

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche**  
**Scientifique**

**Ecole Nationale Polytechnique**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

**Département de Métallurgie**

**MEMOIRE DE MASTER**

**En vue de l'obtention du**  
**Diplôme de Master en Génie des matériaux**

**Etude comparative de la résistance à la**  
**corrosion d'un acier inoxydable austénitique et**  
**un acier inoxydable duplex**

**Promoteur : Pr.M.A.DJEGHLAL**

**Réalisé par : AZZOUG Rabah**

**Proposé par : Mme.H.HACHEMI.**

**Promotion 2015**

## Remerciement

Avant toute chose, je tiens à exprimer ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mes parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé pendant toute ma scolarité et ma graduation aux études universitaires ;

Au terme de ce travail, je tiens à remercier mon encadreur le Pr.M.E. DJEGHLAL pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour sa disponibilité, ses conseils et son aide précieuse de même que mon co-promoteur Mme HACHEMI ;

Je tiens à remercier également le Pr.M.BOUABDALLAH pour m'avoir honoré en acceptant de présider le jury, Mr ABADLI d'avoir accepté de juger mon humble travail ;

Je n'oublie pas de remercier les enseignants du département de Métallurgie de l'Ecole Nationale Polytechnique pour m'avoir offert, ainsi qu'à tous mes camarades de la promotion, une bonne formation au bout des trois années qu'on a passé ensemble sous le toit de notre département.

## ملخص

تهدف هذه الدراسة المقارنة إلى تقييم السلوك الكهروكيميائي لنوعين من الفولاذ المقاوم للتآكل ووصلاتهما الملحومة في محلولي كلور الصوديوم ذوي تركيزين كتليين مختلفين (0,001%، 0,1%) بواسطة اختبارات الإستقطاب والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية. نتاج الاختبارات بينت ارتباطا وثيقا بين كل من خصائص التآكل الحركية وخواص الطبقة الخاملة المتشكلة في كل وسط والبنية المجهرية لكل نوع.

الكلمات المفتاحية: فولاذ غير قابل للأكسدة، تلحيم، بنية مجهرية، تآكل، حفر، ترابط.

## Résumé

Cette étude comparative vise à évaluer le comportement électrochimique de deux types d'aciers inoxydables 2209 et AISI 316L et de leurs joints soudés dans deux solutions de NaCl de différentes concentrations (0,001% ; 0,1 % en masse) au moyen des essais de polarisation potentiostatique et de spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats des expériences ont montrés une bonne cohérence entre les paramètres cinétiques de corrosion et les caractéristiques du film passive formés dans chaque milieu et la microstructure de chaque type.

**Mots clés :** acier inoxydable duplex, acier inoxydable austénitique, soudage, microstructure, corrosion, piqûration, corrélation.

## Abstract

This comparative study aims to evaluate the electrochemical behavior of two types of stainless steels AISI 316L and 2209 and their welded joints in NaCl solutions at different concentrations (0.001%, 0.1% by weight) by means of the potentiostatic polarization tests and electrochemical impedance spectroscopy. The experimental results have shown a good consistency between the corrosion kinetic parameters and characteristics of the passive layer formed in each medium and the microstructure of each type.

**Key words:** duplex stainless steel, austenitic stainless steel, welding, microstructure, corrosion, pitting, correlation.

## Liste des figures

Figure I.1- Microstructures des aciers inoxydables.....	6
Figure II.1 - Température critique de piqûration et indice de résistance à la piqûration pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques .....	13
Figure III.1 - Forme et dimensions du chanfrein préparé.....	18
Figure III.2 - Principe du procédé de soudage TIG.....	20
Figure III.3 - Principe du procédé de soudage SMAW.....	21
Figure III.4 - Schéma illustratif du dispositif d'attaque électrolytique .....	22
Figure III.5 - Schéma du montage réalisé pour les essais de polarisation.....	23
Figure III.6 - Courbe schématique de polarisation à l'échelle logarithmique.....	24
Figure III.7 - Courbe schématique du spectre d'impédance selon la représentation de Bode.....	24
Figure IV.1 - Microstructure du centre de la zone fondue de l'acier AISI 316L.....	26
Figure IV.2 - Microstructure de la zone de liaison à la frontière avec le métal fondu (AISI 316L).....	27
Figure IV.3 - Microstructure de la zone d'interpasse (AISI 316L).....	27
Figure IV.4 - Microstructure de la zone affectée thermiquement de l'acier AISI 316L.....	27
Figure IV.5 - Microstructure du métal de base de l'acier AISI 316L.....	28
Figure IV.6 - Microstructure du métal de base de l'acier 2209.....	29
Figure IV.7 - Microstructure de la zone de liaison à la frontière avec le métal fondu (Duplex 2209).....	29
Figure IV.8 - Microstructure du métal de base de l'acier 2209.....	29
Figure IV.9 - Courbes de polarisation potentiostatique de l'acier AISI 316L dans la solution de NaCl 0,001%.....	30
Figure IV.10 - Courbes de polarisation potentiostatique de l'acier AISI 316L dans la solution de NaCl 0,1%.....	31
Figure IV.11 - Courbes de polarisation potentiostatique de l'acier 2209 dans la solution de NaCl 0,001%.....	32
Figure IV.12 - Courbes de polarisation potentiostatique de l'acier AISI 316L dans la solution de NaCl 0,1%.....	32
Figure IV.13 – Le circuit équivalent du système métal/électrolyte.....	33
Figure IV.14 – Diagramme de Bode obtenu pour le système acier/ NaCl 0,001%.....	34
Figure IV.15 – Diagramme de Bode obtenu pour le système acier/ NaCl 0,1%.....	36

## Liste des tableaux

<i>Tableau I.1 - Composition chimique et épaisseur du film natif formé sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni exposé à l'air .....</i>	<i>7</i>
<i>Tableau I.2 - Composition chimique et épaisseur du film natif formé sur différentes nuances d'aciers inoxydables exposés à l'air .....</i>	<i>7</i>
<i>Tableau II.1 - Indice PREN dans l'austénite et la ferrite pour un acier Z2 CNDU 25-7.....</i>	<i>14</i>
<i>Tableau III.1 - Composition chimique de l'acier 2209 avant soudage .....</i>	<i>21</i>
<i>Tableau III.2 - Composition chimique de l'acier AISI 316L avant soudage .....</i>	<i>21</i>
<i>Tableau IV.1 - Paramètres électrochimiques après polarisation pour l'acier duplex 2209....</i>	<i>31</i>
<i>Tableau IV.2 -Paramètres électrochimiques après polarisation pour l'acier AISI 304L.....</i>	<i>32</i>
<i>Tableau IV.3 Résultats de la spectroscopie d'impédance dans la solution de NaCl 0,001% après ajustement des paramètres.....</i>	<i>33</i>
<i>Tableau IV.4 Résultats de la spectroscopie d'impédance dans la solution de NaCl 0,001% après ajustement des paramètres.....</i>	<i>34</i>

## **Partie bibliographique**

### **Chapitre I : Les aciers inoxydables et leur passivation**

I.1	Introduction sur les aciers inoxydables .....	5
I.2	Passivation des aciers inoxydables .....	6
I.2.1	Composition et épaisseur du film natif .....	7
I.2.2	Structure et composition du film passif .....	8
I.2.3	Epaisseur du film passif .....	9

### **Chapitre II : Résistance à la corrosion des aciers inoxydables duplex et des aciers austénitiques**

II.1	Résistance à la corrosion généralisée, par piqûration et caverneuse .....	11
II.2	Résistance à la corrosion intergranulaire .....	12
II.3	Résistance à la corrosion par piqûres et crevasses .....	13
II.4	Résistance à la corrosion sous contrainte .....	14

## **Partie expérimentale**

### **Chapitre III : Matériau et méthodes expérimentales**

III.1	Caractérisation métallographique .....	18
III.1.1	Présentation du matériau étudié .....	18
III.1.2	Conditions de soudage .....	19
III.1.2.1	Préparation des bouts .....	19
III.1.2.2	Conditions opératoires .....	19
III.1.2.3	Procédés de soudage utilisés .....	20
III.1.3	Prélèvement des échantillons .....	21
III.1.4	Caractérisation de la composition chimique .....	22
III.1.5	Préparation des échantillons .....	22
III.1.6	Attaque électrolytique .....	22
III.1.7	Microscopie optique et acquisition d'image .....	23
III.2	Caractérisation électrochimique .....	23
III.2.1	Polarisation potentiostatique .....	23
III.2.2	Spectroscopie d'impédance .....	24

## **Chapitre IV : Resultats et interpretations**

IV.1.	Résultats de l'étude métallographique .....	26
IV.1.	Résultats de l'étude métallographique .....	26
IV.2.	Résultats des essais électrochimiques .....	30
IV.2.1	Courbes de polarisation potentiostatique .....	30
VI.2.2	Calcul des Paramètres électrochimiques.....	32
IV.2.3	Observations après polarisation .....	34
IV.2.4	Diagrammes d'impédance .....	34
	Conclusion .....	37
	Bibliographie.....	39

# **Introduction générale**



## Introduction générale

Les aciers inoxydables constituent les matériaux uniques d'ingénierie qui trouvent leurs applications dans une variété de secteurs allant de l'industrie des pâtes et papiers, chimique, pétrochimique, pharmaceutique, navale aux industries nucléaires. Leurs vastes applications sont facilitées en raison de leurs propriétés mécaniques adéquates, leur bonne formabilité et leur excellente résistance à la corrosion dans des environnements de services très divers.

La résistance générale à la corrosion de ces aciers est attribuée à la formation d'un « film passif » mince, adhérent et auto-régénéré développé sur la surface dans la plupart des milieux environnants. Toutefois, lorsque ce film passif est détruit à certaines zones localisées, les manifestations dangereuses de la corrosion localisée peuvent conduire à des défaillances inattendues et soudaines menant à d'énormes pertes de production ainsi qu'à des coûts de remplacement.

Le présent travail consiste en une étude comparative de la résistance à la corrosion électrochimique en milieux chlorurés de deux types d'aciers inoxydables : un acier inoxydable austénitique 316L et un acier inoxydable duplex 2209. Ce sujet demeure d'actualité, tant son importance est grande dans les domaines d'application de ces alliages.

L'objectif principal de ce mémoire est donc de mettre en évidence, d'un point de vue comparatif, le comportement à la corrosion de l'acier inoxydable 304L et l'acier inoxydable 2209 dans les milieux NaCl 0,001%, NaCl 0.1%.

Ce mémoire est structuré comme suit :

- Une première partie comportant une étude bibliographique sur la passivation des aciers inoxydables et leur corrosion.
- Une deuxième partie comportant les techniques expérimentales employées, les différents résultats obtenus et les interprétations que nous avons proposés.

# **Partie bibliographique**

# **Chapitre I :**

## **Les aciers inoxydables et leur passivation**

## I.1 Introduction sur les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont définis comme des aciers contenant, en masse, plus de 10,5 % de chrome, moins de 1,2 % de carbone et éventuellement d'autres éléments d'alliages (norme européenne NF EN 10088-1). Parmi les éléments d'addition, certains ont un pouvoir ferritisant (ou alpha-gène), c'est-à-dire qu'ils favorisent la structure ferritique, comme le chrome, le molybdène, le silicium, le niobium, le titane ou le zirconium alors que d'autres ont un pouvoir austénitisant (ou gamma-gène), c'est-à-dire qu'ils favorisent la structure austénitique, comme le nickel, le carbone, l'azote ou le manganèse [1].

Il existe plus de 200 variétés d'acier inoxydables qu'on appelle les nuances et qui sont regroupées en quatre grandes familles selon leur structure métallographique (figure I.1) :

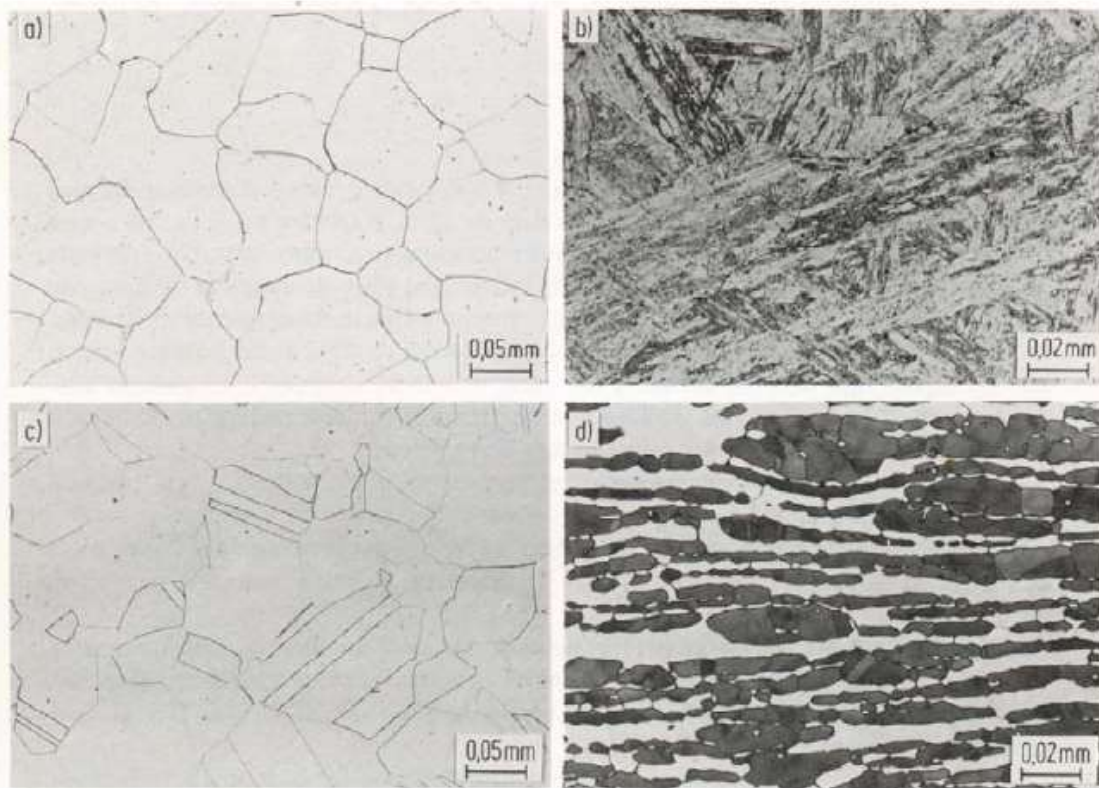
– **aciers ferritiques**: Ce sont des alliages fer-chrome d'une structure cubique centrée avec une teneur en chrome allant de 12 à 30% de chrome. Ils possèdent de bonnes propriétés mécaniques et notamment une limite d'élasticité assez élevée (supérieure à 230 MPa), une bonne ductilité et déformabilité. Leur résistance à haute température est faible par rapport aux aciers austénitiques. Leur résistance à la corrosion est sensiblement supérieure à celle des aciers martensitiques de composition analogue. Ces nuances peuvent contenir des additions de molybdène pour améliorer la résistance à la corrosion, du titane ou de l'aluminium pour augmenter le caractère alphasène [1,2].

– **aciers martensitiques** : Ils contiennent 12 à 18% de chrome et des teneurs en carbone parmi les plus élevées variant de 0.1 à 1% environ. Ils sont utilisés après trempe martensitique et revenu. Ces aciers présentent des performances mécaniques élevées mais, en raison de leur composition, ne résistent pas à tous les milieux agressifs [1,2].

– **aciers austénitiques** : Ils présentent des teneurs en chrome supérieures ou égales à 17% et des proportions en nickel et en manganèse suffisantes (en général moins de 8% de nickel) pour assurer la stabilité de l'état austénitique. Ils contiennent le plus souvent des éléments d'addition améliorant leur tenue à la corrosion tels que le molybdène, le cuivre, le titane et le niobium. Les aciers austénitiques de base possèdent de caractéristiques mécaniques qui peuvent être sensiblement améliorées par écrouissage, addition d'azote (durcissement par effet de solution solide) ou par précipitation de composés intermétalliques, au cours d'un revenu [1,2].

– **aciers austéno-ferritiques** : Ils ont une composition en chrome, nickel, molybdène et silicium équilibrée afin de conserver une structure mixte constituée d'austénite (cubique à faces centrées, paramètre de maille de 3.58 à 3.62 Å) et de ferrite (cubique centrée, paramètre de maille de 2.86 à 2.88 Å) [1,2].

– **aciers à durcissement structural** : Ils ont des caractéristiques mécaniques très élevées, une limite d'élasticité de 1 200 à 1 600 MPa, une résistance moyenne à la corrosion. Mais, ils sont sensibles à la corrosion sous tension et à la fragilisation par l'hydrogène. Ils sont obtenus par un traitement d'hypertrempe conduisant à une solution solide saturée, suivie d'un revenu au cours duquel a lieu la précipitation du composé intermétallique [1,2].



**Figure I.1- Microstructures des aciers inoxydables ferritique (a), martensitique (b), austénitique (c), et austéno-ferritique (d) [3].**

## I.2 Passivation des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables ont la particularité de se recouvrir d'un film d'oxydes dit film passif protecteur enrichie en oxyde de chrome leur conférant une bonne résistance à la corrosion. La formation et la stabilité de ce film nécessitent un minimum de chrome dans l'alliage métallique qui est aux alentours de 12 %. On trouve dans la littérature plusieurs théories qui ont été proposées pour expliquer la présence d'un seuil de concentration de chrome dans l'alliage pour lequel une couche passive stable se forme lorsque l'échantillon est au contact de l'humidité ou de l'eau. Le modèle de proposé par Sieradzki et Newman [4] montre que la teneur en chrome minimale serait celle pour laquelle les sites atomiques superficiels occupés par des atomes de chrome restent assez proches pour pouvoir être reliés par des atomes d'oxygène adsorbés. Il en résulte d'après cette théorie une teneur minimale en chrome de 10% pour les ferrites (Fe-Cr) et de 12% pour les austénites (Fe-Cr-Ni). On trouve également la théorie de la configuration électronique proposée par Uhlig et Wulff [5] qui indique qu'un alliage Fe-Cr reste passivable tant que les lacunes en électrons des orbitales 5d du chrome ne sont pas complètement remplies par des électrons donnés par le fer, c'est-à-dire tant que les rapport des concentrations atomiques Fe/Cr restent inférieurs à 5 ce qui correspond à une teneur de chrome en masse de 15,7%. Ajoutons que Diawara et al [6] ont récemment développé un nouveau modèle théorique afin de simuler la germination et la croissance du film passif sur les alliages Fe-Cr. Leur simulation montre que la surface métallique n'est passivée que lorsque la teneur en chrome dans l'alliage métallique est supérieure à 16%. Pour une teneur en chrome inférieure à 14% les germes

d'oxyde ne couvrent pas complètement la surface métallique. De plus, cette simulation indique que la transition passivation incomplète / passivation complète des alliages Fe-Cr se fait d'une façon continue lorsque la teneur en chrome dans ces derniers augmente de 14 à 16 %.

### I.2.1 Composition et épaisseur du film natif

La surface des aciers inoxydables est couverte par un film d'oxyde natif formé à l'air.

Les mesures XPS de Maurice et al [7] effectuées sur une surface monocristalline Fe-18Cr-13Ni ont montré que le film natif est constitué d'un mélange d'oxyde de chrome et d'oxyde de fer légèrement enrichi en chrome par rapport au substrat (Tableau I-1). L'épaisseur équivalente du film natif est de 1,8 à 2 nm et elle n'augmente pas d'une façon significative entre 3 et 20 heures d'exposition à l'air. Le film est couvert partiellement par de l'hydroxyde dont l'épaisseur équivalente est inférieure à 0,1 nm.

**Tableau I-1 :** Composition chimique et épaisseur du film natif formé sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni exposé à l'air [7].

Exposition à l'air (heures)	Composition de la couche	Phase métallique sous la couche	Epaisseur de la couche (nm)
0		69Fe-18Cr-13Ni	0
3	73% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -27% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60Fe-8Cr-32Ni	1,8
20	79% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -21% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50Fe-19Cr-31Ni	2,0

D'autres auteurs ont déterminé par XPS les profils de distribution en profondeur sur des films d'oxyde natif formé à l'air sur différentes nuances d'aciers inoxydables. Ces études sont résumées dans le Tableau I-2.

**Tableau I-2 :** Composition chimique et épaisseur du film natif formé sur différentes nuances d'aciers inoxydables exposés à l'air [8, 9,10].

Alliage	Composition du film natif	Epaisseur en nm
304 ≡ Fe-18Cr-8Ni	Mélange d'oxyde de fer et de chrome avec une couche externe enrichi en fer (Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> )	4-5
316 ≡ Fe-17Cr-12Ni-2Mo	Mélange d'oxyde de fer (Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ) et d'oxyde de chrome avec un rapport Fe/Cr qui diminue à l'interface métal-oxyde	1,5-2
42Ni-29Cr-23Fe-4Mo	Oxyde de chrome plus une faible quantité d'oxyde de Fer (Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ) au niveau de la partie externe du film	0,5-1

D'après ces études on remarque que la composition du film natif est en accord avec les résultats de Maurice et al [7] qui ont décrit le film natif comme étant un mélange d'oxyde de

chrome et de fer. Cependant l'étude de Maurice et al considère uniquement les ions ferriques  $Fe^{3+}$  alors que ces trois études d'Abreu et al montrent que l'oxyde de fer est sous forme de  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dans le film.

## I.2.2 Structure et composition du film passif

Il apparaît que les films passifs des aciers inoxydables (ferritiques ou austénitiques), sont enrichis en élément chrome : des teneurs de 50 à 90 % de  $Cr^{3+}$  ont été déterminées sur les films recouvrant des aciers inoxydables austénitiques. L'expression de structure « bicouche » ou « duplex » du film passif est généralement formulée pour décrire le film. La couche interne du film directement en contact avec le métal est constituée d'un mélange d'oxydes de chrome et de fer enrichi en oxyde de chrome. La partie externe du film contient des hydroxydes mixtes de chrome et de fer. L'enrichissement en chrome peut s'expliquer par une dissolution préférentielle du fer dans la solution et par la faible mobilité du chrome. Des structures plus complexes de type spinelle contenant  $Cr_2O_3/Fe_2O_4/Fe_2O_3$  sont également évoquées.

Les caractéristiques du film passif dépendent du potentiel de polarisation. Di Paola évoque l'existence d'un potentiel critique de 0,4 V/ECS : en-dessous de cette valeur, le film formé sur des aciers inoxydables austénitiques et ferritiques contient essentiellement du chrome, alors qu'au-delà de ce potentiel, le fer et le chrome composent le film. L'augmentation du temps de polarisation se traduit par un enrichissement en oxyde de chrome dans la partie interne : cela a été observé notamment par Kirchheim et al. (alliages Fe-(0,6 à 18%)Cr passivés à des potentiels allant de 0,2 à 0,5 V/ENH pendant des durées comprises entre 10 min et 96 heures en solution  $H_2SO_4$  0,5 M) ainsi que par Maurice et al. (Fe-18Cr-13Ni polarisé à 0,5 V/ENH de 20 min à 20 heures en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M). L'oxydation préférentielle du chrome entraînerait alors un appauvrissement en chrome dans l'alliage immédiatement sous le film. Thierry et al. n'observent pas d'augmentation de la teneur en chrome dans le film passif après des après des polarisations de 1 et 24 heures des monocristaux Fe-18Cr et Fe-18Cr-3Mo en milieu KOH 1M.

Le temps de passivation influence également la structure du film. En effet, selon Yang et al, l'alliage Fe-17Cr recouvert d'une simple couche d'oxydes mixtes de Fe et Cr mêlés d'ions hydroxyle et d'eau après 5 minutes à 0,39 V/ENH en milieu NaCl révèle une structure bicouche au bout d'une heure de polarisation.

Le pH du milieu influe aussi sur la cinétique de formation de la bicouche : en milieu acide, la bicouche est constituée dès une minute de polarisation sur un alliage Fe-17Cr, alors qu'il faut une polarisation supérieure à 5 minutes en milieu neutre pour obtenir un film stratifié.

Dans les alliages austénitiques type 316L, la présence du nickel favorise la stratification du film. Des traces d'hydroxyde de nickel ont été mises en évidence sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni après 20 minutes de polarisation à 0,5 V/ENH en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M. Ramasubramanian et al. notent aussi un léger enrichissement en nickel dans la partie externe du film recouvrant un alliage 316L en milieu borate pH 8,6. Bien que la teneur en molybdène n'influe pas sur l'épaisseur du film, elle joue un rôle important dans la composition de la couche interne des

oxydes riches en chrome. Le molybdène contribue à augmenter la quantité de chrome dans la partie interne du film, améliorant de ce fait la résistance à la corrosion.

En solution chlorurée, les analyses de surface ont montré que des ions  $\text{Cl}^-$  étaient présents dans la partie externe des films formés par passivation électrochimique [11].

### **I.2.3 Epaisseur du film passif**

Les épaisseurs mesurées sur des films passifs formés sur les aciers inoxydables vont de 1,3 nm à 8 nm. L'épaisseur du film dépend de la composition de l'alliage métallique et des conditions de passivation (potentiel, temps de polarisation, pH). D'une façon générale, l'épaisseur du film diminue lorsque le taux du chrome dans l'alliage métallique augmente. Plusieurs auteurs ont trouvé que l'épaisseur du film passif augmente avec le potentiel de polarisation ont trouvé que l'épaisseur du film formé sur un alliage Fe-20Cr en milieu acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,5M) est indépendante du potentiel et reste constante d'environ 1,5 nm dans le domaine passif.

En ce qui concerne l'influence du temps de polarisation les résultats sont contradictoires. Castle et Qiu ont constaté un épaissement de 2 à 8 nm du film passif formé sur un alliage Fe-17Cr à  $E = + 750$  mV/ESH en milieu acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,5M) lorsque le temps de polarisation passe de 1 à 24 heures. En revanche Yang et al ont trouvé que l'épaisseur totale du film formé sur un alliage Fe-17Cr à 500 mV/ESH en milieu acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,5M) reste constante (~ 2,6-2,8 nm) pour des temps de polarisation entre 5 minutes et 24 heures. Ceci a été confirmé par les résultats obtenus par Maurice et al sur des monocristaux ferritique (Fe-22Cr) et austénitique (Fe-18Cr-13Ni) passivés en utilisant des conditions identiques (pH, potentiel) à celles de Yang et al. L'épaisseur du film formé sur Fe-22Cr est environ 1,4 à 1,7 nm pour des temps de polarisation de 20 minutes à 63 heures et celle du film formé sur Fe-18Cr-13Ni est entre 2,2 nm à 2,4 nm pour des temps de polarisation de 20 minutes à 20 heures. De même Thierry et al a déduit des mesures XPS que le film formé à -200mV/ESH en milieu basique (KOH, 1M) ne croît pas en épaisseur avec le temps de polarisation. L'épaisseur mesurée est d'environ 3,5 nm pour des temps de polarisation entre 1 et 24 heures.

Les films passifs formés en milieu acide sont généralement plus minces que ceux formés en milieu basique car la dissolution en milieu basique est moins importante [12].



# **Chapitre II :**

## **Résistance à la corrosion des aciers duplex et des aciers austénitiques**

## II.1 Résistance à la corrosion généralisée, par piqûration et caverneuse

Les aciers inoxydables martensitiques, ferritiques et austénitiques ont une bonne résistance à de nombreux types d'attaques corrosives ; la capacité de résistance à la corrosion est fonction de la composition chimique, du traitement thermique, des phases présentes, de la distribution des éléments chimiques dans chaque phase, de la possibilité de précipitation de carbures, du milieu agressif (températures, composition chimique).

Bien que les aciers inoxydables austéno-ferritiques aient des propriétés mécaniques appréciables, c'est la résistance à la corrosion qui est la principale raison de l'utilisation de ces aciers : le comportement à la corrosion de ces aciers est comparable ou supérieur à celui des aciers inoxydables austénitiques ayant les mêmes teneur en chrome et molybdène.

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables austéno-ferritiques, comme pour les autres types d'aciers inoxydables, est due à l'existence d'une couche passive superficielle dont les propriétés sont déterminées principalement par la composition du métal.

La composition de cette couche passive dépend soit de la composition de l'acier en raison des divers processus d'enrichissement, soit de la dissolution préférentielle, par exemple du fer, au contact des divers milieux agressifs : les propriétés de résistance à la corrosion de cette couche passive sont dues à une teneur élevée en chrome, aidée d'une importante contribution des autres éléments chimiques comme le nickel, le molybdène, le cuivre, l'azote et le silicium.

Les couches superficielles sont plus épaisses sur la phase ferritique que sur celle de l'austénite, mais cela ne signifie pas que la ferrite soit plus résistante à la corrosion généralisée que l'austénite ; c'est en effet le contraire que l'on a observé sur les courbes intensité-potentiel, où il est montré que l'austénite est moins attaquée en raison de sa plus forte teneur en nickel. Les autres éléments, répartis différemment entre l'austénite et la ferrite influencent également la résistance à la corrosion : le molybdène se concentre dans la ferrite et améliore considérablement cette résistance ; le cuivre et l'azote se concentreraient dans l'austénite, qui contient déjà beaucoup de nickel.

La teneur en chrome est fondamentale pour la résistance à la corrosion : il est difficile de dépasser une teneur de 25% en raison des risques de formation de la phase  $\sigma$ , phase dangereuse qui augmente la fragilisation et diminue la résistance à la corrosion.

Le nickel améliore la résistance à la corrosion caverneuse, car il contrôle le pourcentage  $\gamma/\alpha$ . Le meilleur compromis est d'avoir ce pourcentage voisin de 50% et, par conséquence, la teneur en nickel ne peut pas dépasser 7 - 8% environ : une teneur trop élevée augmente les risques de formation de la phase  $\sigma$ .

Le molybdène limite la corrosion par piqûration, par crevasses et la corrosion en milieu acide réducteur, mais cet élément a un très fort effet alphasé et de plus, sa teneur ne peut pas dépasser 3 - 4 % environ, en raison des risques de précipitation de la phase  $\sigma$ [13,14].

L'azote a un effet gammagène très puissant et améliore les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion par piqûration et par crevasse, en raison de son effet inhibiteur de la dissolution active en milieu acide.

Le cuivre améliore la résistance à la corrosion en milieu acide réducteur et à la corrosion par piqûration et par crevasse, bien que son effet sur l'amorçage des piqûres soit controversé.

Non seulement la composition chimique est importante, mais également la présence de plusieurs phases modifie la résistance à la corrosion des aciers inoxydables austéno-ferritiques : les diverses phases qui peuvent précipiter sont très chargées en chrome, molybdène et nickel. Ces précipités appauvrissent en ces éléments essentiels la matrice ferritique, dont la résistance à la corrosion peut localement diminuer. Il semble que la phase  $\alpha'$  soit moins dangereuse car probablement elle appauvrit moins la matrice ferritique. De même, la phase  $\epsilon$  riche en cuivre ne semble pas être la cause d'une corrosion localisée très marquée. Les carbures et nitrures de chrome sont rarement la cause d'une sensibilité à la corrosion. Les phases intermétalliques peuvent aggraver les phénomènes de corrosion sous contrainte.

Parmi les nombreux modes d'attaque corrosive, il est important de rappeler que les aciers inoxydables austéno-ferritiques subissent rarement une corrosion généralisée (pour laquelle les vitesses de dissolution sont rigoureusement identiques sur toute la surface).

### II.2 Résistance à la corrosion intergranulaire

Les aciers inoxydables, soit ferritiques soit austénitiques, peuvent être sensibles à la corrosion intergranulaire après revenu entre 500°C et 800°C pour les aciers inoxydables austénitiques, et au-delà de 900°C pour les ferritiques. Ceci est dû à la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains, appauvrissant ainsi la teneur en chrome en deçà de 12 % dans les régions situées autour des joints, et alors la fonction protectrice de l'oxyde de chrome est neutralisée dans ces régions [14,15].

La présence de ferrite modifie la résistance à la corrosion intergranulaire de ces aciers, en diminuant le domaine de température où l'acier subit le processus de sensibilisation. Lorsque les aciers inoxydables austéno-ferritiques (teneur en ferrite entre 30 et 60%) possèdent des teneurs en molybdène entre 2 et 3%, ils ne sont pratiquement pas sensibles à la corrosion intergranulaire dans des solutions d'acide sulfurique additionnées de sulfate de cuivre. Cette influence favorable du molybdène est probablement due à son action sur les phénomènes de diffusion et de précipitation, ou à l'amélioration de la passivité et à la diminution de la vitesse de dissolution.

La ferrite a un rôle bénéfique sur la corrosion intergranulaire, rôle qui se manifeste de plusieurs façons :

- la teneur en chrome dans la ferrite est élevée, même après précipitation des carbures ;
- la diffusion du chrome dans la ferrite (réseau cristallin moins compact que celui de l'austénite) est beaucoup plus rapide que dans l'austénite (les coefficients de diffusion

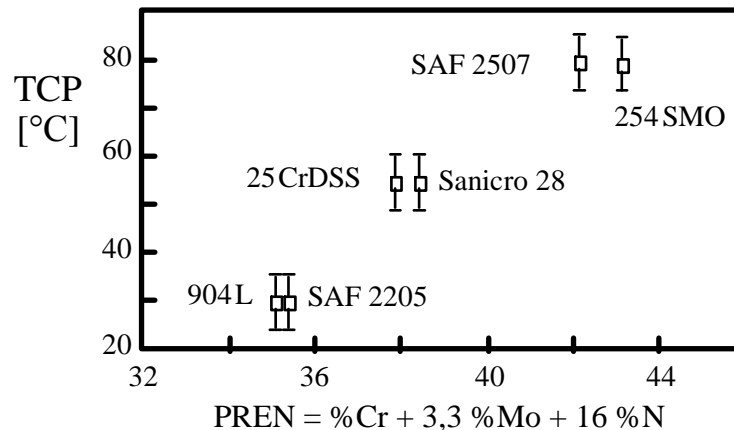
du chrome dans la ferrite et dans l'austénite, à 700°C sont dans le rapport 100 à 1) ; si la précipitation de carbures de chrome a lieu aux joints de grains, il est possible de remplacer plus rapidement le chrome formant  $M_{23}C_6$  avec le chrome contenu dans la matrice ;

- le mécanisme le plus plausible d'action de la ferrite semble être le suivant : après traitement à haute température, avant revenu de sensibilisation, le carbone se rassemble aux interfaces, notamment autour des îlots de ferrite qui entourent les grains d'austénite. Pendant le revenu à 700°C, le carbone précipite autour et à l'intérieur de ces îlots (si la durée de revenu est suffisante). Les carbures ne forment donc pas un réseau continu comme dans les aciers inoxydables austénitiques. Le cheminement de l'attaque corrosive intergranulaire n'est pas continu.

### II.3 Résistance à la corrosion par piqûres et crevasses

La résistance à la corrosion localisée est fortement dépendante de la composition chimique : les aciers inoxydables austéno-ferritiques ont la même résistance à la corrosion que les aciers inoxydables austénitiques ayant la même teneur en chrome et en molybdène.

L'expérience montre qu'une bonne résistance à la piqûration en eau de mer nécessite une valeur de PREN égale ou supérieure à 30. Cet indice est surtout utile pour déterminer la température critique de piqûration (TCP) suivant la composition chimique de chaque acier (figure II.6).



**Figure II.1 : Température critique de piqûration et indice de résistance à la piqûration pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques [16].**

Dans le calcul du PREN, les teneurs en soufre et en inclusions non métalliques (sulfures, silicates et oxydes) ne sont pas prises en compte. Cependant, dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques, l'attaque par piqûration se produit habituellement aux interfaces des phases où la quantité en impuretés est plus élevée.

Le phénomène de la corrosion par piqûration peut être divisé en deux étapes :

- amorçage : les éléments les plus efficaces semblent être le chrome, le molybdène et l'azote, alors que le nickel a une action faible et le cuivre une action quasi-nulle ; il faut rappeler que le chrome et le molybdène se concentrent dans la ferrite, alors que le nickel et l'azote se concentrent dans l'austénite.

- propagation : le molybdène, l'azote, le nickel et le cuivre semblent être les éléments les plus favorables ; il faut rappeler également que ces éléments sont concentrés dans l'austénite.

La répartition des éléments chimiques entre l'austénite et la ferrite, la formation de gradients de concentration en chrome, la précipitation d'autres phases ( $Cr_2N$ ,  $\chi$ ,  $\gamma''$ ) pendant le revenu, le milieu agressif (teneur en chlorures, température, pH, potentiel d'oxydo-réduction) influent sur l'attaque intergranulaire, soit pendant l'amorçage, soit pendant la propagation des piqûres.

Le tableau II.4 donne la répartition des différents éléments dans la ferrite et l'austénite et leur indice PREN.

**Tableau II.1** - Indice PREN dans l'austénite et la ferrite pour un acier Z2 CNDU 25-7 [16].

	% Cr	% Ni	% Mo	% Cu	% N	IRP
Z2 CNDU 25-7	25,0	6,0	3,0	1,50	0,180	37,6
Ferrite	27,6	4,8	3,5	0,93	0,036	39,7
Austénite	23,9	7,3	2,2	1,50	0,144	33,3

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques ont habituellement une très bonne résistance à la corrosion par piqûration et par crevasse : cette bonne résistance dépend de leur état métallurgique. Les variations de la composition chimique, à l'échelle microscopique, peuvent être à l'origine de la corrosion : les différentes phases qui peuvent précipiter dans la ferrite ( $\chi$ ,  $\sigma$ ,  $\alpha$ , carbures et nitrures de chrome) sont toutes riches en chrome et en molybdène et elles sont entourées de régions appauvries en ces éléments. Ces régions peuvent être des sites d'amorçages de corrosion par piqûration.

#### II.4 Résistance à la corrosion sous contrainte

Les aciers soumis simultanément à une corrosion et à une contrainte mécanique, peuvent être sensibles à la corrosion sous contrainte. Il existe un effet synergique entre l'attaque corrosive et la contrainte mécanique. Comme la corrosion par piqûration et par crevasse, la corrosion sous contrainte est aussi dépendante de la composition chimique et de la microstructure, mais le comportement est très variable suivant le milieu : par exemple le silicium (3 - 4%) dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques, rend ces aciers extrêmement résistants à la fissuration dans des solutions concentrées bouillantes de  $MgCl_2$ , mais il n'a aucun effet favorable dans les solutions de chlorure de sodium diluées.

La résistance à la corrosion sous contrainte peut être accrue en augmentant de la fraction volumique de ferrite, car les îlots de ferrite peuvent freiner, dans certains cas, la propagation des fissures. La ferrite a aussi un effet de drainage sur les impuretés (surtout le phosphore) dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques. L'effet de la ferrite n'est pas toujours favorable, ou, tout au moins, suffisant : en raison de la répartition des éléments chimiques entre la ferrite et l'austénite, ces deux phases peuvent avoir un comportement soit anodique, soit cathodique ; le niveau de répartition des deux phases, la présence d'autres phases et le milieu agressif sont des facteurs importants pour le couplage galvanique entre la ferrite et l'austénite.

La contrainte a aussi un rôle très important sur la fissuration des aciers inoxydables austéno-ferritiques :

- aux fortes contraintes, avec des déformations notables, la ferrite, dont la résistance mécanique est plus élevée que celle de l'austénite, serait suffisamment sollicitée pour que la fissuration débute et se propage rapidement de façon préférentielle : la ferrite a une plus grande sensibilité à la fissuration que l'austénite, due au maclage mécanique et à la noblesse de l'austénite par rapport à la ferrite. Il n'est pas étonnant que l'interface  $\alpha/\gamma$  soit la plus exposée à la fissuration car la sollicitation y est maximale [13].
- aux faibles contraintes, en raison de la plus faible résistance mécanique de la matrice austénitique, celle-ci se déforme pratiquement seule, la ferrite n'étant guère sollicitée. Cependant, l'austénite est suffisamment protégée cathodiquement par la ferrite qui est toujours anodique, et subit seulement une faible corrosion générale, et non plus une fissuration [13].

# **Partie expérimentale**

**Chapitre III :**  
**Matériau et techniques  
expérimentales**



Dans ce chapitre, nous exposons la démarche et les méthodes expérimentales utilisées afin de mener à bien notre travail. Il est subdivisé en 2 parties :

La première et la seconde sont consacrées à la caractérisation métallographique qui a pour objet de définir les compositions chimiques des aciers étudiés avant et après soudage.

La seconde est destinée à l'étude électrochimique de ces aciers en milieu chloruré par polarisation potentiostatique et par spectroscopie d'impédance.

### III.1 Caractérisation métallographique

#### III.1.1 Présentation du matériau étudié

Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé deux types d'acier inoxydable l'un est austéno-ferritique (duplex) de nuance 2209, et l'autre est austénitique de nuance AISI 316L. Ces deux aciers sont soudés en trois passes à la société GTP (Z.I Réghaia, W. Alger) selon la norme ASME IV (2013) en utilisant le procédé TIG pour réaliser les deux passes de pénétration et de finition et le procédé SMAW pour faire le bourrage. Les fils d'apport utilisés sont respectivement désignés commercialement par E2209-17 et E316L-16.

Les échantillons sont découpés à partir de deux tubes de diamètre de 8 pouces (203 mm) et d'épaisseur égale à 8.8 mm.

#### III.1.2. Conditions de soudage

##### III.1.2.1 Préparation des bouts

Avant l'opération de soudage, l'éprouvette est nettoyée de tout oxyde, huile, graisse, impureté ou autre matière déposée dessus avec un solvant chimique car pouvant provoquer des défauts lors de la solidification du métal fondu.

Après ce nettoyage, un chanfrein est préparé pour être rempli du métal déposé. Dans notre cas, un chanfrein de type V a été usiné. Les caractéristiques géométriques de ce chanfrein sont représentées schématiquement dans la figure III.1.

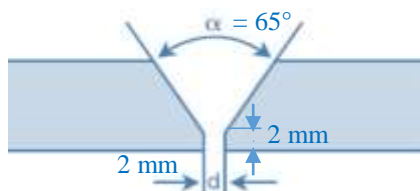


Figure III.1 - Forme et dimensions du chanfrein préparé.

##### III.1.2.2 Conditions opératoires

Le préchauffage des aciers inoxydables duplex et superduplex n'est pas exigé sauf lorsque des effets de bridage sévère sur des structures à forte teneur en ferrite (ZAT) peuvent provoquer la fissuration par hydrogène [Norme ASME IV]. Dans de tels cas, un préchauffage jusqu'à 150 °C est recommandé.

Pour les aciers duplex à 23 % Cr sans Mo et 22 % Cr, la température entre passes ne doit pas dépasser 200 °C ; elle ne doit pas dépasser 150°C pour les nuances duplex et super duplex. Une température maximale de 100 °C est recommandée pour obtenir des propriétés optimales pour le métal fondu. Lorsqu'un traitement d'hypertrempe doit être appliqué après soudage, il n'est pas exigé de limite particulière aux temps entre passes .

Lors de l'opération de soudage des aciers inoxydables duplex, l'énergie de l'arc doit être choisie en fonction de l'épaisseur des pièces à souder. D'une manière générale, cette énergie peut être calculée selon la formule suivante :

$$E_{s(kJ/mm)} = \frac{I_{(A)} \times U_{(V)}}{V_s(mm/min)} \times \frac{60}{1000}$$

où

- $I$  et  $U$  : intensité et tension du courant,
- $V_s$  : vitesse d'avance de la torche ou de l'électrode de soudage.

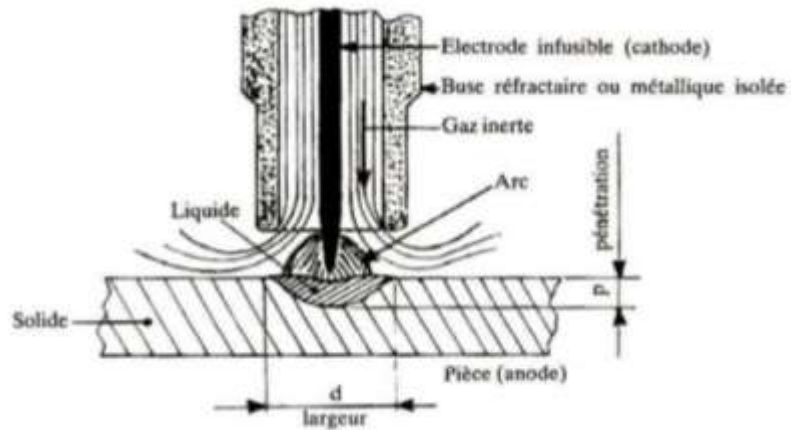
Certains fabricants d'aciers de base ou de produits d'apport austéno-ferritiques indiquent les fourchettes d'énergie de soudage optimales recommandées [17].

La protection externe de bain de métal en fusion contre le phénomène d'oxydation lors du soudage TIG est assurée par un courant d'argon amené par la torche et la protection interne par un balayage d'argon. Les soudures mal protégées présentent en général un certain état d'oxydation du métal fondu et de la zone affectée thermiquement. Dans le soudage des aciers inoxydables duplex, l'argon est le plus utilisé comme gaz de protection pour son moindre coût et son faible potentiel d'ionisation qui favorise la formation d'un plasma au passage de l'arc électrique. De plus, l'argon étant plus lourd que l'hélium, il enveloppe plus longtemps la surface de soudage assurant ainsi une meilleure protection. On notera que l'utilisation de l'hélium comme gaz de protection, de par son potentiel d'ionisation élevé et sa meilleure conductivité thermique, conduit à une tension d'arc supérieure et donc à une énergie transférée plus importante ; cependant sa densité plus faible entraîne une distribution spatiale de température plus large. Le débit optimal de gaz ne doit pas perturber le bain liquide et un écoulement laminaire est préférable [18].

### III.1.2.3 Procédés de soudage utilisés

Les procédés de soudage par fusion qui utilisent un arc électrique comme source de chaleur sont appelés « procédés de soudage à l'arc ». C'est la source d'énergie la plus utilisée car la chaleur de fusion peut être facilement produite, concentrée et contrôlée. Le procédé de soudage TIG, également appelé GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) aux Etats-Unis, est le procédé le plus souple des procédés de soudage à l'arc car il ne nécessite pas obligatoirement de métal d'apport pour transmettre la chaleur à la pièce à souder, contrairement au soudage à électrode fusible ou enrobée. La simplicité technologique du dispositif et l'absence de projection au soudage en font un procédé de soudage de haute qualité, facilement automatisable pour des joints de petites dimensions et faciles d'accès.

Le soudage TIG consiste à faire jaillir dans une veine d'argon à l'aide d'un courant électrique un arc électrique entre une électrode infusible de tungstène et la pièce à souder de polarité opposée (figures III.2). Cet arc électrique engendre un champ magnétique auto induit qui crée à son tour des forces de Lorentz qui vont entraîner le gaz en projection vers la surface de la pièce. L'énergie calorifique provenant du plasma constitué des particules d'ionisation du gaz de protection, des électrons de l'arc électrique et d'éléments métalliques vaporisés, permet de faire fondre localement la pièce formant ainsi le joint soudé après refroidissement.



**Figure III.2 - Principe du procédé de soudage TIG.**

Le soudage à l'arc à l'électrode enrobée (SMAW) est réalisé à partir d'un arc électrique créé et entretenu entre l'âme métallique de l'électrode et la pièce à souder (figure III.3). L'énergie calorifique de l'arc fait fondre simultanément et très localement la pièce à assembler, l'âme métallique de l'électrode et l'enrobage pour constituer le bain de fusion et après refroidissement le cordon de soudure recouvert d'un laitier protecteur qui se détache plus ou moins facilement. L'enrobage de l'électrode fond avec un léger retard par rapport à l'âme métallique. Un générateur électrique fournit le courant continu ou alternatif avec une intensité variant de 30 à 400 ampères en fonction de différents paramètres comme le diamètre de l'électrode, la nature de l'enrobage, la position de soudage, le type d'assemblage, la dimension et la nuance des pièces à assembler [19].

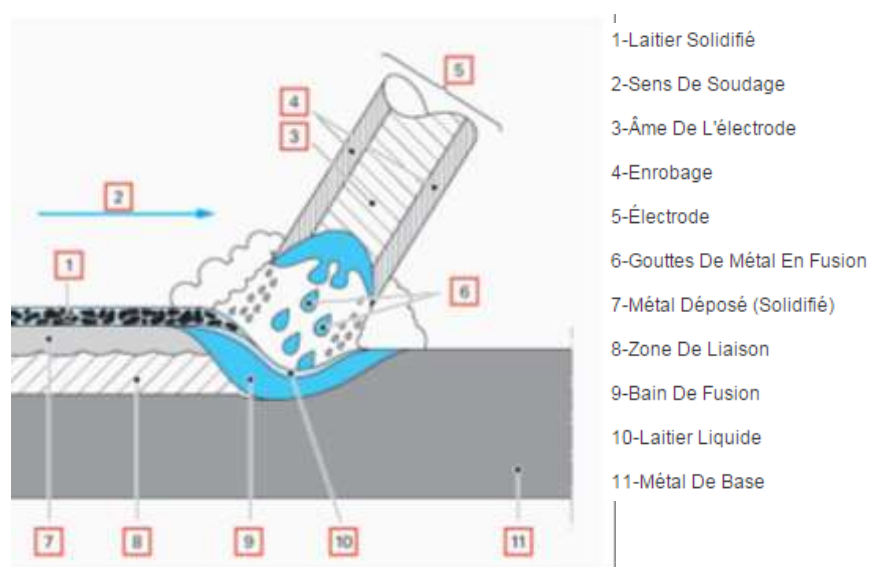


Figure III.3 - Principe du procédé de soudage SMAW.

### III.1.3 Prélèvement des échantillons

Les prélèvements d'échantillons à partir du tube cylindrique soudé pour les analyses chimiques, et la métallographie optique sont réalisés par tronçonnage à froid pour éviter l'élévation de température. Les échantillons sont dégraissés à l'acétone puis rincés à l'eau.

### III.1.4 Caractérisation de la composition chimique

Pour la détermination de la composition chimique de ces aciers avant et après soudage, nous avons effectué une analyse chimique par la spectrométrie de fluorescence X à la Société Industries Mécaniques et Accessoires ORSIM - BCR (Oued Rhiau, W. Relizane).

L'analyse de la composition chimique de ces aciers a permis d'obtenir les pourcentages massiques des différents éléments d'alliage qu'ils les constituent. Ces quantités sont données dans le tableau III.1 et III.2.

Tableau III.1 - Composition chimique de l'acier 2209 avant soudage.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N
0.020	0.54	1.71	0.024	0.005	22.15	3.23	8.20	0.180

Tableau III.2 - Composition chimique de l'acier AISI 316L avant soudage.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N
0.010	0.63	1.28	0.020	0.022	16.74	2.02	11.14	0.030

### III.1.5 Préparation des échantillons

Après le prélèvement, Les échantillons sont enrobés à froid dans une résine époxy. Un premier polissage mécanique permettant de maintenir la planéité et d'éliminer la déformation mécanique superficielle provoquée par le découpage. On a utilisé une serie de papiers abrasifs au carbure de silicium SiC de granulométrie décroissante (P240, P400, P600, P800, P1000, P1200) fixés sur le plateau rotatif de la polisseuse tournant à une vitesse égale à 300 tours par minute.

La finition est effectuée sur un papier feutre imbibés d'une suspension diluée de l'alumine colloïdale de taille égale à 0,3  $\mu\text{m}$ .

### III.1.6 Attaque électrolytique

Une attaque électrolytique en solution aqueuse de potasse caustique de concentration molaire 10 mol/l est faite à la température ambiante sous une tension de 8 Volt pendant une durée de 10 secondes. Cette attaque permet de révéler la microstructure de la nuance duplex : la ferrite en gris foncé, l'austénite en gris clair et les joints de grains en noir. L'attaque à l'acide oxalique de concentration massique 22% a permet de révéler microstructure de l'acier inoxydable austenitique 316L sous une tension de 3V pendant une durée allant de 1 à 3 seconde . Le dispositif expérimental est représenté sur la figure ci-dessous.

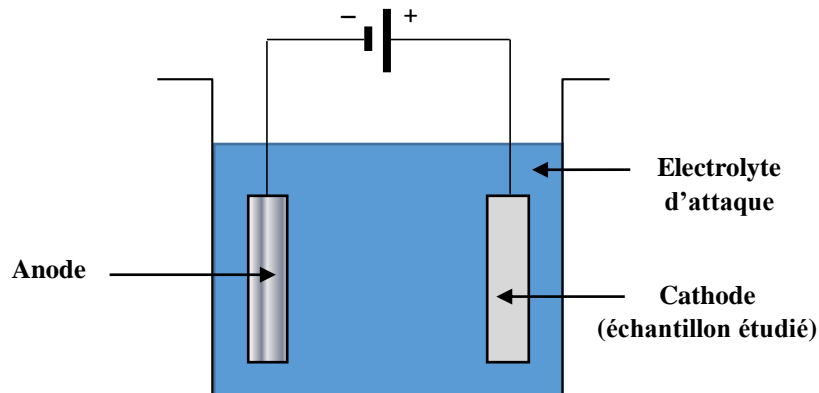


Figure III.4 - Schéma illustratif du dispositif d'attaque électrolytique.

### III.1.7 Microscopie optique et acquisition d'image

L'analyse micrographique est effectuée à l'aide d'un microscope optique OPTIKA équipé d'une caméra numérique pour l'acquisition des images.

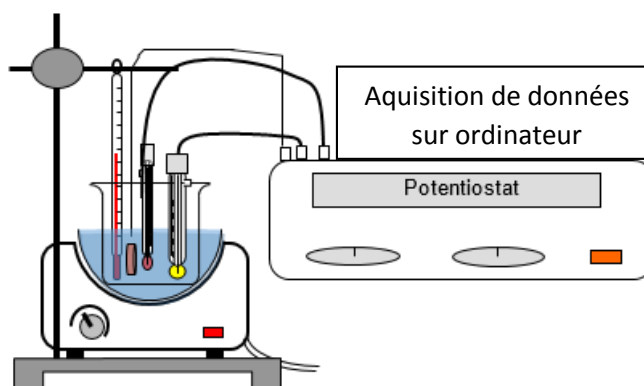
## III.2. Caractérisation électrochimique

### III.2.1 Polarisation potentiostatique

Pour caractériser le comportement en corrosion des différentes zones de la soudure dans des solutions de NaCl à des concentrations massiques différentes et à la température ambiante, nous avons réalisé des essais de polarisation en mode potentiostatique selon un montage classique à trois électrodes (figure III.5). L'acquisition des données à partir du potentiostat se fait via le logiciel VoltaLab.

Ce montage comprend :

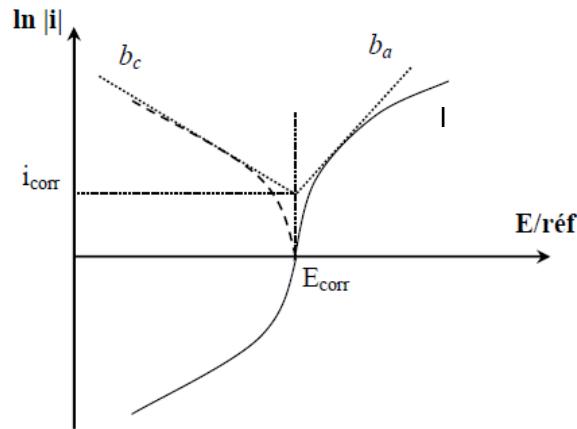
- L' électrode de travail : éprouvette duplex ou austénétique.
- La contre électrode.
- Une électrode de référence au calomel saturé (ECS).



**Figure III.5 - Schéma du montage réalisé pour les essais de polarisation.**

Cette technique repose sur le fait de déséquilibrer l'échantillon en favorisant soit le comportement anodique, soit le comportement cathodique en appliquant un potentiel autre que le potentiel naturel d'abandon. Pour ces essais, l'intervalle de potentiel choisi est compris entre  $[-1200, +800 \text{ mV}]$ . La vitesse de balayage est de  $2,5 \text{ mV/s}$ . ce qui implique une durée de 30 min.

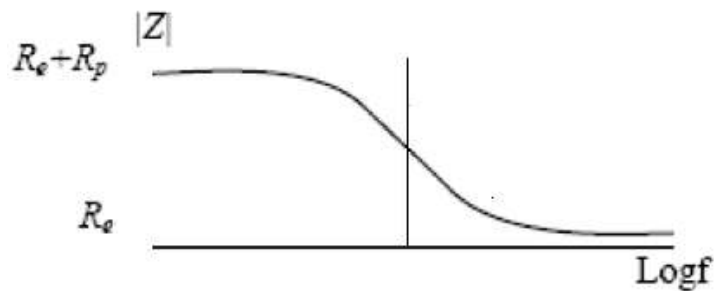
En tracé semi-logarithmique, la courbe de polarisation fait apparaître des portions linéaires dites « branches de Tafel » correspondant aux processus de transfert de charges. La figure III.6 illustre l'extrapolation des branches anodique ( $ba$ ) et cathodique ( $bc$ ). Le courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  est donc obtenu par l'intersection des droites de Tafel et de la verticale tracée en  $E_{\text{corr}}$ .



**Figure III.6 - Courbe schématique de polarisation à l'échelle logarithmique.**

### III.2.2 Spectroscopie d'impédance

Des mesures d'impédance conventionnelles dont le montage expérimental se compose d'une cellule classique à trois électrodes ont été réalisées au potentiel d'équilibre à l'aide d'un appareillage VoltaLAB. Les échantillons ont été soumis à une perturbation potentiostatique sinusoïdale d'amplitude 20 mV (valeur efficace), sur une gamme de fréquence allant de 100 kHz à 10 mHz. Les diagrammes d'impédance sont donnés en représentation de Bode. En haute fréquence, chaque courbe tend vers la valeur de la résistance de l'électrolyte. La limite aux basses fréquences correspond à la somme de la résistance de transfert de charge  $R_t$  et la résistance de l'électrolyte et le point de coïncidence avec l'axe des y correspond à l'inverse de la capacité de la double couche (figure III.7).



**Figure III.7 - Courbe schématique du spectre d'impédance selon la représentation de Bode.**

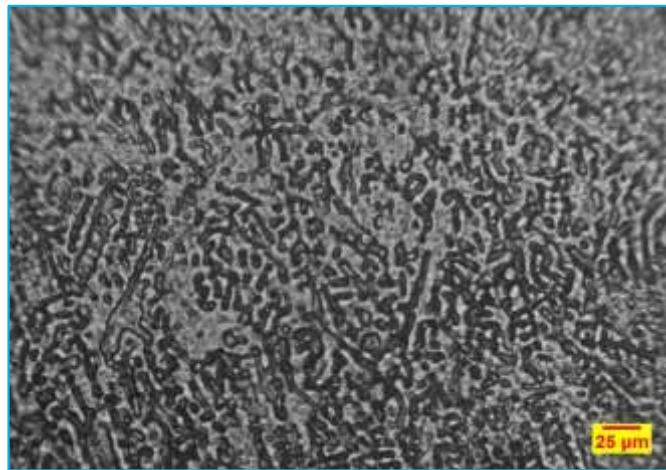
**Chapitre IV :**  
**Résultats et**  
**interprétations**



### IV.1. Résultats de l'étude métallographique

Pour l'acier 316L, les micrographies optiques du métal de base, de la zone fondue et la zone thermiquement affectée sont illustrées dans les figures de VI.1 à VI.5. Ces résultats montrent que la microstructure du métal fondu (figure VI.1) est composée d'un réseau discontinu de la ferrite  $\delta$  distribuée dans la matrice austénitique dont certaine quantité de la ferrite a tendance de se globulariser. La présence de ce réseau discontinu peut être principalement attribuée à deux facteurs : la présence des quantités élevées de Ni et C dans la composition du métal d'apport et la vitesse de refroidissement relativement rapide du métal fondu.

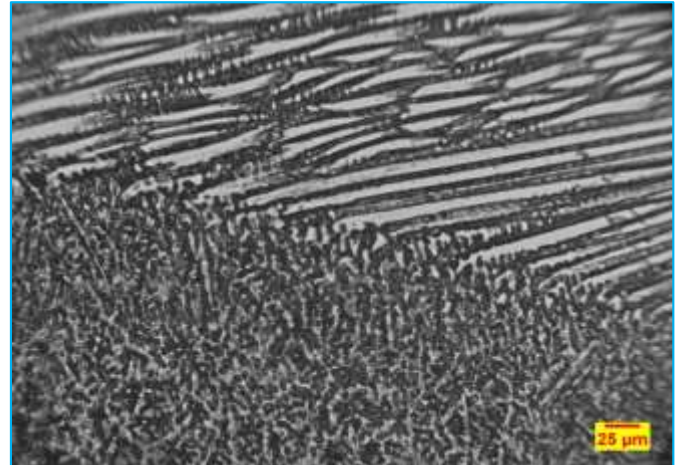
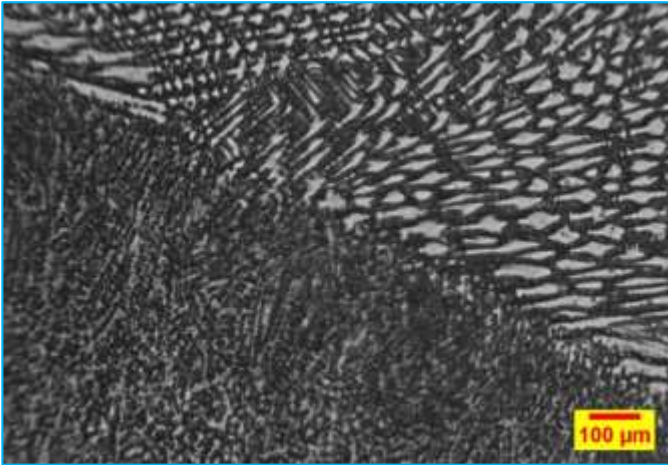
En effet, le nickel et le carbone, qui ont une faible solubilité dans la phase ferritique, sont rejetés dans le liquide restant au cours de la solidification. Comme le refroidissement se poursuit, la ferrite  $\delta$  formée devient instable et subit une transformation à l'état solide pour donner de l'austénite. Ainsi, l'austénite consomme la ferrite par un mécanisme de diffusion contrôlée à travers les interfaces  $\gamma/\delta$  jusqu'à ce que la ferrite est suffisamment enrichi en éléments alpha-gène (Cr et Mo) et appauvri en éléments gamma-gène (Ni et C), et à la fin de la solidification où la diffusion est limitée, probablement, de très petites régions situées le long des interfaces  $\gamma/\delta$  restait enrichi avec du nickel et du carbone. Par conséquent, dans ces petites régions le long des joints  $\gamma/\delta$  il n'y avait pas de formation de ferrite  $\delta$ , ce qui donne un aspect discontinu à sa distribution le long des interfaces.



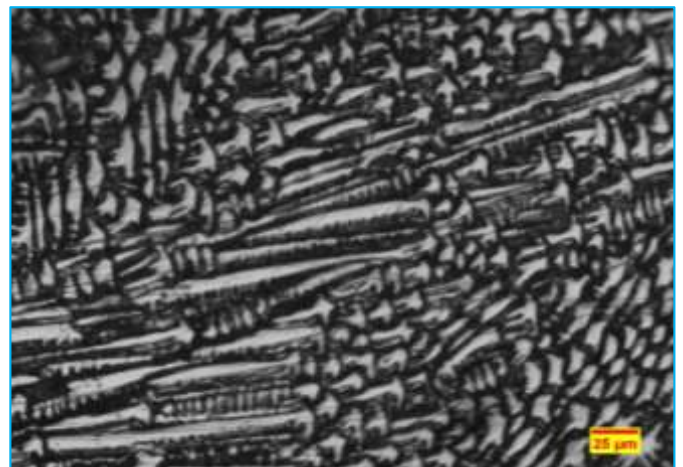
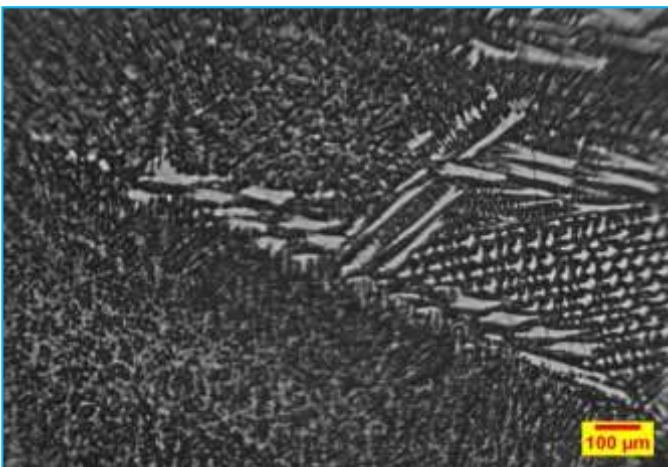
**Figure IV.1 - Microstructure du centre de la zone fondue de l'acier AISI 316L.**

A noter que la sous-structure de solidification composée des cellules et des dendrites d'austénite est facilement apparente dans la zone de surchauffe et dans les régions d'interpasse (figures VI.2, VI.3, et VI.4). Ceci est caractéristique de la solidification du 316L en austénite primaire en raison de la ségrégation des éléments d'alliage et des impuretés qui se produit lors de la solidification et la relativement faible diffusivité de ces éléments à une température élevée.

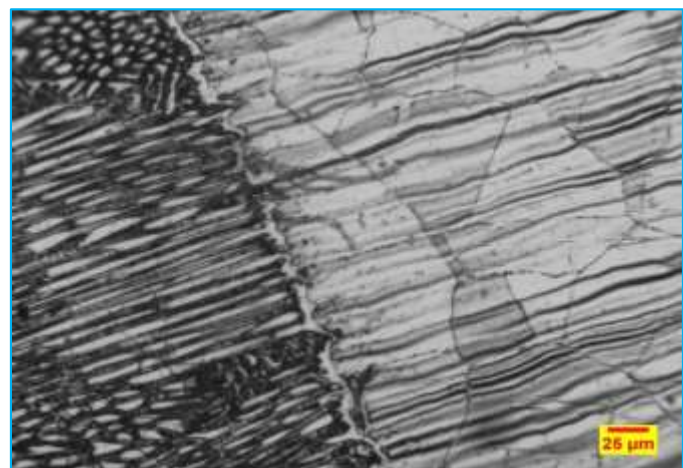
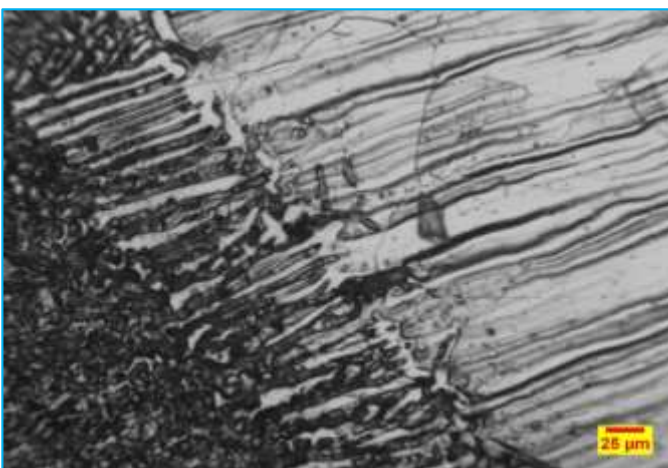
Il est à vrai dire que le métal de base à l'état reçu (figure VI.5) présente une microstructure mixte constituée de l'austénite et de la ferrite résiduelle alignée suivant la direction de laminage ou de forgeage. Cette ferrite est le résultat de la ségrégation des éléments stabilisateurs de ferrite (principalement le chrome) au cours de la solidification et des traitements thermomécaniques.



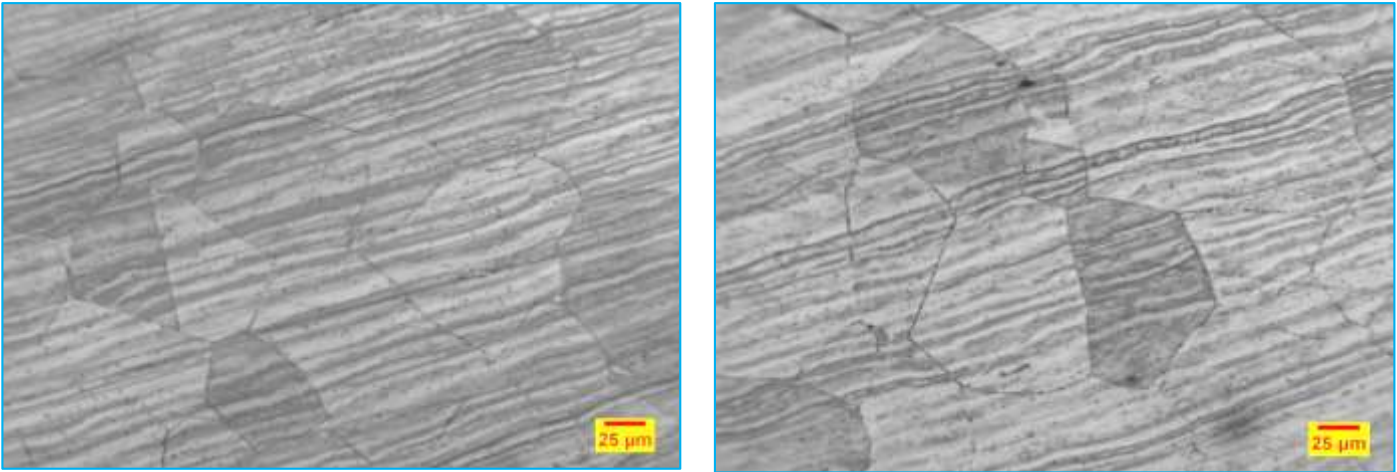
**Figure IV.2 - Microstructure de la zone de liaison à la frontière avec le métal fondu (AISI 316L).**



**Figure IV.1 - Microstructure de la zone d'interpasse (AISI 316L).**



**Figure IV.4 - Microstructure de la zone affectée thermiquement de l'acier AISI 316L.**



**Figure IV.5 - Microstructure du métal de base de l'acier AISI 316L.**

La solidification de la ferrite dans la zone fondue du duplex 2209 suit une croissance épitaxiale depuis la ZAT récuite. La croissance des dendrites initiales est orientée suivant la direction du gradient thermique, et produit une structure ferritique colonnaire. Ceci fournit les conditions de départ pour d'autres transformations à l'état solide lors du refroidissement et il déterminera la structure finale de cette zone.

La précipitation de l'austénite commence en dessous de la température de liquidus de la ferrite. La formation de cette phase se produit au niveau des joints de grain ferritiques dans lesquelles les grains d'austénite nouvellement formés prennent l'aspect de plaques latérales dites de *Widmanstätten*. La taille de ces lattes dépend de la taille des grains de ferrite et de la vitesse de refroidissement, leur orientation suit les lignes de champs de transfert thermique lors du refroidissement.

La précipitation de l'austénite est un processus de germination et croissance contrôlée par la diffusion. Ainsi, la vitesse de refroidissement est d'une grande importance dans la détermination de l'ampleur de la transformation. Dans la ZAT, la teneur de l'acier en nickel et de l'azote (stabilisateurs d'austénite) et le taux de refroidissement rapide favorise la reformation de l'austénite à l'état solide à partir des joints d'interface  $\delta/\delta$ . Cette transformation est incomplète et conduit à une microstructure biphasée à dominance ferritique.

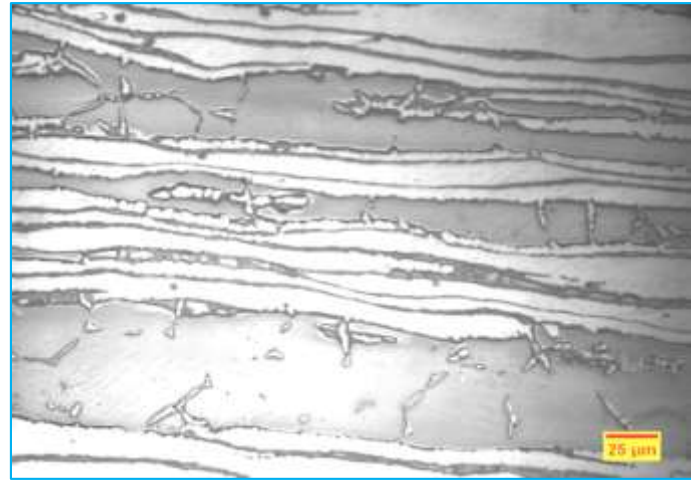
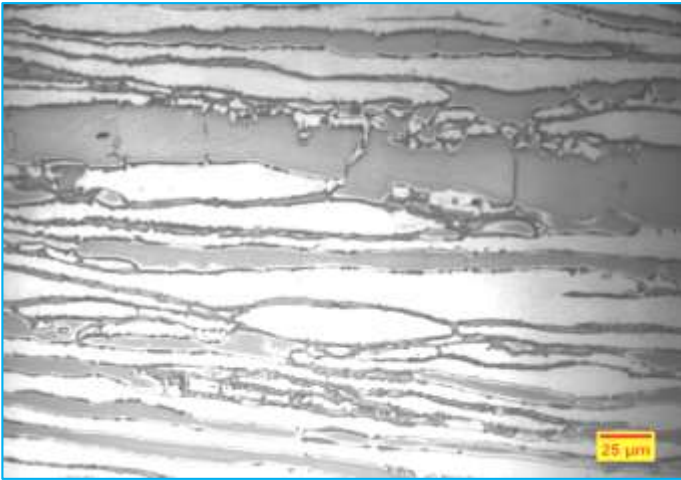


Figure IV.6 - Microstructure du métal de base de l'acier 2209.

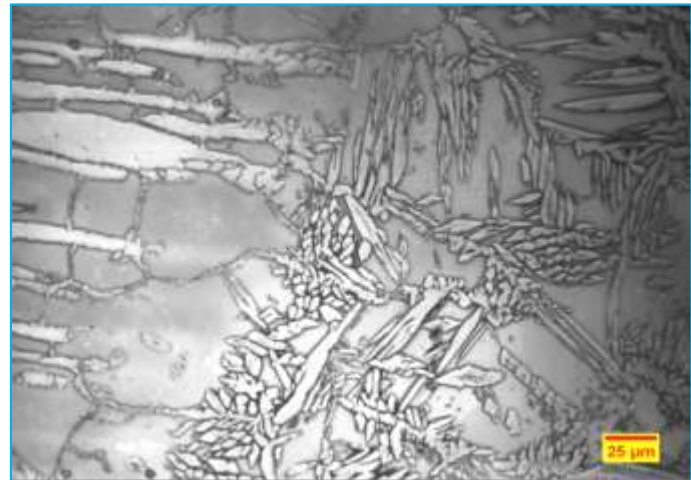
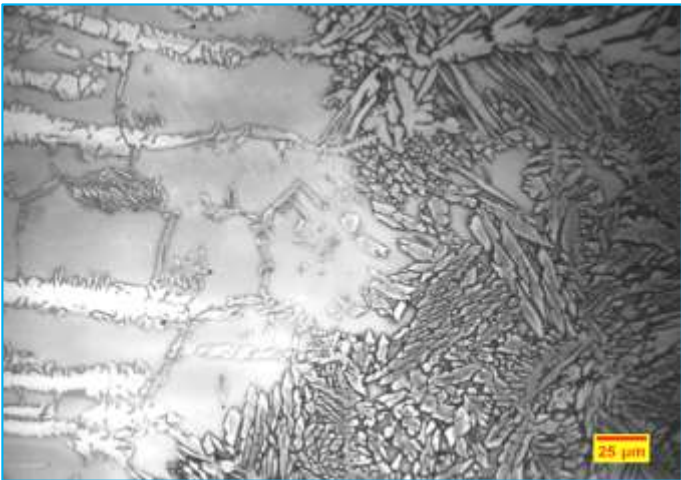


Figure IV.7 - Microstructure de la zone de liaison à la frontière avec le métal fondu (Duplex 2209).

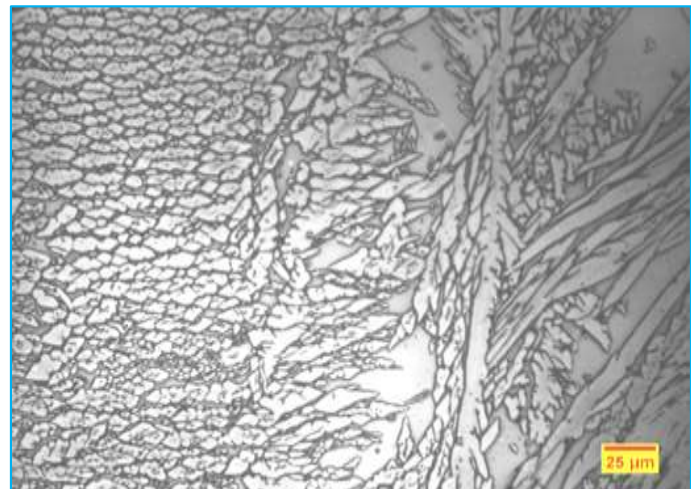
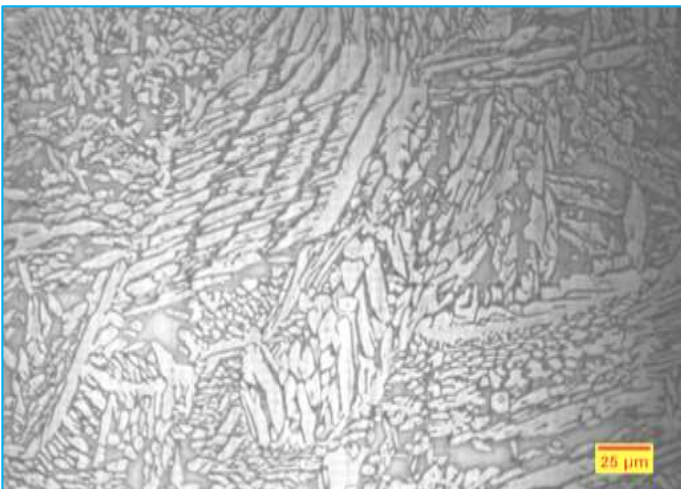


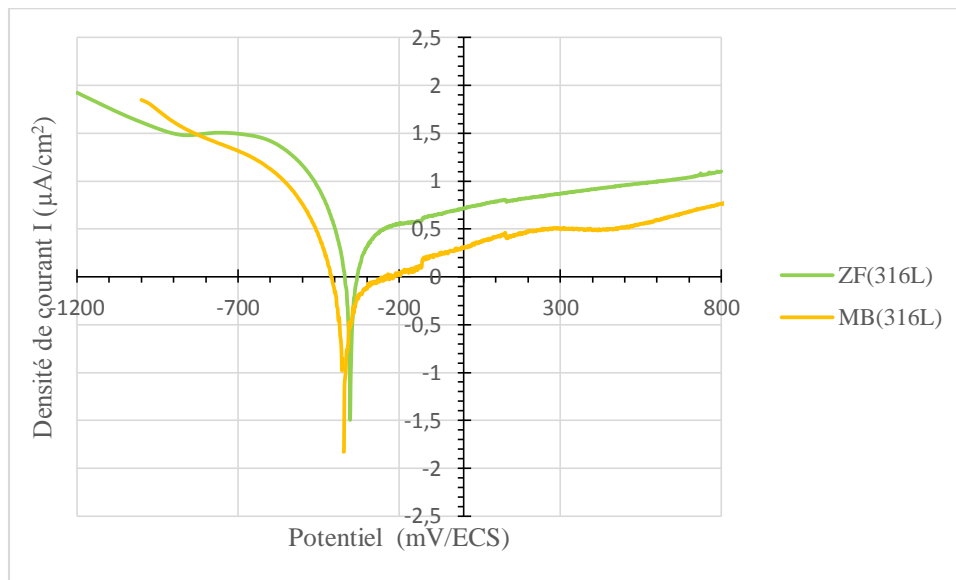
Figure IV.8 - Microstructure du métal de base de l'acier 2209.

## IV.2. Résultats des essais électrochimiques

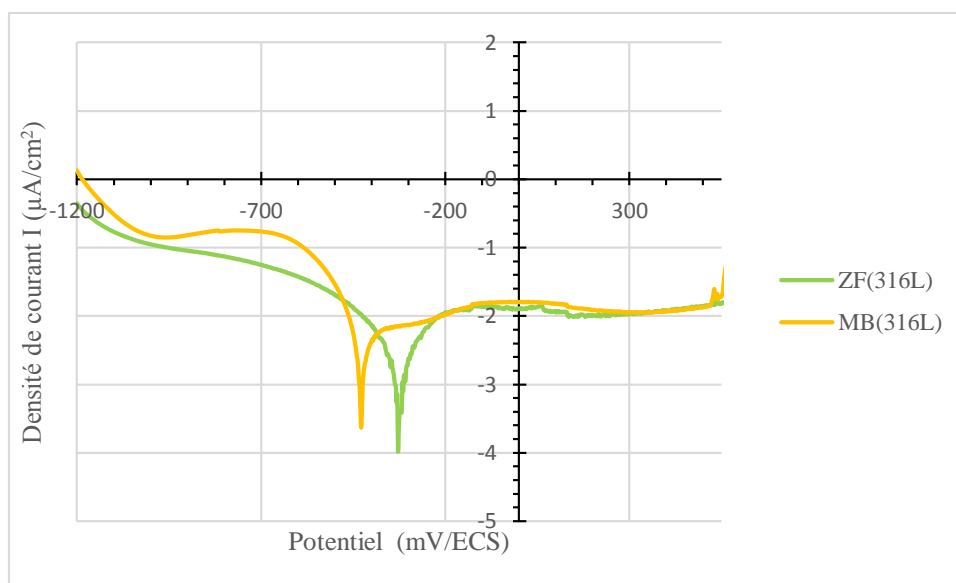
### IV.2.1 Courbes de polarisation potentiostatique

Les courbes de polarisation en coordonnées logarithmique sont représentées dans les figures de VI.9 à VI.12. Ces résultats montrent que dans les solutions aqueuses à basse concentration en NaCl (0,001%), le domaine de passivation de l'acier 316L est plus étendu que celui de l'acier duplex. Le domaine transpassif est atteint à environ 700 mV dans le cas du duplex 2209, alors qu'à 800 mV, dans le cas de l'acier inoxydable 316L, il n'est toujours pas atteint, preuve de l'exceptionnelle propriété de passivation du 316L, et de sa grande résistance dans ce milieu, comparativement à l'acier 2209.

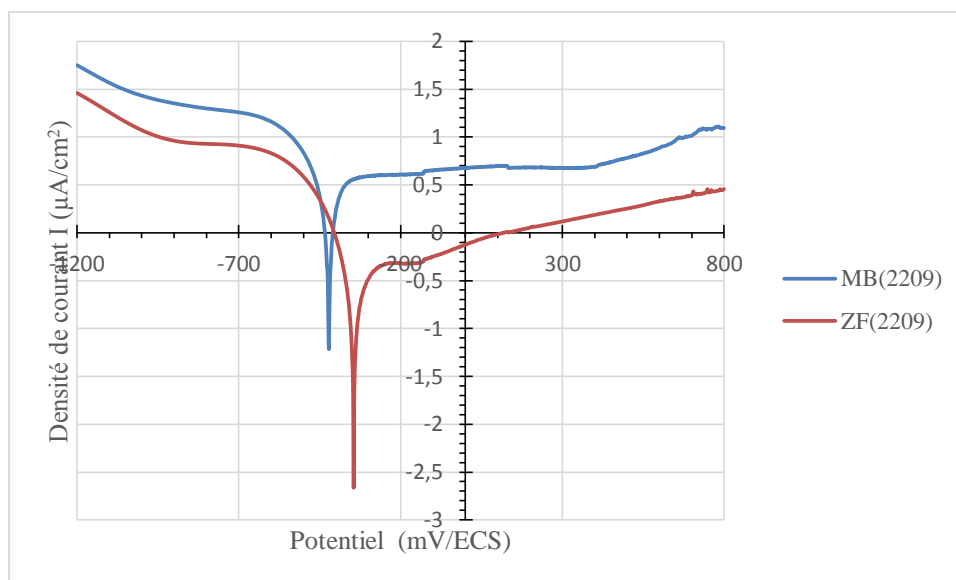
Dans les solutions les plus concentrées en NaCl (0,1%), le duplex possède le domaine de passivation le plus large. Le domaine transpassif est encore atteint à environ 700 mV dans le cas du l'acier inoxydable 2209, alors qu'à 550 mV, dans le cas de l'acier 316L. On note des fluctuations de courants sur la courbe de polarisation de la ZF du duplex 2209 au-delà de 500 mV. Ceci est dû à la formation et la repassivation spontanée des piqûres formées.



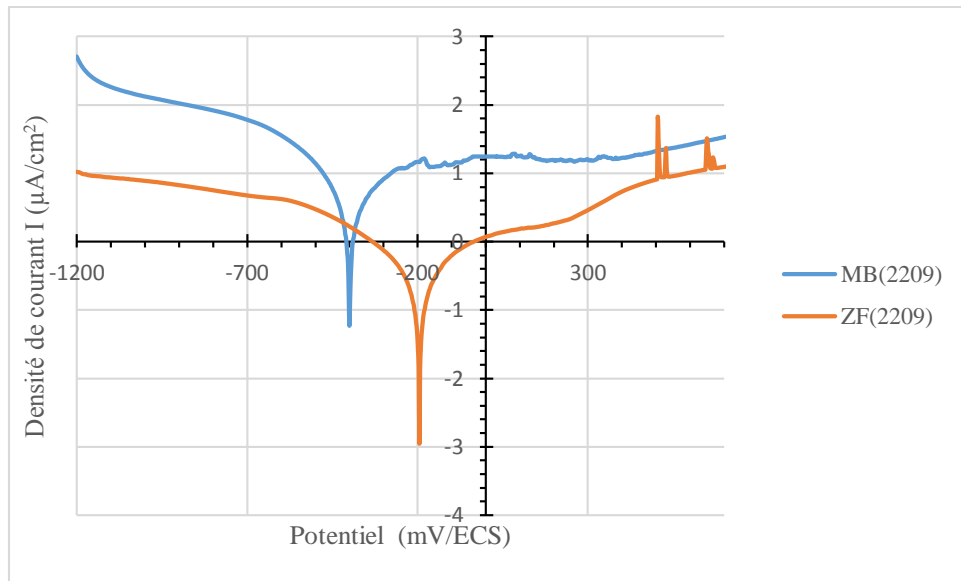
**Figure IV.9 - Courbes de polarisation potentiostatique de l'acier AISI 316L dans la solution de NaCl 0,001%.**



**Figure IV.10 - Courbes de polarisation potentiostatique de l'acier AISI 316L dans la solution de NaCl 0,1%.**



**Figure IV.11 - Courbes de polarisation potentiostatique de l'acier 2209 dans la solution de NaCl 0,001%.**



**Figure IV.12 - Courbes de polarisation potentiostatique de l’acier AISI 316L dans la solution de NaCl 0,1%.**

### VI.2.2 Calcul des Paramètres électrochimiques

Nous résumons dans les tableaux ci-dessous les valeurs des potentiels et des courants de corrosion ainsi que les pentes de Tafel  $\beta_a$  et  $\beta_c$ , calculées de l’extrapolation.

La résistance de polarisation  $R_p$  définit par la relation  $R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \Big|_{I=I_{corr}}$  est lié à la densité de courant de corrosion  $I_{corr}$  par la relation de Stern et Geary :  $I_{corr} = \frac{1}{2,3 \cdot R_p} \cdot \frac{\beta_a \cdot |\beta_c|}{\beta_a + |\beta_c|}$ , la vitesse de corrosion est déduite à partir de la loi de Faraday, on indique à la fin de chaque tableau le coefficient de corrélation linéaire associé à chaque extrapolation.

**Tableau IV.1 - Paramètres électrochimiques après polarisation pour l’acier duplex 2209.**

Métal de base (MB) 0.001 % NaCl		Métal fondu (ZF) 0.001 % NaCl	
$E_{corr}$	-425,7 mV	$E_{corr}$	-348,6 mV
$R_p$	12,35 K $\Omega$ .cm <sup>2</sup>	$R_p$	97,68 K $\Omega$ .cm <sup>2</sup>
$I_{corr}$	2,5086 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>	$I_{corr}$	0,4365 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>
$\beta_a$	473,3 mV	$\beta_a$	3040 mV
$\beta_c$	-179,2 mV	$\beta_c$	-147,7 mV
$V_{corr}$	29,42 $\mu$ m/an	$V_{corr}$	5,118 $\mu$ m/an
Coef	1	Coef	1

Métal de base (MB) 0.1 % NaCl		Métal fondu (ZF) 0.1 % NaCl	
$E_{corr}$	-405,2 mV	$E_{corr}$	-199,8 mV
$R_p$	10,11 K $\Omega$ .cm <sup>2</sup>	$R_p$	144,71 K $\Omega$ .cm <sup>2</sup>
$I_{corr}$	8,0025 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>	$I_{corr}$	0,3504 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>
$\beta_a$	613,9 mV	$\beta$	349,5 mV

$\beta_c$	-309,0 mV	$\beta_c$	-300,4 mV
$V_{corr}$	93,85 $\mu\text{m}/\text{an}$	$V_{corr}$	4,109 $\mu\text{m}/\text{an}$
$Coef$	0,9975	$Coef$	0,9994

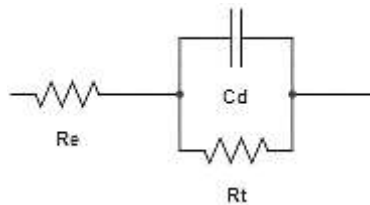
**Tableau IV.2** - Paramètres électrochimiques après polarisation pour l'acier AISI 316L.

Métal de base (MB) à 0.001 % NaCl		Métal fondu (ZF) 0.001 % NaCl	
$E_{corr}$	-375,7mV	$E_{corr}$	-355,5 mV
$R_p$	54,09 $\text{K}\Omega.\text{cm}^2$	$R_p$	19,6 $\text{K}\Omega.\text{cm}^2$
$I_{corr}$	0,7813 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$I_{corr}$	4,9728 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
$\beta_a$	2101,5mV	$\beta_a$	413 mV
$\beta_c$	-143,1 mV	$\beta_c$	-315 mV
$V_{corr}$	9,162 $\mu\text{m}/\text{an}$	$V_{corr}$	58,31 $\mu\text{m}/\text{an}$
$Coef$	1	$Coef$	1

Métal de base (MB) à 0.1 % NaCl		Métal fondu (ZF) 0.1 % NaCl	
$E_{corr}$	-433,6 mV	$E_{corr}$	-330,7 mV
$R_p$	5,29 $\text{K}\Omega.\text{cm}^2$	$R_p$	11,14 $\text{K}\Omega.\text{cm}^2$
$I_{corr}$	3,7019 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$I_{corr}$	4,8829 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
$\beta_a$	500,3mV	$\beta_a$	368 mV
$\beta_c$	-90,2 mV	$\beta_c$	-280,8 mV
$V_{corr}$	43,41 $\mu\text{m}/\text{an}$	$V_{corr}$	57,26 $\mu\text{m}/\text{an}$
$Coef$	0,9997	$Coef$	0,9967

### IV.2.3 Diagrammes d'impédance

Les figures IV.14 et IV.15 présentent les spectres d'impédance obtenus selon la représentation de Bode. Ces résultats peuvent être représentés par un circuit équivalent donné sur la figure ci-dessous dont les valeurs numériques sont rapportées dans les tableaux IV.3 et VI.4.



**Figure IV.13** – Le circuit équivalent du système métal/électrolyte.



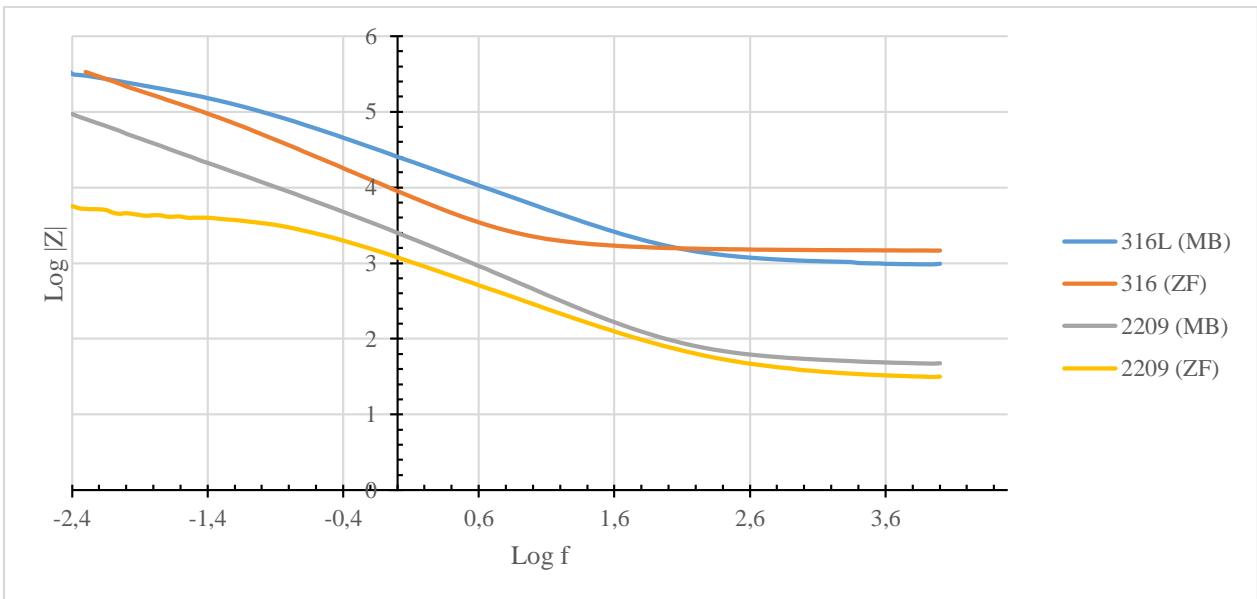
Ici  $R_e$  désigne la résistance de l'électrolyte,  $R_t$  la résistance de transfert de charge et  $C_d$  représente la capacité de double couche. L'épaisseur du film formé peut être approché par la relation suivante :

$$e = \frac{\epsilon \epsilon_0}{C_d}$$

- $e$  est l'épaisseur du film.
- $\epsilon$  est la constante diélectrique du film passif, qui adopte souvent une valeur approximative de 15,6 pour les alliages à base du fer.
- $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide, environ  $8.85 \times 10^{-12}$  F/m.

**Tableau IV.3** - Résultats de la spectroscopie d'impédance dans la solution de NaCl 0,001% après ajustement des paramètres.

	$R_e (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_t (k\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_d (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	Epaisseur du film (nm)
2209 (MB)	1,64	3,23	0,30	0,4602
2209 (ZF)	1,49	2,17	0,33	0,4183
316L (MB)	2,99	2,53	0,23	0,6002
316L (ZF)	3,16	2,73	0,26	0,5310

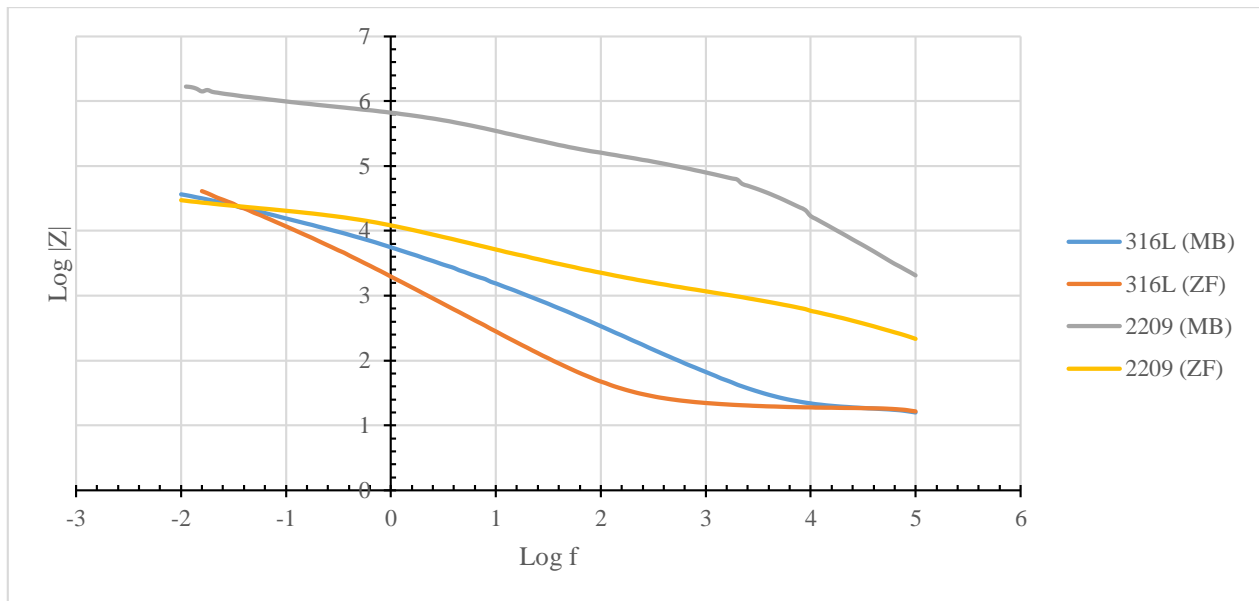


**Figure IV.14** – Diagramme de Bode obtenu pour le système acier/ NaCl 0,001%.

Le calcul de la résistance d'électrolyte dans la solution de NaCl de 0,1 % pour la nuance duplex nécessite une gamme de fréquence supérieure à 100kHz que l'instrument ne l'offre pas.

**Tableau IV.4** - Résultats de la spectroscopie d'impédance dans la solution de NaCl 0,1% après ajustement des paramètres.

	$R_e(\Omega. cm^2)$	$R_t (k\Omega. cm^2)$	$C_d(\mu F. cm^{-2})$	Epaisseur du film (nm)
2209 (MB)	/	6	0,17	0,8121
2209 (ZF)	/	3,1	0,24	0,5752
316L (MB)	1,3	3,1	0,26	0,5310
316L (ZF)	1,3	3,2	0,29	0,4760



**Figure IV.15** – Diagramme de Bode obtenu pour le système acier/ NaCl 0,1%.

# **Conclusion**

## **Conclusion**

Cette étude nous a permis de conclure que le comportement à la corrosion uniforme de ces deux aciers est principalement contrôlé par le rapport des phases et leur teneur en élément d'alliage alors que la résistance à la piqûration est essentiellement contrôlée par les teneurs en nickel et en azote. L'écart entre les paramètres qui conditionnent le processus de corrosion est attribuable au type du film de passivation formée dans les différents milieux étudiés. L'acier inoxydable austénitique fait preuve d'un bon comportement vis-à-vis de la corrosion dans les solutions à basse concentration en NaCl. L'exceptionnelle résistance à la corrosion de l'acier inoxydable duplex en fait un matériau de choix pour les utilisations dans lesquelles il est exposé à des milieux concentrés en ions chlorures.

# **Bibliographie**

## Bibliographie

- [1]. C. Michel. “*Matériaux industriels, Matériaux métallique*”. Dunod. Paris(2008).
- [2]. A.N.SAKFALI “*Comportement en conditions de fatigue thermique d'une soudure duplex de nuance UNS S 31803*”. PFE. ENP. Alger (1996).
- [3]. P. Gympel, A.Norbert. “*Les aciers inoxydables : Propriétés, mise en œuvre, emploi, normes*”. Technique et Documentation Lavoisier(1990).
- [4]. K. Sieradzki, R. C. Newman, “*A Percolation Model for Passivation in Stainless Steels*”. Journal of The Electrochemical Society, 1979-1980 (1986).
- [5] H. H. Uhlig , “*Passivity in metals and alloys*”. Corrosion Science, 19, 777-791 (1979).
- [6] B. Diawara, Y-A. Beh, P. Marcus, “*Nucleation and growth of oxide layers on stainless steels (Fe-Cr) using a virtual oxide layer model*”. Journal of Physical Chemistry C, 114, 19299-19307 (2010).
- [7] V. Maurice, W. P. Yang, P. Marcus, “*X-Ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy study of passive films formed on (100) Fe-18Cr-13Ni single-crystal surfaces*”. Journal of the Electrochemical Society, 145, 909-920 (1998).
- [8] C. M. Abreu, M. J. Cristobal, X. R. Novoa, G. Pena, M. C. Perez, “*Characterisation of the electrochemical behaviour of cerium implanted stainless steels*”. Electrochimica Acta, 47, 2215-2222 (2002)
- [9]. C. M. Abreu, M. J. Cristobal, R. Losada, X. R. Novoa, G. Pena, M. C. Perez, “*High frequency impedance spectroscopy study of passive films formed on AISI 316 stainless steel in alkaline medium*”. Journal of Electroanalytical Chemistry, 572 335-345 (2004).
- [10] C. M. Abreu , M. J. Cristobal, R. Losada, X. R. Novoa, G. Pena, M. C. Perez, “*The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels*”. Electrochimica Acta, 51, 2991-3000 (2006).
- [11] Nathalie LE BOZEC, “*Réaction de réduction de l’oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion*”. Thèse de doctorat. Université de Bretagne Occidentale.2000.
- [12] Toni Massoud, “*Nanostructure et propriétés électroniques locales des couches passives sur nickel et acier inoxydable*”. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie. Paris VI. 2012.
- [13] L.Francesco. “*Fragilisation par l’hydrogène de l’acier inoxydable austéno - ferritique Z2CND22 05 - role de la microstructure*”. Thèse de doctorat. Ecole Centrale. Paris.1997.
- [14] J.O. Nillson, “*Super duplex stainless steels*”. Materials Science and Technology, Vol.8, (Année 1992).
- [15] R.Dohnke, C.Gillessen, T.Ladwein, U.Reichel, “*Nitrogen makes duplex better*”. Stainless Steel Europe.1991.

[16] **J.P.Audouard, A.Desestret, D.Jobard**, “*Duplex Stainless Steel*”, La Haye, Nederland Instituut voor Lastechnieck, 1986.

[17] **B.Bonnefois,P.Jean Cunat**. “ *Souder les aciers inoxydables*”. Les editions de physique (2000).

[18] **R.Badji**. “*Influence des traitements thermiques à haute température sur l'évolution de la texture et de la microstructure des soudures d'acier inoxydable duplex 2205*”. *Thèse de doctorat. ENP. Alger.*2013.

[19]. **P.J. CUNAT** “*Réservoirs, Soudage en chaudronnerie* ”. Techniques de l'ingénieur. fasc A683 (1985).