type 18% Cr + 8% Ni résiste mieux à la piqûration qu'un acier 18% Cr sans Nickel.

Certains éléments d'alliages, notamment l'azote et le tungstène, améliorent également la résistance de ce type d'attaque, contrairement à d'autres, notamment le cuivre et le soufre, qui la réduisent.

III.6.3.2. Effets des inclusions

Les piqûres naissent souvent au niveau des inclusions non métalliques, notamment à proximité des sulfures [10]. Ces derniers sont parmi les inclusions les plus nocives [42,43]. Selon **WRANGLAN** [43], il y a adsorption sélective des ions chlorures sur les pourtours des

sites d'inclusion. La plupart des sulfures sont en effet peu solubles dans le métal de base et ont tendance à précipiter au cours de l'élaboration.



E_b : le potentiel de rupture du film passif

E_{rep} : le potentiel de repassivation

Figure III. 8 : Schéma classique d'une courbe potentiocinétique dans les deux sens de balayage du potentiel pour un acier inoxydable [21].

La dissolution est susceptible de démarrer à un potentiel inférieur à celui de rupture du film passif «propre » et se manifeste par des oscillations sur les courbes de polarisation, avant d'atteindre le potentiel de germination des piqûres (**Figure III.8**) [21].

Les oxydes sont généralement moins solubles que les sulfures, mais possèdent souvent un potentiel cathodique qui conduit à favoriser la dissolution de leur voisinage. Ce sont le plus souvent des oxydes d'aluminium ou de magnésium [21]. Les piqûrations dépendent aussi de la largeur des inclusions [44].

III.6.3.3. Effet de température

Les potentiels de rupture des films passifs sont abaissés par une augmentation de température [22,40].

L'effet de la température sur le potentiel de piqûration dépend aussi de la composition des alliages (**Figure III.9**)

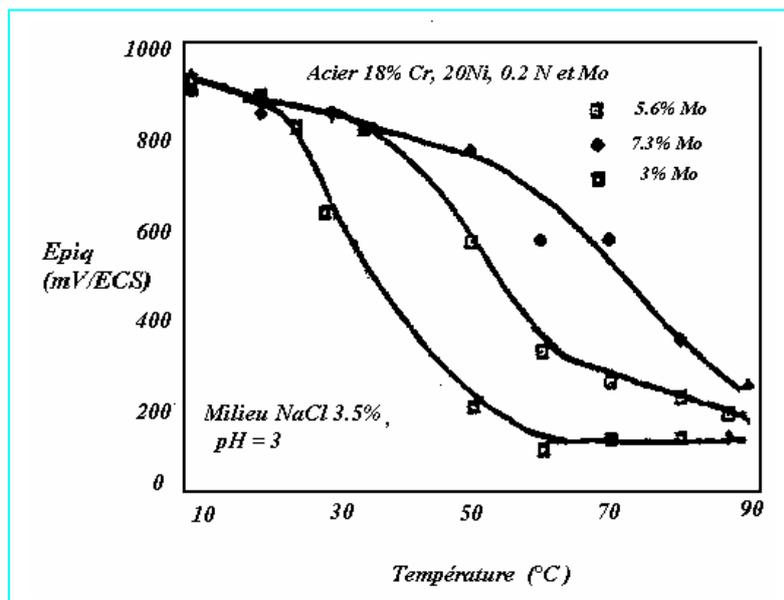


Figure III.9 : Variation du potentiel de piqûration en fonction de la température pour un acier réfractaire 18 % Cr et 20 % Ni ; influence du molybdène [45]

III.6.3.4. Effets des chlorures

L'augmentation de la concentration en ions Cl^- d'une solution augmente considérablement la tendance à subir la piqûration (*Figure III.10*).

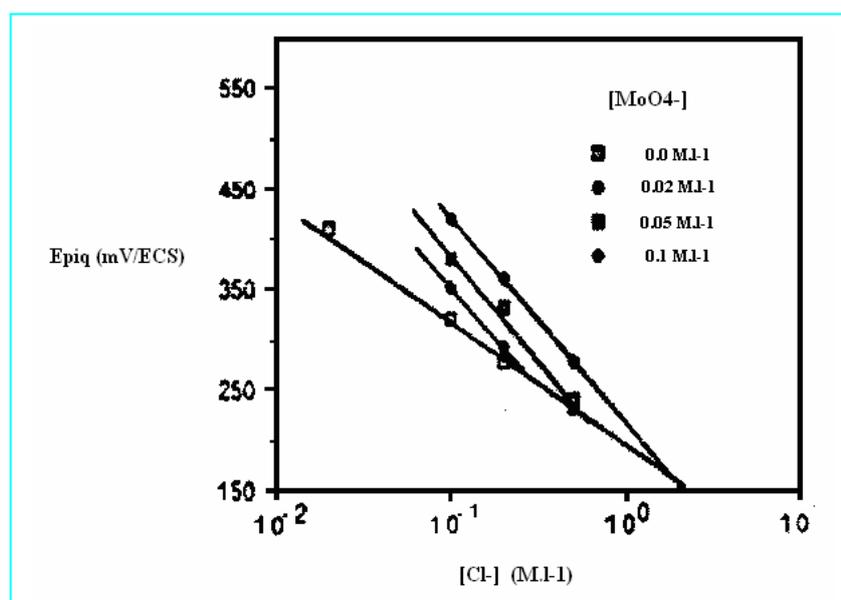


Figure III.10 : Influence des concentrations en ions chlorures et molybdates sur le potentiel de piqûration en milieu neutre d'un acier Z2C17 (AISI 430) [46].

III.6.3.5. Effets de l'état de surface

L'un des facteurs déterminant le potentiel de piqûration pour un système alliage/ environnement est celui de l'état de finition de la surface du matériau. En effet, comparer les tendances à la piqûration de différents alliages ayant différents états de surface (différentes finitions) peut dégager des résultats complètement dépourvus de sens [8].

III.6.4. Prévention de la corrosion par piqûres

Des approches typiques pour alléger au minimum la corrosion par piqûre, trouvent leurs origines dans les principes majeurs suivants :

- Le choix de la nuance : les éléments d'addition chrome et molybdène ont une influence très favorable sur la résistance à la piqûration et entraînent une augmentation importante du potentiel de piqûres. Dans le milieu chlorure, tel que l'eau de mer, la nuance austénoferritiques et certaines nuances austénitiques fortement alliées, ont des performances remarquables.
- L'état d'inclusion du matériau va également jouer un grand rôle notamment sur la qualité de surface. Aujourd'hui, le procédé d'affinage AOD (Argon, Oxygen-decarburization) permet d'abaisser la teneur en soufre à un niveau de l'ordre de 20 ppm, voire moins.
- L'application d'un revêtement protecteur (métallique ou organique : peinture, matière plastique pour isoler la surface métallique du milieu corrosif après la modification de la surface du matériau (phosphatation, chromatisation, oxydation)
- L'utilisation d'inhibiteurs (organiques ou minéraux) qui limitera les phénomènes d'activation localisé et par voie de conséquence la piqûration.
- Désaérer des solutions chlorurées ou au moins agitation pour assurer une concentration uniforme en oxygène dissous [22].
- Abaissement de la température d'emploi [22].

Chapitre IV

Méthode de mesures électrochimiques

IV.1. Introduction

IV.2. Courbes de polarisation

IV.3. Méthodes de mesures électrochimiques

IV.4. Méthode de polarisation cyclique

IV.1. Introduction

L'une des principales caractéristiques de la corrosion par piqûres est l'existence d'une valeur critique du potentiel métal-solution, en dessous de laquelle ce type d'attaque ne se manifeste pas et au-dessus de laquelle des piqûres peuvent se former. Cette notion a été introduite pour la première fois par **BRENNERT** [47] en 1936. Plus tard, en 1963, **POURBAIX** [48] proposa de distinguer deux potentiels caractéristiques de la piqûration à savoir, le potentiel de protection (ou de repassivation) et le potentiel de piqûration.

Par la suite, le problème s'est révélé plus complexe, la valeur exacte du potentiel pour les piqûres pouvant germer, se développer ou se repasser, est apparue dépendre de la méthode expérimentale employée et des conditions d'essais. Ceci s'est traduit par l'extension de la terminologie associée à ce problème.

IV.2. Courbes de polarisation

Si à l'aide d'une source de courant extérieur, on fait varier le potentiel métal/solution, on obtient une courbe dite courbe de polarisation du matériau, qui est la somme de la caractéristique anodique du matériau et du courant de toutes les autres réactions électrochimiques qui se produisent sur la surface du matériau.

La détermination des courbes de polarisation des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion.

Elle se fait généralement à l'aide d'un dispositif de régulation à trois électrodes (potentiostat) qui permet d'imposer un potentiel métal/solution déterminé à un coupon métallique en fournissant un courant entre la surface à étudier et une contre électrode immergée dans la solution.

Les courbes de polarisation sont obtenues soit en mesurant le courant stabilisé pour des valeurs croissantes du potentiel métal/ solution (*conditions potentiostatiques*), soit en faisant varier de façon continue le potentiel métal/ solution et enregistrant continûment le courant (*conditions potentiodynamiques*).

IV.3. Méthodes de mesures électrochimiques

Le potentiostat offre de nombreux tracés selon le mécanisme de corrosion, les variables fixées et les constantes recherchées.

IV.3.1 Potentiel de stabilisation E_{corr}

Cette technique permet, l'échantillon étant dans la solution pour une durée spécifique, de tracer la courbe résultante du potentiel de corrosion en fonction du temps. Il est à noter que le spécimen doit être immergé à la seconde où la mesure est lancée. Cette expérience indique le taux avec lequel le potentiel de corrosion se stabilise. Cette donnée est utilisée pour fixer le temps de retard pour d'autres méthodes [10].

IV.3.2. Méthode potentiostatique

Le potentiel est fixé à une valeur constante. La courbe intensité en fonction du temps est obtenue. L'utilisation typique de la méthode potentiostatique est la détermination de la quantité d'hydrogène dans l'échantillon pour l'étude de fragilisation par hydrogène [10].

IV.3.3. Méthode galvanostatique

Le courant est constant et la courbe potentiel en fonction du temps est obtenue. Le principal but de la galvanostatique est d'observer la variation du potentiel pendant la destruction de la couche passive avec un courant constant [10].

IV.3.4. Méthode de réactivation potentiocinétique

Cette méthode est utilisée pour l'étude de la sensibilisation des aciers inoxydables : *corrosion intergranulaire*. Le balayage du potentiel se fait entre une valeur de :

[200mV +E_{ECS}] (Électrode au calomel saturé) et une valeur de : [E_{Corr} – 50mV].

Avant de scanner, l'échantillon doit être passivé par maintien à un potentiel de + 200 mV par rapport à l'électrode au calomel saturé pendant 2mn [10].

IV.3.5. Méthode de polarisation potentiodynamique

Cette méthode offre une image qualitative « *empreinte* » du matériau dans une solution donnée. Elle détecte la tendance du matériau à se repassiver. L'intervalle du potentiel appliqué se situe entre [E_{Corr} – 250mV] et 1.5V ou plus.

IV.3.6. Méthode de polarisation cyclique

Cette méthode fournit une vue qualitative des mécanismes de corrosion par piqûre ; elle permet de déterminer la tendance du matériau à résister à la piqûration ou à la corrosion dans un milieu corrosif déterminé. Une courbe d'hystérésis est obtenue ; sa position renseigne sur la caractéristique de la piqûration [10].

IV.4. Méthode polarisation cyclique

Différentes méthodes électrochimiques peuvent être utilisées pour déterminer ces potentiels caractéristiques. La méthode potentiocinétique, consistant à tracer la courbe intensité –potentiel, $E = f(\log i)$ est illustrée dans la *Figure IV.1*

L'évolution du potentiel E en fonction de la densité de courant est illustrée dans la *Figure IV.1* nous observons que :

Au voisinage du potentiel E_b , la densité du courant i augmente brusquement. Cette brusque augmentation est généralement précédée d'oscillations liées à l'apparition de piqûres [4,22]. Ce potentiel E_b traduit la rupture du film passif engendrée par la formation d'une piqûre stable [49].

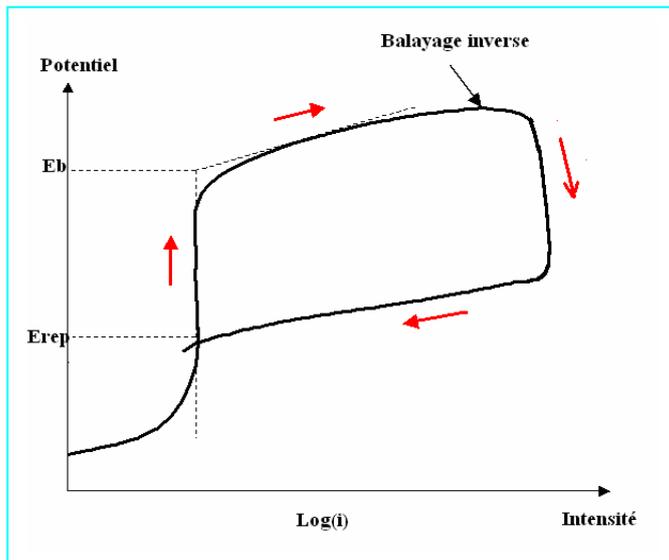


Figure IV. 1 Tracer de la courbe intensité – potentiel $E = f(\log i)$.

La courbe « *retour* », obtenue en inversant le sens de balayage du potentiel à partir d'un point arbitraire de la courbe anodique, $E = f(\log(i))$, permet de déterminer le potentiel de protection E_{rep} ou potentiel de repassivation, c'est-à-dire le potentiel en dessous duquel il faut descendre pour repasser la piqûre. Le potentiel de repassivation normalement inférieur au potentiel de piqûration, varie en fonction des paramètres expérimentaux lesquels déterminent les conditions électrochimiques du fond des piqûres [10]. Ce potentiel est obtenu à l'intersection de l'amorce du palier de repassivation et de la courbe retour. La valeur élevée de E_b et une faible différence ($E_b - E_{rep}$) indiquent une bonne résistance à la croissance des piqûres [49,50]. La largeur du domaine ($E_b - E_{rep}$) traduit l'aptitude des piqûres à se repasser [51,52].

D'autres travaux plus anciens [53,54] ont démontré que la valeur de E_b donne une mesure pratique de la résistance des matériaux à l'initiation des piqûres dans des solutions salines mais l'application de la mesure ($E_b - E_{rep}$) dans de telles circonstances n'a pas été étudiée.

La courbe potentiodynamique cyclique ou potentiocyclique est une extension de la potentiodynamique.

On distingue deux types de courbe :

- La courbe « **Négative hystérésis** » (Figure IV. 2.) se produit quand la densité du courant de balayage de « *retour* » est inférieure à celle « *aller* » pour un même potentiel.
- Et celle « **Positive hystérésis** » (Figure IV. 3.) se produit quand la densité du courant de balayage de « *retour* » est supérieure à celle « *aller* ».

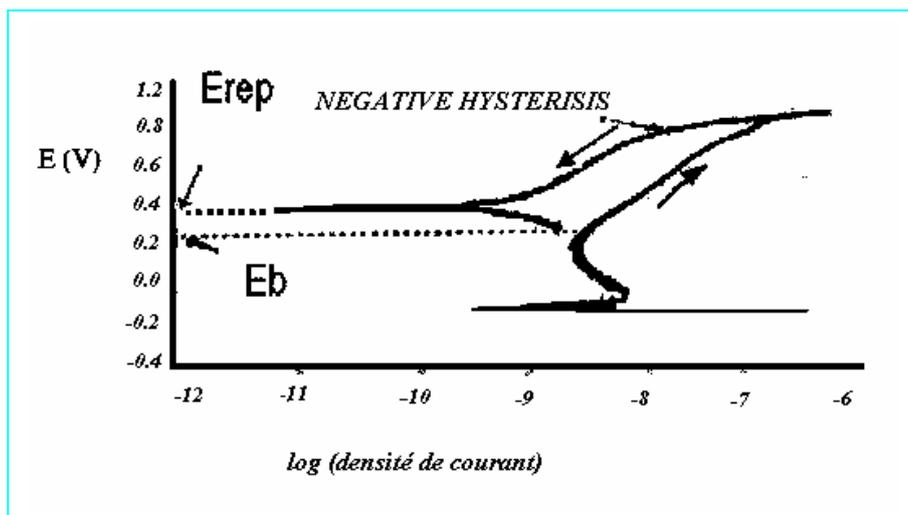


Figure IV. 2 : Courbe de polarisation cyclique de type « négative hystérésis » [55].

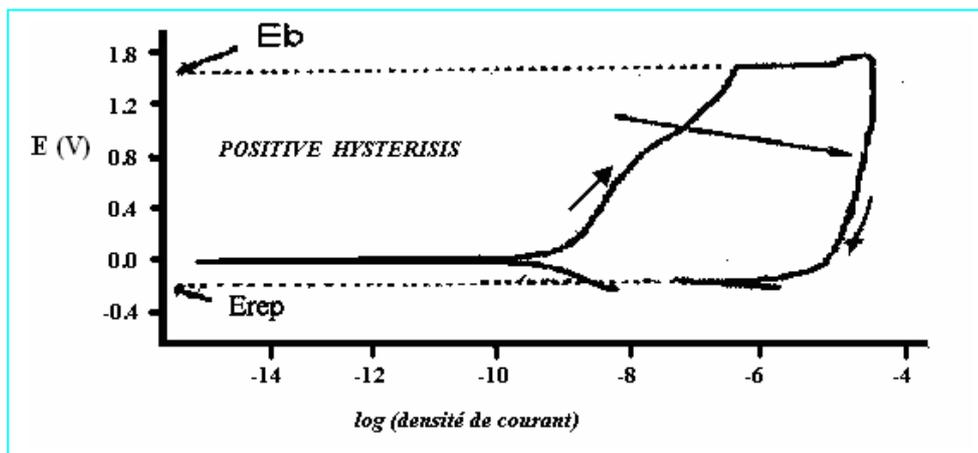


Figure IV. 3 Courbe de polarisation cyclique de type « positive hystérésis » [55].

Le film passif en est endommagé quand le potentiel augmente dans la région *transpassive* de la courbe, et les piqûres peuvent être initiées quand le film endommagé est discret dans la surface du métal [55].

La courbe de polarisation potentiodynamique cyclique peut fournir des informations sur la vitesse de corrosion et dire comment, aisément, un film passif peut reproduire lui-même son état initial de surface après piqûration.

Le type « **positive hystérésis** » produit quand le film passif endommagé ne se produit pas et / ou les piqûres s'amorcent. « **Négative hystérésis** » se produit quand le film passif endommagé reproduit son état initial et les piqûres ne s'amorcent pas.

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE V

Techniques expérimentales

V.1. Introduction

V.2. Identification du matériau par analyse chimique

V.3. L'opération de soudage

V.4. Traitements thermiques

V.5. Caractérisation

V.6. Etude électrochimique

V.1. Introduction

Les aciers inoxydables duplex sont susceptibles aux phénomènes de vieillissement engendrés par la précipitation de certaines phases riches en éléments d'alliage affectant ainsi les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion. Ces phases peuvent se former pendant la solidification de l'alliage ou durant les traitements thermiques, ou même en raison des processus de vieillissement pendant l'utilisation. Dans ce contexte, notre étude vient compléter les travaux faits précédemment concernant le soudage d'acier inoxydable duplex qui, malgré ces dénombrables qualités, n'est pas immunisé contre la corrosion localisée en présence de phases intermétalliques. Cette étude a pour objectif la caractérisation microstructurale, mécanique et électrochimique d'un joint soudé en acier inoxydable duplex à 25 % chrome. Le procédé de soudage utilisé est le TIG, les échantillons ont subi un traitement de mise en solution à 1050°C suivis de maintien à 850°C pour différentes durées.

V.2. Identification du matériau par analyse chimique

Le matériau utilisé dans cette étude est l'acier inoxydable duplex S2550. Il a été reçu sous forme de tube de diamètre 8" et d'épaisseur 7mm (*Figure V.1*)

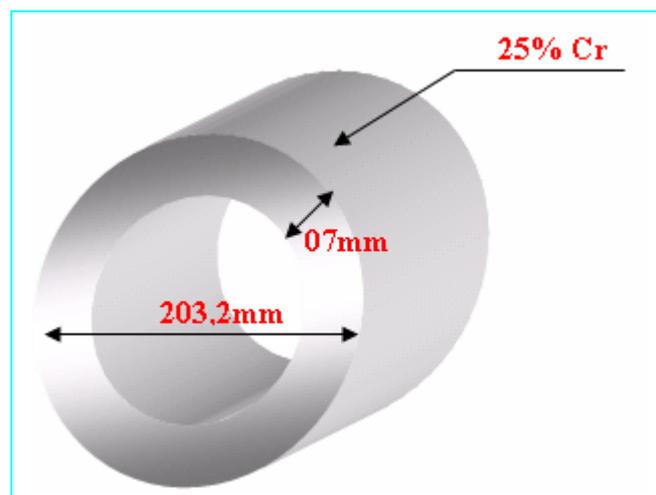


Figure V.1 : Matériau brut à l'état de réception

Il s'agit d'abord de vérifier la conformité aux normes de l'acier choisi, la composition chimique de l'échantillon doit être déterminé.

Cette vérification se fait par spectrométrie à rayon X au Centre de Recherche et Développement de *SONATRACH / Boumerdes* (CRD).

La composition chimique de l'acier inoxydable duplex 25% Cr correspondant à la désignation ASTM A790 UNS 32550 ainsi que celle de l'acier inoxydable utilisé comme métal d'apport lors de l'opération de soudage par procédé TIG sont données dans le *Tableau V.1* [56,57].

Tableau V.1 : composition chimique du métal de base et du métal d'apport selon la norme ASTM [56,57].

Désignation / nombre UNS	C	Si	Mn	Ni	Mo	Cr	P	S	Cu	N
S32550	0.04 max	1.0 max	1.5 max	4.50– 6.50	2.90– 3.90	24.0– 27.0	0.04 max	0.03 max	1.5– 2.5	0.10– 0.25
W39553	0.06	1.0	0.5- 1.5	6.5- 8.5	2.9- 3.9	0.24- 0.27	0.04	0.03	1.5- 2.5	0.10- 0.25

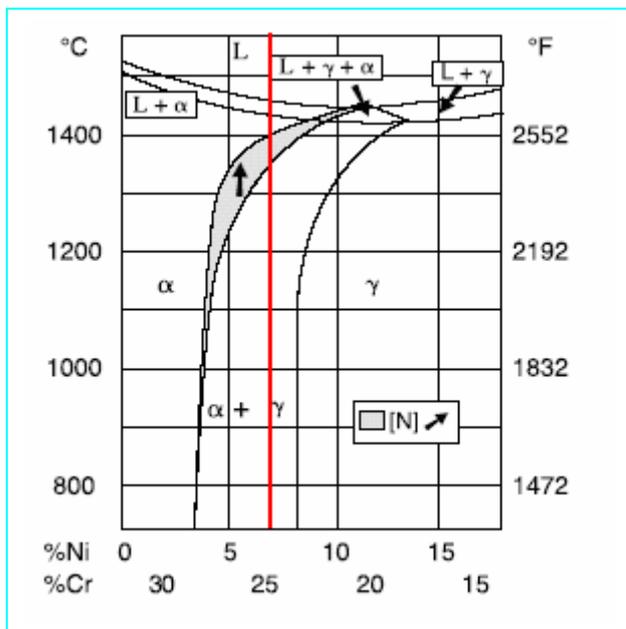


Figure V.2: position relative de l'acier utilisé dans l'étude (25%Cr) dans le diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fe-Cr-Ni à 70% Fe [58]

V.3. L'opération de soudage

L'opération de soudage a été réalisée à l'atelier de soudage à l'*ENGTP* avec le procédé *TIG*. Le métal d'apport devant avoir une composition chimique aussi proche que possible de celle du métal de base pour assurer la continuité métallique. Le choix du métal d'apport se porte sur l'acier inoxydable duplex *ER39553 (UNS Number)* selon les recommandations de la spécification AWS A5-9-93

V.3.1. Spécification de soudage

La préparation de la pièce à souder et les paramètres de soudage doivent être pris en considération avant l'opération de soudage. La préparation d'une fiche technique appelée spécification de soudage contenant toutes les informations nécessaires à l'opération.

V.3.2. Procédé TIG

Le procédé GTAW (Gas Tungsten Arc Welding), également connu sous le nom de procédé TIG (Tungsten Inert Gas) est illustré dans la **Figure V.3**. L'énergie nécessaire pour fondre le métal à assembler est assurée par un arc électrique amorcé et maintenu entre une électrode réfractaire en Tungstène ou alliage de tungstène et la pièce à souder en mode DCEN (Direct Current Electrode Negative) ou DCSP (Direct Current Straight Polarity).

En ces conditions, c'est la pièce à souder qui est soumise au bombardement électronique, alors que l'électrode réfractaire s'use peu à peu. L'atmosphère inerte ou légèrement réductrice protège l'arc électrique de l'air ambiant et permet de le maintenir stable. Selon le métal de base, les gaz de protection consistent principalement en des mélanges d'argon (Ar), d'Hélium (He) et d'hydrogène (H₂). Dans le cas du soudage des nuances austéno-ferritiques, la présence de l'hydrogène dans le gaz protecteur peut provoquer une fragilisation à froid du joint soudé. Si le soudage s'effectue sans métal d'apport, un mélange Argon-Azote est utilisé afin de maintenir la structure biphasée ferrite-austénite dans le joint soudé, l'Azote ayant un pouvoir γ -gène important.

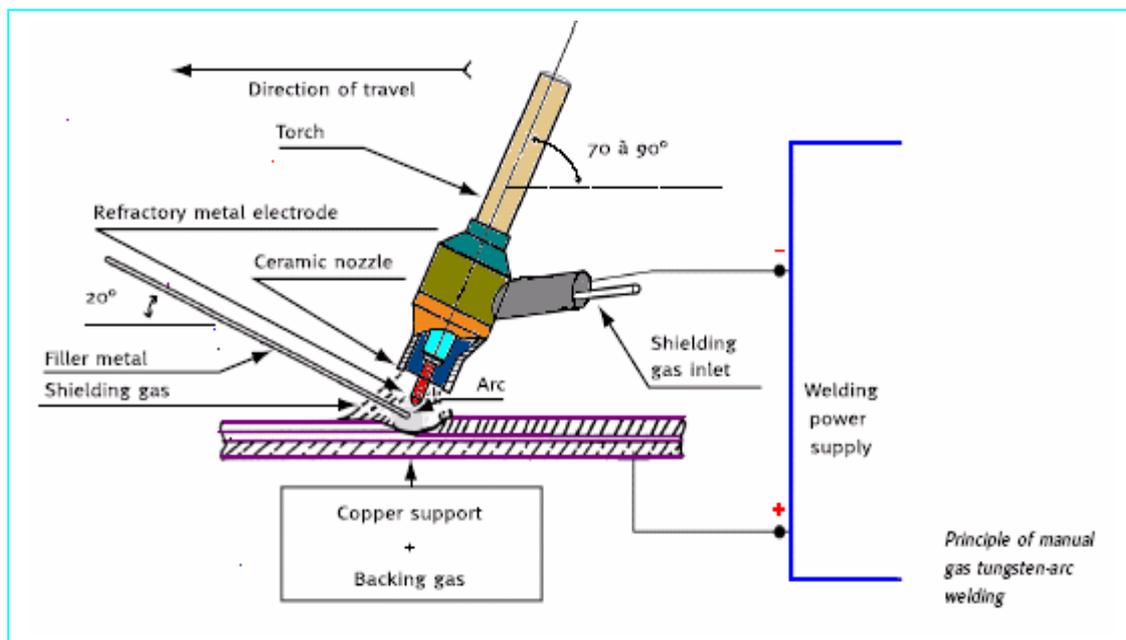


Figure V. 3 : principe du procédé de soudage TIG [59]

V.3.3. Disposition des thermocouples et enregistrement des températures

Cette opération a été effectuée au service traitement thermique à l'ENGTP

L'enregistrement des cycles thermiques se fait à l'aide des thermocouples en chromeur – Alumel (type K), ils peuvent supporter jusqu'à 1200°C. Les thermocouples sont soudés à la tôle puis couverts d'une pâte réfractaire qui durcisse au contact de la chaleur protégeant ainsi les thermocouples de l'arc.

Les thermocouples sont reliés à des enregistreurs numériques de type *FUJI*. La vitesse de l'enregistrement est 1500mm/s

Dans les opérations de soudage qu'on a effectuées la disposition des thermocouples est la suivante :

On place six thermocouples distants de 1mm, l'apport énergétique est faible vu que le procédé de soudage utilisé est le TIG, la zone affectée thermiquement est de largeur faible

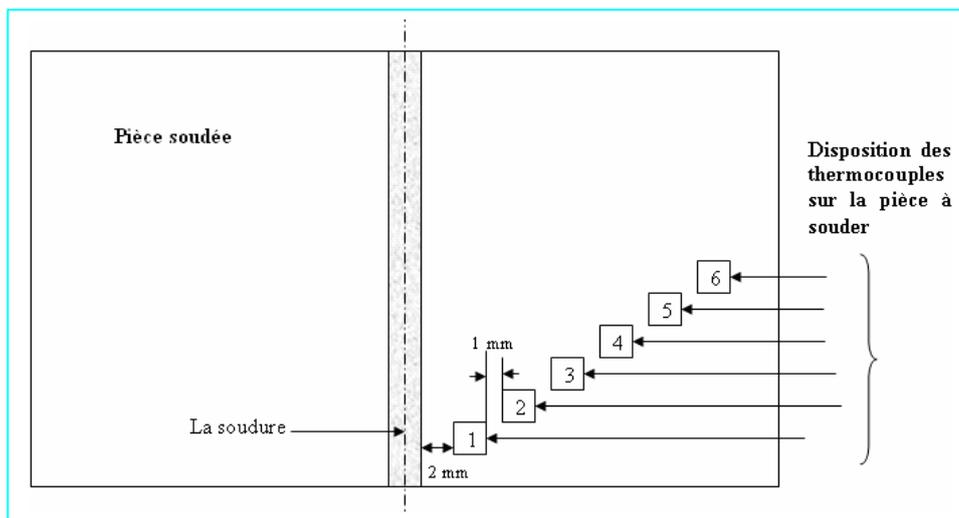


Figure V. 4 : Schéma illustratif de la disposition des thermocouples sur la surface de la pièce soudée

V.4. Traitements thermiques

Après soudage, on procède à l'opération de traitement thermique. Les échantillons vont subir deux sortes de traitements thermiques :

V.4.1. Traitement de mise en solution (hypertrempe)

Ce traitement consiste à porter les échantillons à très haute température, les maintenir à cette température pendant une heure. Puis les refroidir rapidement à l'eau (hypertrempe). Ce traitement a été réalisé dans un four à résistance électrique au sein du *Centre de Recherche Scientifique et Techniques en Soudage et Contrôle (CSC)*. La température de l'hypertrempe adoptée est de **1050°C**.

V.4.2. Traitement de revenu (vieillissement)

Consécutif au traitement d'hypertrempe, le revenu consiste à chauffer les échantillons jusqu'à une température donnée et de les maintenir à cette température pendant un temps donné. Les traitements de revenu ont été réalisés de même dans un four à résistance électrique. Le choix de la température de vieillissement s'est porté sur la température **850°C** car elle correspond au nez de décomposition sur le diagramme TTT de l'acier duplex. Les temps de maintien choisis sont : 10 min, 30min, 60 min, 240 min, 360 min et 3900 min. Ces temps de maintien justifient la précipitation de la phase sigma.

V.5. Caractérisation

On distingue deux parties de caractérisation, la première est microstructurale destinée à mettre en évidence les diverses phases existantes ainsi que leurs taux de présence dans la structures. Le but principal est de faire une jonction qualitatif-quantitatif.

V.5.1. Caractérisation microstructurale

Les échantillons utilisés pour la microscopie sont découpés en petits morceaux rectangulaires à l'aide d'une microtrancheuse, puis enrobés dans la résine pour faciliter le travail ultérieurement.

V.5.1.1. Préparation des échantillons

Le processus de polissage mécanique s'effectue sous arrosage, les échantillons passent successivement sur différents papiers abrasifs (en rotation) de granulométries décroissantes (P 80, 240, 400, 600, 800, 1000, 1200 SiC). Une pression modérée est appliquée sur l'échantillon, le passage à une autre granulométrie se fait après l'obtention d'une surface complètement plane, avec des stries parallèles. Ce processus est achevé par un polissage de finition sur papier feutre avec de l'alumine. Un nettoyage par eau courante puis dans un bain d'ultrasons afin de diminuer les particules solides retenues par l'acier ainsi qu'un séchage dans de l'éthanol précédant l'attaque chimique.

V.5.1.2. Attaque

L'analyse métallographique nécessite une préparation des surfaces par polissage ainsi qu'une attaque chimique appropriée afin de révéler la structure et de contraster les différentes phases.

V.5.1.2.1. Attaque chimique

L'attaque chimique incite à une dissolution différentielle des phases selon leur nature et leur composition. Le réactif que nous avons utilisé dans notre étude est le Glycérigia, il accède à la divulgation des joints de grains ferritiques et austénitiques, les interfaces, les joints de macles, la précipitation des phases intermétalliques et la morphologie de la structure [60].

V.5.1.2.2. Attaque électrolytique

Une source de courant est utilisée. L'échantillon est placé à l'anode de la cellule électrolytique tandis que la cathode est dans la solution d'attaque. Le passage de courant provoque une oxydation de certaines zones de la surface. L'utilisation du potentiostat électronique permet d'opérer sous un potentiel déterminé. Lorsque la structure de l'échantillon est monophasée, le potentiel imposé cible la phase citée. Par contre lorsque il s'agit de plusieurs phases, le tracé des courbes de polarisation sert à trouver un potentiel permettant l'attaque des phases à différentes vitesses.

L'électrolyte utilisé est la solution de **KOH** 10N (56 g KOH, 100 ml H₂O). Cette opération permet de distinguer les différentes phases par leurs couleurs, sigma en noir et l'austénite en blanc. Le **Tableau V.2** donne les paramètres utilisés dans l'opération d'attaque. La cellule électrochimique est schématisée dans la **Figure V.5**.

Tableau V.2 : Description des solutions d'attaque utilisées [60]

Type de solution		Composition et paramètres
Chimique	Glyceregia	10 ml HNO ₃ 20-50 ml HCl 30 ml Glycérol
Electrolytique	KOH	Concentration : 10 N Tension : 3 V Temps : quelques secondes

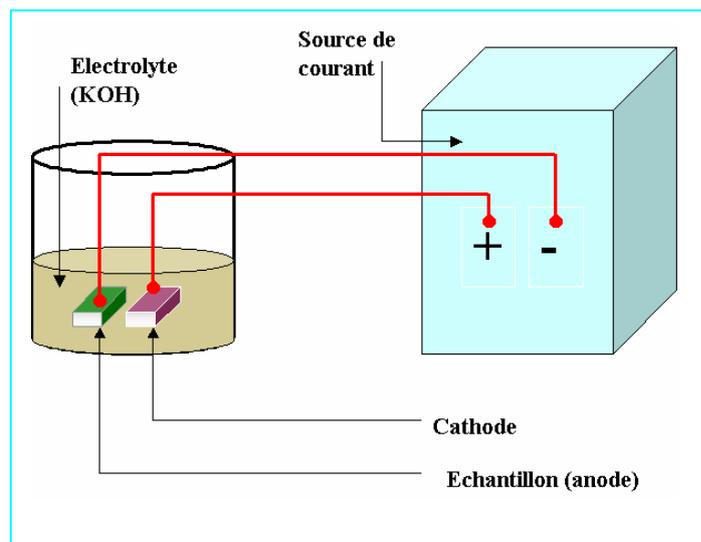


Figure V.5 : Schéma illustratif de l'attaque électrochimique

On a pour objectif de révéler la structure des échantillons traités avants et après les essais de corrosion.

V.5.1.3. Microscope optique

L'observation des microstructures a été réalisée au CSC à l'aide d'un microscope optique type ZEISS Axio Plan muni d'une caméra numérique avec logiciel (AXIO Cam MRc), ce qui facilite la sauvegarde et le traitement des micrographies obtenues.

V.5.1.4. Traitement d'analyse d'image

Cette technique permet de tirer profit des micrographies obtenues par microscopie optique d'une manière quantitative. L'utilisation des logiciels de traitement d'image (ATLAS) permet de mesurer quantitativement les fractions volumiques des phases en présence. Pour cela, on utilise des attaques métallographiques appropriées permettant une dissolution sélective et une coloration inégale des phases et des précipités.

Pour cela nous avons prélevé aléatoirement cinq micrographies de chaque zone, comme illustré sur la **Figure V.6**. Ainsi, dans l'image initiale les trois phases (δ , γ et σ) apparaissent en couleurs différentes, la deuxième étape est la transformation en gris, en jouant la luminosité et le contraste de l'image transformée, enfin obtient une image finale binaire où apparaît la phase sigma en une couleur choisi préalablement. Toutes ces étapes sont illustrées dans la **Figure V.7**. Nous avons calculé le taux de la phase sigma qui précipite en fonction du temps de maintien, ainsi que le taux de ferrite dans les trois zones de la soudures (MB, ZAT et ZF).

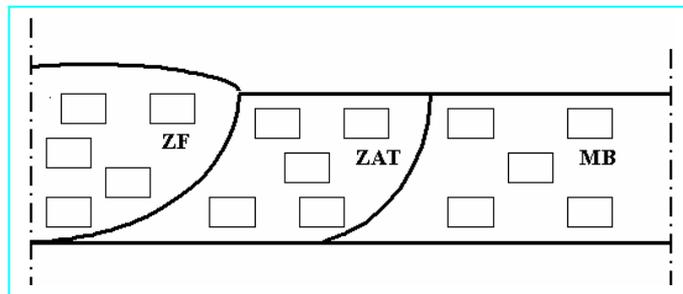


Figure V.6 : Schéma illustratif du prélèvement des images destinées à l'analyse par traitement d'image

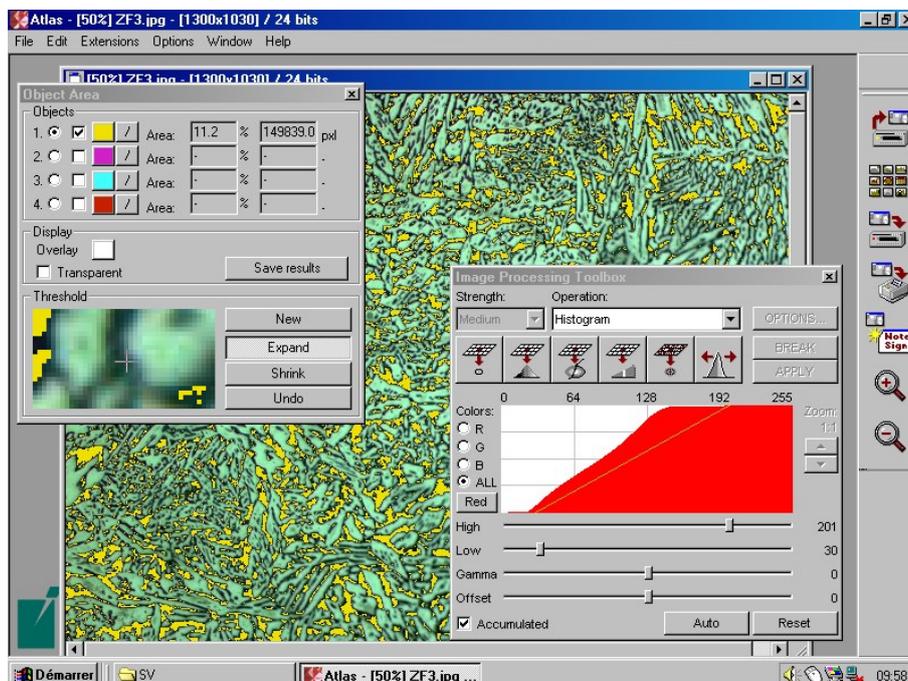


Figure V.7 : Logiciel d'analyse et traitement d'images

V.5.1.5. Microscopie électronique à balayage

Pour affiner l'investigation des microstructures et confirmer les résultats par microscopie optique, on a été appelé à utiliser la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) investigation réalisée au COMENA, le microscope électronique utilisé est de type JEOL JSM-6360 LV en utilisant le signal produit par l'émission d'électrons secondaires qui sont sensibles au micro relief de la surface optique (**Figure VI.7**). Il est couplé à un système de conductibilité superficielle de l'électricité pour écouler les charges, c'est pourquoi l'enrobage des échantillons est enlevé [61].

V.5.1.5.1 Analyse ponctuelle par EDX

Pour identifier les différentes phases existantes, nous avons utilisé l'analyse ponctuelle par EDX (pour Energy Dispersive X-ray fluorescence). Elle permet d'analyser le spectre d'un rayonnement de rayons X en regardant l'énergie d'un photon détecté. On dispose pour cela d'un détecteur semi conducteur, en général du silicium dopée au lithium (Si (Li)).

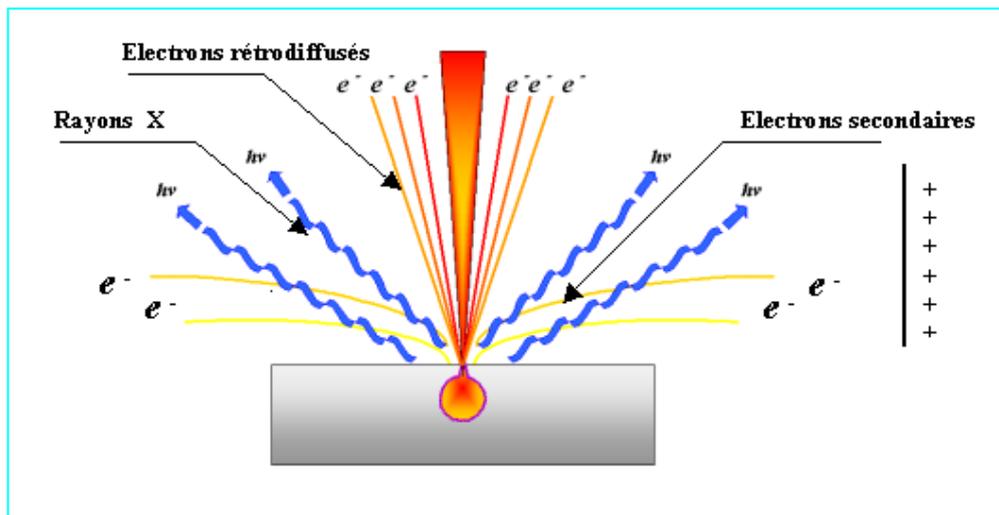


Figure V.8 : Interaction électron / matière : les différents signaux produits [62].

Ce détecteur est soumis à une tension de pré polarisation. Lorsqu'un photon X pénètre dans le détecteur, il engendre des défauts (paire électrons/trou) qui permettent le passage d'un courant électrique. Ce courant est une impulsion électrique. Plus un photon a de l'énergie, plus il crée des défauts dans le **Si (Li)**, donc plus l'impulsion générée sera forte. La hauteur de l'impulsion est proportionnelle à l'énergie du photon, on peut ainsi immédiatement savoir de quel photon il s'agit. Après, il suffit de compter le nombre d'impulsions d'une hauteur donnée pour savoir le nombre de photons d'une énergie que le détecteur a reçu. Il est alors possible de stopper le balayage et donc d'analyser en un point de l'image de son choix. Le détecteur détermine l'énergie des photons qu'il reçoit, on tracera ensuite un histogramme avec en abscisse les énergies des photons et en ordonnée le nombre de photons reçus. L'interprétation des spectres est facilitée par une base de données qui contient pour chaque élément les énergies et les intensités des raies qu'il produit. Il est possible de faire apparaître pour chaque énergie du spectre la liste des éléments qui possèdent une raie dans ce domaine énergétique.

V.5.1.5.2 Diffraction des Rayons X

Les rayons X sont produits par l'interaction d'électrons avec une cible métallique. Ces électrons sont émis par un filament chauffée par effet joule. Ils sont accélérés par un champ électrique crée par une différence de potentiel entre une cathode constituée par le filament et une anode constituée par la cible (l'échantillon). Cette cible est refroidie par une circulation d'eau. Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou la loi de BRAGG est vérifiée :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

n : ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X

d : distance deux plans réticulaires

θ : angle d'incidence des rayons X

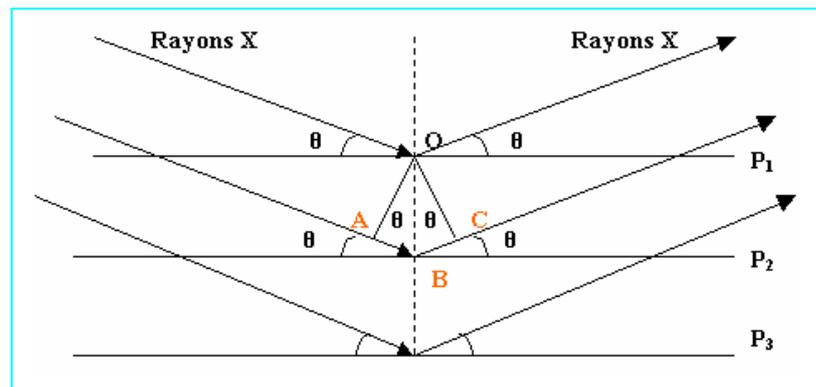


Figure V.9 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires [63].

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est-à-dire que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier (**Figure V.9**). Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de **rayons X** est déviée et égale à l'angle d'incidence θ et est caractéristique de la distance interplanaire ou inter-réticulaire d . Si l'on connaît la longueur d'onde λ du faisceau de rayon X, on peut mesurer à partir de l'angle θ l'équidistance d et ainsi identifier la nature du cristal.

V.5.2. Caractérisation mécanique

On se propose dans cette partie d'étudier l'évolution l'énergie de rupture en fonction du temps de maintien ainsi que les faciès de rupture issus de l'essai de résilience.

V.5.2.1. Essai de résilience

La résilience caractérise la capacité d'un matériau à absorber les chocs sans se rompre. Elle peut être mesurée sur des machines de type Charpy (éprouvette sur deux appuis). La résistance au choc Charpy représente l'énergie de choc absorbée par la rupture de l'éprouvette, rapportée à la section droite initiale de l'éprouvette. L'essai sur mouton Charpy mesure l'énergie qu'il faut fournir à un pendule pesant (**Figure V.10**) pour briser une éprouvette entaillée à tester. L'énergie absorbée par l'éprouvette est égale à la différence des potentielles du pendule entre le départ et l'arrivée. Pour connaître la résistance au choc Charpy (ou résilience), dans le cas d'une éprouvette entaillée, on utilise l'équation :

a_{CN} : résilience

h : épaisseur de l'éprouvette en mm

b_N : largeur de l'éprouvette en mm

W énergie absorbée par l'éprouvette en J

a_{CN} : résilience

h : épaisseur de l'éprouvette en mm

b_N : largeur de l'éprouvette en mm

W énergie absorbée par l'éprouvette en J

$$a_{XN} = \frac{W}{hb_N}$$

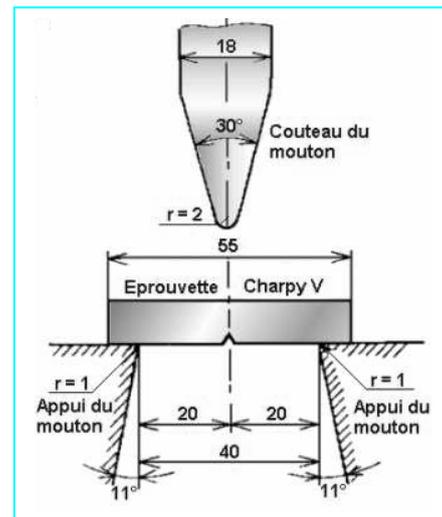


Figure V.10 : Principe du choc Charpy [64].

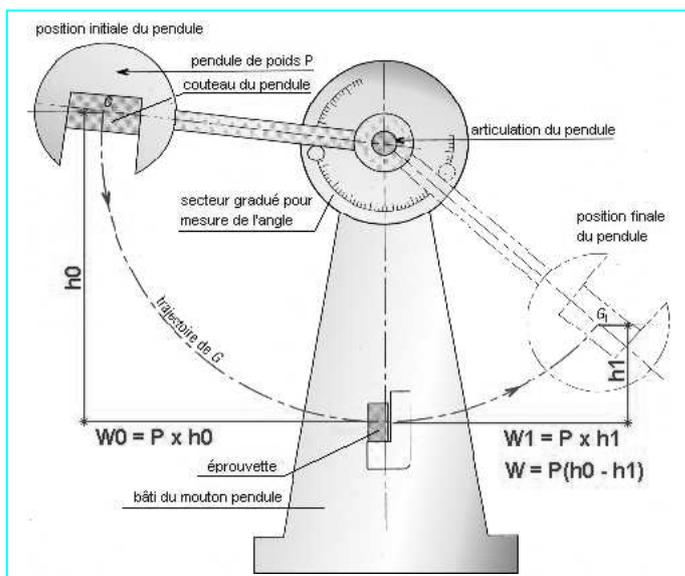


Figure V. 11: Schéma illustratif du mouton Charpy [64].

Pour satisfaire à l'essai, nous avons prévu trois éprouvettes entaillées, la première au niveau du métal de base, la seconde au niveau de la ZAT et la troisième au niveau de la ZF comme illustrée dans la **Figure V** suivante. L'essai de résilience a été réalisé au niveau de l'entreprise nationale des Grands Travaux Pétroliers (GTP) en utilisant un mouton Charpy type INSTRON WOLPER RT PW 30 à température ambiante ($T=20^{\circ}\text{C}$) selon la norme ASME sous une charge initiale E de 300 J. Les dimensions de nos éprouvettes sont données dans le **Tableau V.3** (voir aussi la **Figure V.12**)

Tableau V.3 : Dimension de l'éprouvette de l'essai de résilience

Longueur (l)	Largeur (B)	Epaisseur (h)	Angle d'ouverture (α)	Largeur à partir du front de l'entaille (b_N)
55 mm	10 mm	7 mm	45°	8 mm

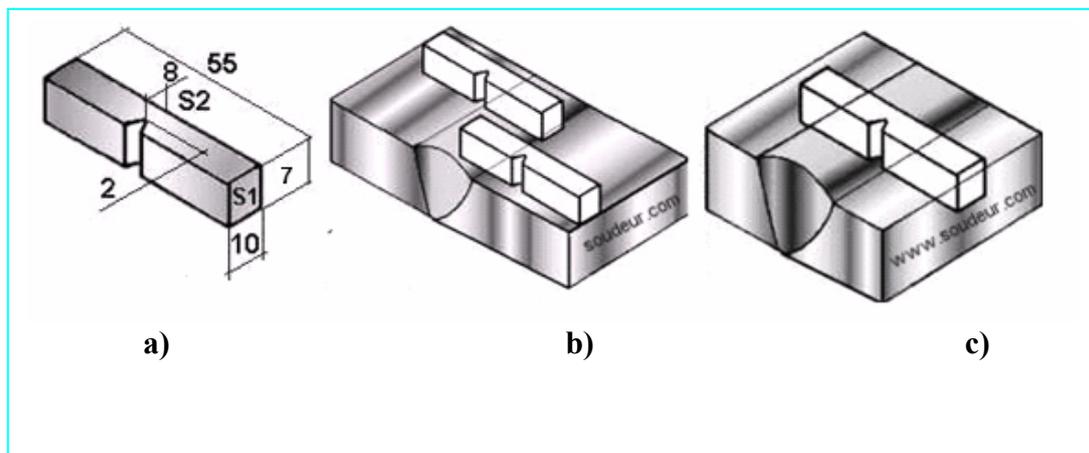


Figure V.12 : a) Dimensions d'une éprouvette de résilience, b) prélèvement dans la ZAT et métal de base et c) prélèvement dans la zone fondue [64].

V.5.2.2. Essais de Dureté et Microdureté

Ces essais permettent de caractériser les cinétiques de durcissement structural, ils sont à la fois rapides et peu coûteux en matériaux. Le diamètre utilisé est de type INSTRON WOLPERT TESTOR avec une charge (HV5).

Le microduromètre est de type BUHLER Micromet [Hardness Tester], la charge 10g. Cet essai a été réalisé au niveau du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôle (CSC).

V.6. Etude électrochimique

L'étude électrochimique a pour but de comparer la résistance à la corrosion des différents échantillons ayant subi les traitements de vieillissement à différents temps de maintien.

- L'étude consiste à tracer les courbes de polarisation cyclique à l'aide d'un potentiostat
- Observer par microscope optique la surface de l'électrode.
- Identifier les produits de corrosion par observation au microscope électronique à balayage

V.6.1. Préparation des échantillons

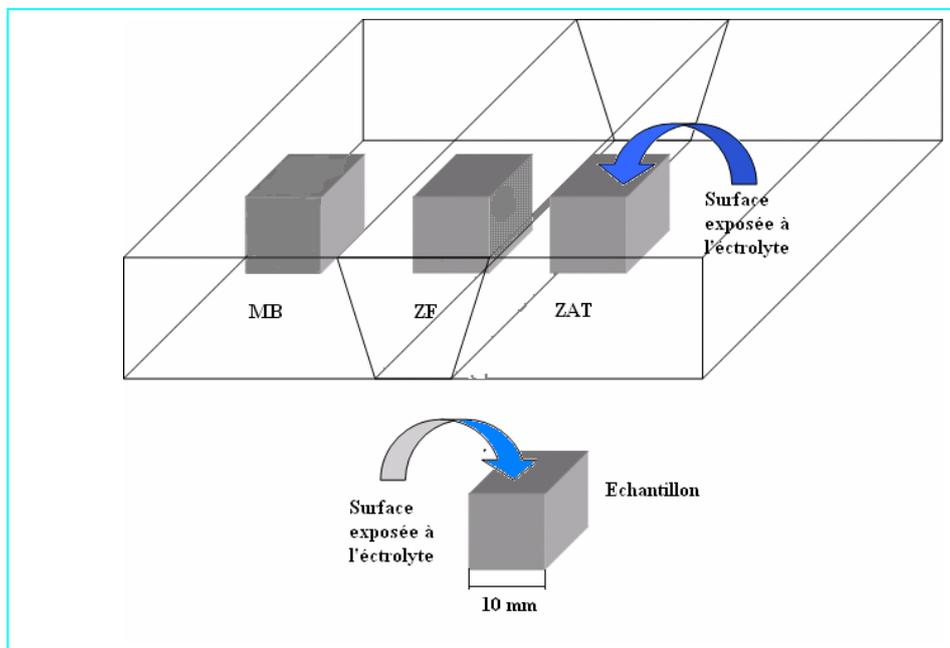


Figure V.13 : Prélèvement des échantillons de la pièce soudée

Les échantillons destinés aux essais électrochimiques sont de dimension $10 \times 10 \text{ mm}^2$
La préparation de l'électrode de travail se fait comme suit :

- Un fil électrique inséré dans une gaine en plastique est légèrement soudé à l'échantillon avec de l'étain.
- L'échantillon est enrobé à froid de sorte que la soudure fil électrique / échantillon soit recouverte.
- Après durcissement de la résine, la surface de l'électrode doit subir un polissage mécanique grossier à l'aide des disques de papiers abrasifs en carbure de silicium, selon une granulométrie décroissante des grains de SiC : 120, 180, 240, 400, 600, 800, 1000 et 1200 p.

Afin de retrouver le même état de surface et obtenir des résultats cohérents et reproductibles, le polissage mécanique de la surface de l'électrode exposée à la solution corrosive, est nécessaire avant chaque essai électrochimique.

L'essai électrochimique est assuré par le potentiostat, la méthode de polarisation choisie est la potentiodynamique cyclique. Le potentiostat fournit une différence de potentiel continue U entre les bornes « électrode de travail » et « contrôle » alimentant (*intensité I*) une résistance d'utilisation qui, en électrochimie est une cellule d'électrolyse.

V.6.2. Appareillage de mesure

Pour effectuer les mesures électrochimiques, nous avons utilisé l'ensemble Voltalab Radiometer- Analytical piloté par le logiciel Volta Master 4.0.

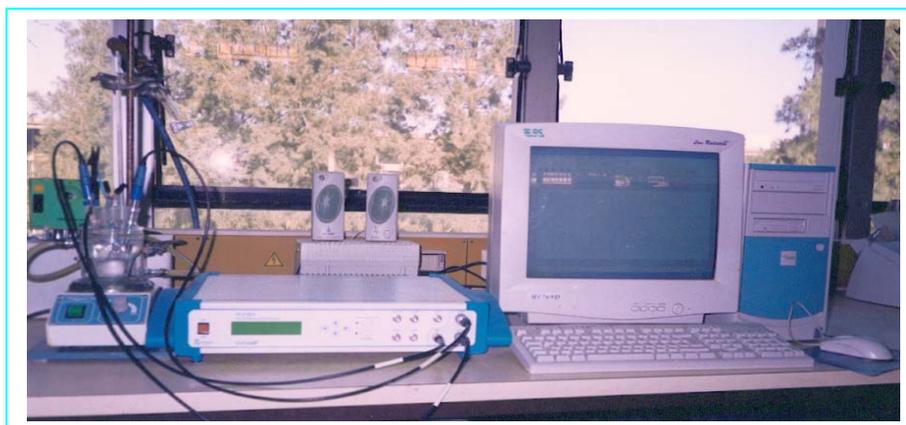


Figure V.14: Photographie de la chaîne électrochimique Voltalab Radiometer - Analytical.

V6.2.1. Cellule de mesure

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en verre, de forme cylindrique d'une contenance de 100 ml, à double paroi permettant la circulation d'un liquide caloporteur assurant ainsi le maintien de la solution à une température constante, grâce à un régulateur de température. La cellule est surmontée d'un couvercle muni de cinq rodages, permettant de placer en position fixe et reproductible les électrodes de travail ET, de référence ER et l'électrode auxiliaire (ou contre électrode) CE. Les deux autres rodages sont réservés au thermomètre et à la circulation d'un gaz, qui servirait à désaérer la solution.

V.6.2.2. Les électrodes

Le montage utilisé est un montage classique à trois électrodes (électrode de travail, électrode de référence et électrode auxiliaire). Ce montage est constitué de deux circuits électriques de mesure :

- un premier circuit permet la mesure du potentiel de l'électrode de travail ET par rapport à celui de l'électrode de référence ER,
- un deuxième circuit permet la mesure de l'intensité du courant électrique entre ET et la contre électrode CE.

V.6.2.2.1. Electrode de référence

Nous avons utilisé une électrode au calomel saturée $\text{Hg (l)}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)}, \text{Cl}^-\text{(aq)}$, de marque Radiometer (XR 110),

V.6.2.2.2. Electrode auxiliaire ou contre-électrode

L'électrode auxiliaire est une plaque en platine de forme carrée de dimensions (8mm x 8mm), de marque Radiometer (XM 140).

V.6.2.2.3. Electrode de travail

Les échantillons préparés préalablement (électrodes de travail) sont liés à la chaîne électrochimique par le biais d'un fil électrique relié au thermostat. L'électrode elle-même est immergée dans la cellule de manière à ce que la surface de sa section droite soit exposée à la solution corrosive (**Figure.15**).

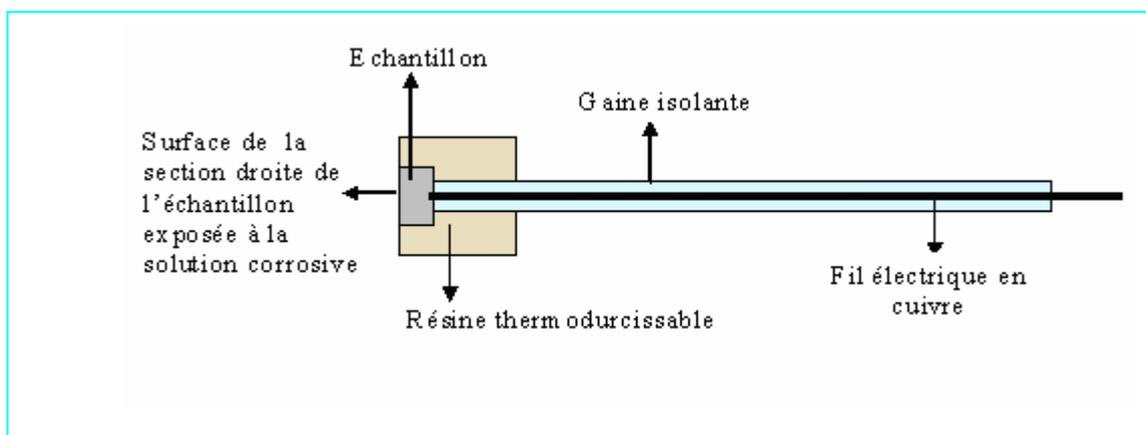
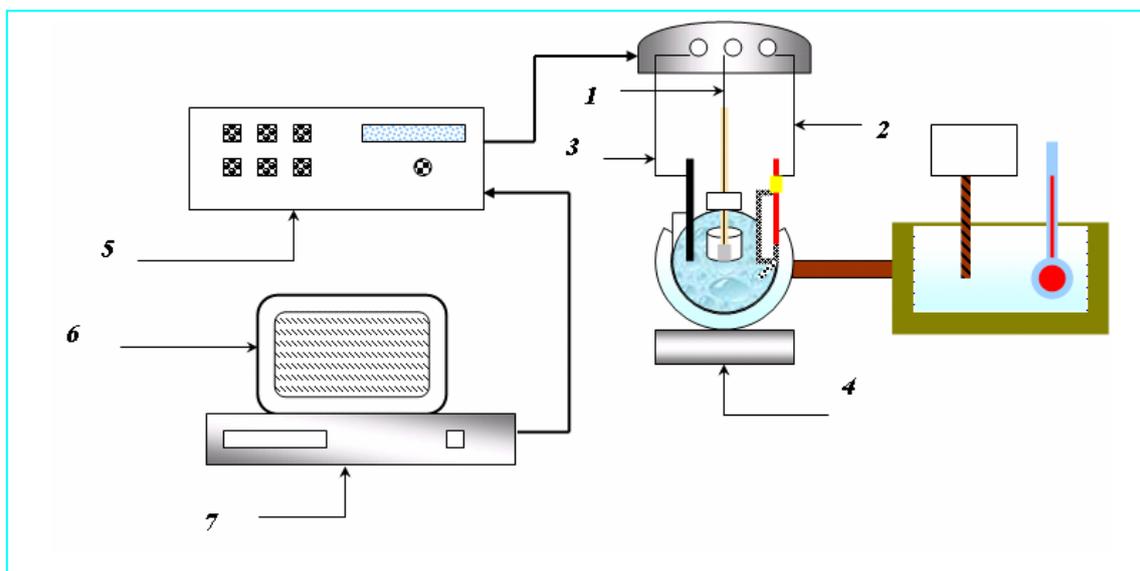


Figure V.15 : Mise en forme de l'électrode de travail



- | | |
|--|--------------------------------------|
| 1. <i>électrode de travail</i> | 4. <i>agitateur</i> |
| 2. <i>électrode de référence (ESC)</i> | 5. <i>potentiostat / galvanostat</i> |
| 3. <i>contre électrode en graphite</i> | 6. <i>écran unité centrale</i> |

Figure V.16 : Schéma illustratif de l'appareil de mesure électrochimique

V.6.3. Préparation de l'électrolyte (milieu corrosif)

Le milieu corrosif étudié est une solution aqueuse de **NaCl** à **pH = 7** préparée à partir du sel **NaCl** à **99.5 %** de pureté, de marque Fluka, complété avec de l'eau distillée. La concentration est variée entre 0.1mol/l à 2mol/l.

Le deuxième milieu étudié est la solution aqueuse H_2SO_4 à $\text{pH} = 2$ préparé à partir d'une solution concentrée (Normalité = 12 N) à 98% de pureté et densité $d=1.36$.

V.6.4. Conditions de travail

Les conditions de travail comportent les paramètres finals définis à partir des tests préalables aux essais en question.

V.6.4.1. *Durée d'immersion*

L'échantillon est immergé dans la solution corrosive pendant 20mn, temps au bout duquel on a constaté que le potentiel libre de l'acier duplex se stabilise.

V.6.4.2 *Vitesse de balayage de potentiel*

Le tracé des courbes courant- tension est délicat car l'état stationnaire est, dans la plupart des cas, lent à s'établir. La vitesse de balayage en potentiel doit être faible pour que la courbe globale de polarisation soit une succession d'états stationnaires. Après différents essais, nous avons opté pour une vitesse de balayage de 1mV/s , celle-ci assurera une bonne reproductibilité des phénomènes à étudier.

V.6.4.3 *Température de travail*

Les échantillons ont été étudiés entre 25°C et 55°C , sous pression atmosphérique. Un thermomètre est lié à l'appareillage pour permettre le contrôle continu de la température de l'électrolyte.

V.6.4.4 *Agitation*

La solution corrosive est soumise à une agitation constante, au moyen d'un barreau magnétique entraîné par un moteur de vitesse de rotation contrôlée. L'agitation permet le renouvellement de la solution au voisinage de l'interface métal/solution et surtout de maintenir un régime hydrodynamique constant et reproductible.

Chapitre VI

Résultats et interprétations

VI.1. Identification du matériau

VI.2. Effet des traitements thermiques sur l'évolution structurale

VI.3. Evolution des propriétés mécaniques

VI.4. Caractérisation électrochimique

VI.5. Résultats de la microanalyse (MEB)

VI.6. Discussion des résultats

VI.1. Identification du matériau

VI.1.1. Analyse chimique

Le *Tableau VI.1* indique les résultats de l'analyse chimique de notre acier. Cette composition correspond bien à celle de l'acier inoxydable duplex S32550. La présence des éléments gammagènes et alphagènes en teneurs élevées confère à cet acier l'aptitude de présenter une structure biphasée après solidification.

Tableau VI.1 : Composition chimique du matériau de base et le métal d'apport utilisé

Eléments	C	Si	Mn	Ni	Mo	Cr	P	S	V	Cu	N
S32550	0.03	0.47	0.96	5.9	3.19	25.82	0.024	0.007	-	1.62	0.2
W39553	0.06	1.0	1.0	8.0	3.0	26.3	0.04	0.03	-	0.14	0.14

La faible teneur en carbone (0.03%) minimise le risque de précipitation des carbures de chrome. Le taux de nickel dans le métal d'apport est plus élevé par rapport au métal de base, et ceci dans le but de stabiliser l'austénite dans la zone fondue.

VI.1.2. Cycle thermique et répartition thermique de soudage

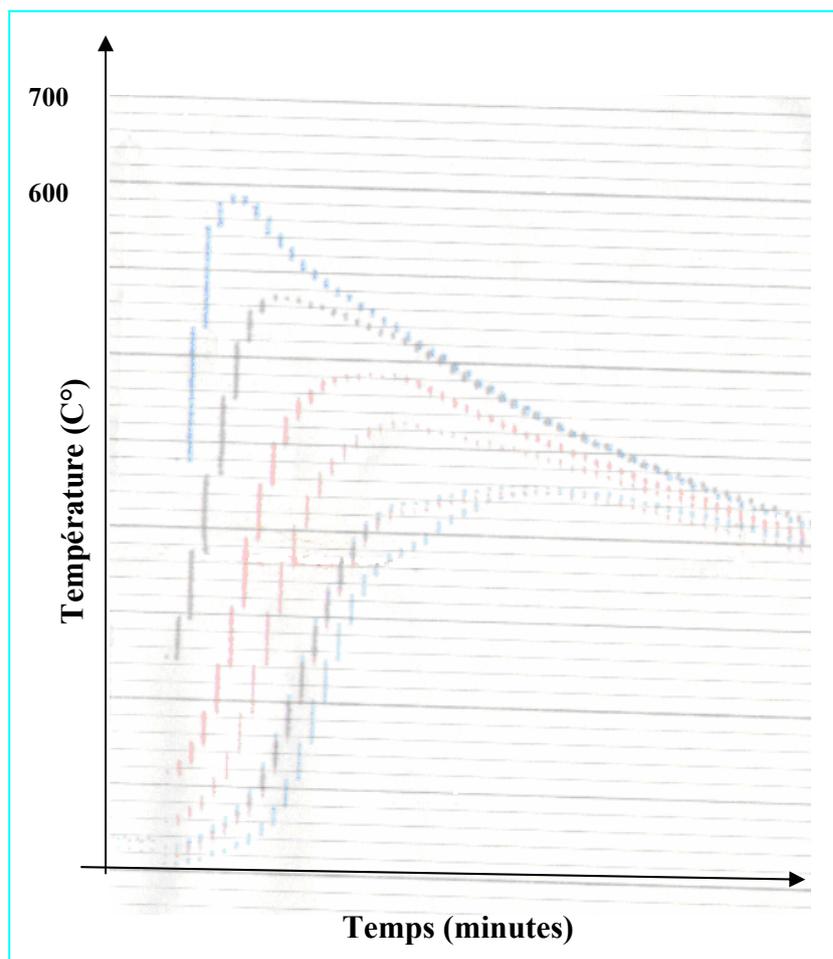


Figure VI.1:
Cycles thermiques
 $f(t)=T$ correspondants
à la première passe de
l'opération de soudage

La *Figure VI.1* représente le cycle thermique de soudage lors de la première passe, on constate que les températures atteintes sont faibles c'est dû au procédé de soudage adapté (cycle thermique rapide) et les conditions pratiques qui ne permettent pas de placer les thermocouples à une distance plus proche du bain de fusion.

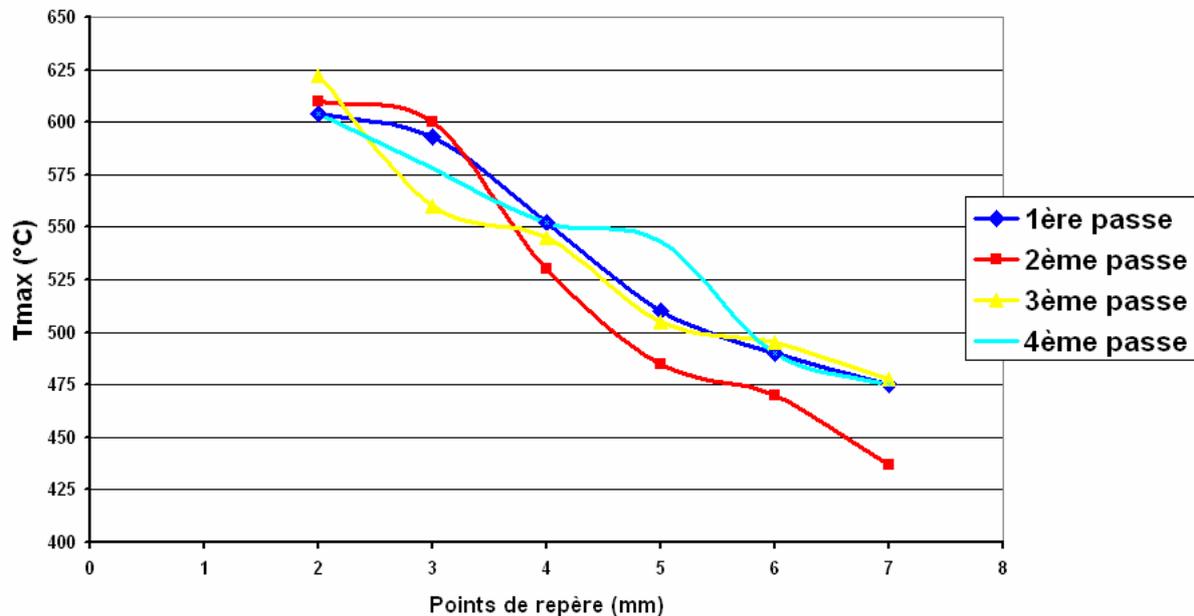


Figure VI.2 Répartition thermique $f(x) = T_{max}$ de l'opération de soudage

Une fois que les températures maximales T_{max} de chaque passe sont prélevées, on trace la courbe de répartition thermique en fonction de la distance à la ligne de fusion correspondant à chaque thermocouple (*Figure VI.2*). On constate, d'après le tracé de la répartition thermique, qu'à 2 mm de la zone fondue, la température maximale atteinte est 580°C, ce qui suggère que le refroidissement est rapide et engendre une région étroite de la ZAT, le séjour dans l'intervalle (950°C- 750°C) est court ne laissant pas le temps suffisant à la phase sigma et les carbures de chrome de précipiter (on ne peut pas placer les thermocouples à une distance plus proche de 2 mm de la ZF)

On conclue que le procédé de soudage TIG permet d'obtenir une soudure saine de tout précipité si les paramètres de soudage sont respectés (température d'interpasse, apport énergétique).

VI.1.3. Examen microstructural après l'opération de soudage

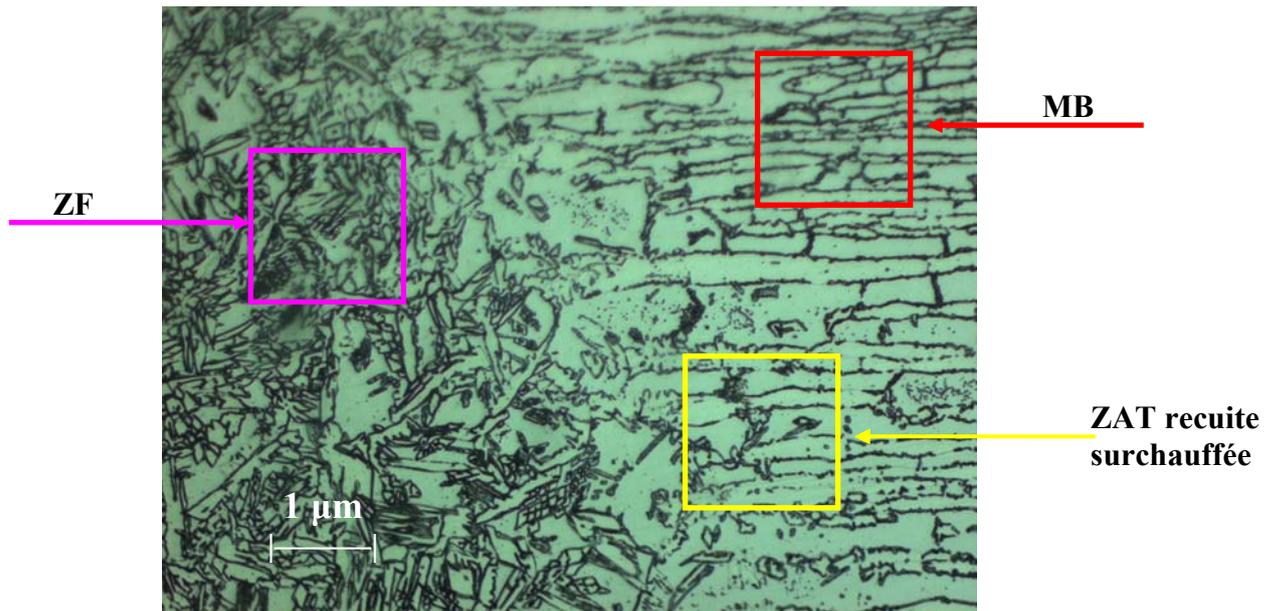


Figure VI.3 Structure globale des trois zones principales de soudage

Les figures ci-dessous sont prises après une attaque chimique au **Glyceregia** (voir **Tableau V.2**). La **Figure VI.3** permet une vue globale sur les principales régions existantes après l'opération de soudage. On distingue le métal de base (MB), la ZAT, la zone de liaison et la zone fondue ZF.

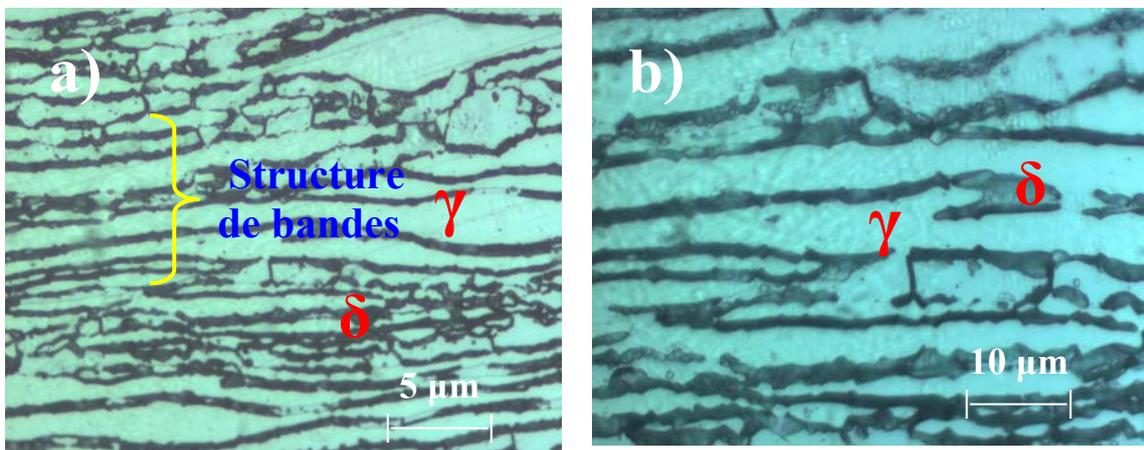


Figure VI.4 : a) et b) Structure du Métal de base

- **Le métal de base :** Les **Figure VI.4 a)** et **Figure VI.4 b)** représentent la structure du métal de base après soudage et c'est la même que celle du matériau à l'état reçu. Cette microstructure est typique aux aciers inoxydables duplex et visualise clairement les deux phases : ferrite/ austénite. Nous remarquons l'apparition d'une structure de bande constituée de grains d'austénite et de ferrite. Les grains semblent allongés dans la direction du laminage. La ferrite est présente sous forme de plages isolées à l'intérieur de la matrice austénitique. L'austénite qu'on peut repérer facilement à cause des macles qu'elle contient, apparaît en clair, tandis que la ferrite est plus foncée.

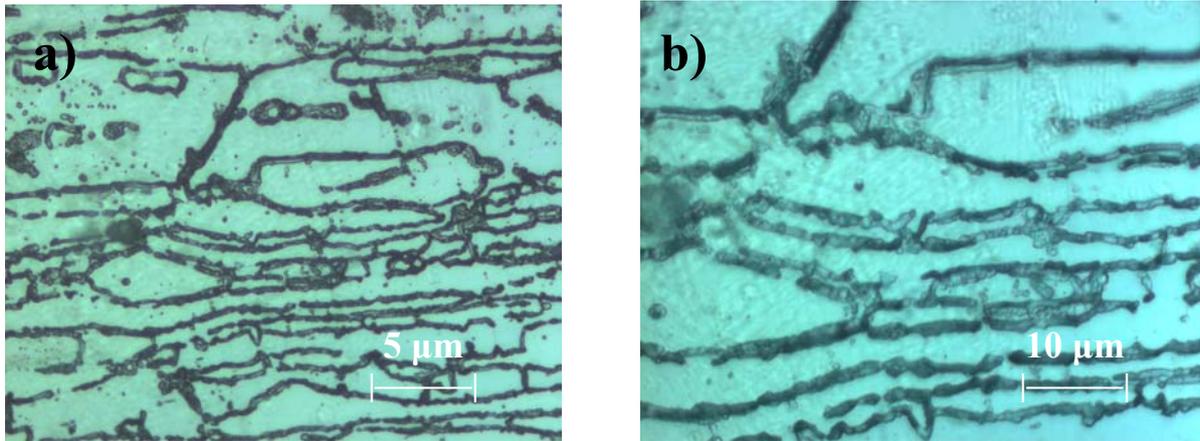


Figure VI.5: a) et b) Structure de la ZAT

- **La ZAT :** La zone affectée thermiquement est constituée de deux sous-zones à savoir la zone recuite et la zone recuite surchauffée. Dans la ZAT recuite (*Figure VI.5*) la structure est semblable à celle du métal de base, si ce n'est la diminution de la densité des macles dans l'austénite. On constate aussi une nouvelle répartition de l'austénite.

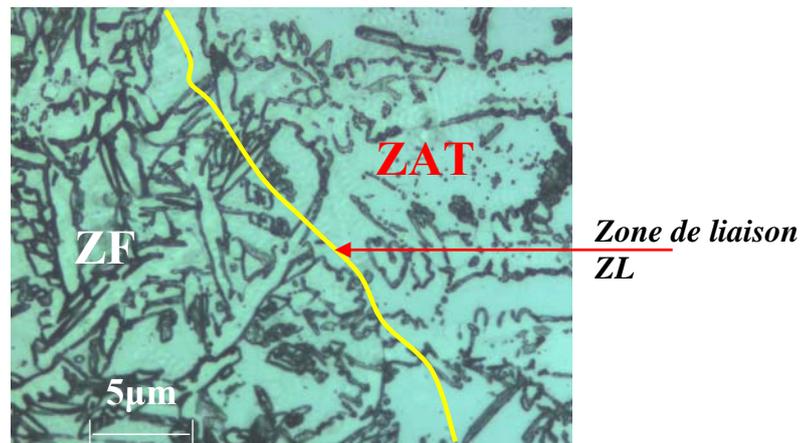


Figure VI.6 : Structure de la ZAT

Dans la ZAT (*Figure VI.6*), on constate que les grains austénitiques se présentent sous forme de masses, les joints de grains ne sont pas visibles ce qui ne permet pas de dire s'il y a eu un grossissement de grains. On remarque aussi une augmentation du taux de ferrite ainsi que la disparition partielle de la structure de bande. Ces transformations sont dues à l'opération de soudage et plus précisément aux cycles thermiques : chauffage/refroidissement que subit la ZAT à chaque passe.

- **Zone de liaison :** Cette zone (*Figure VI.6*) correspond à la limite jusqu'à laquelle le métal de base a été porté à la fusion. Elle définit ainsi la zone fondue et elle est mise en évidence par la différence de structure que l'on constate de part et d'autre. L'intérêt de cette zone est d'être le siège de l'amorçage de la solidification du métal fondu.

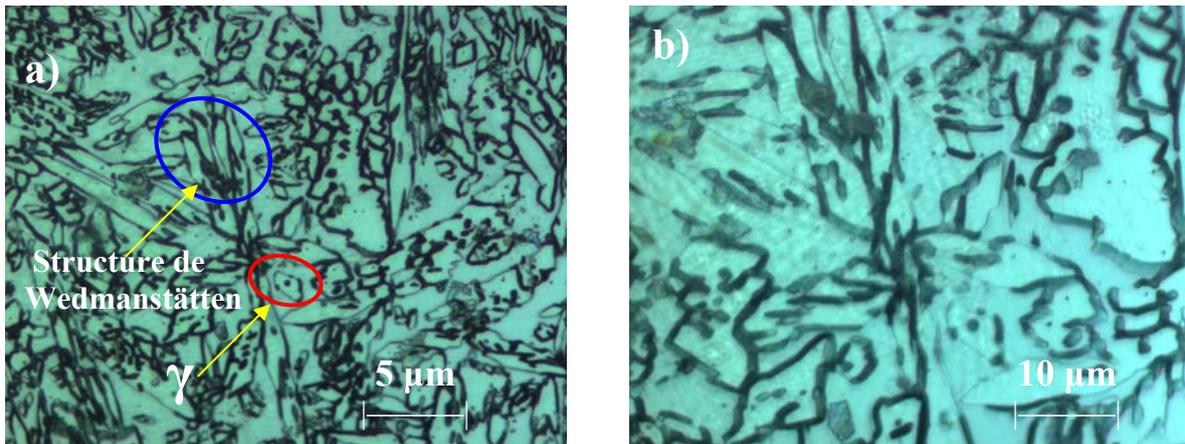


Figure VI.7 : a) et b) Structure de la ZF

- **La Zone fondue**

Dans la zone fondue (ZF) (*Figure VI.7*), il y a apparition de l'austénite aciculaire (structure de Widmanstätten et de l'austénite intragranulaire sous forme globulaire. Une remarque importante doit être mise en évidence, il n'y a pas de précipités résultants de l'opération de soudage. L'optimisation du mode opératoire (respecter les températures d'interpasses) permet d'éviter toute précipitation.

VI.1.4. Estimation du taux de ferrite

Pour connaître l'influence de l'opération de soudage sur l'équilibre des phases austénite/ ferrite, nous avons calculé le taux de ferrite dans les zones principales de la soudure (attaque électrolytique au KOH, voir Tableau V.2). On constate que le taux de ferrite diffère d'une zone à l'autre (*Figure VI.8*). Le taux le plus élevé est dans la ZAT recuite surchauffée, puis la ZAT recuite, puis la ZF et enfin le taux le plus faible se trouve dans MB avec 51.77% α , c'est la valeur la plus proche de l'équilibre (50% α , 50% γ)

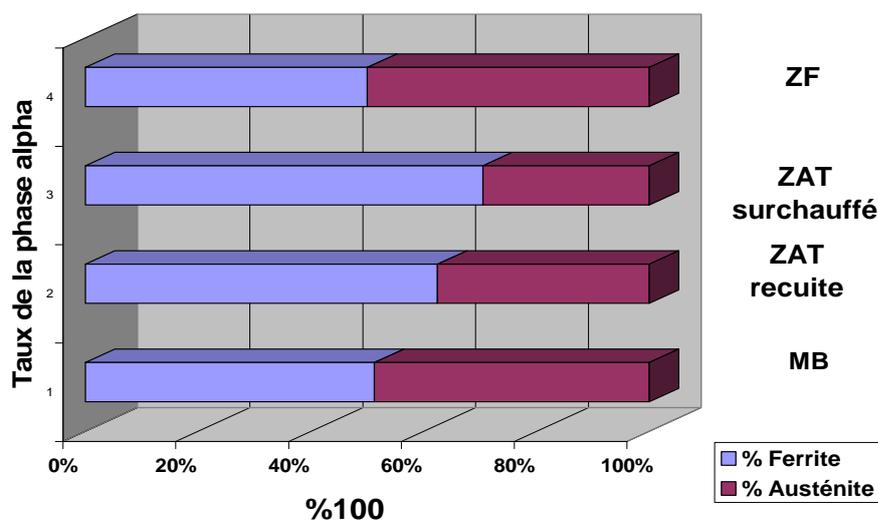


Figure VI.8: Estimation du taux de ferrite dans les différentes zones de la soudure à l'état brut

VI.2. Effet des traitements thermiques sur l'évolution structurale

VI.2.1. Traitement de mise en solution (hypertrempe)

Le traitement d'hypertrempe adopté dans cette étude est un chauffage à 1050°C pendant 60 minutes suivi d'une trempe à l'eau. Le but de ce traitement est de permettre un bon équilibre des fractions volumiques et une homogénéisation des éléments interstitiels ou substitutionnels en diminuant les gradients de concentrations localisés des éléments ; il permet aussi l'élimination de toute précipitation préalable (*Figure VI.9*).

Dans la *Figure VI.10*, on remarque une distribution homogène des deux phases tout en gardant la structure des bandes et la diminution de la densité des macles ainsi que la coalescence des grains austénitiques et un grossissement des grains ferritiques.

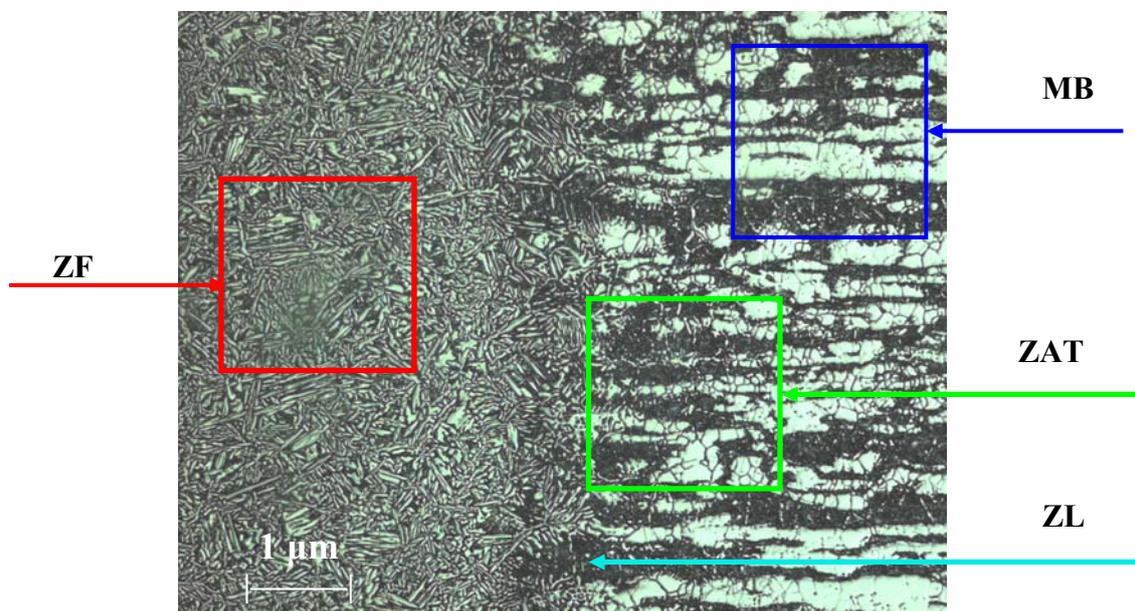


Figure VI.9: Structure globale des différentes zones de soudage

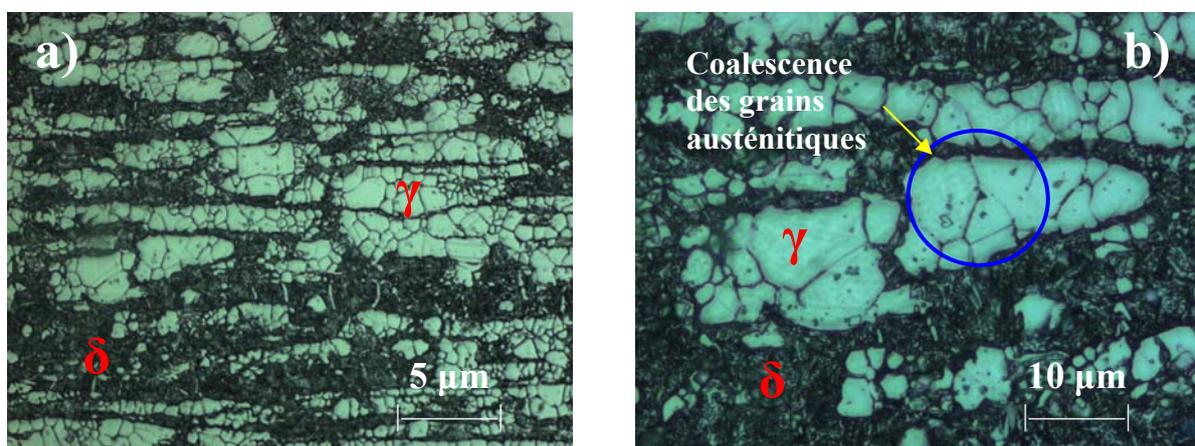


Figure VI.10 : a) et b) Structure du MB après traitement d'hypertrempe

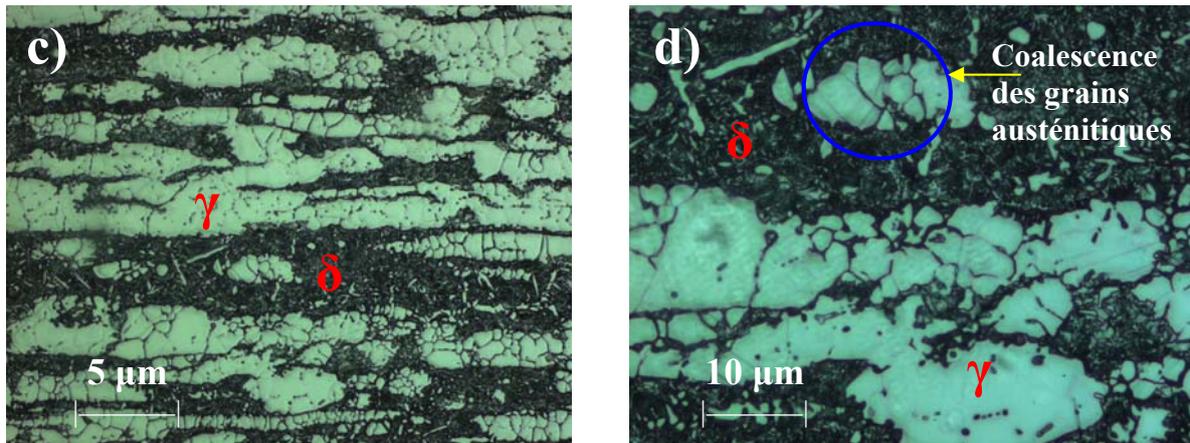


Figure VI.11 : c) et d) Structure de la ZAT après traitement d'hyper trempe

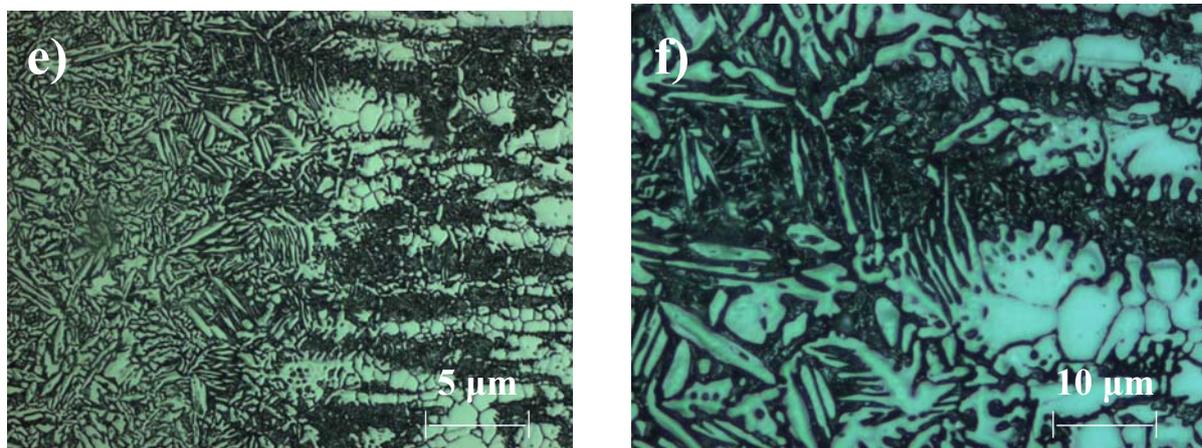


Figure VI.12 : e) et f) Structure de la ZL après traitement d'hyper trempe.

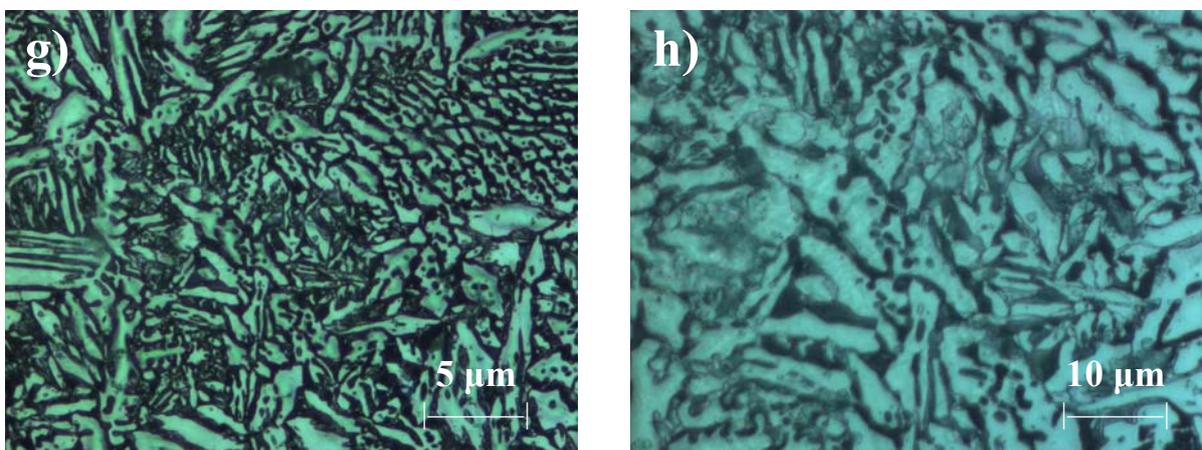


Figure VI.13 : g) et h) Structure de la ZF après traitement d'hyper trempe.

Les mêmes remarques sont à noter pour les figures *Figure VI.11* représentant la ZAT et *Figure VI.13* représentant la ZF.

On constate dans la *Figure VI.12* la disparition de la zone recuite surchauffée grâce au traitement. Ainsi l'hypertrempe assure une structure saine de tout précipité mais avec un léger grossissement de grains pour une température de 1050°, ceci engendre une diminution de la densité des joints traduite par la surface spécifique.

VI.2.2. Effet de traitement de revenu

Les figures suivantes montrent l'évolution de la précipitation au cours des traitements de vieillissement à la température 850°C pour les temps 30, 360 et 3900 minutes grâce à une attaque chimique au **Glyceregia** (voir *Tableau V.2*). On remarque en premier lieu l'apparition d'une nouvelle phase.

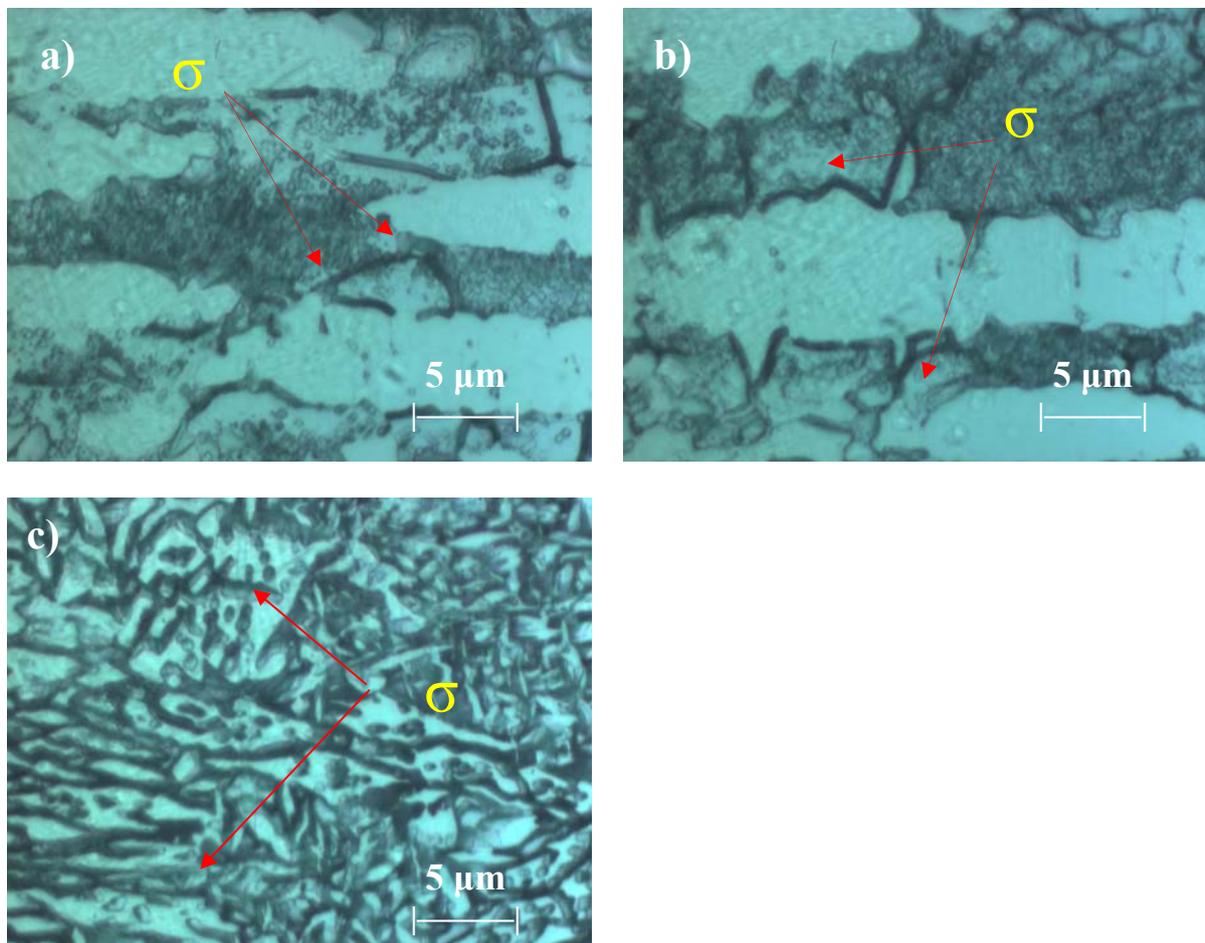


Figure VI.14 : a) MB, b) ZAT et c) ZF : Microstructures des trois zones de soudage après un maintien de 30 minutes à 850°C.

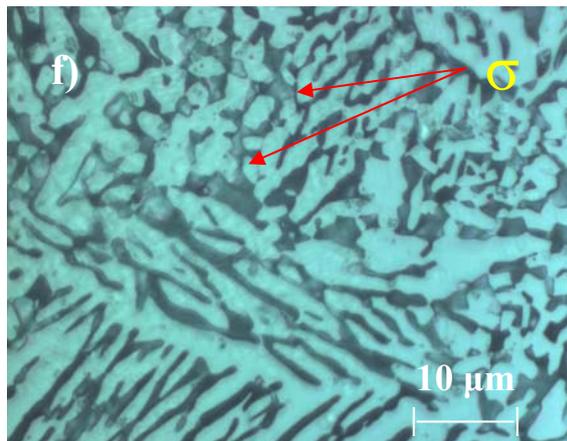
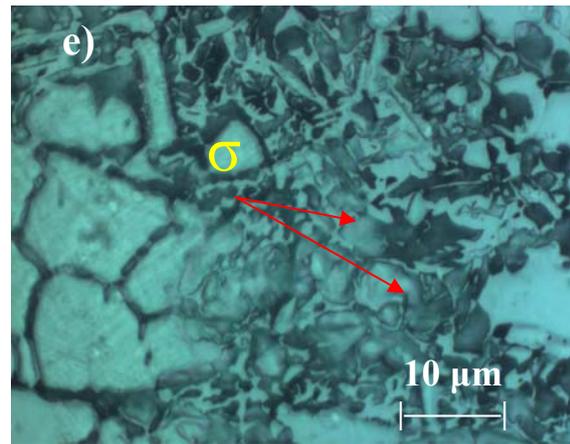
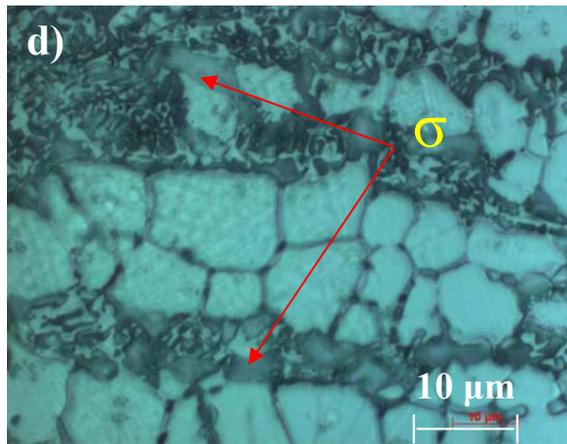


Figure VI.15 : d) MB, e) ZAT et f) ZF : Microstructures des trois zones de soudage après un maintien de 360 minutes (6 heures) à 850°C.

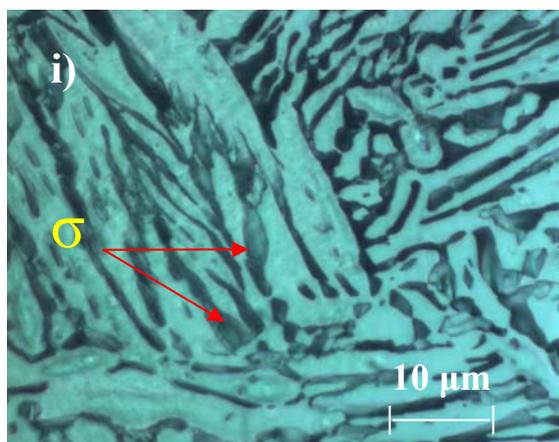
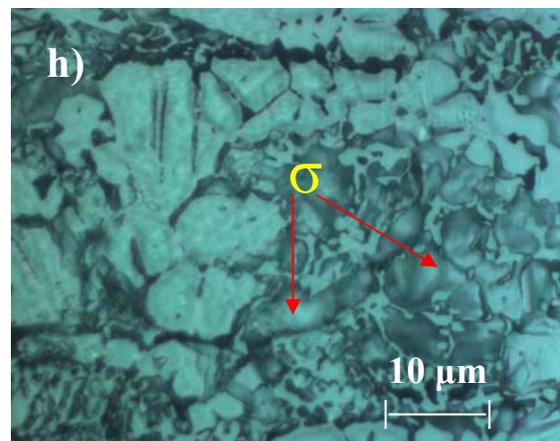
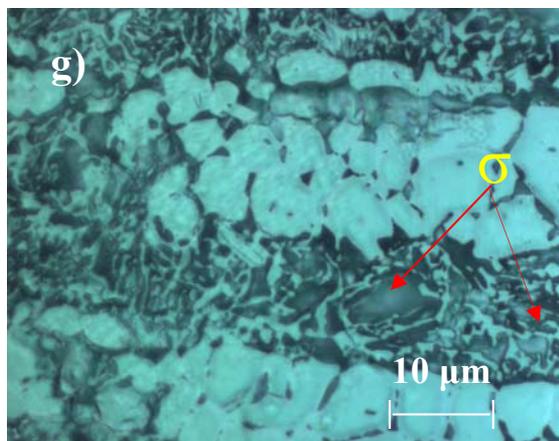


Figure VI.16: g) MB, h) ZAT et i) ZF: Microstructures des trois zones de soudage après un maintien de 3900 minutes (65 heures) à 850°C.

Les variations structurales ont lieu essentiellement dans la phase ferritique. L'austénite initiale n'a subi aucun changement tout au long des traitements de vieillissement

La précipitation est constatée dès les dix premières minutes (10 minutes), elle apparaît aux joints d'interfaces ferrite/austénite, ferrite/ferrite et même à l'intérieur des grains ferritiques. La **Figure VI.14** montre les premières particules de formes très fines dispersées le long des joints après 30 minutes de maintien. Les échantillons traités pendant 60 minutes et plus, présentent une autre forme de précipitation, c'est une phase intermétallique ayant plusieurs morphologies (**Figure VI.15**). Les techniques d'analyse confirment la présence de ces précipités.

Les particules précipitées durant les premières minutes au niveau des interfaces et à l'intérieur des grains ferritiques sont identifiées comme étant des carbures de chrome de formule générale $M_{23}C_6$. La phase intermétallique qui apparaît en blanc sur les figures est la phase sigma.

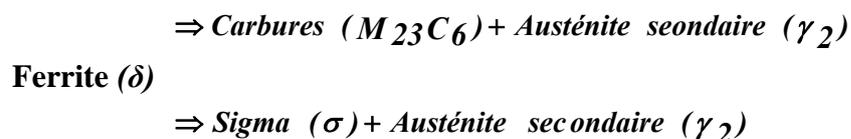
La température 850°C correspond à la cinétique de précipitation la plus élevée permettant une diffusion rapide des éléments constituant les différents types de précipités, à l'intérieur des grains et à travers les joints d'interfaces ferrite/austénite. Ces interfaces possèdent une forte énergie interfaciale et sont considérées comme sites préférentiels de précipitation.

En observant l'évolution de la microstructure pour chaque température **Figures VI.14 a), b) et c)** on remarque que la précipitation débute avec l'apparition des carbures de chrome, mais ces carbures atteignent une taille maximale dès la première heure du traitement en ce stabilisant par la suite [60]. Pour les temps de traitement les plus longs (plus d'une heure voir les **Figures VI.15 d), e) et f)**, la phase intermétallique sigma tend toujours à croître à l'intérieur des grains ferritiques, occupant son volume. Plus les temps de maintien augmente, plus le phénomène de précipitation s'accélère ; la phase intermétallique sigma devient plus dominante et la fraction volumique de la ferrite diminue, l'étude a été poussée jusqu'à 65 heures de maintien (voir **Figures VI.16 g), h) et i)**.

VI.2.3. Mécanisme de transformation

Les résultats précédents montrent que lors du vieillissement, la ferrite est le siège d'une transformation structurale. Cette transformation est identifiée comme étant une décomposition eutectoïde (une phase solide se transforme en procréant deux phases solides) donnant comme résultat **carbures+ phases intermétalliques+ austénite secondaire**. Ce qui est en concordance avec les études établies par *K Min Lee & al* [66] et *D.Y. Kobayashi & al* [16].

Cette transformation peut être décrite par les deux réactions suivantes :



Dans les aciers inoxydables et à des températures inférieures à 1000°C, la ferrite delta est considérée comme étant métastable. A cause du réseau cristallin cubique centré de cette dernière, la diffusion des éléments d'alliages est plus rapide dans la ferrite que dans l'austénite

La précipitation des carbures de chrome et de la phase sigma nécessite la présence de teneurs élevées en chrome et en molybdène, leur formation entraîne donc un appauvrissement localisé de la matrice en ces éléments. On remarque d'après les micrographies des *Figures VI.14, VI.15* et *VI.16* que les régions voisines de la phase sigma sont toujours de couleur plus foncée que les régions lointaines, ces régions sont très sensibles aux attaques chimiques à cause de leur appauvrissement en chrome et en molybdène.

La ferrite est riche en Cr et possède une plus grande diffusivité de cet élément que l'austénite, ce qui explique la germination et la croissance des carbures et de la phase sigma préférentiellement à l'intérieur des grains ferritiques. La taille maximale des carbures de chrome est obtenue après environ 60 minutes de traitement. Ces particules préservent leurs tailles même en prolongeant le temps de revenu [60].

L'évolution de la microstructure dans la ZAT et dans la ZF de l'échantillon hypereutecté à partir de 1050°C en fonction du temps de maintien a lieu de la même manière que dans le MB aussi bien dans la ZAT que dans la ZF, c'est-à-dire au niveau des interfaces γ/δ et δ/δ . On peut facilement observer la décomposition semblables à la transformation eutectoïde de la ferrite en phase sigma et en austénite secondaire (γ_2). La précipitation est plus importante que dans le métal de base.

VI.2.4. Résultats de traitement d'analyse d'image

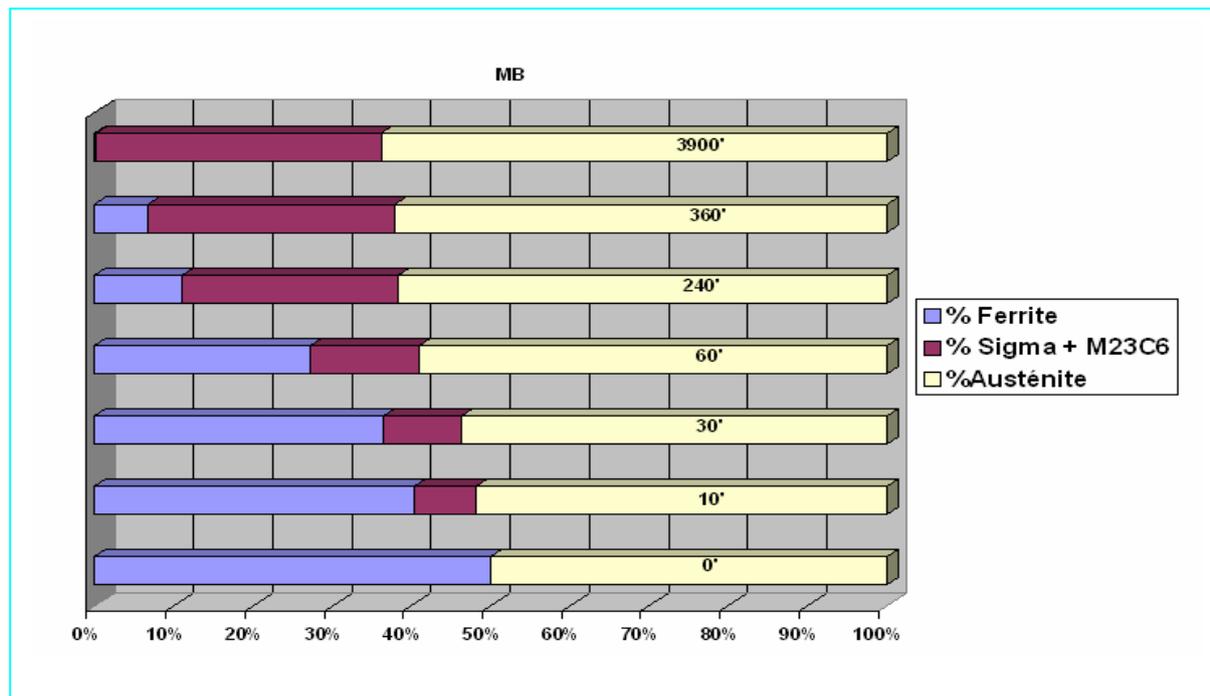
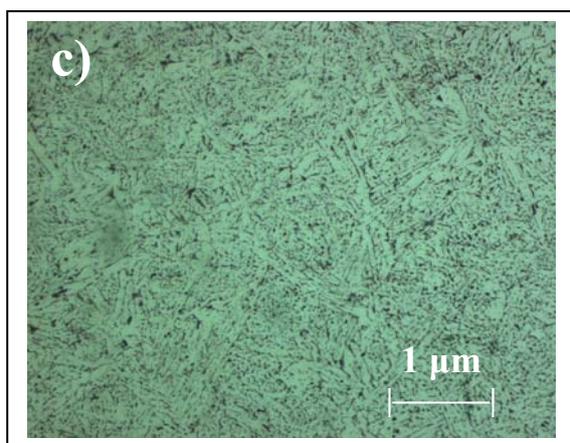
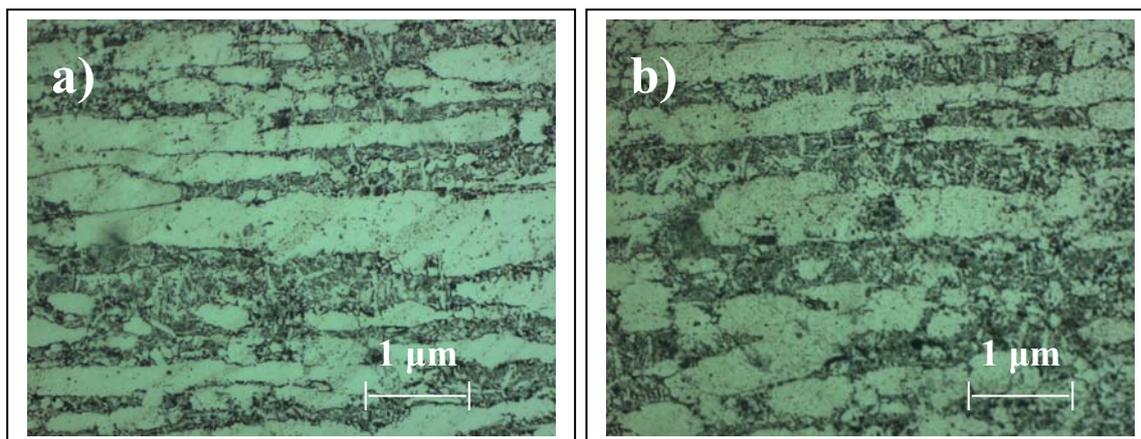
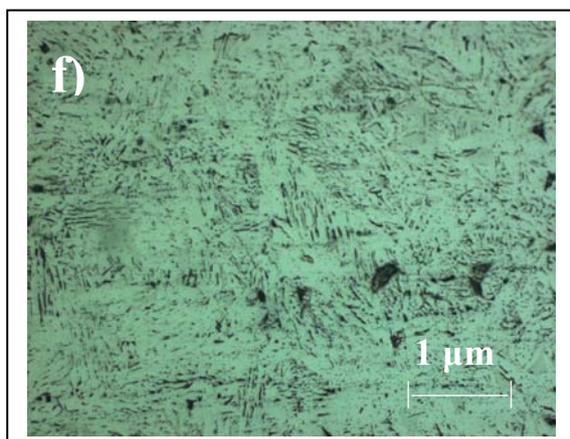
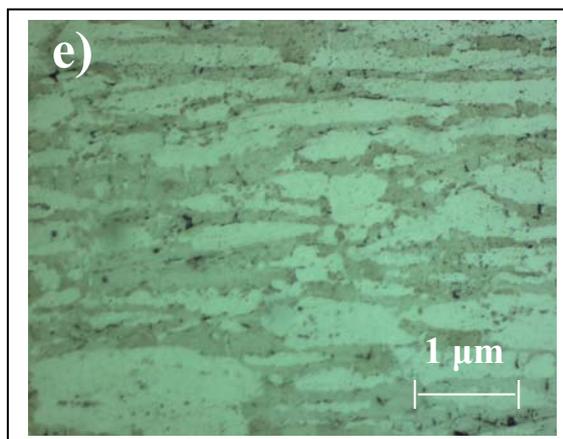
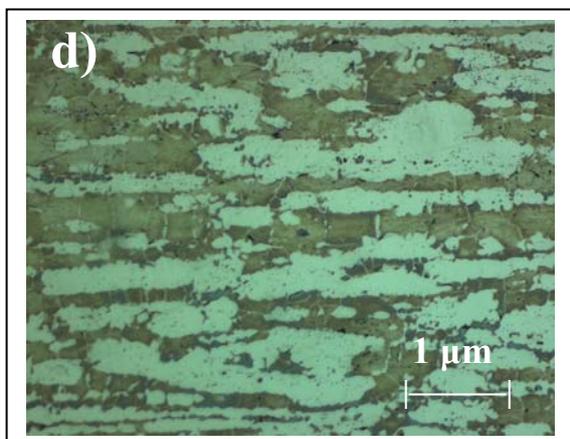


Figure VI. 17 : Evolution du taux de la phase sigma en fonction du temps de vieillissement



**Figure VI.18 : a) MB, b) ZAT et c) ZF
Microstructure après attaque
électrolytique au KOH
(30 minutes de maintien à 850°C)**



**Figure VI .19 : d) MB, e) ZAT et f) ZF
Microstructure après attaque
électrolytique au KOH
(60 minutes de maintien à 850°C)**

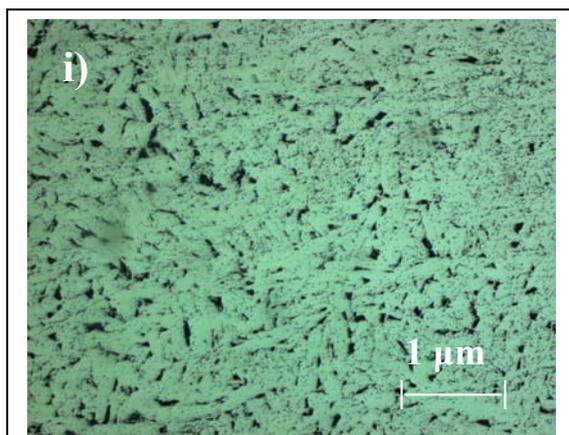
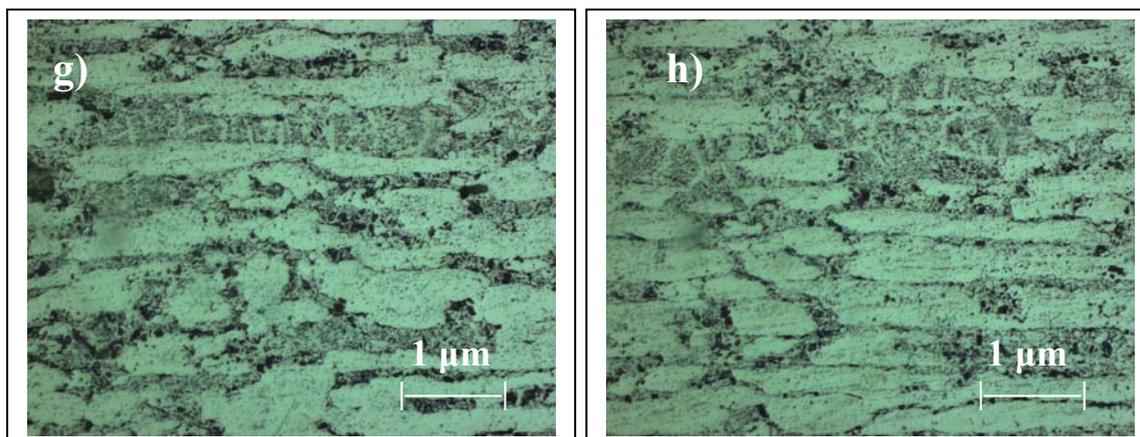


Figure VI.20: g) MB, h) ZAT et i) ZF
Microstructure après attaque
électrolytique au KOH
(240 minutes de maintien à 850°C)

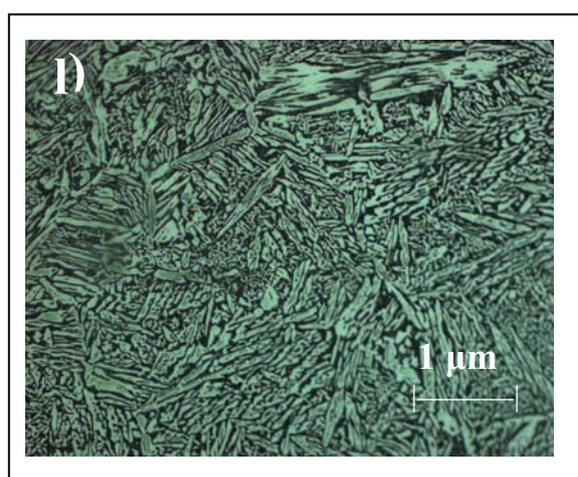
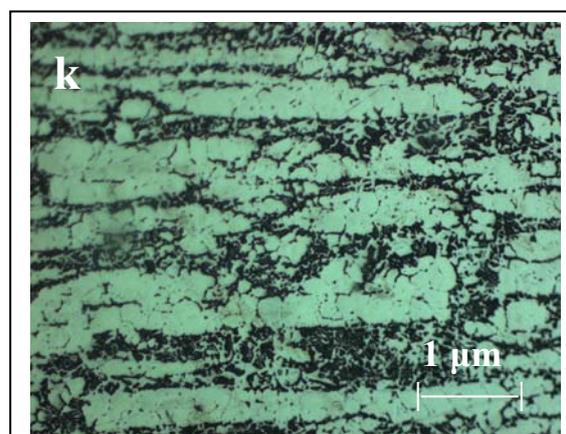
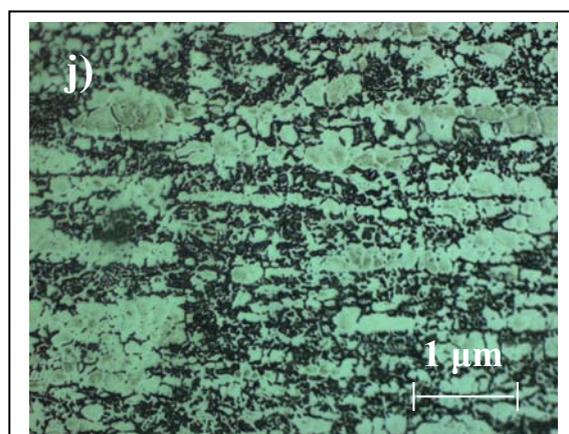


Figure VI.21: j) MB, k) ZAT et l) ZF
Microstructure après attaque
électrolytique au KOH
(3900 minutes (65heures)
de maintien à 850°C)

Les figures plus avant illustrent les structures à différentes proportions de la phase sigma après une attaque électrolytique au KOH. La phase sigma est colorée en noir à l'intérieur de la matrice ferritique. La ferrite est également colorée en gris et l'austénite reste blanche.

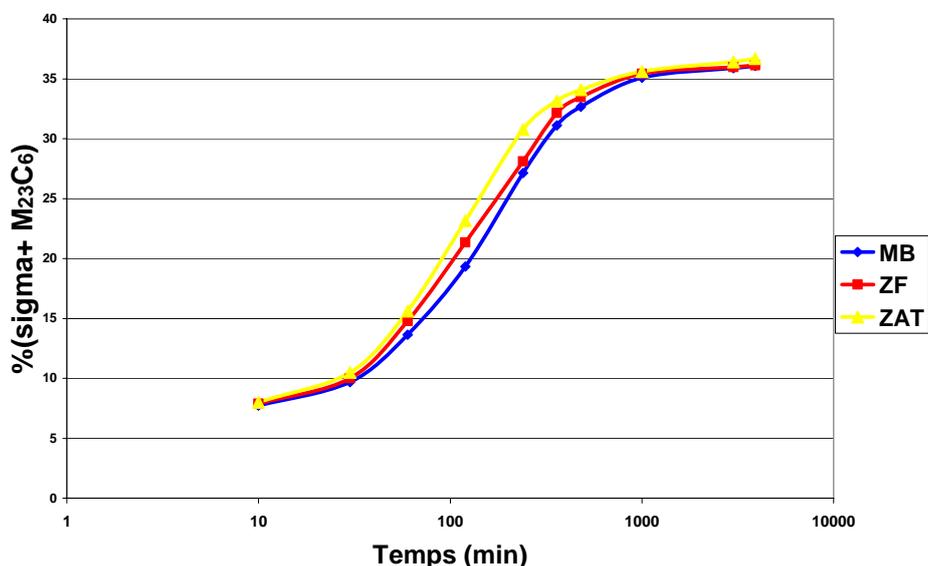


Figure VI.22 : Taux de la phase sigma et $M_{23}C_6$ dans les trois zones de la soudure pour l'acier S32550 (25%Cr)

La **Figure VI.22** présente l'évolution du taux de la phase sigma qui précipite en fonction du temps de maintien pour les échantillons des trois zones de soudure. On remarque que les courbes sont de forme sigmoïdale et que la ZAT présente le taux de sigma le plus élevé.

On trace les courbes correspondant à la **Figure VI.17**. La variation de la phase sigma est inversement proportionnelle à la ferrite, le taux de précipitation limite de sigma correspond à la disparition totale de la ferrite.

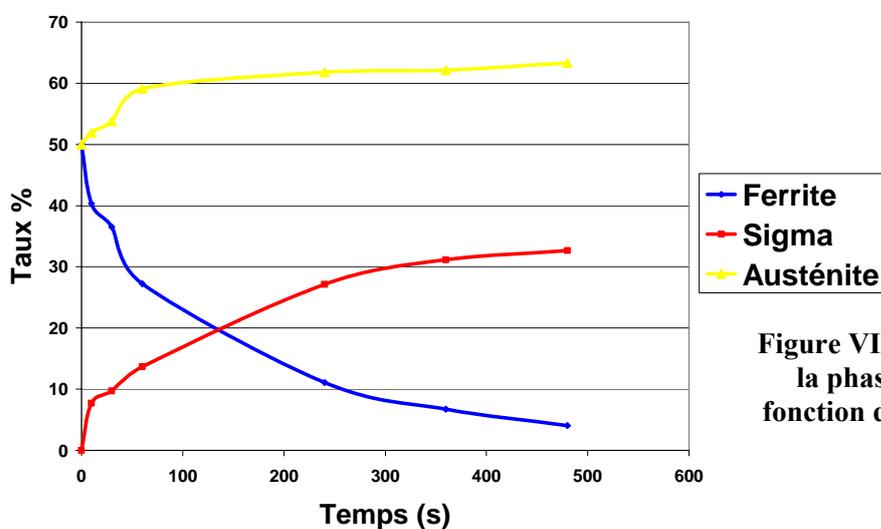


Figure VI.23 : Evolution du taux de la phase sigma dans le MB en fonction du temps de vieillissement

La **Figure VI.23** traduit le changement de répartition des phases présent (σ , γ , δ) dans le métal de base en fonction du temps de maintien après avoir calculer le taux de phase sigma et l'austénite correspondant à chaque temps de vieillissement. Le taux de phase sigma augmente au détriment de la ferrite qui tend à disparaître à la fin de la transformation.

La courbe de l'austénite ne subit pas un changement important, sauf au début de la transformation où on remarque une légère augmentation, c'est dû au fait à la transformation de la ferrite en carbures et phase sigma plus l'austénite secondaire comme il a été expliqué au paravent.

VI.3. Evolution des propriétés mécaniques

VI.3.1. Profil de dureté à l'état brut après soudage

Points de repère :

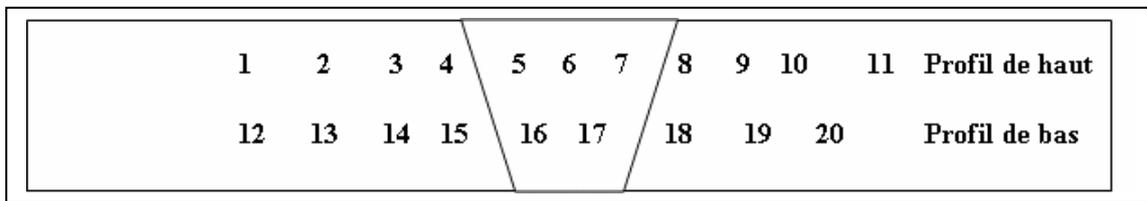


Tableau VI.2 Valeurs de dureté correspondant aux points de repère

Repère	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Dureté HV	262	268	270	290	310	306	279	293	284	289	287	291	294	273	284	307	305	308	309	304

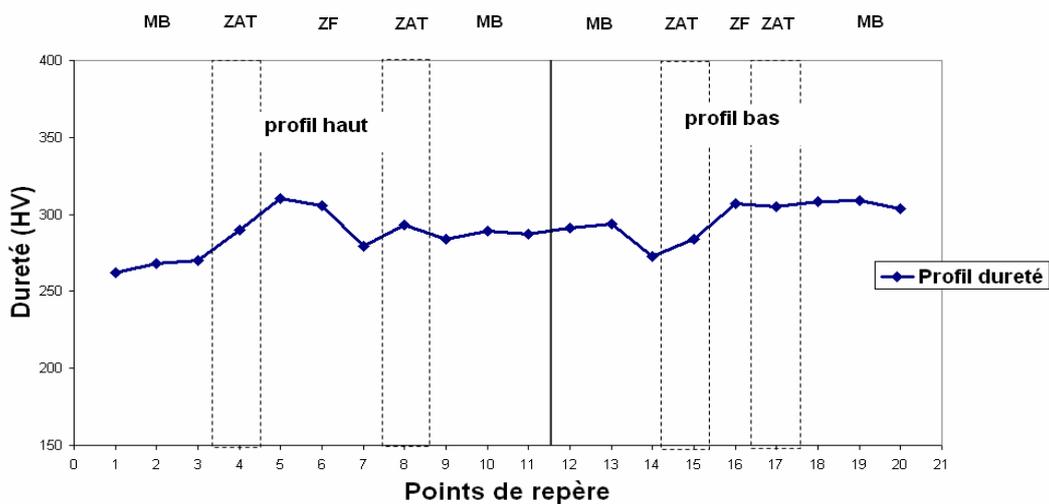


Figure VI. 24 : dureté Vickers (HV 10Kg) en fonction du point de repère de l'acier duplex S32550 après opération de soudage

- La différence entre le profil haut et le profil bas est due à la forme trapézoïdale du cordon de soudure : la zone fondue est moins importante en terme de volume au niveau du talon que dans la partie haute du chanfrein ; les changements structuraux ne sont donc pas suffisamment importants dans cette basse partie pour faire varier sensiblement la dureté.
- On constate une légère différence entre la dureté de la ZAT (point 4, 290) et la ZF (point 6, 306) ce qui est largement acceptable.
- Le métal de base a une dureté de 262 HV qui est plus faible que celle de la ZAT et la ZF mais reste aussi acceptable. Le procédé de soudage permet d'obtenir une soudure de dureté tolérable.

VI.3.2. Microdureté au niveau des phases

Sur la **Figure VI.25** : Variation de microdureté des deux phases ferritique et austénitique en fonction du temps de revenu dans la zone affectée thermiquement, les variations des courbes montre que l'augmentation de dureté est attribuée principalement à la phase ferritique. L'austénite comparée à la ferrite n'a pas subi de changement structural et ne présente pas une variation de dureté considérable.

On constate que la microdureté des phases ferritique et austénitique dans le métal de base est semblable à celle de la ZAT

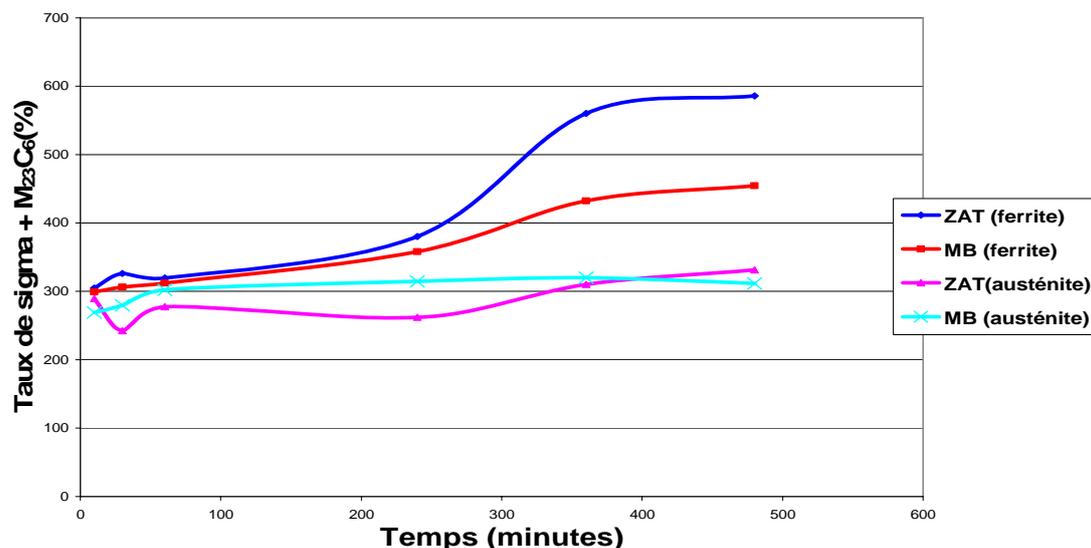


Figure VI. 25 : Comparaison de la microdureté de la ferrite et de l'austénite dans la ZAT

En reprenant les courbes concernant la mesure de microdureté du métal de base et la ZAT de la phase ferritique sur le même graphe, on remarque qu'ils ont la même allure sauf qu'après quatre heures, la microdureté de la ZAT s'accroît, c'est dû au taux de la phase sigma qui est plus important dans la ZAT que dans le MB. La phase sigma est une phase fragilisante donc contribue à l'augmentation de la dureté de la phase.

VI.3.3. Résilience

La **Figure VI.26** suivante montre le résultat de l'essai de résilience pour les zones de soudure à la température de 20°C.

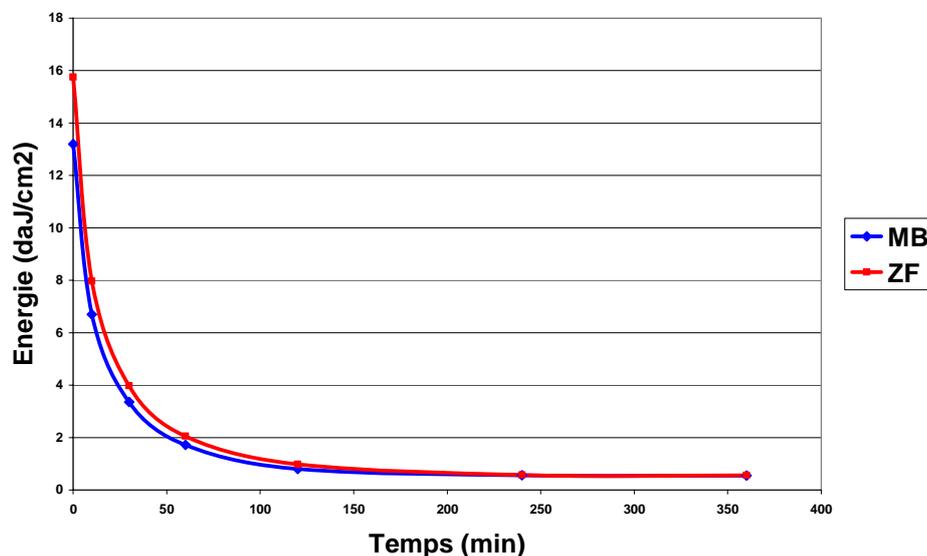


Figure VI.26 : Résultat de l'essai de résilience à 20°C pour les échantillons des régions MB et ZF.

Cette figure représente les résultats des essais de résilience effectués dans la ZF et le MB. On observe que quelques minutes de traitement suffisent pour abaisser considérablement les valeurs d'énergie, ce qui engendre une fragilité détériorant l'une des propriétés les plus importantes de l'acier. Ces aciers sont donc très sensibles à la fragilisation par précipitation.

L'origine de cette fragilisation est la présence de phases intermétalliques dures (sigma) et des carbures. En poursuivant le traitement de vieillissement pour quelques heures, on remarque la dégradation totale des propriétés de résistance aux chocs.

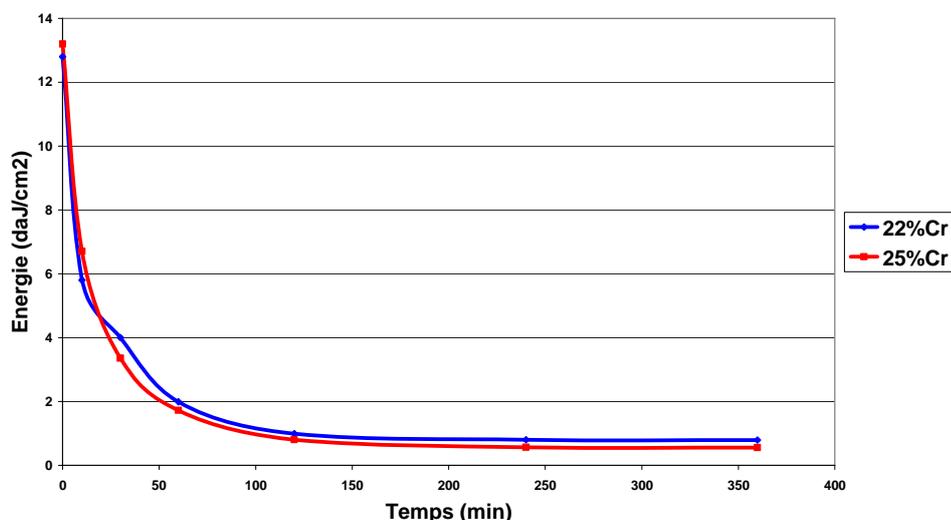


Figure VI. 27 : Évaluation de l'énergie absorbée en fonction du temps de vieillissement

On remarque que l'énergie de rupture dans le métal de base est plus élevée que celle dans la ZAT et encore plus que celle dans la zone fondue. Ainsi donc, la ZAT est plus fragile que la ZF et le MB, c'est dû au fait que le taux de phase sigma dans la ZAT est plus important que dans la ZF et le MB.

En reprenant la courbe de résilience de l'acier 25% Cr et la comparant avec celle de 22% Cr (**Figure VI. 27**), on remarque que leurs courbes ont la même allure [60]. Les deux nuances d'acier font partie de la même famille d'aciers inoxydables duplex. L'influence de la phase sigma sur la propriété de résilience est similaire dans les deux nuances. On remarque que la courbe de l'acier à 25 % Cr se situe légèrement au dessous de celle de l'acier à 22% Cr, c'est dû au fait qu'une teneur élevée en chrome permet la formation d'un taux plus élevé en phase sigma

VI.3.4. Examen des faciès de rupture

La **Figure VI.28** montre les résultats de l'observation au MEB des faciès de rupture des échantillons hypertrempés à partir de 1050°C.

Les fractographies des échantillons traités à 850°C pendant 360 minutes présentent des faciès à caractère de rupture fragile faisant intervenir le phénomène de clivage. On remarque des fissures et des rivières qui séparent ces zones. Les fissures témoignent du seuil élevé de fragilité à 850°C. La fragilité est due à la présence des phases intermétalliques telles que la phase sigma qui est la plus dure et la plus dominante, son domaine de plasticité est très réduit, donc toute sollicitation entraîne une concentration de contraintes au niveau des interfaces *ferrite/ sigma* et *austénite/sigma* qui sont les régions de plus forte énergie interfaciale. On mentionne aussi que la décomposition eutectoïde de la ferrite a fait augmenter la densité de ces types d'interfaces.

La concentration de contraintes provoque la naissance des microcavités, l'interconnexion de ces microcavités est l'origine de la propagation des fissures provoquant la rupture du matériau.

Des travaux [59,60] ont montré que la dureté de la ferrite augmente considérablement lorsque le temps de maintien à 850°C augmente, tandis que la dureté de l'austénite demeure pratiquement constante. En se basant sur ces observations, des études [12,60] ont supposé qu'en plus de l'effet fragilisant de la précipitation des phases secondaires cité précédemment, la chute brusque de la ductilité est aussi due à l'évolution microstructurale de la ferrite.

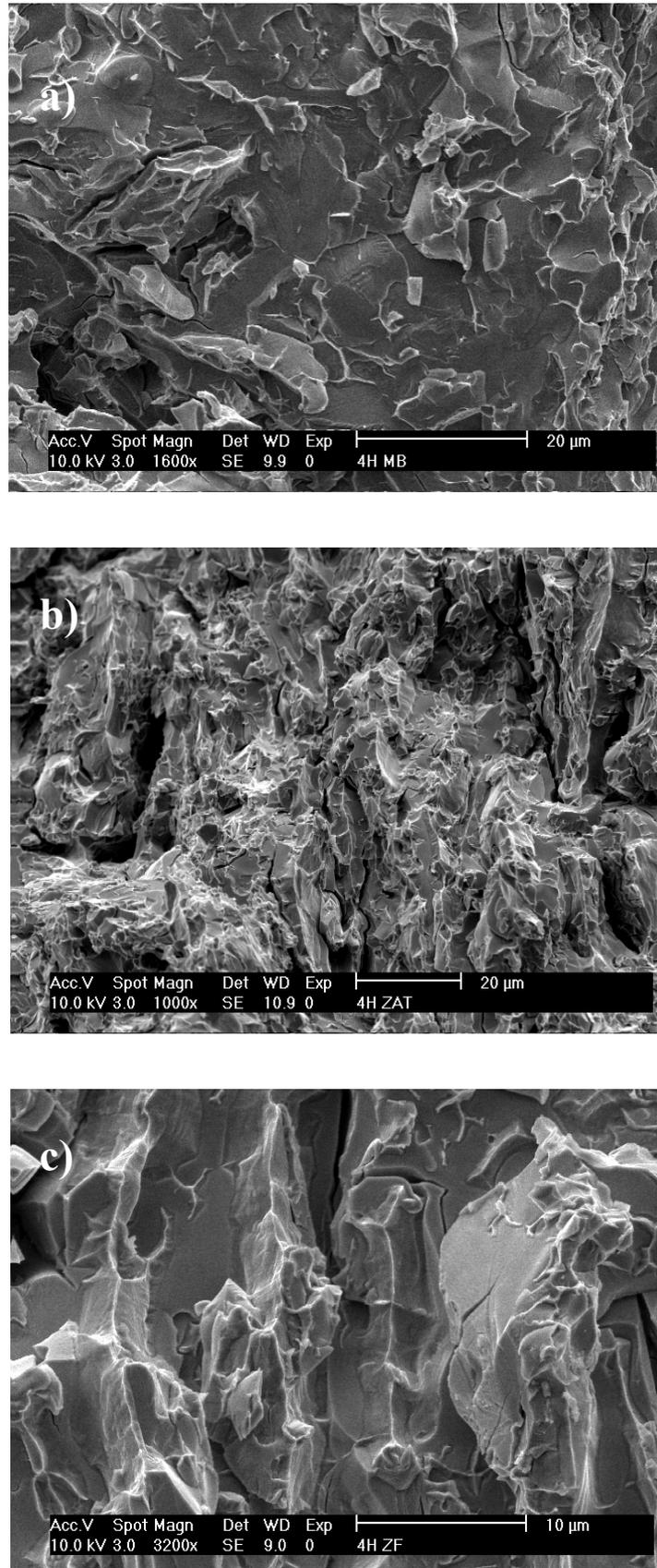


Figure VI. 28 : a) MB, b) ZAT et c) ZF: Résultat de l'observation au MEB de faciès de rupture après un maintien de 240 minutes (4 heures) dans les trois zones de soudage.

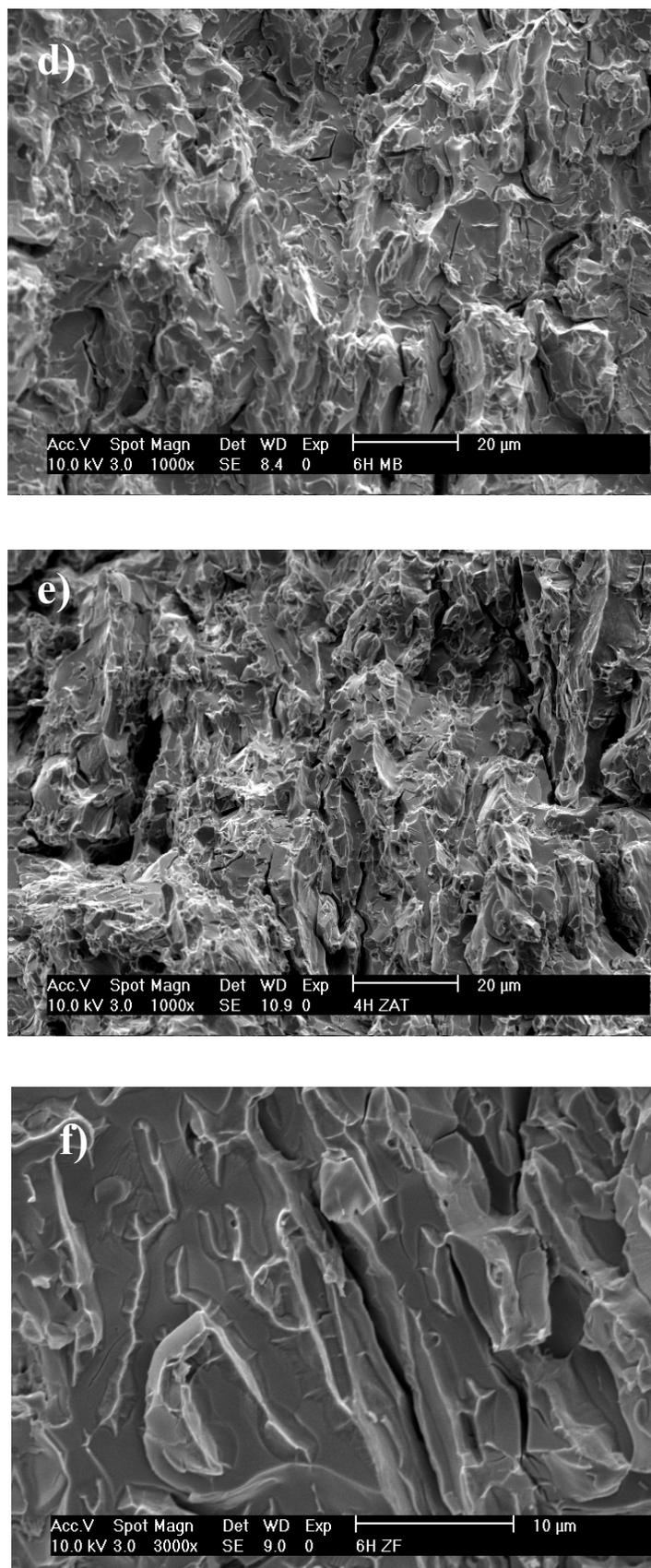


Figure VI. 29 : e) MB, f) ZAT et g) ZF: Résultat de l'observation au MEB de faciès de rupture après un maintien de 360 minutes (6 heures) dans les trois zones de soudage.

VI.4. Caractérisation électrochimique

VI.4.1. Potentiel de stabilisation (à l'abandon)

Pour déterminer le temps d'immersion de l'échantillon qui servira de paramètre d'entrée avant l'imposition du potentiel pour chaque essai de polarisation cyclique, nous avons effectué des tests préliminaires, ceux-ci consistent à immerger l'électrode de travail dans la solution électrolytique (NaCl) pendant un temps déterminé et recueillir la courbe $E_{corr} = f(t)$ illustrée sur la **Figure VI.30**, où E_{corr} est le potentiel de corrosion.

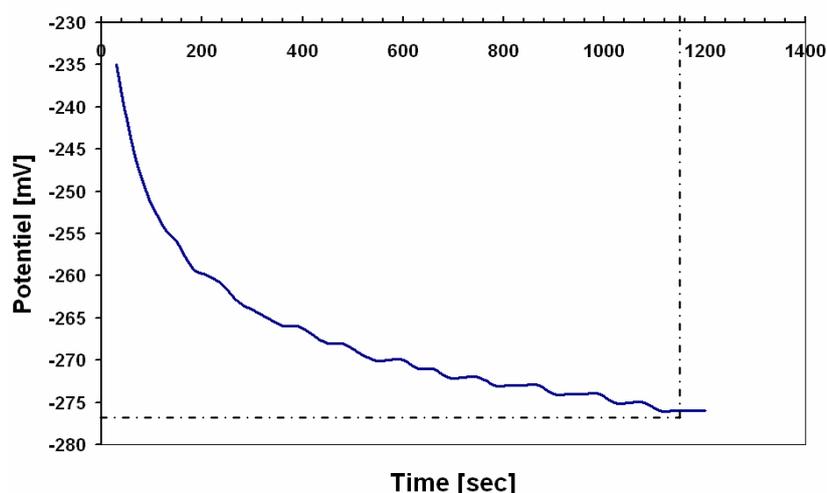


Figure VI.30 : Potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 25% Cr, $T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$, Concentration = 0.5 Mol.l^{-1} dans une solution de NaCl (pH=7) à 0.2 Mol.l^{-1}

VI.4.2. Méthode de polarisation potentiodynamique cyclique

L'essai de polarisation potentiodynamique consiste à appliquer une rampe de potentiel analogue à celle dans la polarisation potentiodynamique simple suivie d'un balayage du potentiel en sens inverse qui ramène au même point de départ. Les courbes de polarisation sont obtenues par l'enregistrement de l'évolution du courant en guise de réponse à cette forme de signal.

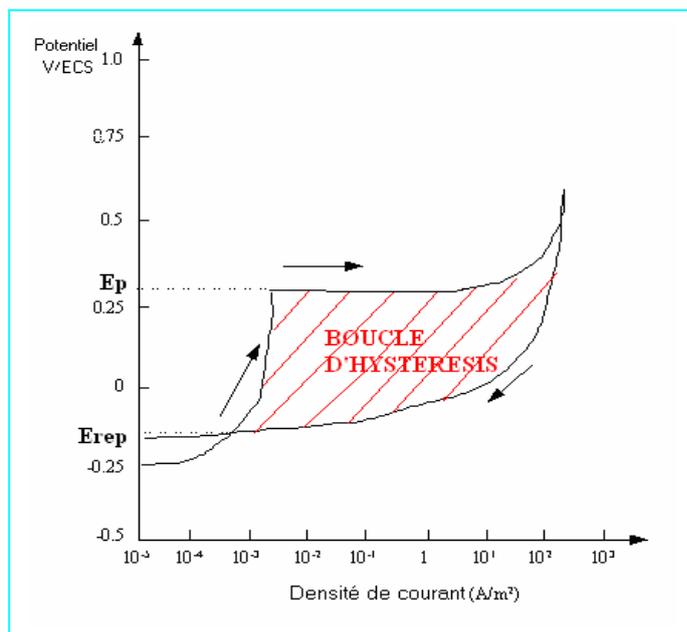
Le tableau suivant englobe les paramètres d'entrée des essais électrochimiques effectués

Tableau VI.3 : Paramètres d'entrée des essais électrochimiques

Paramètres d'entrée	
<i>Temps de stabilisation du potentiel</i>	20 minutes
<i>Vitesse de balayage</i>	1mv/sec
<i>Potentiel initial</i>	-500mV
<i>Potentiel final</i>	1000 mV/s

En examinant la **Figure VI.30**, nous constatons une forte diminution du potentiel juste après immersion de l'acier. Cette diminution peut être attribuée au remplacement de molécules d'eau à la surface par les ions chlorures agressifs adsorbés. Puis le potentiel se stabilise à une valeur constante. Une durée de 20 minutes est suffisante pour atteindre un état de surface stationnaire avant d'entamer le balayage de tension pour le tracé de courbes de polarisation cyclique.

La technique de polarisation cyclique caractérise la tendance du matériau à la piqûration. L'échantillon est exposé à une large polarisation anodique, puis une polarisation inverse. Le balayage de retour retrace le même chemin de l'aller si la surface n'est pas affectée. Par contre si la piqûration a eu lieu, le balayage laisse apparaître un large degré d'hystérésis (boucle d'hystérésis) (**Figure VI.31**).



La surface hachurée représente l'hystérésis engendrée par la différence entre le balayage « aller » et le balayage « retour ». $\Delta E_{\text{piq}} - E_{\text{rep}}$ traduit la largeur de la boucle d'hystérésis et par conséquent l'évolution de la surface avant et après polarisation.

Figure VI.31 : Surface hachurée représentant la boucle d'hystérésis

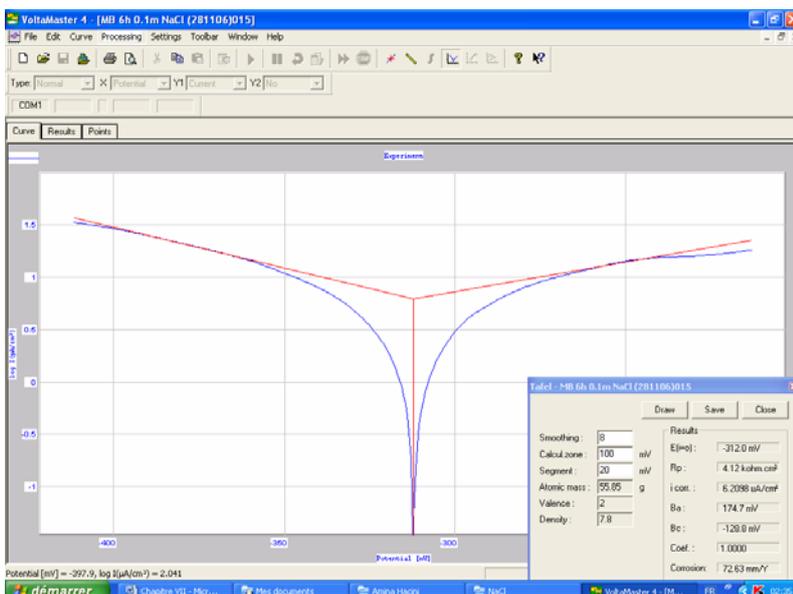


Figure VI.32 : Logiciel de mesure VoltaLab permet de tracer les droites de Tafel et mesurer Ecorr

Le logiciel VoltaLab permet de calculer certains paramètres, comme le potentiel de corrosion à partir des droites de Tafel, par contre il ne donne pas E_{piq} et E_{rep} , ces derniers seront déterminés graphiquement. E_{piq} correspond à la montée brusque de la densité de courant « i ». E_{rep} est obtenu à l'intersection de l'amorce du palier de dépassivation et la courbe de retour.

VI.4.3. Influence des différents paramètres sur la résistance à la corrosion

VI.4.3.1. Influence de la nature de l'électrolyte

- Electrolyte utilisée : H_2SO_4

Nous avons utilisé une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à pH neutre et de concentration 0.2 Mol.l^{-1} . L'essai se fait sur plusieurs échantillons ayant subi différentes durées de vieillissement.

Tableau VI.4 : Paramètres de corrosion relatifs au comportement des trois zones de soudage en milieu H_2SO_4 (pH = 7) 65 heures de revenu, concentration 0.2 Mol.l^{-1} , $T^\circ = 25^\circ\text{C}$

Echantillons	$E_{\text{corrosion}}$ mV	E_{piq} mV	E_{rep} mV	$\Delta E_{\text{piq}}-E_{\text{rep}}$ mV
MB	-325.8	*	-320	*
ZAT	-293.8	*	-275	*
ZF	-273.3	*	-259	*

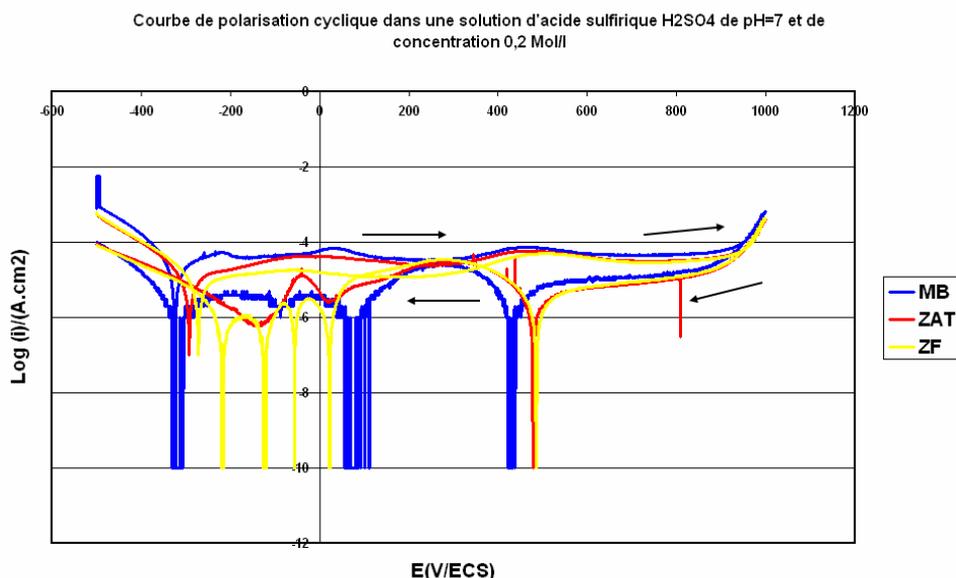


Figure VI.33 : Courbe de polarisation cyclique (65 heures de revenu - $0.2 \text{ Mol } H_2SO_4$ (pH= 7) - $T^\circ=25^\circ\text{C}$)

Le signe « * » indique que pratiquement le potentiel E_{piq} n'a pas pu être mesuré.

La **Figure VI.33** représente les courbes de polarisation cyclique pour des échantillons traités à 850°C pendant 3900 minutes (65 heures).

- E_{piq} et E_{rep} : On constate que dans la branche de l'**aller**, il n'y a pas de montée brusque de courant, donc pratiquement le potentiel E_{piq} n'a pas pu être mesuré. Pour le potentiel de repassivation E_{rep} , il est de : « -320 » pour le MB, « -275 » pour la ZAT et « -259 » pour la ZF.
- $\Delta E_{\text{piq}}-E_{\text{rep}}$ / **boucle d'hystérésis** : On ne peut pas calculer $\Delta E_{\text{piq}}-E_{\text{rep}}$ car on n'a pas les valeurs de E_{piq} . Le balayage « **retour** » se fait dans le sens négatif, donc on a une hystérésis négative. Cela indique que la surface de l'échantillon n'a subi aucun changement.

VI.4.3.2. Influence du taux de précipités (temps de maintien)

Dans le cas présent, l'électrolyte utilisé est le chlorure de sodium NaCl. Le but est de montrer l'influence des précipités sur la résistance à la corrosion.

Tableau VI.5 : Paramètres de corrosion relatifs au comportement du métal de base en milieu NaCl (pH = 7) sans revenu, concentration 0.1 Mol.l⁻¹, T° = 25°C

Echantillons	$E_{\text{corrosion}}$ mV	E_{piq} mV	E_{rep} mV	$\Delta E_{\text{piq}}-E_{\text{rep}}$ mV
MB	-278.3	*	-268	*

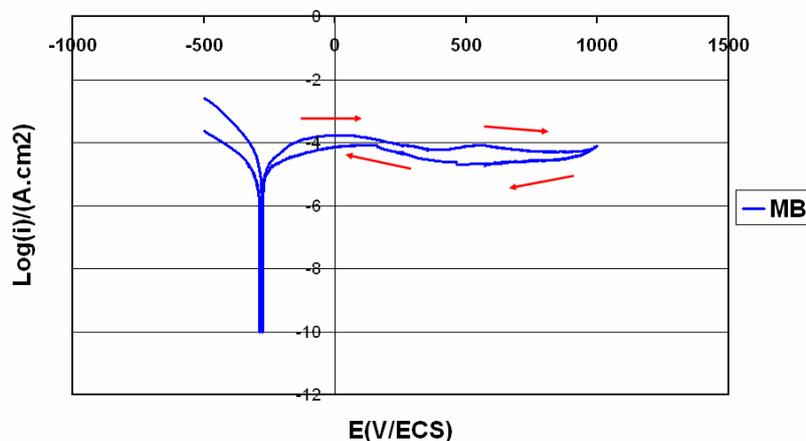


Figure VI.34: Courbe de polarisation cyclique (sans revenu- 0.1 Mol.l⁻¹ NaCl-T°= 25°C)

La **Figure VI.34** correspond à la courbe de polarisation du métal de base n'ayant subi aucun revenu, le signe « * » indique que, pratiquement, on a pas pu mesurer le potentiel E_{piq} , il n'y a pas de montée brusque de courant. Le balayage du retour est identique à celui de l'aller. La boucle d'hystérésis est négative. Donc à 0.1 Mol.l^{-1} , on ne constate aucun changement à la surface de l'échantillon.

Tableau VI.6 : Paramètres de corrosion relatifs au comportement des trois zones de soudage en milieu NaCl (pH = 7) sans revenu, concentration 0.5 Mol.l^{-1} , $T^\circ = 25^\circ\text{C}$

Echantillons	$E_{\text{corrosion}}$ mV	E_{piq} mV	E_{rep} mV	$\Delta E_{\text{piq}}-E_{\text{rep}}$ mV
MB	-411.3	308	826.1	-518.1 < 0
ZAT	-342.5	128.6	135.1	-6.5 < 0
ZF	-379.0	261.3	274.9	-13.6 < 0

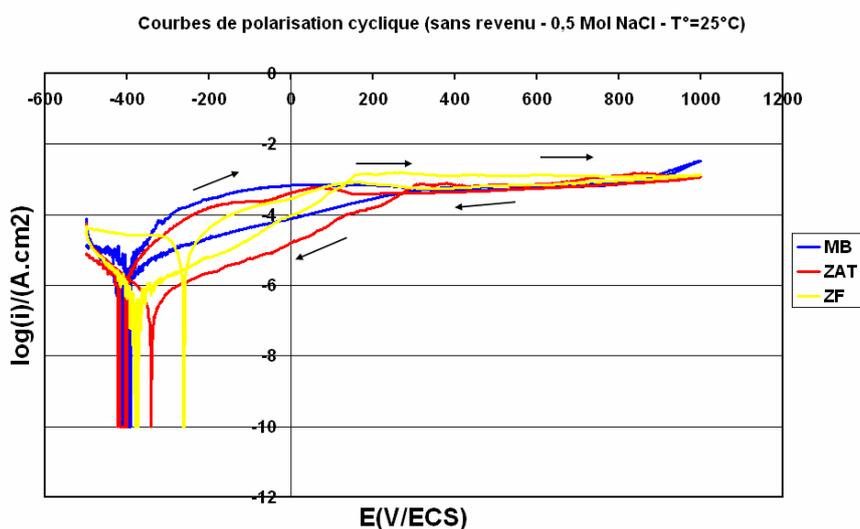


Figure VI.35 : Courbe de polarisation cyclique (sans revenu-0.5 Mol NaCl- $T^\circ=25^\circ\text{C}$)

- **Potentiel de piqûration E_{piq} (E_b)**

Dans la **Figure VI.35**, au voisinage du potentiel de piqûration E_{piq} (E_b) la densité du courant augmente brusquement. E_{piq} traduit la rupture du film passif engendrée par la formation d'une piqûre stable.

L'augmentation brusque de la densité de courant "i" est liée à l'apparition des piqûres. Pour une concentration de 0.5 mol/l et une $T^\circ=25^\circ\text{C}$, on a pu mesurer E_{piq} , pour le MB il est de 872 mV/ECS , pour la ZF on trouve 261.3 mV/ECS et la ZAT 128.6 mV/ECS

On remarque que le potentiel de piqûration est élevé cela implique une difficulté à briser le film passif. En comparant les trois zones de soudage, on constate que $E_{piq} \text{ MB} > E_{piq} \text{ ZF} > E_{piq} \text{ ZAT}$. Ceci laisse à dire que la ZAT reste la zone la plus sensible à la corrosion par piqûre en présence des chlorures.

- **Potentiel de repassivation E_{rep} (E_{prot})**

Pour le potentiel E_{rep} , c'est-à-dire le potentiel en dessous duquel il faut descendre pour repassiver la piqûre. Il est obtenu à l'intersection de l'amorce du palier de dépassement et la courbe de retour. Pour le MB E_{rep} est de 826.1 mV/ECS, cette valeur reste importante est supérieure à E_b . Par contre elle diminue jusqu'à 135.1 mV/ECS pour la ZAT et 274.9 mV/ECS pour la ZF. Ces deux valeurs sont voisines aux potentiels de piqûration E_{piq} leurs correspondant respectivement.

- **$\Delta E_{piq}-E_{rep}$ / boucle d'hystérésis**

ΔE est négative pour les trois zones (-518.1 mV/ECS, -13.6 mV/ECS et -6.5 mV/ECS) respectivement pour les zones MB, ZAT et ZF. La différence $E_{piq} - E_{rep}$ du MB est élevée et de signe négatif, cela traduit l'aptitude des piqûres à se repassiver.

Le balayage retour se fait dans le sens négatif (-), une faible hystérésis négative apparaît, signe que la surface n'a pas été affectée dans le cas des trois zones.

Une autre remarque mérite d'être soulevée, les potentiels de corrosion E_{corr} sont de même ordre de grandeur bien que celui du métal de base soit plus faible que celui de la ZF et la ZAT ces derniers étant de valeurs avoisinantes.

Tableau VI.7 : Paramètres de corrosion relatifs au comportement des trois zones de soudage en milieu NaCl (pH = 7) 30 minutes de revenu, concentration 0.5 Mol.l⁻¹, T° = 25°C

Echantillons	$E_{corrosion}$ mV	E_{piq} mV	E_{rep} mV	$\Delta E_{piq}-E_{rep}$ mV
<i>MB</i>	-354.9	449	674.6	-225<0
<i>ZAT</i>	-368.8	-44.3	-280.6	236.3>0
<i>ZF</i>	-372.5	215.5	258.9	-43.4<0

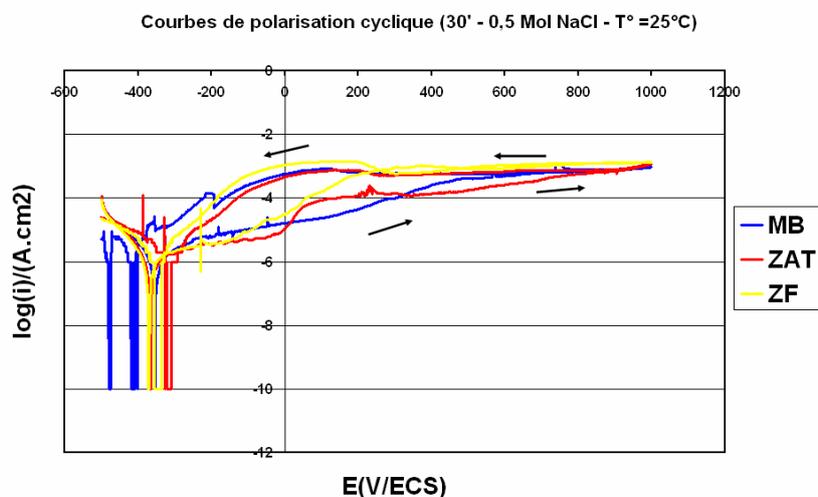


Figure VI.36 : Courbe de polarisation cyclique (30 minutes de revenu - 0.5 Mol NaCl-T°=25°C)

La **Figure VI.36** correspond aux échantillons ayant subis un maintien pendant 30 minutes à $T^\circ = 25^\circ\text{C}$ dans une solution de NaCl neutre 0.5 mol/l.

On remarque que le potentiel E_{piq} a diminué globalement pour les trois zones mais de manière plus accentuée dans la ZAT (-44 mV/ECS). Le taux de phase sigma dans cette zone est plus important (10.5%). E_{piq} MB est de 449 mV/ECS, valeur indiquant relativement une bonne résistance à la corrosion. Pour le métal de base, E_{piq} est élevé et la différence $E_{\text{piq}} - E_{\text{rep}} < 0$ est importante, aptitude de l'acier à se repassiver.

Pour ZF, E_b est moins élevé (215.5 mV/ECS) et la différence $E_b - E_{\text{rep}} < 0$ et moins importante (-43.4 mV/ECS), l'aptitude des piqûres à se repassiver est plus difficile.

Dans les échantillons MB et ZF, le balayage de **retour** est superposé à celui de **l'aller** et se fait dans le sens négatif, cela engendre une boucle d'hystérésis maigre à partir de là on peut spéculer qu'il n'y a pas eu de changements au niveau de la surface, le film passif endommagé reproduit son état initial et les piqûres ne s'amorcent pas.

Pour la ZAT, $E_{\text{piq}} - E_{\text{rep}} > 0$ cela signifie que le film passif est endommagé et les piqûres s'amorcent, cela est traduit par une hystérésis de sens positive (+). Bien que le temps de revenu soit de 30 minutes, cela a engendré une piqûration de la surface. On constate que la présence de précipités est un paramètre favorisant le phénomène de corrosion.

On remarque que les potentiels de corrosion des trois zones sont de valeurs voisines.

VI.4.3.3. Influence de la concentration

Pour montrer l'influence de la concentration, on fixe les paramètres : taux de précipités (temps de maintien et la température à 25°C), on fait varier la concentration entre deux valeurs. Les résultats sont indiqués ci-dessous.

Tableau VI.8 : Paramètres de corrosion relatifs au comportement des trois zones de soudage en milieu NaCl (pH = 7) 60 minutes de revenu, concentration 0.2 Mol.l^{-1} , $T^\circ = 25^\circ\text{C}$

Echantillons	$E_{\text{corrosion}}$	E_{piq} mV	E_{rep} mV	$\Delta E_{\text{piq}} - E_{\text{rep}}$ mV
MB	-337.0	79.2	-231	310.2 > 0
ZAT	-346.9	84.5	-227.6	312.1 > 0
ZF	-328.0	89.53	-168	257.53 > 0

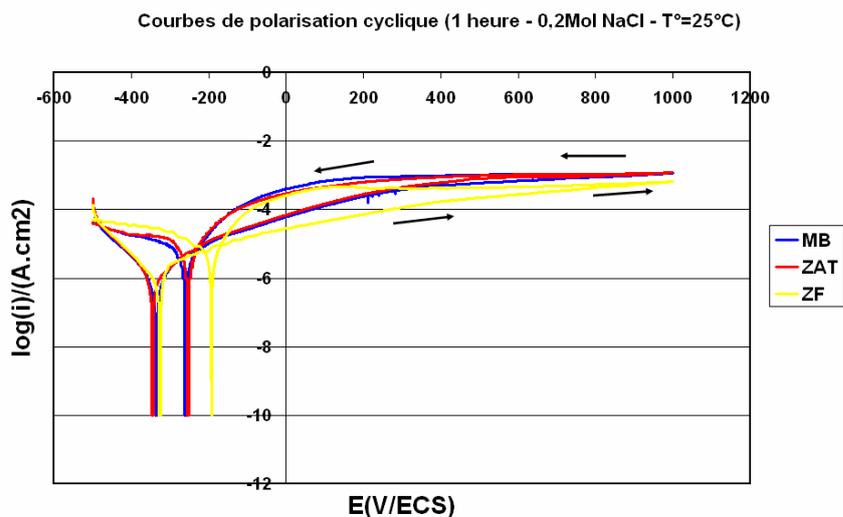


Figure VI.37 : Courbe de polarisation cyclique (60minutes -0.2 Mol NaCl-T°= 25°C)

Tableau VI.9 : Paramètres de corrosion relatifs au comportement des trois zones de soudage en milieu NaCl (pH = 7) 60 minutes de revenu, concentration 0.5 Mol.l⁻¹, T° = 25°C

Echantillons	$E_{\text{corrosion}}$	E_{piq} mV	$E_{\text{repassivation}}$ mV	$\Delta E_{\text{piq}}-E_{\text{rep}}$ mV
MB	-431.8	238.1	-48.5	286.6>0
ZAT	-358.0	-166.1	-268.4	102.3>0
ZF	-380.5	-159.1	-231.9	72.8>0

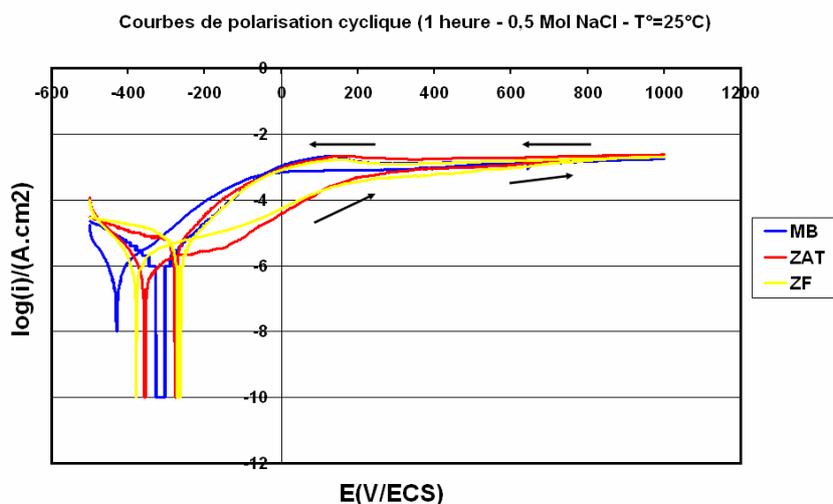


Figure VI.38 : Courbe de polarisation cyclique (60minutes -0.5 Mol NaCl-T°= 25°C)

Nous observons que l'augmentation de la concentration des ions chlorurés réduit le potentiel de piqûration, le rôle de la concentration est plus important en présence de phases intermétalliques

D'après Dieter- Landot [10] en présence de certains anions, tels que les chlorures, les métaux perdent leur passivité au dessus d'un certain potentiel, appelé potentiel de piqûration E_{piq} . Ce phénomène local est responsable de la corrosion par piqûres, généralement.

Les aciers duplex résistent mieux aux acides sulfuriques même en présence de phases intermétalliques comme on l'a constaté. La nature de l'électrolyte joue un rôle primordial dans la résistance à la corrosion par piqûres

VI.4.3.4. Influence de la température

Pour montrer l'influence de la concentration, on fixe les paramètres : taux de précipités (temps de maintien et la température à 25°C), on fait varier la concentration entre deux valeurs. Les résultats sont indiqués ci-dessous.

Tableau VI.10 : Paramètres de corrosion relatifs au comportement des trois zones de soudage en milieu NaCl (pH = 7) 60 minutes de revenu, concentration 0.5 Mol.l⁻¹, T° = 55°C

Echantillons	$E_{corrosion}$	E_{piq} (mV)	E_{rep} (mV)	$\Delta E_{piq}-E_{rep}$ mV
MB	-357.5	36	-200	236>0
ZAT	-290.4	106.7	-84.58	191.28>0

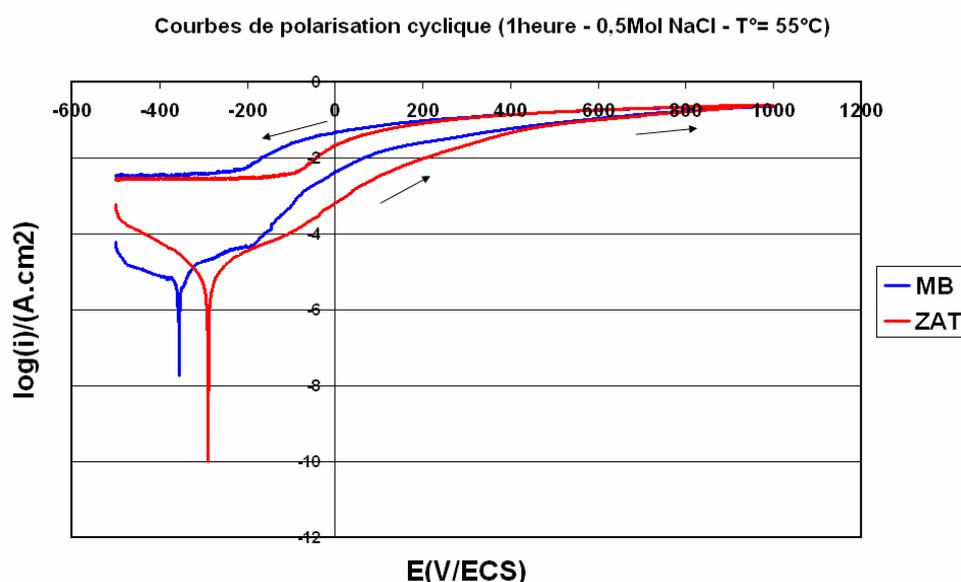


Figure VI.39 : Courbe de polarisation cyclique (60minutes de revenu-0.5 Mol NaCl-T°= 55°C)

Pour les courbes correspondant à 60 minutes de revenu, l'hystérésis est positive. On constate qu'à la concentration 0.2 Mol.l^{-1} E_{piq} est plus important qu'à 0.5 Mol.l^{-1} , donc à même taux de sigma, mais à de faible concentration l'acier est moins endommagé, bien qu'il y est piqûration à la surface.

Pour le même temps de revenu mais à 55°C , le degré d'hystérésis est plus important. Pratiquement, on n'a pas pu obtenir de résultats pour la zone fondue.

Le potentiel de piqûration E_{piq} est particulièrement important car plus sa valeur est élevée, plus l'acier est résistant à ce type de corrosion [10, 67, 68,69]. Ainsi une augmentation de ce potentiel se traduit par une diminution de piqûres.

En outre la détermination de ce potentiel pour les différents échantillons permet de les classer selon leur résistance à la piqûration et selon le taux de phase sigma présent.

Une augmentation de la température tend à accélérer les vitesses de diffusion des différentes espèces chimiques dans les films passifs. Le paramètre de température possède une forte influence sur la tenue à corrosion par piqûres.

L'alliage exempt de tout précipité, résisterait bien aux chlorures des solutions très peu concentrées aux températures 25°C et 55°C mais il perd son immunité une fois que ces précipités se forment.

VI.4.4. Examen micrographique

Ces figures sont prises au microscope optique. On constate la présence des piqûres sous forme de cavités. On remarque aussi, dans la **Figure VI.40 b)**, un arrachement de matière, les joints de grains sont visibles.

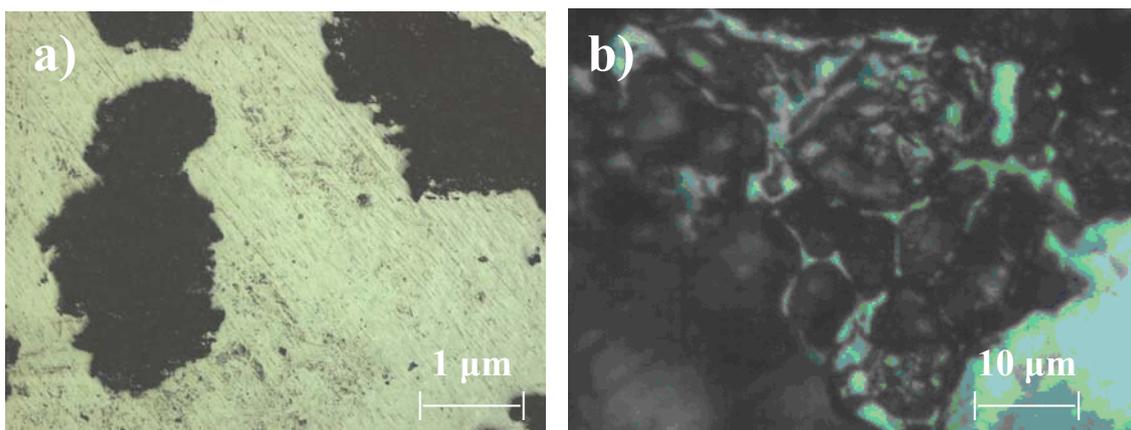


Figure VI.40 : a) et b) région MB : observation au microscope optique des surfaces piqûrées dans une solution d'électrolyte NaCl ($\text{pH}=7$) 0.2 Mol.l^{-1} – 240 minutes de maintien

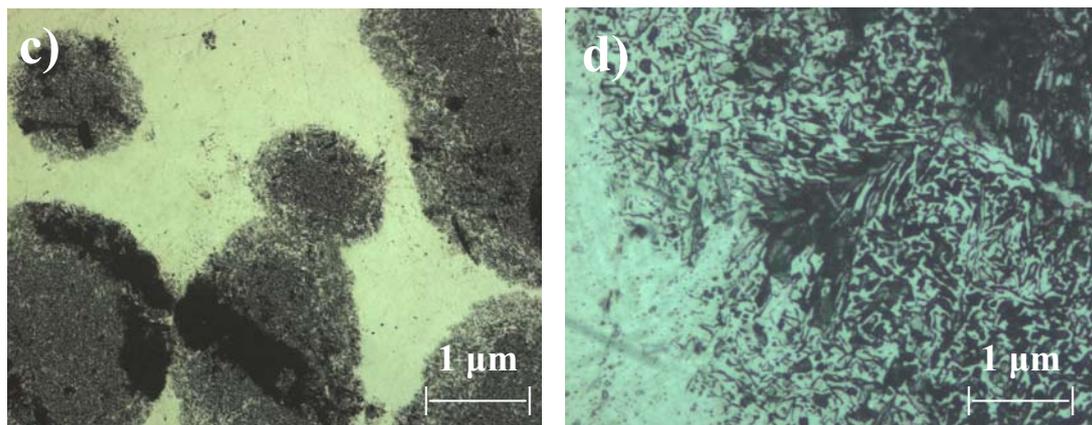


Figure VI.41 : c) et d) région ZAT, observation au microscope optique des surfaces piqûrées dans une solution d'électrolyte NaCl (pH=7) 0.2 Mol.l^{-1} – 240 minutes de maintien.

VI.5. Résultats de la microanalyse (MEB)

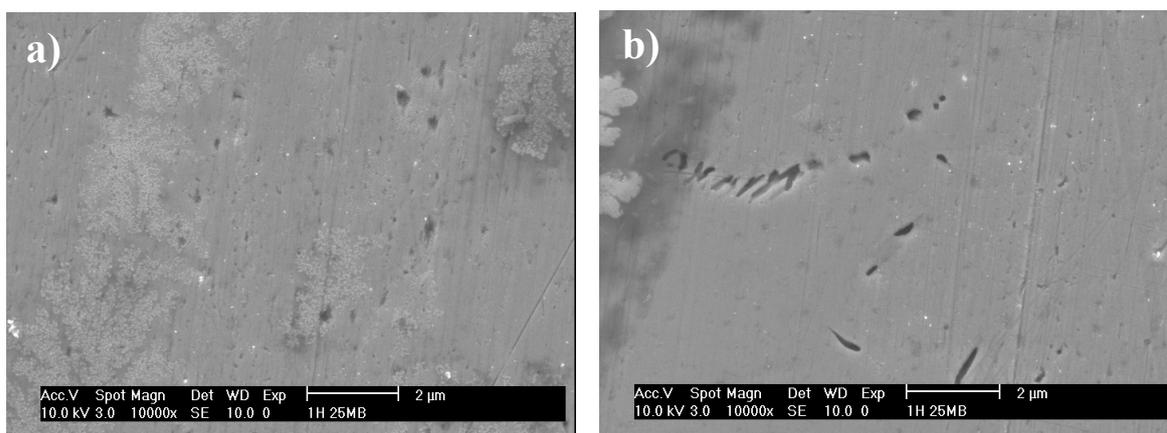


Figure VI.42 : a) et b) Surface piqûrée dans la région MB (0.5 mol.l^{-1} NaCl) après 1heure de revenu à 850°C ,

On remarque une couche blanche *Figure VI.42* qui s'est déposée sur certaines régions de la surface, on suppose que c'est un dépôt de sel. On constate la présence de piqûres de taille relativement importante et de forme allongée laissant supposer que c'est l'association de plusieurs piqûres de tailles inférieures au même endroit. D'autres régions sont exemptes des piqûres.

Les piqûres se présentent de manière plus abondante que le taux de phase sigma dans la ZAT est plus élevé que celui du MB. Les piqûres sont disposées de manière inhomogène sur la surface de l'échantillon, le même phénomène observé dans le métal de base. Seulement on constate ici que la taille des piqûres est plus importante (de 1 à $1.5 \mu\text{m}$) et leur forme est légèrement sphérique.

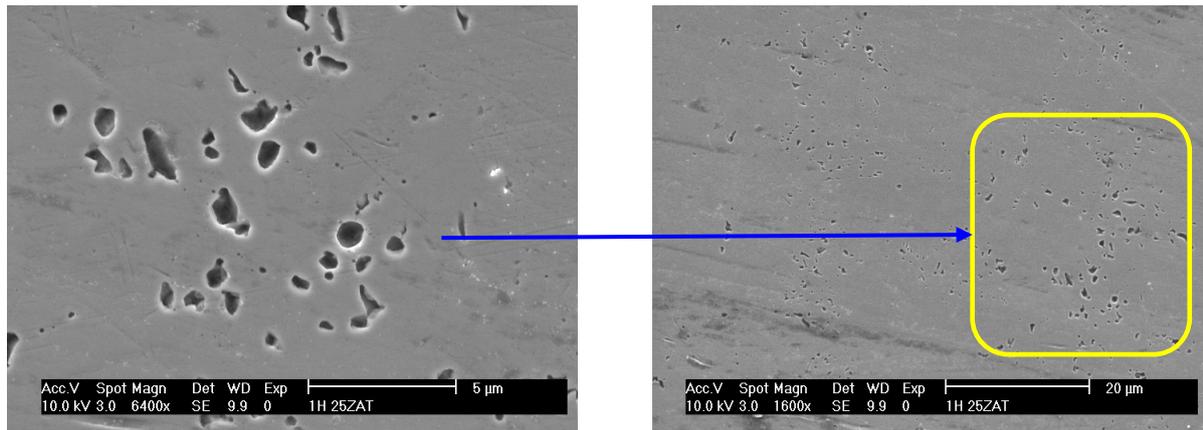


Figure VI.43 :b) ZAT ($0.5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaCl}$) après $1\text{h}/850^\circ\text{C}$ et c) agrandissement de la région sélectionnée mettant en évidence la morphologie des piqûres.

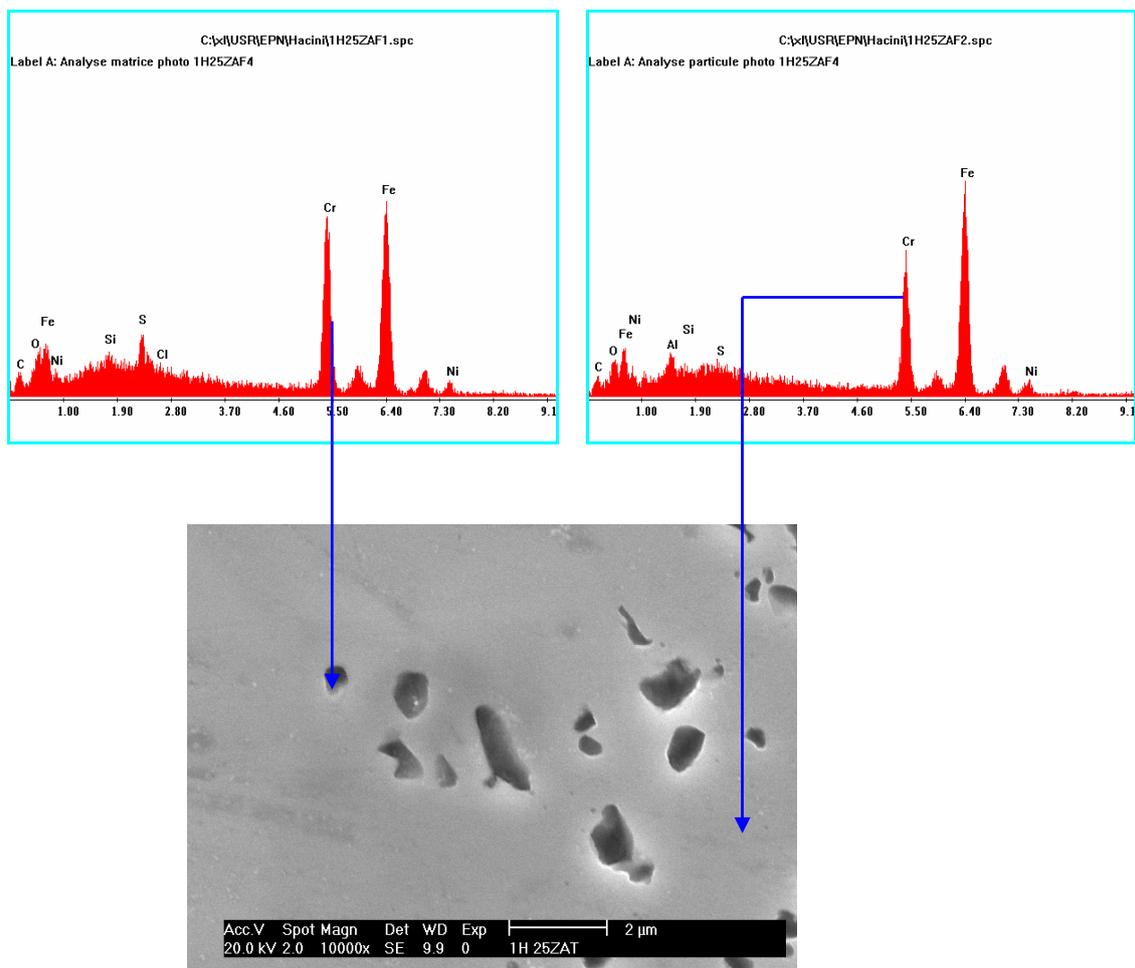


Figure VI.44 : Région de la ZAT après $1\text{h}/850^\circ\text{C}$, analyse ponctuelle par EDX de la matrice et la piqûre avec les diffractogrammes correspondants. Le pic de l'élément Cr dans la matrice est plus élevé que dans la piqûre

L'analyse ponctuelle de la matrice comparée à celle de la particule, indique que la teneur en Cr dans la cavité est inférieure à celle dans la matrice. Cela confirme que la piqûration a lieu dans une zone appauvrie en chrome.

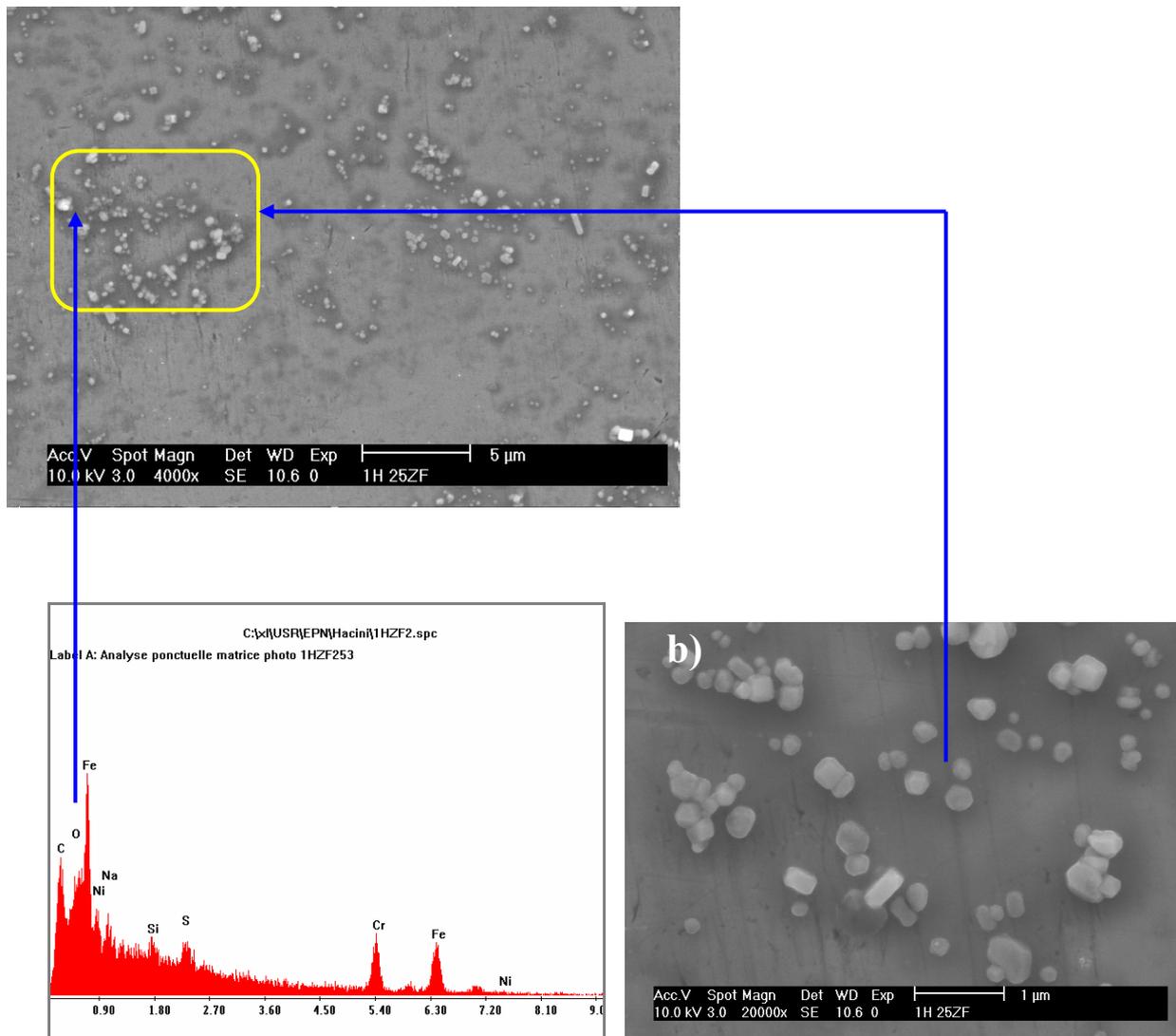


Figure VI.45 : Dépôt de sels sur la surface pipûrée (a) région sélectionnée mettant en évidence la forme cristalline du sel formé (b) analyse ponctuelle par EDX du sel formé

Ces corps blancs présentent des sels qui se sont déposés sur la surface de l'échantillon, l'image indique qu'ils ont une forme cristalline. L'analyse ponctuelle montrent les éléments de composition sont principalement **Na** et **O**.

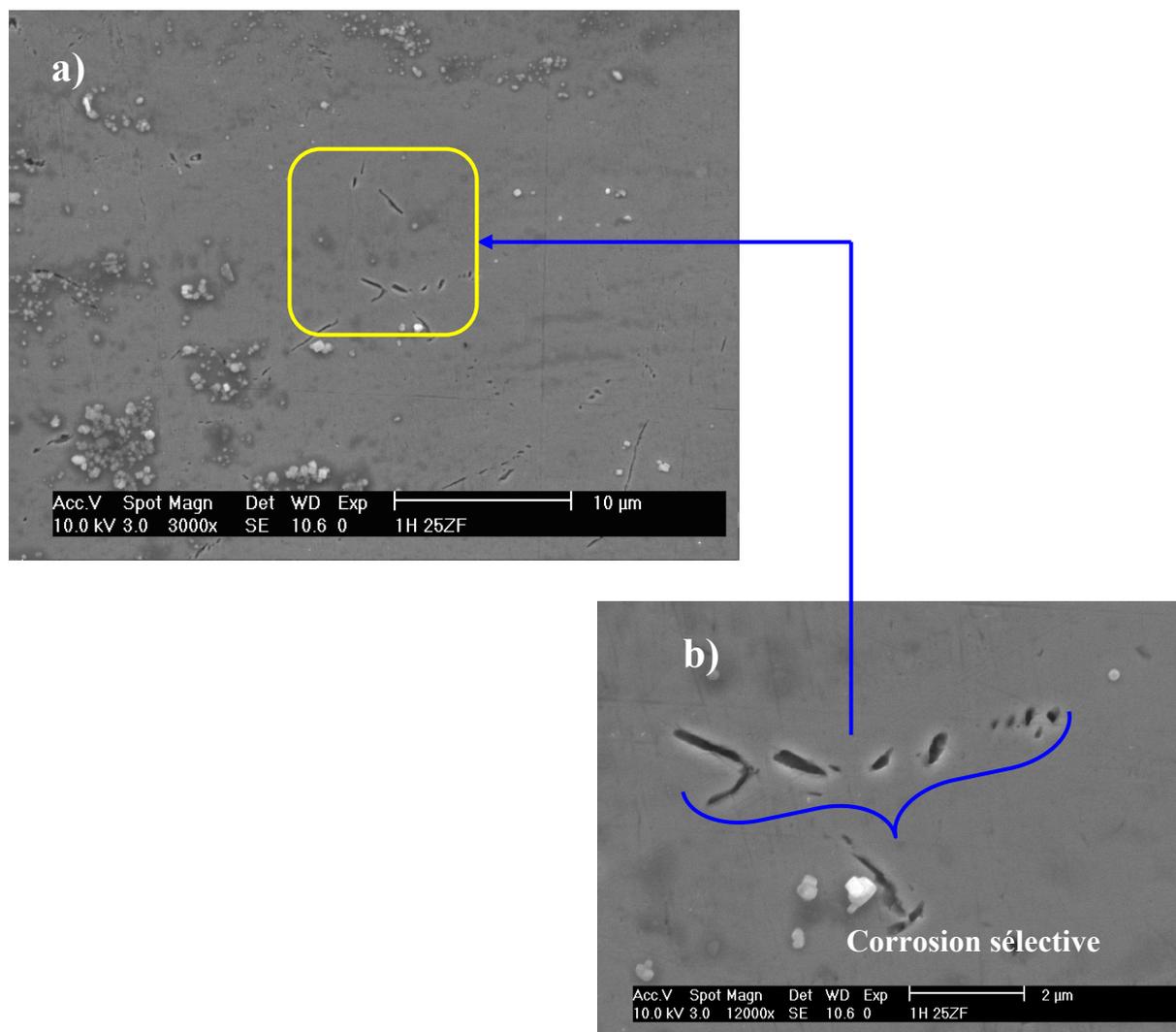


Figure VI.46 : a) Surface corrodée de la zone fondue après 1h/850°C après essai de polarisation cyclique, (b) région sélectionnée mettant en évidence la corrosion sélective sur des sites préférentielles.

La **Figure VI.46 a)** représente la surface de la ZF (1 heure de vieillissement) après l'essai électrochimique effectué à 25°C pour une concentration de 0.5 M.l⁻¹.

La réponse de la zone fondue à la corrosion est similaire à celle du métal de base. Le taux de phase sigma étant presque identique **b)** alignement des piqûres qui ressemble à une piqûration intergranulaire.

Pour le test électrochimique correspondant à la **Figure VI.47**, on constate une augmentation dans le nombre de piqûres et on voit bien qu'elles sont alignées.

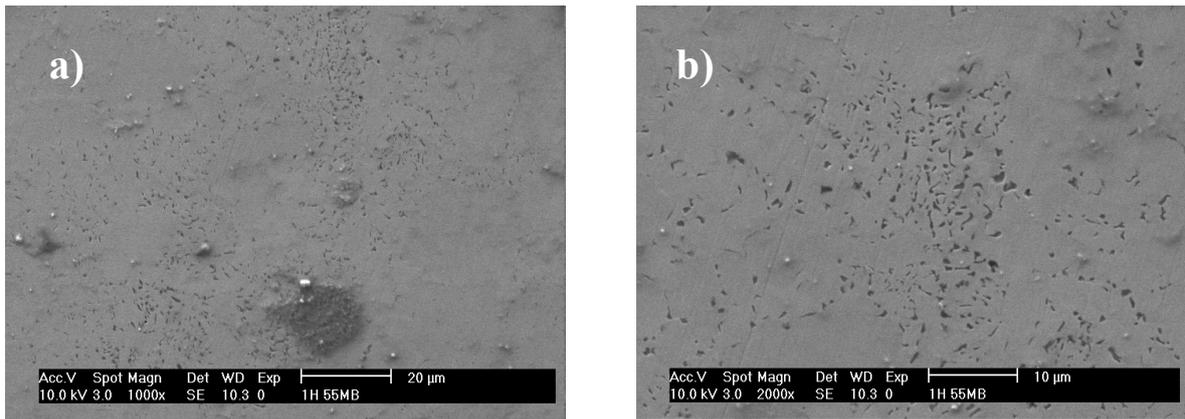


Figure VI.47 : (a) et (b) Surface piquée du métal de base

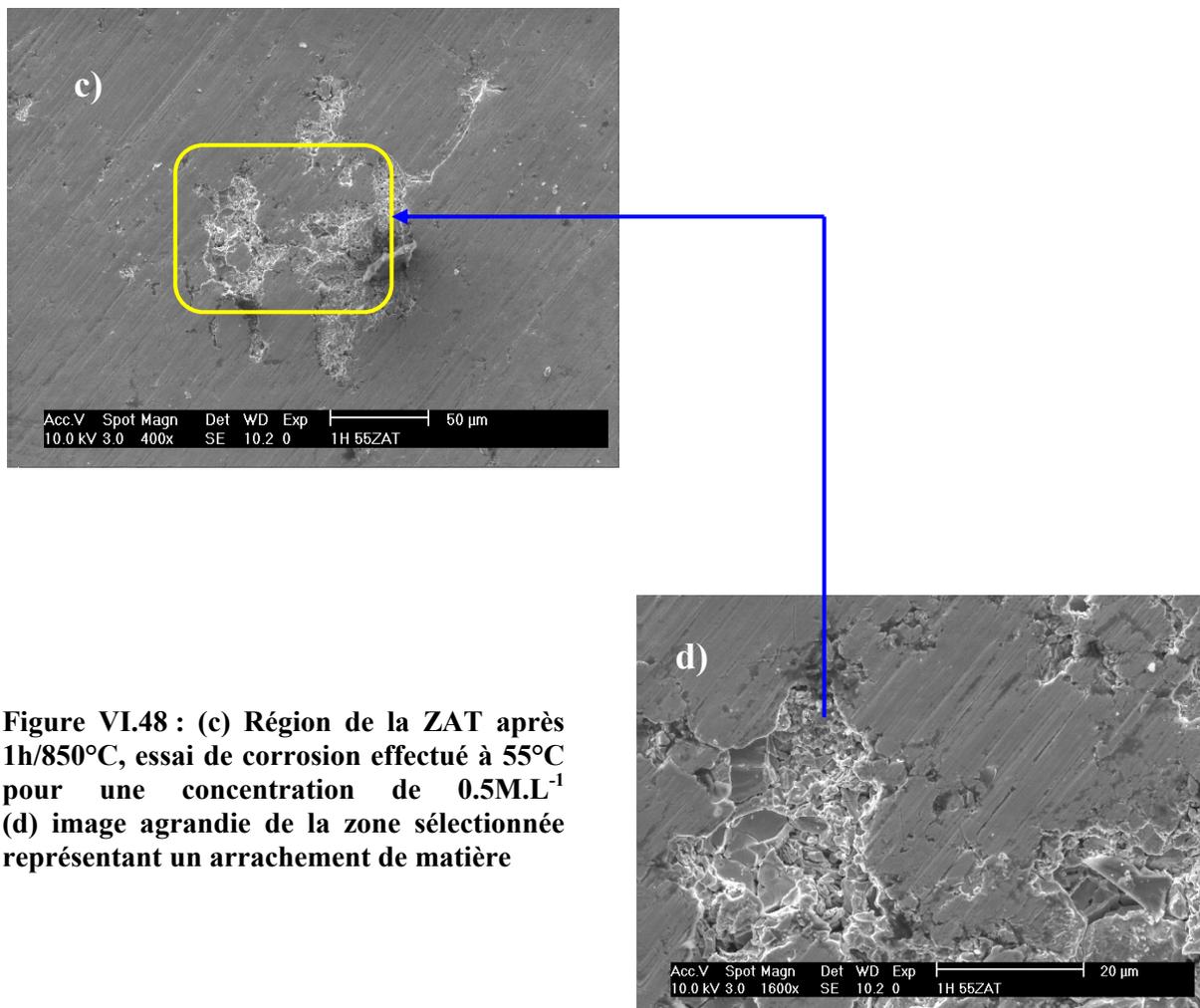


Figure VI.48 : (c) Région de la ZAT après 1h/850°C, essai de corrosion effectué à 55°C pour une concentration de 0.5M.L⁻¹ (d) image agrandie de la zone sélectionnée représentant un arrachement de matière

VI.6. Discussion des résultats

Les résultats expérimentaux montrent que la présence de phase sigma est nuisible à la résistance de corrosion localisée comme le font constater les résultats du potentiel E_{piq} mesuré et l'état de surface des échantillons. Il a été établie [16] que dans ce cas d'études, la corrosion se localise sur l'interface *austénite /sigma*.

Afin de comprendre les raisons qui ont causé un tel comportement, il est essentiel de revenir sur le mécanisme de précipitation de la phase sigma. Comme il a été déjà mentionné, la phase sigma précipite par une réaction eutectoïde dans laquelle la ferrite delta se transforme en sigma et austénite secondaire. A des températures au dessus de 800°C, l'eutectoïde est lamellaire, tandis que au dessus de 900°C, sigma précipite sous forme masse. Dans la présente investigation l'eutectoïde correspond à la première forme (température de revenu 850°C).

Quand la structure lamellaire est établie, la croissance de sigma et l'austénite secondaire se fait de manière coopérative. Lors de la croissance de l'austénite, qui contient moins de Cr et de Mo comparé à sigma, les deux éléments sont renvoyés à l'extérieure de γ_2 et vont contribuer à l'alimentation de sigma, en même moment celle-ci expulse Ni favorisant ainsi la croissance de l'austénite secondaire de sorte que l'austénite et sigma se forment l'une à coté de l'autre. Lorsque la température diminue, la distance que parcourent ces éléments lors de la diffusion devient plus importante, par conséquent, les lamelles s'élargissent.

A des températures appropriées, la création de nouvelles surfaces devient difficile, rajoutée à l'élargissement de l'intervalle de diffusion, elle empêche la formation de nouvelles lamelles. Il n'y a plus de association pour assurer la croissance mutuelle. Les phases sont séparées et se présentent sous forme masse.

Delà, on conclue qu'après la précipitation de la phase sigma, chaque structure des quatre phases présentes, a sa propre résistance à la corrosion (*trois d'entre elles contiennent une teneur élevée en Cr et Mo : la ferrite, la phase sigma et l'austénite initiale*) et la quatrième est essentiellement un alliage de Fe-Ni. La résistance à la corrosion étant fortement dépendante de la teneur en Cr et Mo, il devient évident que la corrosion localisée a lieu à l'interface de austénite/sigma, lieu où l'austénite secondaire s'est formée.

Bien que dans cette recherche, l'évaluation de la résistance à la corrosion a été faite par une technique destinée à l'étude de la corrosion par piqûre. La morphologie de corrosion observée en présence de phase sigma ne ressemble pas à une corrosion par piqûre. Elle définit plutôt une corrosion sélective dans une phase sensible, liée à sa composition chimique.

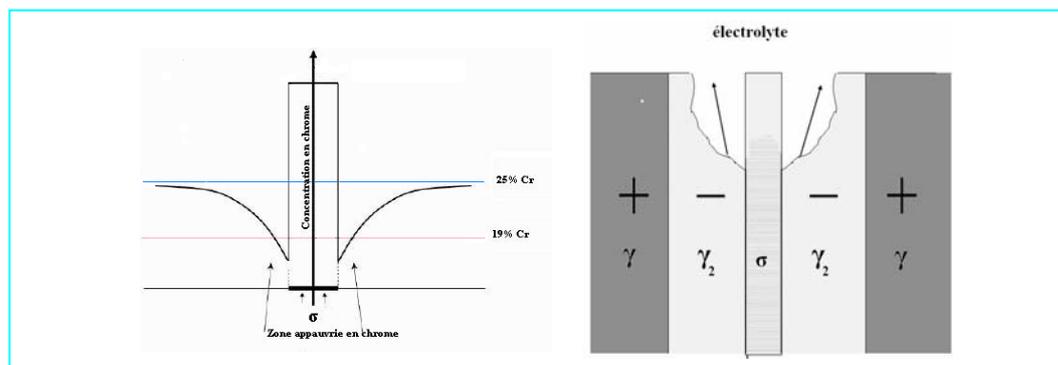
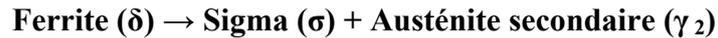


Figure VI.49 : Schéma illustratif de l'interface sigma/austénite avec les teneurs en Cr correspondant à l'amorçage d'une piqûre à l'interface sigma/austénite

Conclusion

- La précipitation de la phase sigma engendre une détérioration des caractéristiques mécaniques et la tenue à la corrosion localisée.
- Le mécanisme de la transformation étudiée est la décomposition eutectoïde de la ferrite selon les réactions :



- L'acier duplex à 25% Cr a une teneur élevée en Cr cela incite sigma à germer et croître puisque c'est l'élément principal de sa composition. L'austénite secondaire γ_2 présente le site idéal à la germination des piqûres car c'est la phase la plus vulnérable à la corrosion localisée.
- La méthode de polarisation potentiodynamique cyclique est la plus appropriée dans le cas présent, car elle fournit les informations nécessaires pour la quantification des paramètres E_b et E_{rep} et la qualification des courbes de corrosion (degré d'hystérésis).
- Le Cr et le Mo assurent la passivité et font face aux chlorures, mais leur diminution permet la destruction du film passif. Cela met en évidence l'importance de la composition chimique et la teneur des éléments passivables dans la résistance à la corrosion.
- La nature et la concentration de l'électrolyte ont un rôle primordial, on a constaté que le acier duplex à 25% Cr n'est pas sensible à la corrosion par piqûres dans des solutions d'acide sulfurique H_2SO_4 même en contenant des phases intermétalliques, la surface des échantillons contenant 36% de phase sigma (**65 heures de maintien**) est restée intacte. La concentration influe également sur la résistance des aciers dans les solutions chlorurées à faibles concentrations.
- La température est un paramètre accélérateur à la corrosion. Une augmentation de la température tend à accroître les vitesses de diffusion des différentes espèces chimiques dans les films passifs

Dans cette étude on parlera de corrosion sélective car la morphologie qu'elle présente s'adapte mieux à cette nomination vu que les piqûres s'amorcent seulement sur les interfaces sigma / austénite secondaire [16].

Nous souhaitons que ce travail soit complété par d'autres techniques d'investigation (Microscope électronique à transmission) et sera appliqué sur d'autres nuances d'aciers de la même famille des aciers duplex pour pouvoir généraliser les résultats.

Références bibliographiques

- [1] **HERBERT H. UHLIG & R. WINSTON REVIE.** Corrosion and corrosion control. Third edition / An instruction to corrosion science and Engineering, page 299-300, 1985.
- [2] **P.LEFEVRE, M.POUPARD, L.PRIMOT, Y.VENDEVILLE & A.VIEU.** Choix et mise en œuvre de aciers inoxydables dans les industries agro-alimentaires et annexes, principes généraux (Vol.1). Publication CITIM (Centre Technique des Industries Mécaniques) 2^{ème} édition. 1996.
- [3] **HERBERT H. UHLIG.** Corrosion et Protection, traduit par Jacques Voeltzel, DUNOD, Paris. 1970.
- [4] **P. J. CUNAT.** Aciers inoxydables : Critères de choix et structure. Techniques de l'Ingénieur. M4540, page 1-17. Traité Des Matériaux. 2002.
- [5] **P.LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER.** Les aciers inoxydables. Les éditions de physique. 1990.
- [6] **R. N. GUNN.** Duplex Stainless Steels. 2000.
- [7] **J. M.VITEK, S. A. DAVID, S.A DAVID, C. R. HINMAN.** Improved Ferrite Number Prediction Model that Accounts for Cooling Rate Effects, Part 1. Model Development. Welding Journal. January 2003.
- [8] **A. J. SEDRIKS.** Corrosion of Stainless Steels. John Wiley & sons, Inc. 1979.
- [9] **A. ROOS, B. MILLET.** Précis de métallurgie appliquée. Technique et documentation- Lavoisier. 1982.
- [10] **DIETER- LANDOT.** Traité des Matériaux, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Ed, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, V12. 1993.
- [11] **J.H.QIU.** Surf. Interface Anal, Vol 33, page 830-833. 2002
- [12] **K.L WENG, T.H. CHEN, J.R. YANG.** The High-Temperature and Low-Temperature Aging Embrittlement in a 2205 Duplex Stainless Steel. Bulletin of The College of Engineering. NTH, N° 89, page 45-61. October 2003.
- [13] **G.S. REIS, A.M. JORGE JR., O. BALANCING.S. REIS, A.M. JORGE JR., O. BALANCIN.** Influence of the Microstructure of Duplex Stainless Steels on their Failure Characteristics During Hot Deformation. Material Research. (Vol.3), N° 2. São Carlos Apr. 2000.
- [14] **W.CURTIS. KOVACH.** High Performance Stainless Steels. Technical Marketing Ressources, Inc. Pittsburg, PA. USA.
- [15] **R.A.RERRENT, T.SUTER, C.SOLENTHALER, G.GULLO, P. J UGGOWITZER, H. BOHNI, M.O SPEIDEL.** Corrosion Resistance of Super duplex Stainless Steels in Chloride Ion Containing Environments : Investigations by Mean of a New Microelectrochemical Method II. Influence of Precipitates. Corrosion Science 43, page 727-745. 2001.

- [16] **D.Y. KUBAYASHI, S. WOLYNEC.** Evaluation Of The Low Corrosion Resistant Phase Founded During The sigma Phase Precipitation in Duplex Stainless Steel. Materials Research. (Vol 2), N°4, page 239-247. 1999.
- [17] **I.ZUCATO, M. C. MOREIRA, I. F MACHADO, S. M. GIAMPIETRI LEBAO.** Microstructural Characterization and The Effect of Phase Transformation on Toughness of The UNS S31803 Duplex Stainless Steels Aged treated at 850°C. Material Research (Vol 5), N°3, page 385-389. 2002.
- [18] **S. S. M.TAVARES, M. R. DE SILVA, J. M NETO.** Magnetic Property Changes During Embrettlement of a Duplex Stainless Steels. Journal of Alloys and Compounds 313, page 168-173.2000.
- [19] **I. F. MACHADO, A. F. PADILHA.** Aging Behaviour of 25Cr-17 Mn High Nitrogen Duplex Stainless Steel. ISIJ International, (Vol 40), N°7, page 719-724. 2000.
- [20] **G.OKAMATO & T.SWIBATA.** Passivity of metals. Frankenthal (R-P) et Kruger Edit, Electrochem. Soc. Peddington, Nj-USA, page 646. 1978.
- [21] **F. DABOSI, G.BERANGER, B. BAROUX.** Corrosion Localisée. Préface de P.LACOMBE, 1994.
- [22] **J. BENARD, A. MICHEL, J. PHIBERT et J. TALBOT.** Métallurgie générale. Préface de G.CHAUDRON, 2^{ème} édition. 1984.
- [23] **Consommables pour le Soudage des Aciers Duplex.** LEXAL. SAF.
- [24] **H. GRONJON.** Bases Métallurgiques de Soudage. Publication de la Soudure Autogène.
- [25] **Investigating Laser Beam Welded Duplex Stainless Steel.** HKL Technology – 2001
- [26] **P. GUMPEL, G. CHILBEC.** Thyssen Edest, Tech.Ber. (Vol 11), page 3-8, 1985.
- [27] **H. SASSOULAS.** Traitement Thermiques des Aciers Inoxydables, Techniques de l'Ingénieur, M 1155, page 2-21.
- [28] **J. CHARLES.** Duplex Stainless Steel, (Vol 1), page 3-48, 1991.
- [29] **Deuxième Ecole Maghrébine de la Corrosion : Corrosion et Protection,** Sidi Fredj du 17 au 21 Avril. 1993.
- [30] **Encyclopédie de Luxe ENCARTA.** 2001.
- [31] **Collège International des Sciences de la Construction. La Corrosion des Métaux,** Saint -Rémy-Lés-Chevreuse (France), du 15 au 18 Avril. 1975.
- [32] **MEKKI DAOUADJII.** Les Techniques de Mesure de la Vitesse de Corrosion. Séminaire Mars, IAP. 2002.
- [33] **JEANJAQUES LAMOUREUX.** Précis de Corrosion, Ed. Beauchemin, Paris. 1994.
- [34] **ASM Metals hand Book,** 9th Edition, (Vol 13), ASM Metals, Parc, Ohio. 1987.
- [35] **Matériaux Métalliques: Phénomène de Corrosion.,** page 69-70-75-76
- [36] **BOUAOUADJA NOURREDINE.** Matériaux/ T1 Matériaux Métalliques. OPU. 11.1992.

- [37] **BALLEN J. BARD & LARRY R. FAULKNER.** Electrochimie : Principe, Méthodes et Applications.1983.
- [38] **J. SARRAZIN & M. VERDAGUER.** L'oxydoréduction : Concept et expérience. 1991.
- [39] **BOUAOUADJA NOURREDINE.** Matériaux/ T1 Matériaux Métalliques. OPU. 11.1992.
- [40] **Z. SZKLARSKA- SMIALOWSKA.** The Pitting Corrosion of Iron and Chromium- Nickel Alloys, page 6-10. 1971.
- [41] **A. A. BROLI, H.HULTAN.** Corrosion Science, Vol 26, page 8. 1975.
- [42] **A. A. BROLI, H.HULTAN.** Corrosion Science, Vol 17, page 59-69. 1977.
- [43] **G. WRANGLAN.** Corrosion Science, Vol 14, page 331. 1974.
- [44] **J. A. WHARTON, R.J.K. WOOD et B. G. MELLOR.** Corrosion Science, Vol 25, page 97-122. 2003.
- [45] **R. J. BRIGGHAM, E.WANDET TOZER.** Corrosion, N°29, (Vol 29), page 33. 1973.
- [46] **A.ABDEL MONEIM.** Thèse de Doctorat, n°D321, Univ. De Compiègne, page 130. 1991.
- [47] **S.J. BRENNERT.** Iron Steel Inst, Vol 135, page 101. 1936.
- [48] **M. POURBAIX, L. KLIMZACK-MATHIEU, C. MARTENS.** Corrosion Science, Vol 3, page 239. 1963.
- [49] **B.C. SYRETT.** Corrosion, Houston, Texas, March, N°116, page 22-26. 1976.
- [50] **I. LACOME.** Thèse de Doctorat, INP Toulouse. 1994.
- [51] **THOMPSON, SYRETT.** Corrosion. Vol 48, N°8, page 649. 1976.
- [52] **TRIGUI, SIDHOM, BRAHAM.** : La Corrosion par Piqûre d'Acier Inoxydable Austéno-ferritique dans l'Eau de Mer Synthétique, Matériaux et Technique- N° hors Série, page 23. Juin 1996.
- [53] **H.J. MUELLER & E.H. GREENER.** Journal Biomedical Material Research, (Vol 34), N°6, page 214-217. 1978.
- [54] **T.P.HOAR & D.C MEARS.** Pro. Roy. Soc (London), Ser. A294 (1439), page 486. 1966.
- [55] **Z. SZKLARSKA- SMIALOWSKA.** Pitting Corrosion Metals, Nace. Houston TX, page 40. 1986.
- [56] **MATERIALS II, Part A: Ferrous Material Specification, ASME Boiler and Pressure Vessels Code.** New York, page 1357.1998 Edition July 1, 1998
- [57] **MATERIALS II, Part C: Specification for Welding Rods, Electrodes, and Filler Metals, ASME Boiler and Pressure Vessels Code.** New York, page 69.1998 Edition July 1, 1998
- [58] **Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels.** International Molybdenum Association. Revised Edition 2001
- [59] **Welding of Stainless Steels,** page 03. Euro Inox. Paris. 1998.

- [60] **N. KHERROUBA**. Précipitation de la Phase Sigma et des Carbures de Chrome dans les Soudures d'Acier Inoxydable DUPLEX 2205. Mémoire de Magister, page 45. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. 2005.
- [61] **J.P EBERHART**. Méthodes Physiques d'Etude des Minéraux et des Matériaux Solides. Doin Editeurs. 1976.
- [62] <http://www.materiau.ecam.fr/savoirplus/mebanglais/index.html>.
- [63] <http://www.loic.portelette.free.fr/CV/GraziellaMarc.htm>.
- [64] <http://www.soudeur.com>
- [65] **S. LAMECHE**. Contribution à l'étude de la résistance à la corrosion des aciers inoxydables Fe-Cr en milieu Chlorure. Mémoire de Magister, page . U.S.T.H.B. 2004
- [66] **K MIN LEE, H Sung CHO, D Chun CHOI**. Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steels on migration of δ/γ interfaces boundary and growth of austenite. Journal of Alloys and Compounds 285.
- [67] **FRENKEL G .C**, J Electrochem. Soc, page 145-N° = 2186. 1998.
- [68] **R.MERELLO, F.J BOTANA, J. BOTELLA, M. V MATRES and M. MARCOS**, Corrosion Science. Vol 45, pages 909-921. 2003.
- [69] **N. ALONSO-FALLEIROS, A. HAKIM, and S. WOLYNEC**, Corrosion Science.. Vol 45, N°5, pages 443-448. 1999.