



HAL
open science

Influence des paramètres des procédés de fabrication additive métallique sur le comportement en corrosion de l'acier inoxydable 316L

Alexis Fouchereau

► **To cite this version:**

Alexis Fouchereau. Influence des paramètres des procédés de fabrication additive métallique sur le comportement en corrosion de l'acier inoxydable 316L. Chimie analytique. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS426 . tel-04399403

HAL Id: tel-04399403

<https://theses.hal.science/tel-04399403v1>

Submitted on 17 Jan 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Sorbonne Université

Ecole doctorale 388

UMR 7197 / LRS & CEA Saclay / LECNA

Influence des paramètres des procédés de fabrication additive métallique sur le comportement en corrosion de l'acier inoxydable 316L

Par Alexis FOUCHEREAU

Thèse de doctorat de Physico-Chimie

Présentée et soutenue publiquement le 5 octobre 2023

Devant un jury composé de :

M. Stéphane RIOUAL, Maître de Conférence Lab-STICC, Université de Brest (Rapporteur)

M. Xavier FEAUGAS, Professeur LaSIE, Université de La Rochelle (Rapporteur)

Mme Cécilie DUHAMEL, Professeure Institut Mines-Telecom, Mines ParisTech (Examineur)

M. Kevin OGLE, Professeur IRCP, Chimie ParisTech, Université PSL (Examineur)

M. Vincent VIVIER, Directeur de recherche CNRS, LRS (Directeur de thèse)

Mme Beatriz PUGA, Ingénieure de Recherche, CEA Saclay (Encadrante de thèse)

M. Hicham MASKROT, Ingénieur de Recherche, CEA Saclay (Encadrant de thèse, invité)

Mme Oumaïma GHARBI, Chargée de Recherche CNRS, LRS (Encadrante de thèse, invité)

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu les membres de mon jury de thèse, M. Stéphane Rioual, M. Xavier Feaugas, Mme Cécilie Duhamel et M. Kevin Ogle pour le temps consacré à l'évaluation de mon travail et pour la qualité de nos échanges scientifiques durant la soutenance.

Je souhaite remercier les Programmes Transversaux de Compétence Matériaux et Procédés (PTC MP) ainsi que les projets MATER et ASMAT pour le financement de la thèse.

Un grand merci à mon équipe encadrante pour leur investissement et leur accompagnement durant ces trois années. Tout d'abord, merci à Beatriz, mon encadrante du LECNA, d'avoir cru en moi en me proposant de travailler sur ce sujet innovant et transverse, entre les domaines de la fabrication additive et de la corrosion. Durant ces trois années, ton bureau, situé juste à côté du mien, est devenu un lieu de partage intellectuel et de réflexion. Mais surtout, j'aimerais te remercier pour ta bienveillance et ta patience. Tu as toujours su trouver les mots justes pour que je me sente épanoui et confiant dans mon travail même durant les moments plus difficiles de la thèse.

Je remercie également Hicham et Fernando, mes encadrants du LISL. Votre approche novatrice a insufflé une énergie nouvelle à nos échanges, nous incitant à aborder le sujet sous des perspectives stimulantes. La confiance que vous m'avez témoignée et votre bienveillance envers mon travail sont des soutiens qui m'ont profondément marqué.

Enfin, Vincent et Oumaima, je souhaite également vous remercier pour votre encadrement chaleureux au sein du LRS et votre expertise. Vos conseils avisés, empreints d'un sens de l'humour aiguisé, ont constitué des atouts précieux tout au long de ce travail.

Durant la thèse, j'ai également eu la chance de collaborer avec des personnes exceptionnelles au sein du service de corrosion (S2CM), du LISL et du LRS. Trop nombreux pour être tous cités, j'aimerais remercier l'ensemble de ces personnes,

ingénieurs ou techniciens, qui m'ont aidé et accompagné de nombreuses fois et avec qui j'ai passé de très bons moments au laboratoire ou en dehors.

J'ai une pensée particulière pour mes collègues doctorants du S2CM, du LISL et du LRS. Notre soutien mutuel a été une ressource inestimable, et je vous souhaite à tous le plus grand succès dans vos projets respectifs. J'aimerais adresser plus spécialement mes remerciements à Ines Bahtit, collègue doctorante devenue très rapidement une véritable amie, avec qui j'ai partagé le bureau de la pièce 168 et mes plus grands éclats de rire au laboratoire.

Finalement, j'aimerais remercier et dédier ce travail à des personnes très spéciales à mes yeux qui ont joué un rôle crucial avant, puis pendant cette aventure. Tout d'abord, à mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes choix et encouragé à poursuivre mes efforts pour atteindre mes objectifs. Ensuite également à mes frères, qui ont toujours été des sources d'inspiration pour moi et enfin à toi, Tanina pour l'amour que l'on se porte depuis plusieurs années et pour ton soutien infailible, qui ont rendu cette aventure plus belle encore que je ne pouvais l'imaginer.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	9
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART	13
1.1. La fusion laser sur lit de poudre	14
1.1.1. <i>Principe</i>	14
1.1.2. <i>Phénomènes physico-chimiques associés au procédé L-PBF</i>	16
1.1.3. <i>Le mécanisme de solidification</i>	20
1.2. Optimisation du matériau en L-PBF	21
1.2.1. <i>Le laser</i>	21
1.2.2. <i>Conditions ambiantes</i>	22
1.2.3. <i>Influence de la matière première</i>	23
1.2.4. <i>Les paramètres du procédé L-PBF</i>	25
1.3. L'acier inoxydable austénitique 316L	31
1.3.1. <i>Composition chimique</i>	31
1.3.2. <i>Comparaison des microstructures obtenues par voie conventionnelle et par L-PBF</i>	33
1.3.3. <i>Effet du post-traitement thermique sur la microstructure L-PBF</i>	40
1.3.4. <i>Le cas spécifique de l'acier 316L L-PBF Praxair</i>	45
1.4. Comportement en corrosion des aciers inoxydables	47
1.4.1. <i>Description générale</i>	47
1.4.2. <i>Le phénomène de passivité</i>	49
1.4.3. <i>Impact de la microstructure sur le comportement en corrosion du 316L L-PBF</i>	52
1.4.4. <i>Influence du milieu chimique sur le comportement en corrosion des aciers L-PBF</i>	55
1.5. Conclusion du chapitre 1	69

CHAPITRE 2 : OBJECTIFS ET DEMARCHE EXPERIMENTALE	73
2.1. Objectifs et démarche	74
2.2. Elaboration des matériaux et évolution des propriétés microstructurales	77
<i>2.2.1. Matières premières et imprimante 3D L-PBF</i>	<i>77</i>
<i>2.2.2. Traitements thermiques</i>	<i>78</i>
2.3. Techniques d'analyse et montages expérimentaux	79
<i>2.3.1. Analyses de surface</i>	<i>80</i>
<i>2.3.2. Analyses en corrosion</i>	<i>85</i>
2.4. Conclusion du chapitre 2	94
CHAPITRE 3 : INFLUENCE DE LA MATIERE PREMIERE SUR LA FABRICATION ET LA MICROSTRUCTURE DE L'ACIER INOXYDABLE 316L	96
3.1. Caractérisation des matières premières commerciales	97
<i>3.1.1. Composition chimique</i>	<i>97</i>
<i>3.1.2. Conductivité thermique</i>	<i>98</i>
<i>3.1.3. Propriétés du lit de poudre : granulométrie, densité, coulabilité et énergie d'avalanche</i>	<i>99</i>
<i>3.1.4. Morphologie et hétérogénéités chimiques</i>	<i>101</i>
3.2. Etude paramétrique et optimisation des paramètres du procédé L-PBF	105
<i>3.2.1. Les différentes combinaisons de paramètres évaluées</i>	<i>105</i>
<i>3.2.2. Evaluation de la qualité des pièces produites</i>	<i>108</i>
3.3. Caractérisation métallurgique des aciers	111
<i>3.3.1. Composition chimique</i>	<i>111</i>
<i>3.3.2. Phases cristallographiques</i>	<i>112</i>
<i>3.3.3. Microstructure</i>	<i>113</i>
<i>3.3.4. Nanostructure</i>	<i>119</i>
3.4. Conclusion du chapitre 3	127

CHAPITRE 4 : COMPORTEMENT EN CORROSION DES ACIERS 316L L-PBF SANS TRAITEMENT THERMIQUE	130
4.1. Réactivité des poudres et aciers L-PBF dans l'acide sulfurique	131
4.2. Réactivité des aciers 316L dans l'acide nitrique pur	136
4.2.1. <i>Etude de la cinétique de corrosion : essais d'immersion</i>	137
4.2.2. <i>Etude électrochimique des aciers 316L L-PBF</i>	138
4.3. Réactivité des aciers 316L dans l'acide nitrique contenant des ions oxydants	143
4.3.1. <i>Etude de la cinétique de corrosion : essais d'immersion</i>	143
4.3.2. <i>Réponse électrochimique des aciers 316L L-PBF en milieu fortement oxydant</i>	151
4.3.3. <i>Impact de la surface corrodée sur la réponse électrochimique des aciers 316L L-PBF en milieu fortement oxydant</i>	155
4.3.3. <i>Composition chimique des joints de grains</i>	160
4.4. Conclusion du chapitre 4	166
CHAPITRE 5 : COMPORTEMENT EN CORROSION DES ACIERS 316L L-PBF APRES TRAITEMENT THERMIQUE	169
5.1. Caractérisation métallurgique des aciers	170
5.1.1. <i>Phases cristallographiques</i>	170
5.1.2. <i>Microstructure</i>	171
5.1.3. <i>Nanostructure</i>	177
5.2. Réactivité des aciers 316L traités thermiquement dans l'acide nitrique contenant des ions oxydants	181
5.2.1. <i>Cinétique de corrosion : Essais d'immersion</i>	182
5.2.2. <i>Réponse électrochimique des aciers 316L L-PBF traités thermiquement en milieu fortement oxydant</i>	190
5.2.3. <i>Impact de la surface corrodée sur la réponse électrochimique des aciers 316L L-PBF traités thermiquement en milieu fortement oxydant</i>	194
5.2.4. <i>Composition chimique des joints de grains</i>	202
5.3. Conclusion du chapitre 5	205
CONCLUSION GENERALE	208
ANNEXES	213
REFERENCES	222
RÉSUMÉ EN FRANÇAIS	246
RÉSUMÉ EN ANGLAIS	247

INTRODUCTION

Cette étude se place dans le cadre du développement de la fabrication additive, qui regroupe l'ensemble des procédés permettant de fabriquer, couche par couche, par ajout de matière, un objet physique à partir d'un objet numérique. Les procédés de fabrication additive présentent un certain nombre d'avantages, à savoir de pouvoir fabriquer des pièces complexes répondant à des caractéristiques techniques précises. Son utilisation pour concevoir et fabriquer des prototypes, personnaliser de nouvelles pièces, élaborer en continu des pièces de grande complexité géométrique en réduisant le nombre d'étapes, réparer des objets, font de cette technologie, une technologie très compétitive.

La fabrication additive est étudiée dans le but de répondre aux enjeux stratégiques du CEA. Dans ce cadre, le DRMP (Département de Recherche sur les Matériaux et la Physico-chimie) vise à augmenter ses compétences dans le domaine en démontrant que les objets obtenus par fabrication additive répondent aux besoins du nucléaire et des énergies alternatives. Pour cela, les performances doivent être évaluées et le comportement des matériaux en usage doit être compatible avec les contraintes environnementales et normatives. Dans cette approche, les premières études au sein du CEA ont montré que selon les conditions de fabrication, le comportement mécanique et sous irradiation est comparable à celui d'un matériau conventionnel [1]. De plus, l'influence de la nature de la poudre sur les caractéristiques microstructurales du matériau a elle aussi été évaluée. Cette investigation a été menée en comparant et en caractérisant les aciers 316L obtenus par le procédé de fusion laser sur lit de poudre (L-PBF pour « Laser-Powder Bed Fusion ») à partir de poudres provenant de différents fournisseurs industriels. Un résultat inattendu a été observé en comparant la microstructure de l'acier 316L issue de la poudre fournie par Trumpf, par rapport à celle issue de la poudre fournie par Praxair [1]. En effet, l'acier 316L Trumpf présente une microstructure typique de l'acier 316L obtenu par le procédé L-PBF (présence de grains colonnaires typiques du procédé). En revanche, l'acier 316L Praxair présente une microstructure non colonnaire spécifique [1].

Concernant la résistance à la corrosion, peu de résultats existants permettent de mettre en évidence l'influence des paramètres du procédé et des matières

premières, notamment dans des milieux spécifiques comme l'acide nitrique concentré.

L'objectif de ce travail de thèse est donc d'évaluer l'influence de la microstructure, en lien avec la matière première, sur le comportement en corrosion de l'acier 316L élaboré par le procédé L-PBF, afin de mieux définir la relation microstructure-propriété régissant le comportement de ces matériaux.

L'approche du projet de thèse est multidisciplinaire. Pour cette raison, j'ai eu l'opportunité de mener ces travaux de recherche au sein de laboratoires spécialistes dans différents domaines. Plus précisément, une collaboration entre le S2CM, le SRMA du CEA et le LRS du CNRS a été mise en place. L'intérêt de cette collaboration est d'allier la partie liée au procédé, au niveau de la plateforme SAMANTA de fabrication additive du SRMA, à la partie corrosion des matériaux et réactivité de surface du S2CM et du LRS. En corrosion, les compétences du S2CM et du LRS sont complémentaires. L'expertise du S2CM est dédiée au comportement macroscopique des matériaux, dans des conditions sévères et/ou à haute température. Au sein du LRS, un champ d'expertise complémentaire est dédié à des approches en corrosion plus locales.

Les performances de ces matériaux sont évaluées pour des applications nucléaires, notamment dans le cadre du retraitement du combustible nucléaire usé. Ce recyclage est réalisé selon un procédé chimique appelé PUREX pour « Plutonium and Uranium Refining by EXtraction ». L'intérêt principal de ce procédé chimique est d'assurer la séparation du plutonium et de l'uranium lors d'une extraction liquide-liquide. Pour réaliser cette étape de retraitement, les équipements sont en acier inoxydable austénitique en raison de leur bonne tenue dans le milieu nitrique, fortement oxydant. Toutefois, une grande majorité des aciers inoxydables austénitiques, dont l'acier 316L, subissent une forte corrosion intergranulaire en milieu nitrique fortement oxydant, ce qui est préjudiciable du point de vue industriel et qui ne garantit pas une bonne durabilité des installations. Dans un contexte où des solutions anticorrosion sont requises, ce projet de thèse s'intéresse donc à l'effet des nouvelles caractéristiques métallurgiques induites par des

procédés innovants tels que la fusion laser sur lit de poudre sur les propriétés en corrosion de l'acier inoxydable 316L.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une étude bibliographique du procédé L-PBF, des propriétés microstructurales des aciers 316L L-PBF et de leur comportement en corrosion.

Le deuxième chapitre est dédié aux objectifs et à la démarche de la thèse et décrit les différentes techniques et montages expérimentaux utilisés au cours de ce travail.

Le troisième chapitre est consacré à l'influence de la matière première sous forme de poudres métalliques sur la fabrication et la microstructure de l'acier 316L. Il présentera les caractérisations des matières premières, l'étude paramétrique en lien avec l'optimisation du procédé L-PBF et enfin les caractérisations métallurgiques des aciers produits sans post-traitement thermique.

Le quatrième chapitre s'intéresse au comportement en corrosion des aciers 316L produits par fabrication additive sans post-traitement thermique. D'une part, le comportement en corrosion est étudié dans l'acide sulfurique pour comparer la réactivité électrochimique des aciers à celles des matières premières. D'autre part, le comportement en corrosion des aciers sans post-traitement thermique est étudié en milieu nitrique, dans des conditions peu agressives conformes aux normes d'utilisation du 316L et dans des conditions plus oxydantes qui dépassent les domaines préconisés d'utilisation de cette nuance.

Finalement, le dernier chapitre du manuscrit s'intéresse au cas des aciers 316L L-PBF après différents post-traitements thermiques (750 °C et 1200 °C pendant 1 h). L'évolution des propriétés microstructurales lors de l'application de post-traitements thermiques sera tout d'abord présentée. Puis, le comportement en corrosion de ces matériaux sera étudié et discuté en milieu nitrique fortement oxydant.

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

1.1. La fusion laser sur lit de poudre

La fabrication additive (FA) est un processus de fabrication pouvant être résumé en deux étapes jusqu'à l'obtention du produit fini. La création de produits par fabrication additive commence par l'élaboration d'un modèle numérique, créé à l'aide d'un logiciel de conception assistée par ordinateur (CAO), ayant pour objectif de décrire la géométrie précise de la pièce à fabriquer. Au terme du travail de CAO, un fichier STL (STéréoLithography) est créé et enregistré. Il a pour fonction d'assurer le transfert des données CAO vers les machines de fabrication additive. Au niveau de ces machines, le procédé consiste en la génération d'une couche de matière d'épaisseur fixée suivant un contour prédéfini. La deuxième étape consiste à générer une nouvelle couche par addition de matière au-dessus de la couche précédente [2].

L'avantage de la fabrication additive est de bouleverser les techniques traditionnelles de fabrication qui se définissent comme étant des procédés soustractifs (par enlèvement de matière) à partir d'une ébauche brute. On s'affranchit par ce biais également des procédés de formages pour lesquels la matière est portée à l'état liquide, puis mise en forme par écoulement. De plus, ces procédés offrent de nouvelles perspectives pour la réalisation de formes complexes (géométrie, structures internes, matériau, fonction), irréalisables par des procédés d'usinages [3]. Il est également possible de produire des objets personnalisés multi-matériaux, notamment à partir de jonctions entre matériaux de différentes natures ou par l'intermédiaire de gradient de composition. Ainsi, la fabrication additive se révèle être une technique de fabrication très compétitive, notamment de par la très faible quantité de déchets qu'elle produit [4].

Il existe de nombreux procédés de fabrication additive métallique mais un seul de ces procédés sera décrit et utilisé dans la suite de ce manuscrit. Il s'agit du procédé de fusion laser sélective sur lit de poudre.

1.1.1. Principe

La fusion laser sélective sur lit de poudre est également appelée SLM (Selective Laser Melting) ou L-PBF (Laser - Powder Bed Fusion). Elle constitue une

technique de fabrication additive utilisant un laser à haute densité de puissance, qui constitue la source d'énergie et permet de faire fondre et fusionner, couche par couche, des métaux initialement sous forme de poudre [5,6]. Une série d'étapes est consacrée à la préparation des données par conception assistée par ordinateur (CAO), à la création des fichiers STL et leur traitement. Le procédé L-PBF commence avec la pose d'une fine couche de poudre métallique sur un substrat dans une chambre de construction où l'atmosphère est contrôlée (le plus souvent sous argon ou azote) afin de limiter l'oxydation éventuelle du matériau. Le laser à haute densité d'énergie effectue un balayage et fusionne ainsi ce lit de poudre suivant un schéma présélectionné par le modèle numérique. Lorsque le balayage laser terminé et après solidification, le plateau de fabrication s'abaisse et une nouvelle couche de poudre au-dessus de la précédente est déposée. Un second balayage laser se produit alors sur ce nouveau lit de poudre. Au cours de ces étapes, la croissance de la pièce se fait par additions successives de sections [7]. Cependant, la fusion et la solidification qui ont lieu durant ce procédé provoquent l'apparition de contraintes thermomécaniques résiduelles [8]. Afin d'éliminer ces contraintes résiduelles, des post-traitement thermiques sont généralement appliqués [9]. Le principe du procédé L-PBF est résumé par le schéma présenté *Figure 1*.

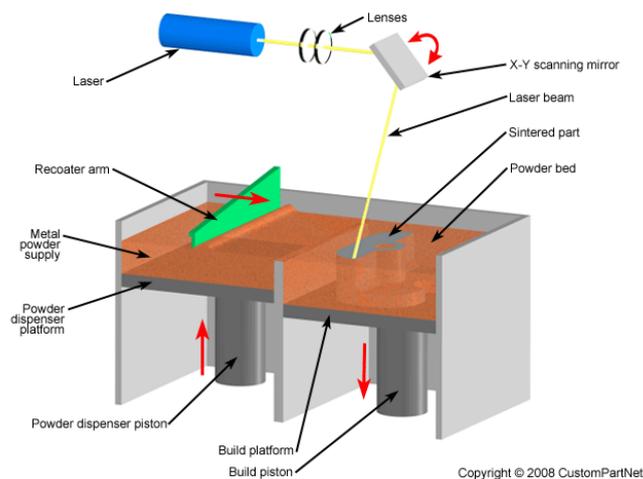


Figure 1 : Schéma de principe du procédé L-PBF.

1.1.2. Phénomènes physico-chimiques associés au procédé L-PBF

Le procédé L-PBF présente des phénomènes physiques particuliers issus du chauffage, de la fusion de la poudre et de la solidification rapide (transformation de phase depuis l'état solide vers l'état liquide par nucléation et croissance) du matériau fondu pour former le composant souhaité. Les phénomènes physiques que l'on peut retrouver sont relatifs à l'absorption de la poudre au regard de l'irradiation laser [10].

Lors de la fusion, la capacité calorifique et la chaleur latente, propriétés spécifiques de chaque matériau, doivent être prises en compte. La poudre rentre en fusion instantanément et un bain de fusion apparaît [11].

L'apparition du bain de fusion et le mécanisme de solidification qui s'en suit vont contrôler la structure des grains et la texture cristallographique [12].

Dans les systèmes cubique face centrée (CFC), la direction cristallographique principale correspond à l'orientation $\langle 100 \rangle$. Étant donné que la solidification du bain de fusion se produit sur des couches précédemment déposées, le processus de solidification est principalement contrôlé par la croissance des grains préexistants sous-jacents plutôt que par la nucléation de nouveaux grains. Ce phénomène correspond à une croissance épitaxiale des grains. Les grains avec un axe cristallographique suivant la direction du gradient thermique croîtront plus facilement. Dans ces conditions, pour un unique bain de fusion qui se solidifie le long de la direction de construction, les grains avec une orientation $\langle 100 \rangle$ se développeront préférentiellement depuis le fond du bain de fusion vers son centre [11]. Aussi, compte-tenu de la forme des bains de fusion (les grains au bord du bain $\langle 100 \rangle$ sont orientés à 45° par rapport à la direction de construction) et de la refonte liée au passage adjacent du laser, les grains formés dans la zone refondue auront tendance à être orientés $\langle 110 \rangle$ [11]. Le schéma de circulation du bain liquide qui est représenté sur la *Figure 2* a un effet majeur sur la distribution de température dans l'alliage liquide. Cette distribution influence les vitesses de chauffage et de refroidissement, le schéma de solidification et la microstructure [13].

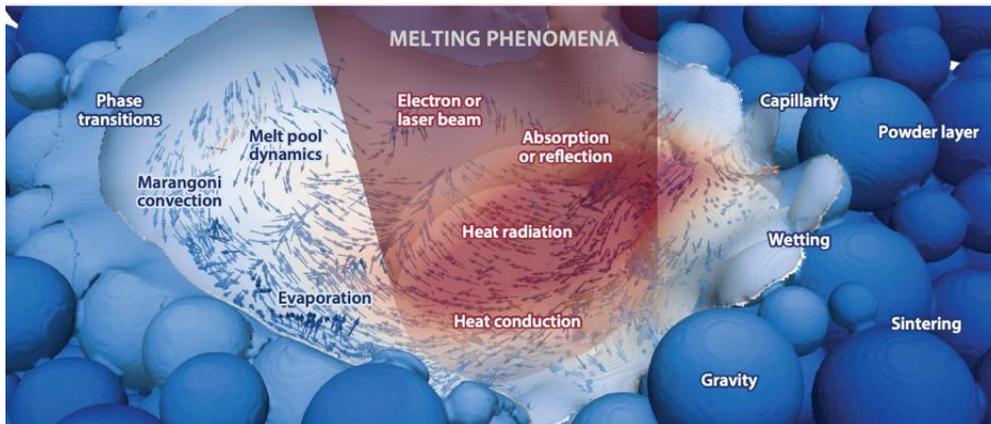


Figure 2 : Transfert de chaleur et dynamique du bain de fusion pendant la fabrication additive [13].

Les cycles thermiques variables dans l'espace entraînent une microstructure et des propriétés inhomogènes. En fait, la fabrication additive présente plus de similitudes avec le soudage que le moulage [14]. Cette similitude est la conséquence de la présence d'une source de chaleur locale et en mouvement. Malgré cela, il existe des différences avec le soudage qui proviennent du fait que la source de chaleur interagit très différemment avec un lit de poudre et du métal solide. De plus, dans le cas de la soudure, on retrouvera du métal solide de base qui entoure la zone de fusion des deux côtés, ce qui n'est pas le cas pour les procédés de fabrication additive (FA) [15].

Il y a donc plusieurs phénomènes physiques impliqués dans la formation d'un bain de fusion, y compris l'absorption et la réflexion optiques, le transfert de chaleur et de masse, la transformation de phase, le mouvement de l'interface entre les phases solides et liquides, l'écoulement de fluide provoqué par les gradients de tension superficielle et les réactions chimiques à l'intérieur du bain de fusion [16].

Trois modes de fusion sont susceptibles de se produire à l'intérieur du bain de fusion : le mode de conduction, le mode de transition ou le mode keyhole [17,18]. Le mode de fusion considéré comme optimal est le mode de transition. Bertoli et al. ont établi un graphique qui détermine le mode de fusion (conduction ou keyhole) en fonction de la profondeur du bain de fusion et de la densité volumique d'énergie (Figure 3) [19]. Les résultats montrent que des densités d'énergie et profondeurs de bain de fusion faibles favorisent le mode de conduction.

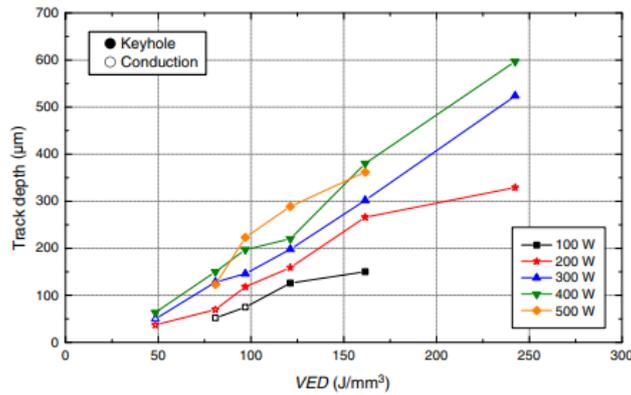


Figure 3 : Profondeur du bain de fusion (track depth) en fonction de la densité volumique d'énergie (VED) et identification du mode de fusion (conduction et keyhole) pour l'acier inoxydable 316L [19].

La vitesse de refroidissement et la géométrie du bain de fusion (taille et forme) génèrent un gradient de température entre le centre et le bord et induisent l'apparition de gradients de tension superficielle qui inclinent le bain de fusion [20,21].

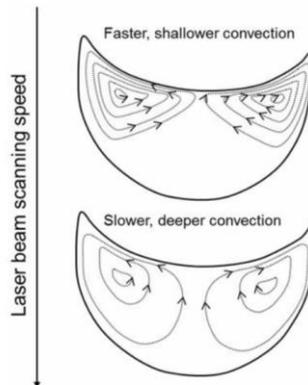


Figure 4 : Effet de la vitesse de balayage du faisceau laser sur la force et la profondeur de convection en L-PBF [11].

La Figure 4 illustre l'effet de la diminution de la vitesse de balayage sur la force du flux de Marangoni et sur la profondeur de convection [11].

En outre, les paramètres fréquemment utilisés pour contrôler le bain de fusion sont la puissance du faisceau laser P (W), la vitesse du faisceau V ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) et un terme suggérant une estimation de la surface du bain de fusion et qui dépend du procédé de fabrication additive mis en œuvre. En L-PBF, ce terme correspond au produit de la distance séparant deux traits laser adjacents, noté HD (mm), et l'épaisseur de la couche de poudre déposée sur le plateau, notée e (mm). Ces paramètres

permettent une estimation grossière de l'apport total d'énergie par unité de volume, c'est à dire de la densité d'énergie volumique (VED) en $J.mm^{-3}$ dont l'expression est la suivante [22] :

$$VED = \frac{P}{v.HD.e} \quad (1)$$

De plus, la direction du gradient thermique à l'intérieur du bain de fusion peut changer, et dans ce cas, la solidification du bain de fusion est modifiée. Les différences de géométrie d'un bain de fusion sont schématisées sur la *Figure 5* [15]. Lorsque les vitesses de balayages sont rapides, le bain de fusion est allongé et peu profond : la direction du gradient thermique est alignée avec la direction de construction [22].

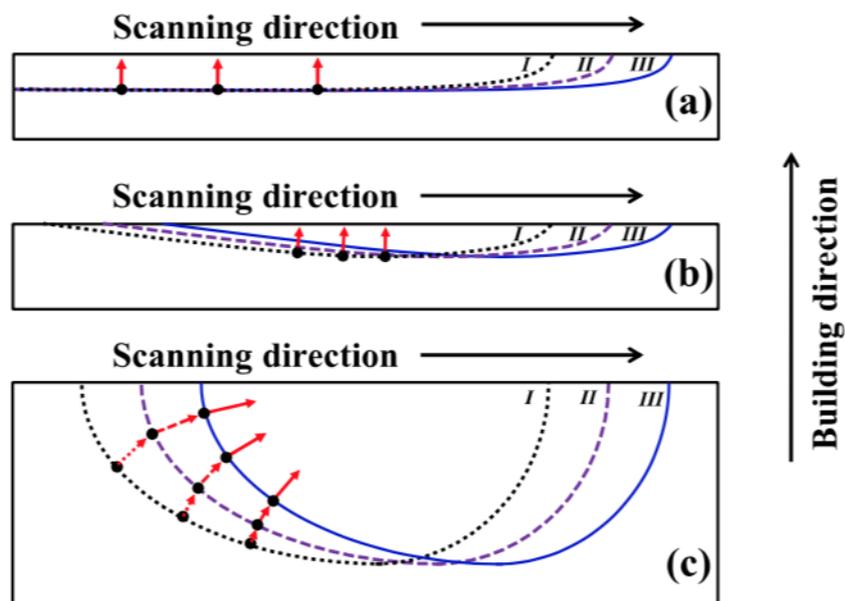


Figure 5: Schéma représentant la géométrie du bain de fusion en fonction de la vitesse de balayage : De a) à b) à c) le bain de fusion devient plus étroit et plus profond (modification du gradient thermique local) en raison de vitesses de balayages plus faibles [15].

Dans certains cas, la structure se compose d'un mélange de grains alignés parallèlement à la direction de construction et de grains qui sont inclinés et non parallèles à la direction de construction [15]. Ces phénomènes se produisent dans des bassins de fusion avec une section ovale [15]. Les microstructures résultantes sont constituées de grains avec un alignement alterné.

1.1.3. Le mécanisme de solidification

Lors de la nucléation, on observe l'apparition d'une courbure de surfusion qui est définie par la différence entre la température théorique de fusion du matériau et la température du bain de fusion. Si cette différence de température est positive, le processus de solidification/nucléation est possible. Dans ce cas, l'énergie de formation d'un cluster d'atome dans le bain de fusion devient négative et thermodynamiquement favorable [22,23]. Plus précisément, une corrélation entre le gradient thermique à l'interface solide/liquide (S/L) et la morphologie d'interface a été établie (*Figure 6*) et permet d'expliquer l'apparition ou non des différentes structures de solidification [22–24].

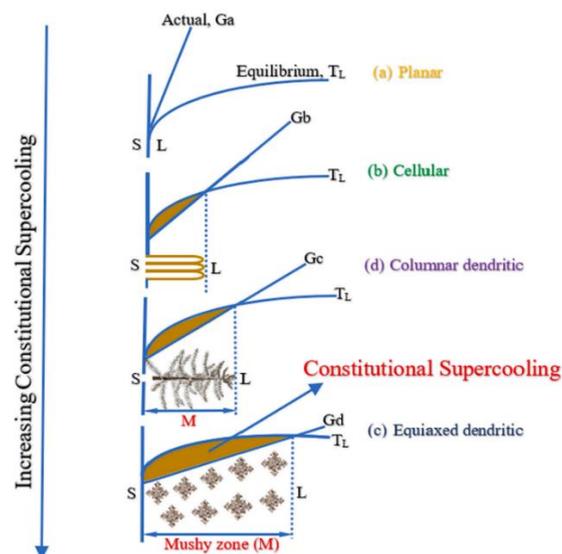


Figure 6 : corrélation entre le gradient thermique (G) à l'interface S/L et la morphologie d'interface a) planaire, b) cellulaire, c) dendritique équiaxe et d) dendritique en colonne [22–24].

Il a également été possible d'édifier une carte de solidification capable de prédire assez efficacement la microstructure en fonction du gradient de température (G) et du taux de solidification (R). Le rapport G/R permet d'identifier la morphologie des structures intragranulaires, tandis que le produit $G \times R$ permet d'identifier la taille de ces sous-structures.

La *Figure 7* permet d'identifier ces différences de morphologie et de taille en fonction du gradient de température et de la vitesse de déplacement du front de solidification [22].

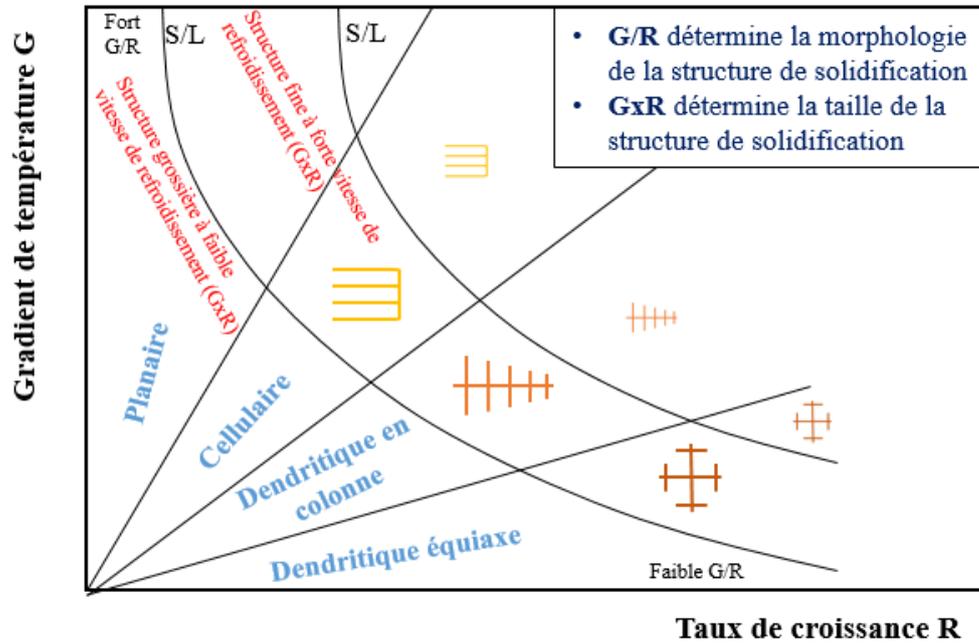


Figure 7 : Influence du gradient de température (G) et du taux de croissance (R) sur la morphologie et la taille de la microstructure de solidification [22].

1.2. Optimisation du matériau en L-PBF

Une large gamme de paramètres permet de contrôler la qualité des produits de fabrication additive. Ces paramètres sont présentés dans la suite de cette partie.

1.2.1. Le laser

L'un des éléments clés du processus L-PBF repose sur la sélection de la source de rayonnement laser. En effet, celle-ci est importante en raison des paramètres d'absorption d'énergie qui sont spécifiques du matériau considéré. Ces paramètres dépendent de la longueur d'onde de la source laser. La Figure 8 présente ces variations d'absorption en fonction des matériaux considérés [25].

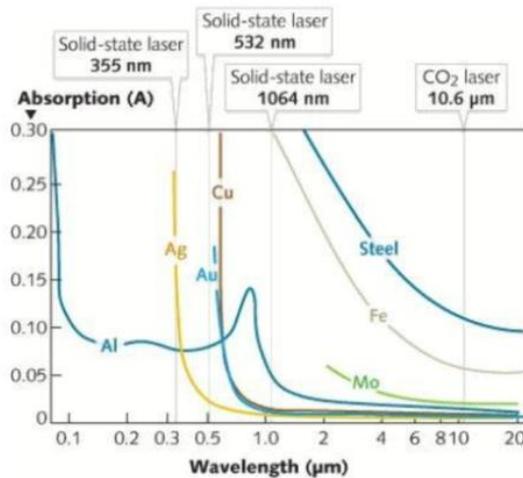


Figure 8: Variation de l'absorption des différentes longueurs d'onde du laser en fonction des matériaux [25].

Généralement, le laser utilisé est un laser à fibre Yb (longueur d'onde de 1,07 μm) en raison de l'absorption plus élevée des poudres métalliques au rayonnement infrarouge. Une bande d'absorption plus large permet notamment de réduire les exigences liées à la gestion thermique. En conséquence, les progrès technologiques associés à l'utilisation des lasers sont des facteurs déterminants à prendre en compte afin d'augmenter l'efficacité du procédé L-PBF.

1.2.2. Conditions ambiantes

L'atmosphère dans laquelle le processus se déroule est également très importante. En effet, une oxydation peut se produire en L-PBF lorsque la température est élevée et que l'on retrouve de l'oxygène dans la chambre de construction [26]. Afin de réduire la teneur en oxygène dans la chambre, celle-ci est remplie d'un gaz approprié de haute pureté [26]. Les gaz protecteurs les plus couramment utilisés dans les procédés L-PBF sont l'azote, l'argon et l'hélium. Une comparaison de l'utilisation de l'azote et de l'argon comme gaz protecteur a été réalisée [27]. Ces résultats montrent que ces gaz protecteurs permettent d'obtenir une teneur en oxygène proche et décrite comme résiduelle au cours du procédé. D'autre part, l'acier 316L est un acier dit robuste pour le procédé L-PBF en raison d'un effet limité de l'oxygène résiduel dans la chambre de fabrication sur les propriétés finales de l'acier [27]. Toutefois, il a été montré qu'une faible vitesse d'écoulement

du gaz protecteur peut provoquer l'apparition de sous-produits et de défauts tels que des porosités ou des billes [28].

1.2.3. Influence de la matière première

1.2.3.1. Atomisation de la poudre

L'atomisation des poudres correspond au procédé d'élaboration de la matière première. L'atomisation se définit comme un morcellement en gouttelettes d'un filet de matière en fusion dans un autoclave. Les gouttelettes de matière se solidifient dans la chambre d'atomisation grâce à un échange convectif avec le gaz choisi (ou l'eau) [7]. Les poudres employées en L-PBF sont généralement atomisées par un gaz (azote ou argon) et parfois par l'eau.

L'intérêt d'utiliser l'eau est d'abord économique en raison de son coût plus faible. Cependant, les poudres atomisées par eau vont présenter généralement une agglomération des particules, un nombre important de satellites en surface et une morphologie irrégulière. Cette morphologie irrégulière est induite par une vitesse de solidification plus élevée qui ne permet pas aux forces de tensions superficielles de s'équilibrer [29]. Des particules d'oxyde enrichies en Mn et Si ont été rapportées à la surface des poudres atomisées par gaz, tandis que des particules de formes irrégulières riches en Si sont décrites pour les poudres atomisées à l'eau [30]. De plus, le taux d'oxygène retrouvé dans les particules atomisées par eau est plus important que celui retrouvé dans les particules atomisées sous gaz [30].

Il est établi que le passage de l'azote à l'argon comme gaz d'atomisation a un impact sur les morphologies et la rhéologie. D'après Gao et al., les poudres atomisées sous argon présentent des morphologies plus sphériques que les poudres atomisées sous azote ce qui améliore notamment leur propriété d'écoulement [31]. D'autre part, l'atomisation sous azote faciliterait la formation d'austénite tandis que l'argon conduirait à l'apparition de martensite dans le cas de l'acier 17-4 PH [32,33]. Les mêmes résultats ont été obtenus pour une atomisation à l'eau qui entraîne une augmentation de la vitesse de solidification des poudres et l'apparition de martensite [34]. Ces phases secondaires présentent dans la poudre pourraient être

retenue dans le matériaux après L-PBF et conduire à une dégradation des performances en corrosion [34].

D'autres facteurs, tels que la distance du jet et l'angle du jet, peuvent faire varier la distribution granulométrique des poudres atomisées [35].

1.2.3.2. Granulométrie, coulabilité et morphologie

Le choix de la granulométrie est essentiel. Généralement, la distribution granulométrique est de type gaussienne et les particules de poudre présentent une forme sphérique, comme on peut l'observer sur la *Figure 9* [36].

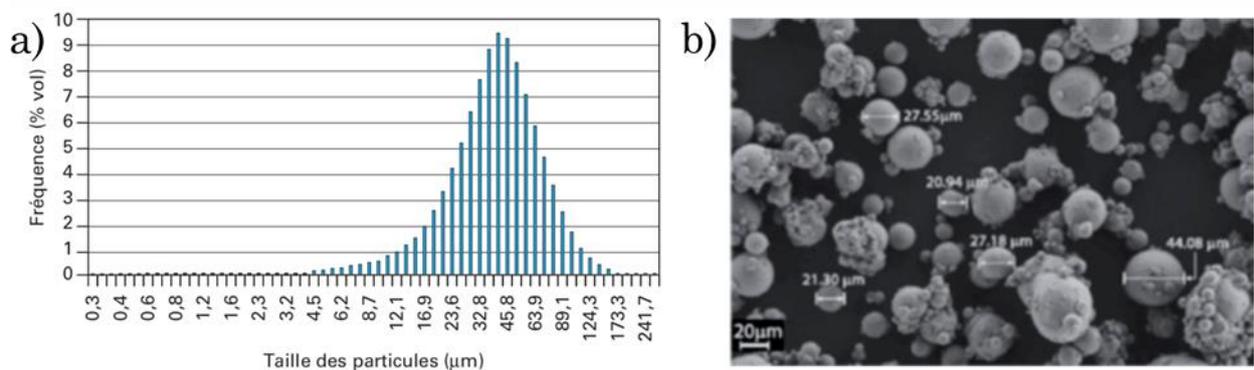


Figure 9: a) Répartition granulométrique et b) vue en microscopie électronique à balayage (MEB) de la morphologie d'une poudre d'AlSi10Mg [36].

En effet, un mélange de petites et de grandes particules est à privilégier en L-PBF. L'intérêt de combiner ces différentes tailles de particules est de percoler les petites particules entre les particules plus larges dans le but de combler les pores entre les particules [37]. Aussi, une étude a été menée par Du et al. afin de visualiser l'effet de la distribution granulométrique sur la fabrication de l'acier inoxydable 316L [38]. Il en résulte que lorsque les rapports entre particules fines et particules grossières varient, les propriétés finales du matériau varient aussi [38].

La morphologie des particules de poudre a une influence importante dans l'homogénéité du lit de poudre lors du processus de fabrication. Lorsque la morphologie des poudres varie, les propriétés du matériau varient [29]. Il a été montré que les particules de formes sphériques densifient le lit de poudre. A l'inverse, une morphologie de poudre hétérogène aura tendance à altérer la densité

du lit de poudres et celle du produit final [39]. Quelques exemples de morphologies des poudres sont présentées sur la *Figure 10*.

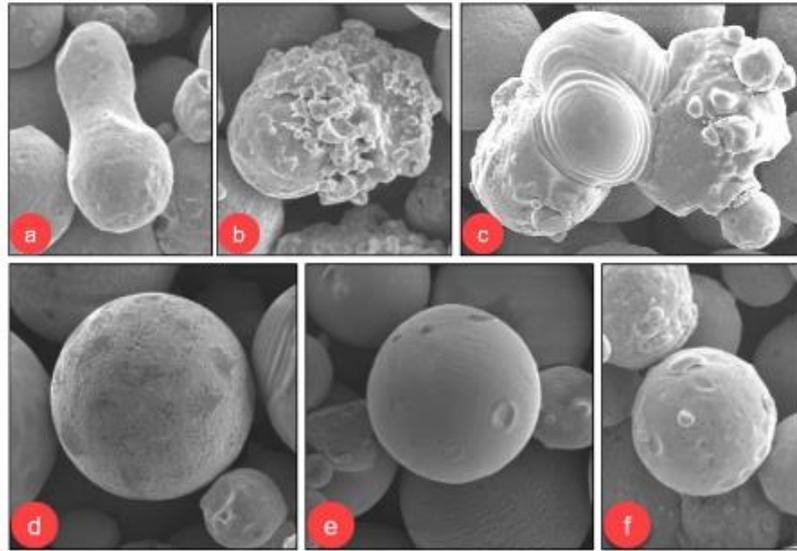


Figure 10 : Différentes morphologies de poudres avec apparition de défauts dans certains cas (observations faites à X900) – a) fusion de particules ; b) impuretés dû au gaz ; c) agglomération de particules d) structure des particules dendritiques ; e) particules sphériques ; f) Particules avec des satellites de taille micrométrique [40].

Les propriétés des particules peuvent également avoir un impact sur la coulabilité de la poudre. Celle-ci traduit l'aptitude d'une poudre à s'écouler librement et de façon constante sous forme de particules individuelles. Tout comme la granulométrie, la coulabilité affecte également l'homogénéité du lit de poudre. Une bonne coulabilité permettra un étalement plus facile de la poudre à la surface du plateau de construction. Cette coulabilité est en relation directe avec la géométrie des particules (la forme sphérique est favorable), la présence d'oxydes (défavorable), l'humidité (défavorable), la granulométrie (défavorable lorsque les particules sont inférieures à $20\ \mu\text{m}$ car il y a présence de forces inter-particules de Van Der Waals favorisant la formation d'agglomérats) [41].

1.2.4. Les paramètres du procédé L-PBF

Dans cette sous-section on s'intéresse aux paramètres d'impression spécifiques ayant un impact non négligeable sur les propriétés du matériau. Dans ces paramètres on retrouve notamment la puissance du laser, $P\ (W)$, la vitesse du balayage laser, $v\ (\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$, la stratégie de balayage, l'espacement entre deux traits

consécutifs balayés par le laser (ou Hatching distance, HD en mm) et enfin l'épaisseur du lit de poudre, e (mm) variant entre 0,020 et 0,100 mm [42]. Ces paramètres sont représentés sur la *Figure 11*.

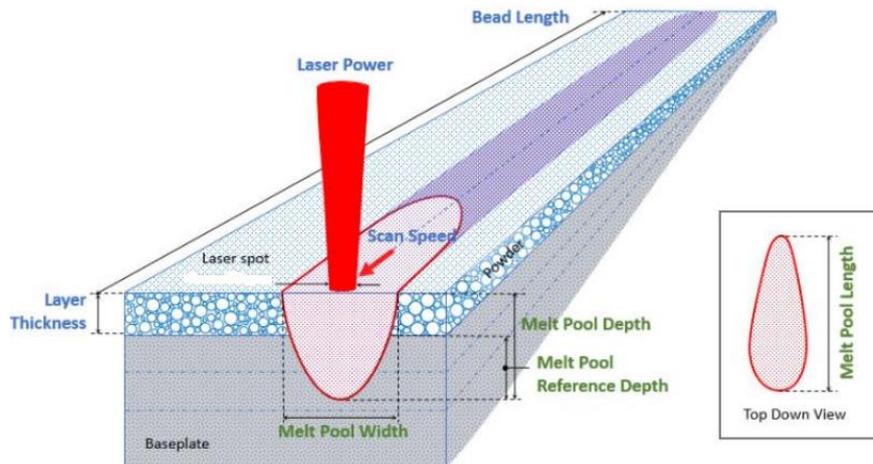


Figure 11: Les paramètres du procédé L-PBF d'après [43].

De plus, la densité d'énergie E ($J \cdot mm^{-3}$) représentant la densité d'entrée de chaleur au niveau du lit de poudre se définit suivant les paramètres mentionnés ci-dessus [42] d'après l'équation (1).

La densité d'énergie constitue déjà un élément majeur de l'optimisation des pièces fabriquées par impression 3D métallique. Cependant, cette formule n'intègre pas tous les facteurs ayant une influence significative sur les propriétés finales du matériau. En effet, d'autres facteurs tels que le diamètre du faisceau, la stratégie de balayage, le débit du gaz doivent être eux aussi optimisés et maîtrisés [42]. Néanmoins, dans une précédente étude, une densité volumique d'énergie optimale de $104,52 J \cdot mm^{-3}$ a été obtenue pour l'acier inoxydable 316L [44].

1.2.4.1. Puissance laser et vitesse de balayage

En L-PBF, la puissance du laser et la vitesse de balayage représentent les paramètres les plus importants. L'effet de la puissance du laser sur les défauts, les phases, la texture et la microstructure a été étudié pour l'acier inoxydable 316L [45]. Une série d'échantillons de forme cylindrique a été imprimée en faisant varier la puissance du laser de 380 à 200 W. La vitesse de balayage était fixée à 300 mm/s. De 380 à 200 W, on observe que la porosité augmente et passe de 0,13 à 0,88%.

Cette augmentation est attribuée à l'augmentation du nombre de pores. Cependant, en dessous de 260 W, le nombre de pores deviendrait constant et la porosité augmenterait cette fois-ci en raison de l'augmentation de la taille des pores [45].

En outre, une étude comparative a été menée en faisant varier la puissance du laser de 400 W à 1 kW [46]. Les résultats de cette étude suggèrent qu'une puissance laser faible permet d'obtenir une microstructure fine. A l'inverse, pour une puissance laser élevée de l'ordre de 1 kW, la microstructure est grossière, les grains sont allongés le long de la direction de construction.

Il est souvent difficile de décorrélérer la puissance du laser avec la vitesse de balayage car ces deux paramètres agissent ensemble. Effectivement, une augmentation de la puissance du laser n'aura pas le même effet si la vitesse de balayage varie. Dans ce cas, certaines combinaisons de vitesse de balayage et de puissance laser donneront des pièces avec une densité optimale, tandis que d'autres combinaisons engendreront l'apparition de porosités dans le matériau [47]. L'anticipation de cet effet combinatoire reste donc encore difficile et souvent empirique.

Dans certains cas, une augmentation de la vitesse de balayage est recherchée, notamment pour augmenter la vitesse de fabrication de la pièce et son taux de production. Par conséquent, des investigations ont été menées dans le but de fabriquer des pièces avec une vitesse de balayage élevée. Pour cela, une forte puissance laser a été employée de l'ordre de 1 kW. L'acier inoxydable 316L finalement obtenu présentait des grains colonnaires plus allongés suivant la direction de construction [46].

Plus récemment, une étude sur les paramètres du procédé a été réalisée par Heiden et al. [48]. Cette étude démontre qu'il n'existe pas une seule combinaison de paramètres optimale pour l'acier inoxydable 316L. Toutefois, des variations au niveau de la taille des grains sont rapportées. Une augmentation de la taille des grains est induite par une augmentation de la densité volumique d'énergie [48]. Par exemple, la Figure 12 met en évidence l'influence de la vitesse de balayage

(entre 300 et 2800 mm.s⁻¹) et de la puissance laser (entre 30 et 240 W) sur la taille des grains et l'apparition ou non de porosités [48].

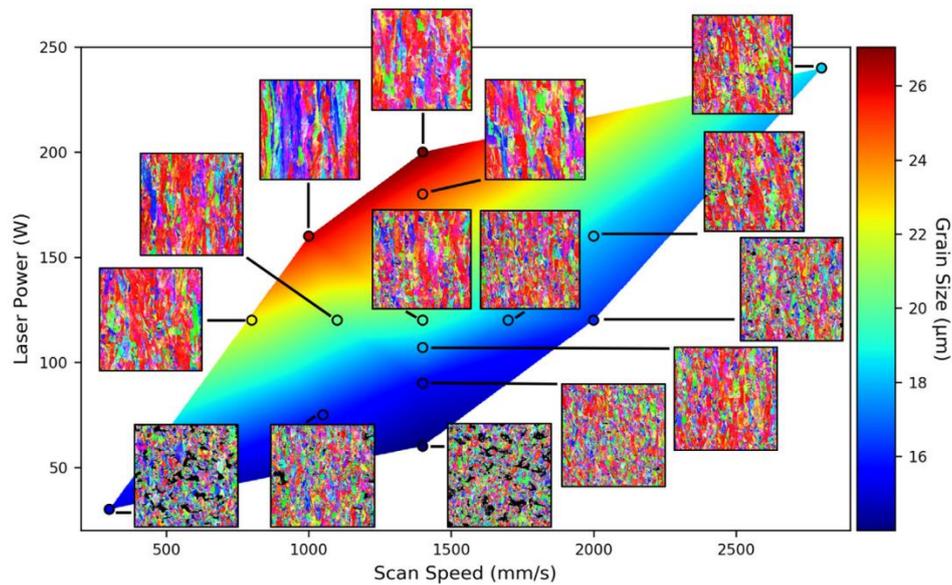


Figure 12 : Carte de microstructure de l'acier inoxydable 316L en fonction de la puissance laser et la vitesse de balayage [48].

1.2.4.2. Hatching distance (HD)

Le HD est lui aussi étudié. Ce paramètre influence notamment le taux de recouvrement (Figure 13).

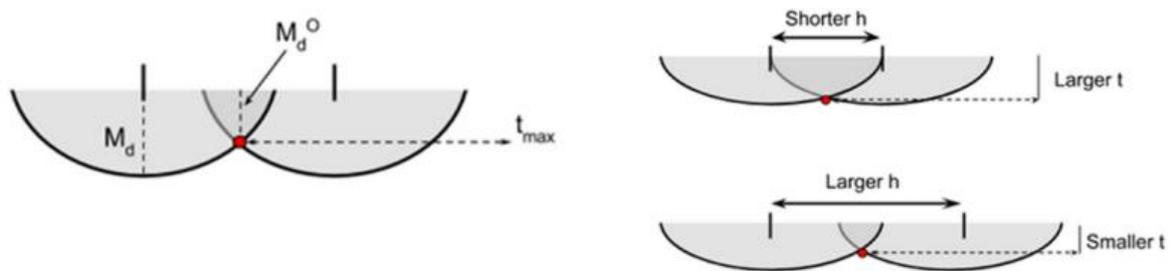


Figure 13 : Géométrie du bain de fusion en fonction du HD et de l'épaisseur de couche (M_d^0 est l'épaisseur de couche minimale requise pour obtenir une fusion complète et M_d est la profondeur du bain de fusion) [49].

Dans la littérature, certaines tendances se dégagent. Lorsque cette distance augmente, une diminution de la densité liée à un manque de fusion est observée [50]. Cependant, même si certaines tendances se dégagent quant à l'influence du HD sur la densité finale de la pièce, il est nécessaire de prendre en compte l'influence simultanée des autres paramètres tels que la puissance du laser, la vitesse de balayage et le diamètre du faisceau laser. La Figure 14 présente les

différents domaines de stabilité du bain de fusion obtenus pour des combinaisons différentes de HD, de puissance laser et de la vitesse de balayage [51].

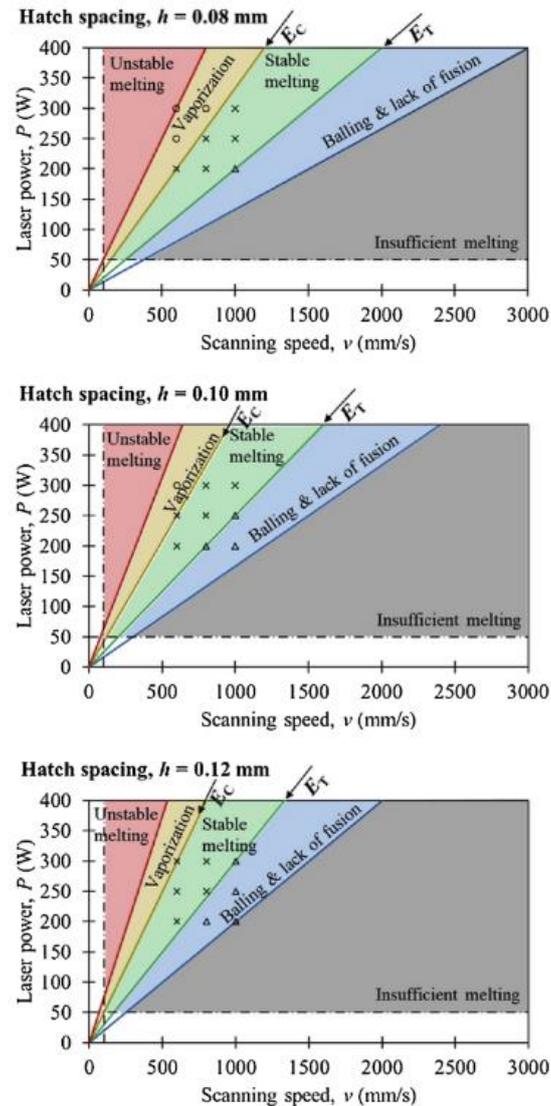


Figure 14: Influence de la puissance du laser P , de la vitesse de balayage et de l'écart entre deux traits laser (HD) ($HD = 0,08$ mm, $HD = 0,10$ mm, $HD = 0,12$ mm) pour une épaisseur de couche e de $0,04$ mm [51].

D'après la Figure 14, pour des puissances laser comprises entre 50 et 400 W et des vitesses de balayages comprises entre 100 et 3000 mm.s⁻¹, un HD plus faible de 0,08 mm (en comparaison avec 0,10 mm et 0,12 mm) permet l'obtention d'un domaine de stabilité du bain de fusion plus large, limitant l'apparition d'instabilité de fusion, de vaporisation ou de défauts tels que la formation de billes ou des porosités induites par un manque de fusion.

1.2.4.3. Stratégie de balayage

Les stratégies de balayage les plus couramment utilisées en L-PBF sont présentées sur la *Figure 15*. Ce paramètre a un effet direct sur l'apparition des porosités et sur leur localisation.

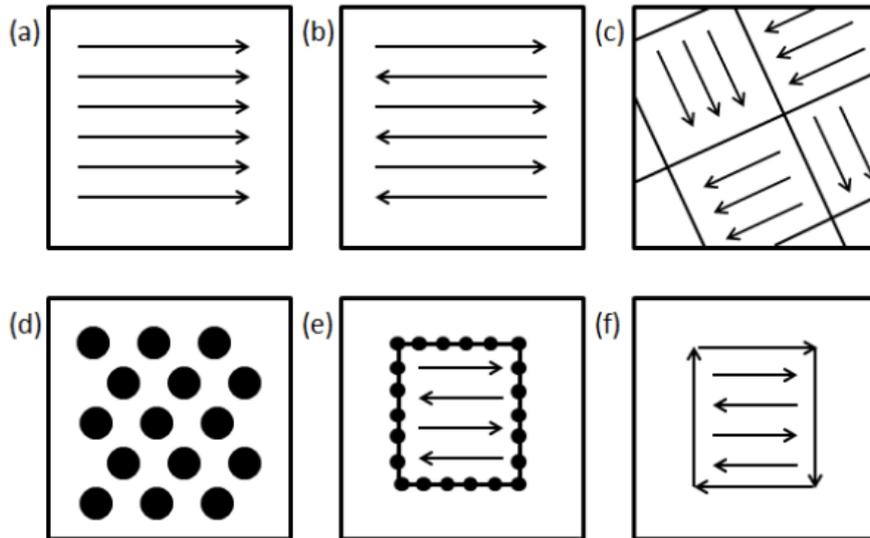


Figure 15: Les différentes stratégies de balayage les plus couramment utilisées – Suivant une direction avec un (a) ou deux (b) sens de balayage – Suivant un motif type damier (c) – Fusion ponctuelle (d) – Avec contour (e)(f) [52].

Pour chacune des stratégies de balayage présentées sur la *Figure 15*, on note une rotation entre les couches de la direction du laser pouvant aller de 45° à 90° . Ces rotations permettent d'éviter un alignement des porosités et de réduire la texture cristallographique du matériau. Une rotation de 67° est théoriquement la plus favorable car elle permet de minimiser la superposition du vecteur laser avec les couches précédentes. Contrairement à une rotation de 90° qui répète le même schéma de fabrication toutes les 2 couches, la rotation de 67° permet de répéter le schéma de fabrication toutes les 180 couches, garantissant en théorie une plus grande homogénéité au cœur du matériau [53].

Ainsi, tous les paramètres précédemment présentés influencent la qualité de la pièce. Ceci montre qu'un mauvais choix dans la combinaison de ces paramètres peut favoriser l'apparition de défauts au sein du matériau.

1.3. L'acier inoxydable austénitique 316L

1.3.1. Composition chimique

L'acier 316L est un matériau appartenant à la famille des aciers inoxydables austénitiques. Le *Tableau 1* présente la composition chimique de l'acier inoxydable 316L selon la norme ASTM A240.

Tableau 1: Composition chimique en %m. de l'acier inoxydable austénitique 316L.

Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	N	C	P	S
Bal	16-18	10-13	<2	2-3	<0.75	<0.1	<0.03	<0.045	<0.03

Dans la composition chimique de cet alliage de fer, nous retrouvons une forte teneur en chrome assurant une résistance à la corrosion généralisée et localisée ainsi qu'à l'oxydation à chaud [54,55].

Le Ni est un élément d'alliage majeur de cet acier car il favorise la stabilisation de l'austénite à température ambiante. La phase austénitique permet en outre d'améliorer la résistance à la corrosion sous contrainte et d'améliorer la résilience à basse température [54]. Aussi, le Ni est généralement utilisé pour ses propriétés physiques et mécaniques. La phase austénitique est une structure cubique à faces centrées (CFC). Cette structure est stable à haute température mais lorsque la température diminue, la nature austénitique peut devenir instable ou métastable et peut se transformer en phase martensitique. C'est pourquoi, de faibles variations en éléments peuvent provoquer la déstabilisation de cette phase (chute de la teneur en élément gammagène et augmentation des éléments alphagènes) [56].

L signifie "Low Carbon" car un faible taux de carbone < 0,03% massique garantit l'absence de précipitation des carbures de chrome aux joints de grains. Ces carbures apparaissant par exemple lors d'un traitement de sensibilisation (à environ 700 °C) que l'on rencontre parfois au niveau des soudures. La formation de ces carbures entraîne un appauvrissement en chrome aux alentours qui est responsable d'une moins bonne tenue du matériau en corrosion. Une optimisation de l'hypertrempe, c'est-à-dire un chauffage allant au-delà de la température de

formation des carbures de chrome suivi d'un refroidissement rapide, permet d'empêcher la formation des carbures. Ces carbures sont des éléments aggravants pour le comportement en corrosion intergranulaire des matériaux. Cependant, on rappelle que dans ce type d'acier, la très faible teneur en C semble suffire pour empêcher la formation de carbure de chrome [57].

Le molybdène permet, quant à lui, d'augmenter la résistance du matériau contre la corrosion par piqûre. Cette propriété est exacerbée dans le cas où il y a une contamination du milieu en fluorures, chlorures ou lors de l'apparition de condensats d'iode provenant de la dissipation des gaz. Il augmente aussi la résistance à la corrosion par crevasse en présence de dépôts, dans des réservoirs de stockage de produits de fission [57].

Enfin, les autres éléments que l'on retrouve dans cet acier sont le soufre, le phosphore, l'azote... Les teneurs pour ces éléments sont faibles et doivent être contrôlées. En effet, il a été observé, dans le cadre d'expériences réalisées sur les aciers HP Fe-18Cr-14Ni, un effet synergique au niveau de ces impuretés. Le taux de corrosion des alliages dopés par impuretés (C ou S ou P ou N) était inférieur à celui d'un acier inoxydable de type 304L. Ainsi, l'addition unique de chaque élément ne pourrait pas reproduire le taux de corrosion retrouvé dans l'acier inoxydable austénitique 304L [58]. Ce résultat suggère que l'effet synergique de deux impuretés, ou plus, devrait être étudié plus en détail pour expliquer la corrosion observé dans l'acier commercial. Lors de l'ajout simultané de C, P, N, S, l'effet néfaste sur la résistance à la corrosion intergranulaire est cette fois-ci observé [58]. Le rôle de N est connu dans la métallurgie classique pour induire un ordre atomique à courte portée capable de retarder la précipitation de carbures de Cr [59,60]. En outre, le dopage N a été décrit comme bénéfique pour augmenter la dureté, la résistance [61] et la résistance à la corrosion dans certaines conditions [59,62,63]. Par exemple, l'ajout de N améliore la passivité dans les environnements contenant du chlorure [64,65] et augmente la résistance à la corrosion intergranulaire de l'acier inoxydable 316 sensibilisé [66]. L'acier inoxydable 316L étudié contient une faible teneur en C, ce qui empêche déjà la formation de carbures de Cr. Cependant, en ce qui concerne la résistance à la corrosion dans

l'acide nitrique de l'acier inoxydable non sensibilisé (à faible teneur en C), les effets bénéfiques de l'ajout d'azote ne sont pas clairement établis.

En conséquence, l'acier inoxydable 316L se différencie de la nuance mère 304 par un apport en molybdène, permettant de renforcer le film passif et d'améliorer la résistance à la corrosion du matériau dans des milieux chlorurés, mais aussi par une teneur faible en C afin de réduire sa sensibilité à la corrosion intergranulaire. Enfin, une teneur en Ni plus importante est retrouvée dans l'acier 316L, afin de compenser l'effet alphasène du molybdène et ainsi conserver la stabilité de la phase austénitique [56].

Ainsi, à partir de la composition chimique d'un acier, il est possible d'en évaluer ses propriétés. Cependant, en fonction des procédés de fabrication, des variations microstructurales et métallurgiques importantes peuvent également être attendues.

1.3.2. Comparaison des microstructures obtenues par voie conventionnelle et par L-PBF

Différentes méthodes de fabrication peuvent produire des spécificités et des différences de comportement ou de microstructure pour un même matériau. Par exemple, un acier 316L élaboré par L-PBF (316L L-PBF) présentera généralement des grains plus fins en comparaison avec un acier 316L obtenu par coulée. La finesse de cette microstructure est la conséquence de la solidification très rapide des L-PBF, responsable d'une élimination quasi-instantanée de la chaleur lors du déplacement du laser. De plus, l'interaction du laser avec la matière lors du procédé de fabrication fait apparaître des marques de bain de fusion (MPB) au sein du matériau (*Figure 16*) [67]. Concernant les grains, ceux-ci sont la plupart du temps disposés en colonnes qui s'orientent perpendiculairement à la couche formée et donc parallèlement à la direction de construction. Ces colonnes présentent une taille supérieure à l'épaisseur de couche initiale (*Figure 16*) et se forment par croissance épitaxiale [67]. Cette dernière devient le mode privilégié lorsque la croissance a lieu selon la direction du gradient thermique maximal. Dans ce cas, lors de l'ajout de couches successives, la couche du dessous est refondue et présente la même orientation cristallographique que la couche du dessus.

De plus, des observations à fort grossissement permettent de visualiser une sous-structure cellulaire dites intragranulaires (*Figure 16*) [67]. Cette sous structure cellulaire présente des orientations spécifiques du mode de fabrication et du gradient thermique associé [68–70].

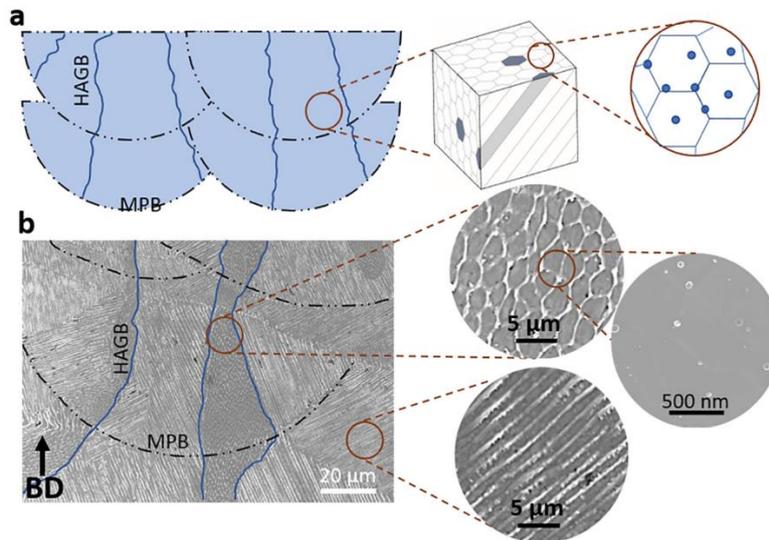


Figure 16 : a) Schéma présentant les marques de bains de fusion (MPB), les grains colonnaires séparés par des joints de grains à angle élevé (HAGB), la structure cellulaire en 3D, les particules d'oxyde et b) Observations MEB montrant la microstructure typique de l'acier 316L L-PBF (parallèle à la direction de construction) [67].

A titre de comparaison, la *Figure 17* illustre la microstructure de l'acier inoxydable 316L élaboré par fabrication traditionnelle. Les grains obtenus par fabrication traditionnelle présentent généralement une taille plus élevée par rapport aux grains obtenus en L-PBF. De plus, l'acier 316L traditionnel présente une microstructure homogène et équiaxe qui diffère de la structure colonnaire présentée précédemment [71]. Pour l'acier 316L forgé, il est constaté une dominance de joints de macles dans la répartition des joints de grains en raison d'une énergie de défaut d'empilement faible pour les aciers austénitiques [72]. En outre, les précipités présents dans l'acier inoxydable 316L forgé sont spécifiques au processus de fabrication conventionnel et aux mécanismes de solidification. Dans la littérature, les précipités ont généralement été décrits comme étant des sulfures de manganèse (MnS) [73]. Récemment, des inclusions d'oxyde (Mg, Al, Ca) ont également été identifiées [74,75].

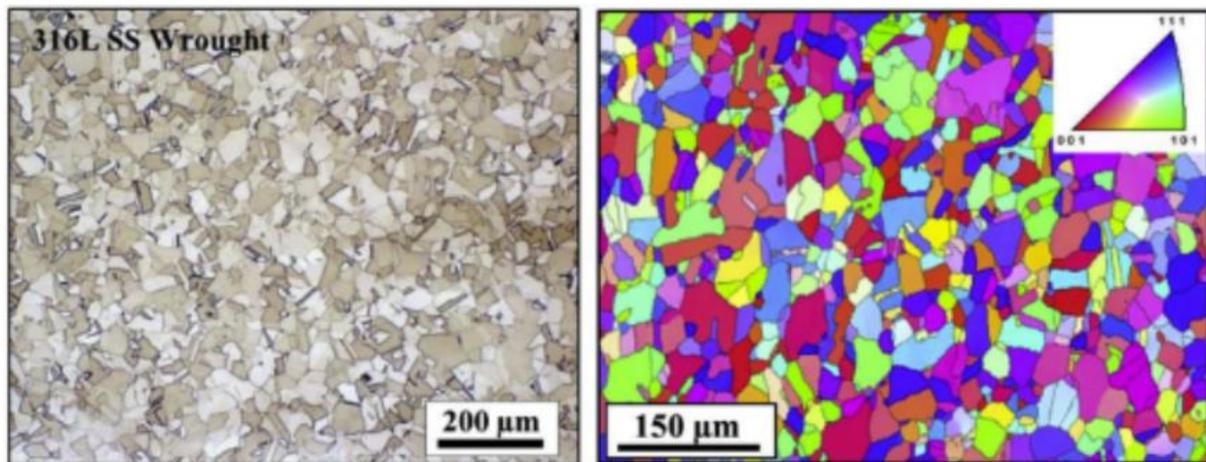


Figure 17 : Microstructure d'un acier inoxydable 316L élaboré par forgeage [71].

La microstructure produite par fabrication additive métallique est clairement hétérogène. Cette inégalité s'observe par une variabilité de forme, taille et d'orientation des grains. Les profils de température et la durée de maintien en température diffèrent en fonction des procédés de fabrication. En conséquence, les microstructures, les phases et les précipités intermétalliques varient eux aussi. Plusieurs études rapportent que les 316L L-PBF restent entièrement austénitique (sans apparition de phase secondaire) avec présence de grains colonnaires et cellules de solidification fines d'un diamètre inférieur ou égal à 1 μm [76–80] (Figure 18).

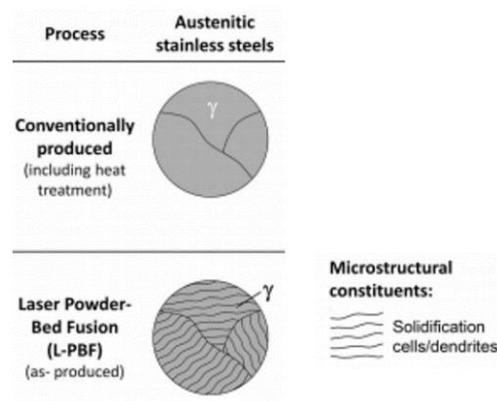


Figure 18 : Microstructures typiques des aciers inoxydables austénitiques par procédé de fabrication conventionnel et L-PBF [76].

De plus, cette tendance se confirme à partir de l'analyse de la Figure 19, sur laquelle il est possible d'observer les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) pour la matière première (poudre 316L) et pour le matériau finalement obtenu. Ces diffractogrammes suggèrent l'existence d'une phase austénitique pure sans

présence de ferrite. La largeur plus importante des pics observés sur le profil du matériau final est la conséquence des contraintes résiduelles et des dislocations introduites au sein du matériau [79].

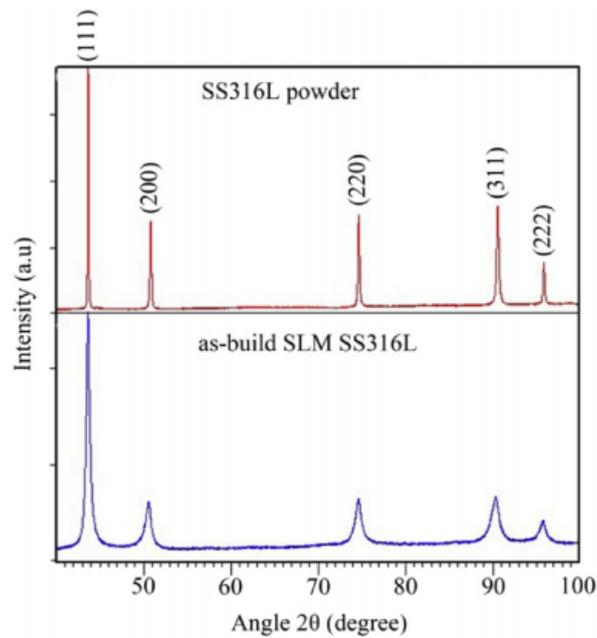


Figure 19 : Profils DRX issus de poudres 316L et d'aciers 316L L-PBF [79].

Les aciers 316L L-PBF présentent une structure hétérogène à différentes échelles qui s'organise de manière hiérarchique. Cette hiérarchie structurale est représentée *Figure 20* [81].

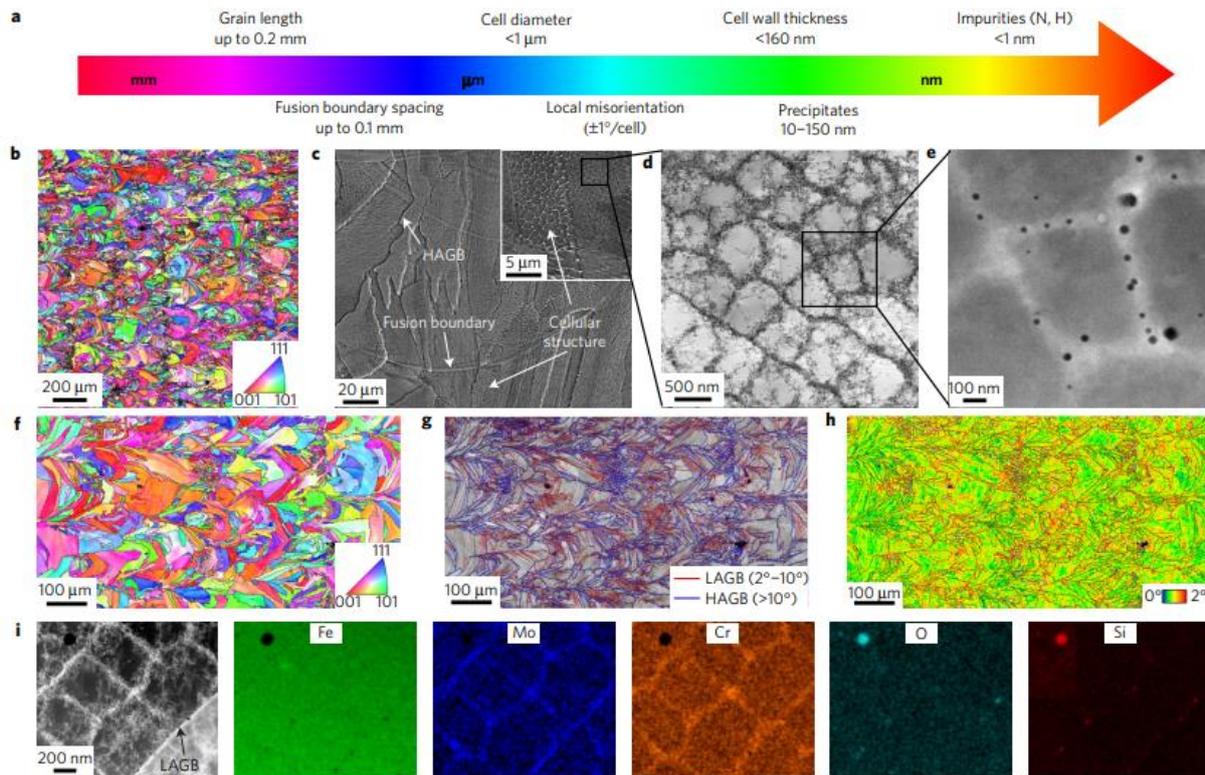


Figure 20 : Hiérarchie microstructurale typique du 316L L-PBF avec (a) une échelle de longueur des structures identifiées ; (b) IPF obtenu par EBSD en coupe transversale (direction de construction horizontale) ; (c) Cliché MEB en coupe transversale (direction de construction verticale) ; (d)(e) Clichés MET au niveau des cellules de solidification ; (f) IPF obtenu par EBSD ; (g) cartographie de désorientation des joints de grains ; (h) cartographie de désorientation moyenne des grains ; (i) Image HAADF STEM et cartographies des éléments Fe, Mo, Cr, O et Si [81].

Les *Figure 20.b* et *Figure 20.f* montrent l'orientation, la morphologie et la taille des grains en EBSD pour l'acier 316L L-PBF. Outre ces observations témoignant d'une large distribution granulométrique, d'une forme de grains « ondulée » en comparaison avec le matériau forgé, il est également possible d'obtenir des informations sur la nature des joints de grains au sein du matériau L-PBF. En effet, d'après la *Figure 20.g*, l'acier 316L L-PBF contient environ 41% de joints de grains à faible angle de désorientation (noté LAGB pour « Low Angle Grain Boundary », allant de 2° à 10° par opposition aux HAGB « High Angle Grain Boundary »). Une différence notable en comparaison avec l'acier conventionnel peut être constatée au niveau de la quantité de joints de macles puisqu'une quantité négligeable de ces derniers est rapportée dans le cas de l'acier 316L L-PBF.

Les *Figure 20.c, d, e et i* témoignent de l'hétérogénéité structurale du matériau à l'échelle micrométrique et nanométrique, puisque l'on identifie des marques de bains de fusion, des grains colonnaires, des structures cellulaires (*Figure 20.c*), des dislocations formées après solidification (*Figure 20.d*) ainsi qu'une ségrégation en Cr et Mo au niveau de la paroi des cellules (*Figure 20.i*). On y retrouve également des précipités d'oxydes riches en silicium et en métaux de transition (souvent Si-Mn) localisés également au niveau des parois cellulaires et dont la taille varie de 10 à 150 nm (*Figure 20.e et i*). Enfin des impuretés à l'échelle atomique sont également référencées (par exemple N, H) *Figure 20.a* [81].

Les différences de composition chimique locale ont été mises en évidence par Godec et al. [69]. Les résultats de cette étude montrent des enrichissements et des appauvrissements en éléments différents entre les limites des bains de fusions, les parois cellulaires et l'intérieur des cellules. Ces différences de composition chimiques ont été quantifiées et obtenues par analyses EDS. Elles sont présentées dans le *Tableau 2* et la *Figure 21* [69].

Tableau 2 : Distribution massique en Cr, Mn, Fe, Ni et Mo en fonction de la localisation sur un échantillon 316L L-PBF par analyse MEB/EDS (appauvrissement significatif en rouge et enrichissement significatif en bleu) [69].

Compositions en % massique	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Limite des bains de fusion	16,6 ± 0,2	1,7 ± 0,1	64,9 ± 0,4	13,6 ± 0,2	3,1 ± 0,1
Intérieur des cellules	17,0 ± 0,1	1,7 ± 0,1	64,5 ± 0,3	13,5 ± 0,1	3,3 ± 0,1
Dislocations-Parois cellulaires	17,4 ± 0,2	1,8 ± 0,2	62,9 ± 0,4	13,7 ± 0,2	4,2 ± 0,2

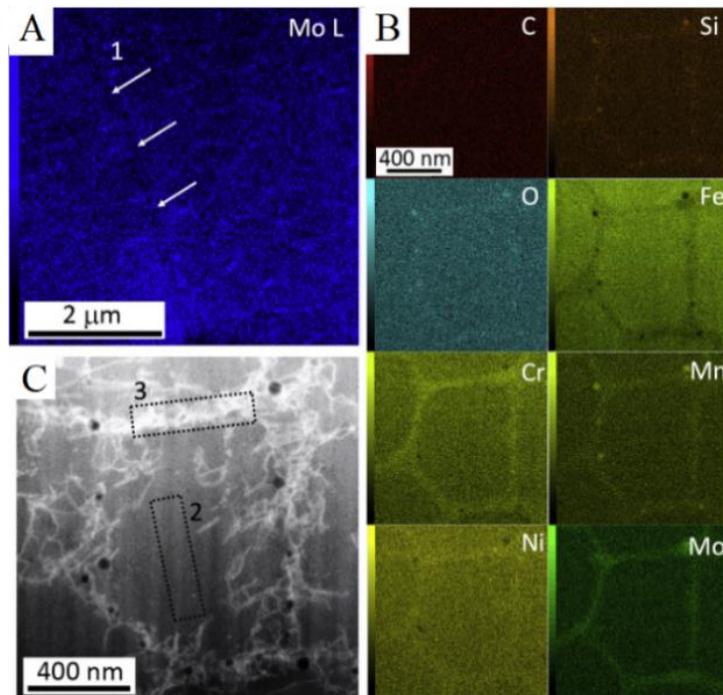


Figure 21 : (A) Analyse en Mo par STEM/EDS au niveau de la limite d'un bain de fusion d'un acier 316L L-PBF (B) Cartographies en C, Si, O, Fe, Cr, Mn, Ni et Mo par STEM/EDS au niveau d'une cellule (C) Image en STEM/HAADF de la même zone [69].

Ainsi, un appauvrissement en Cr et Mo est observé dans la limite des bains de fusion par rapport à l'intérieur de la cellule. Au niveau de la paroi des cellules et des dislocations, les analyses STEM/EDS rapportent un enrichissement significatif en Mo, Cr (avec probablement un léger enrichissement en Mn et Ni), ainsi qu'un appauvrissement en Fe. Des précipités répartis au niveau de la paroi cellulaire sont observés sur la *Figure 21.C*. La nature de ces précipités a été identifiée comme étant des oxydes de silicium et de manganèse (*Figure 21.B*). Pour aller plus loin dans l'identification des précipités, de nouvelles mesures ont été réalisées [69]. D'après ces résultats, le précipité présente une empreinte proche de celle de MnO (comparaison des spectres Mn L_{2,3} obtenus entre le précipité, la matrice et les oxydes de manganèse standards). Compte-tenu de la présence de Si, la nature de la particule a été définie comme étant du type MnO-SiO₂ [82]. Bien souvent la taille et la densité de ces précipités sont contrôlées par la teneur en oxygène résiduel durant la construction de la pièce, les paramètres de traitement, l'atmosphère et la teneur en oxygène de la poudre. D'après Voisin et al., le diamètre moyen de ces précipités et l'espacement des particules sont respectivement de 37 et 369 nm [83].

Les pièces produites en L-PBF contiennent souvent des contraintes résiduelles qu'il est nécessaire d'éliminer par post-traitement thermique. Ces contraintes résiduelles, principalement de compression, sont la conséquence des gradients thermiques importants lors du procédé et sont néfastes pour la qualité des pièces produites (porosité, fissuration...) [84]. La section suivante sera consacrée à l'influence de ces traitements thermiques sur la microstructure de l'acier 316L L-PBF.

1.3.3. Effet du post-traitement thermique sur la microstructure L-PBF

Le maintien à une température fixée durant un temps donné entraîne l'évolution de la microstructure du matériau. Ces changements de microstructure sont spécifiques de la température et de la durée du post-traitement choisis. L'évolution de la structure des grains pour un acier 316L L-PBF est présentée dans la *Figure 22*, en fonction de 4 températures différentes de post-traitement thermique (800 °C, 1000 °C, 1100 °C et 1200 °C) [83].

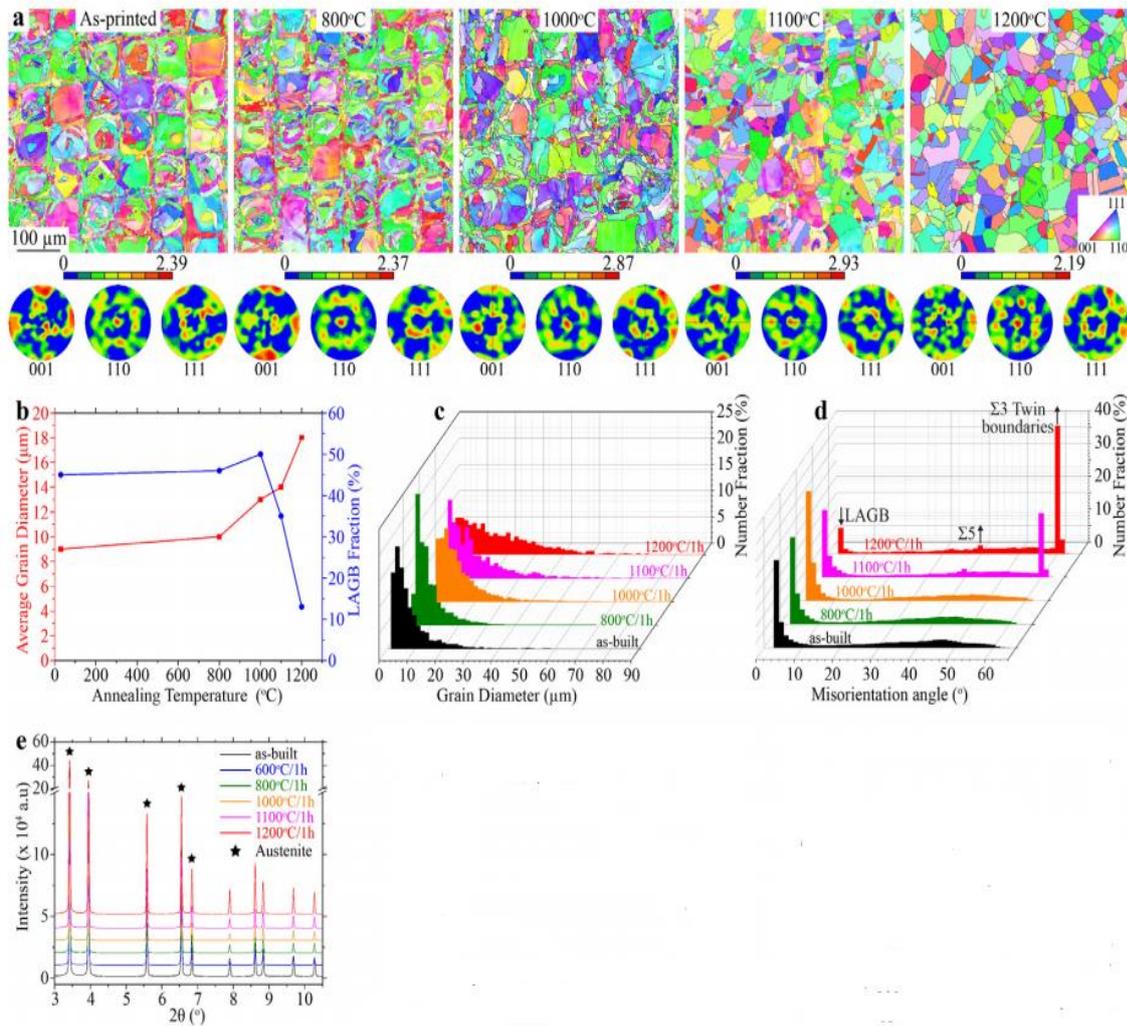


Figure 22 : Effet des post-traitements thermiques sur la microstructure de l'acier 316L L-PBF pendant 1h. (a) Cartographies EBSD après différents traitements thermiques (800 °C, 1000 °C, 1100 °C et 1200 °C) (b) Changement de la taille de grain et de la proportion de LAGB en fonction de la température du post-traitement thermique (c) et (d) Distribution des diamètres de grains mesurés et des angles de désorientations en fonction du traitement thermique (e) Analyses DRX et identification de phases présentes en fonction du post-traitement thermique [83].

Pour des post-traitements thermiques allant de 800 °C à 1000 °C, la structure des grains ainsi que la proportion de LAGB dans l'acier 316L L-PBF semblent rester stables. Cependant, au-delà de 1100 °C, la morphologie des grains évolue de manière significative jusqu'à effacer les caractéristiques structurales du procédé L-PBF. Ainsi, la proportion de LAGB diminue au fur et à mesure que la température augmente. Cette diminution va de pair avec l'apparition et l'augmentation du nombre de joints de macles de type $\Sigma 3$ et $\Sigma 5$. En ce qui concerne la texture du matériau, celle-ci semble peu affectée par les traitements thermiques et quelle que soit la température du recuit, elle ne provoque pas l'apparition d'une

nouvelle phase cristallographique au sein du matériau (le matériau conserve sa phase austénitique). Ces résultats sont en accords avec d'autres auteurs [85,86], mais d'après Liu et al. et Saeidi et al., la ferrite est détectée dans les échantillons recuits à partir de 1100 °C [87,88].

En ce qui concerne les précipités, eux aussi évoluent en fonction du recuit du matériau. D'après Voisin et al., pour des post-traitements thermiques allant jusqu'à 800 °C, les parois cellulaires restent parsemées de précipités sans qu'il y ait une influence significative sur les propriétés mécaniques du matériau (*Figure 23.a et b*). A 1000 °C (*Figure 23.c*), on observe une augmentation de la taille et une diminution du nombre de précipités [83]. A cette température, certaines particules deviennent allongées, traduisant un phénomène de coalescence des particules. A 1200 °C, seuls quelques gros précipités sont observés. Pour chacune des températures de recuit, les compositions chimiques des particules restent riches en Si, O et Mn. Cependant la *Figure 23.e* semble indiquer un changement dans le rapport des teneurs en Fe, Si, Mn et O, suggérant une différence de concentration en élément et une différence de phase au niveau de la particule en fonction de la température du recuit [83].

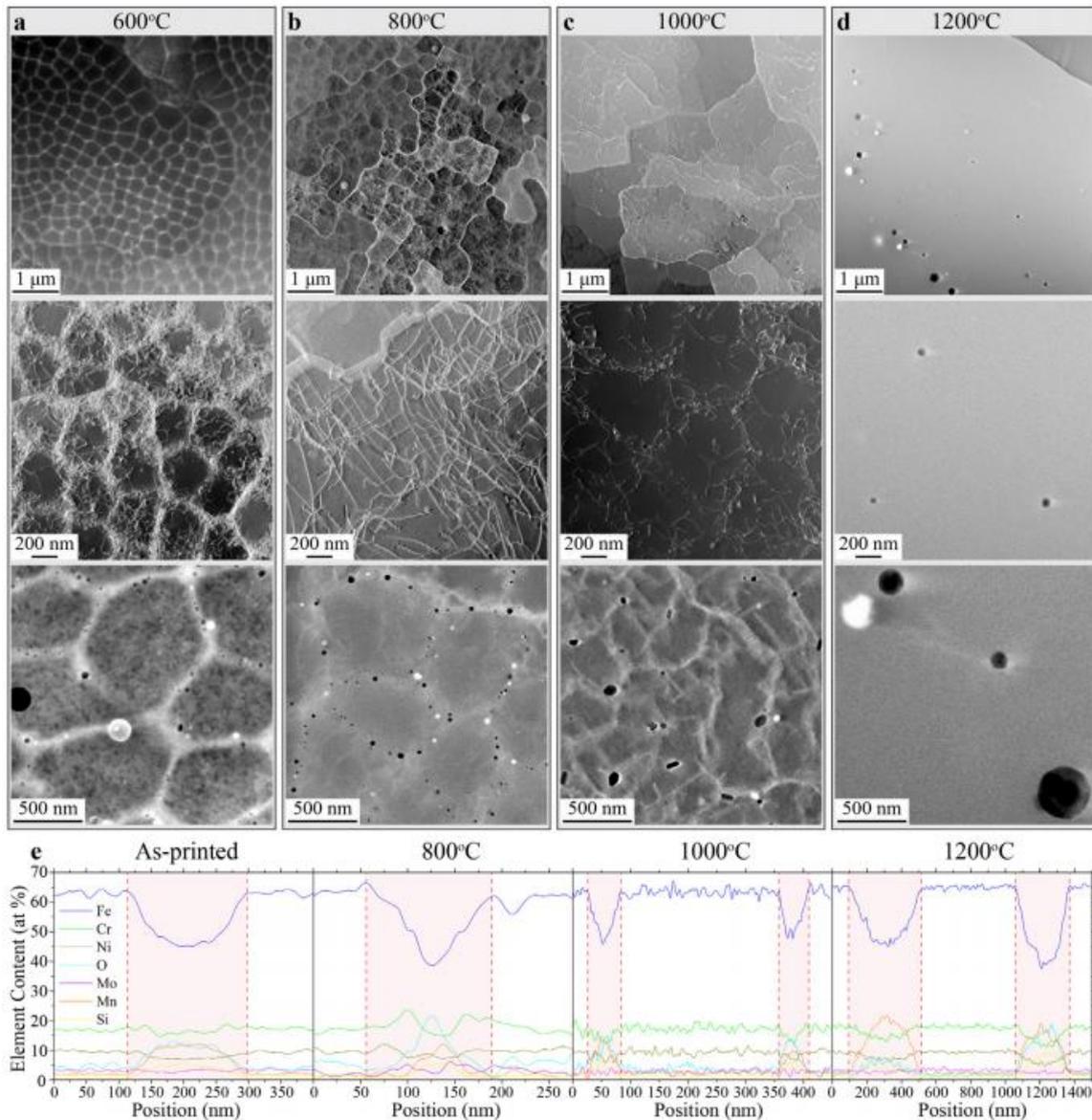


Figure 23 : (a) (b) (c) (d) Structures cellulaires à différentes températures de recuit pendant 1h (600 °C, 800 °C, 1000 °C et 1200 °C) (e) Analyse STEM/EDS à travers des précipités pour les différentes températures de recuit [83].

Au niveau de la structure cellulaire, peu de changements sont observés sur une gamme de température inférieure à 800 °C (Figure 23.a et b). En revanche, au-delà de 800 °C, on note la disparition progressive des structures cellulaires et plus spécifiquement des parois cellulaires (Figure 23.c et d). Ainsi, un phénomène de diffusion élémentaire semble se produire lors de ces traitements thermiques. Afin de comprendre cette diffusion, des analyses sous forme de profils STEM/EDS ont été réalisées. Les résultats obtenus ont été utilisés comme données d'entrée pour les simulations *via* la méthode CALPHAD [83]. Ces analyses sont présentées sur la Figure 24 et permettent de modéliser la répartition des éléments à travers la

paroi cellulaire en fonction de la température du traitement et du temps de maintien. D'après ces résultats, il est possible d'estimer la température (en fonction du temps de maintien) à laquelle débute la diffusion du Cr et Mo et la température à laquelle elle se termine. Ces températures sont respectivement de 650 °C et 850 °C. La diffusion en éléments assure donc l'équilibrage des teneurs en Cr et Mo entre la matrice de la cellule et les parois.

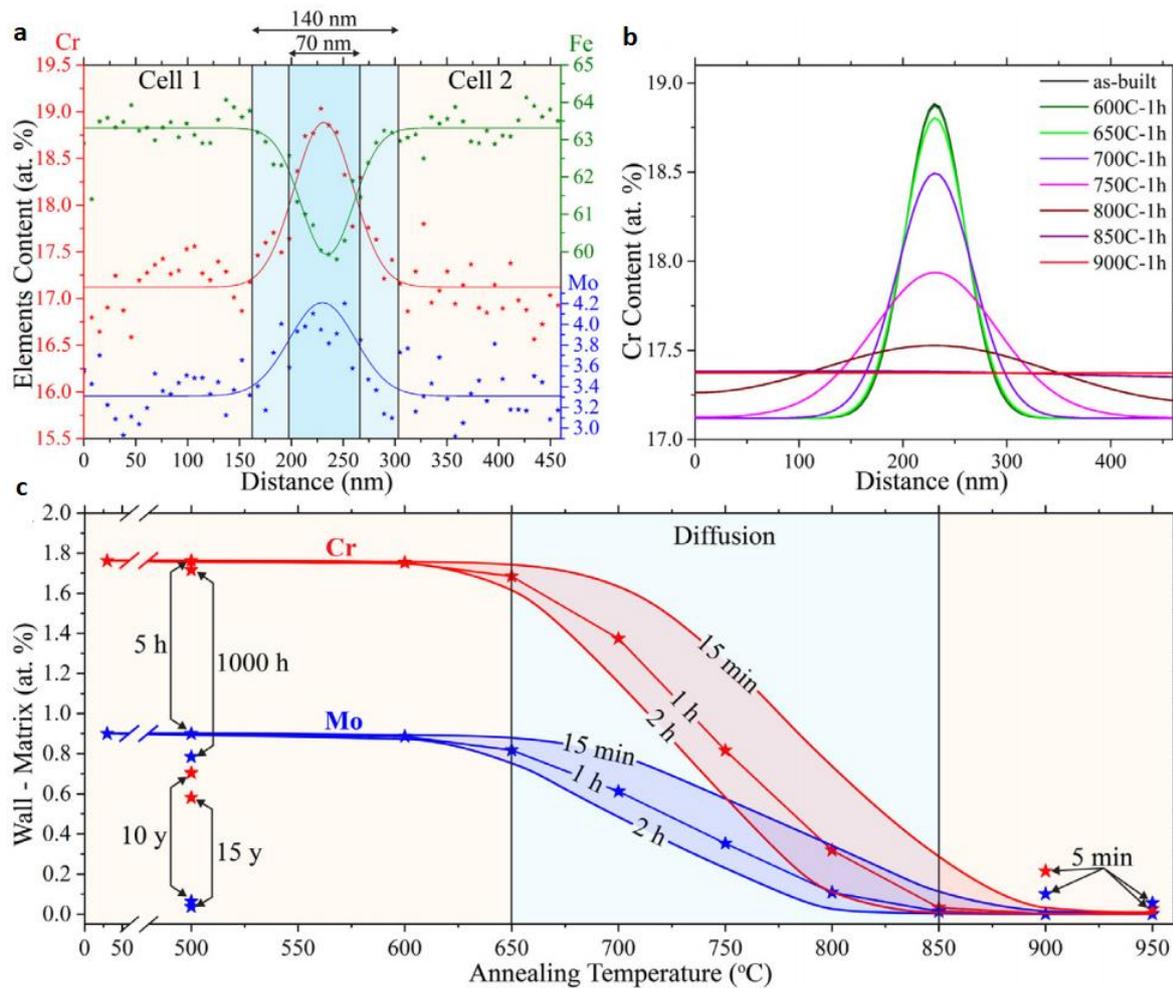


Figure 24 : (a) Tracé EDS le long d'une cellule, d'une paroi cellulaire et d'une autre cellule voisine (b) modélisation par la méthode CALPHAD de la distribution de Cr à travers la paroi cellulaire en fonction des différents recuits d'1 h (c) différence de teneur en Cr et Mo entre les parois cellulaires et l'intérieur des cellules en fonction de la température de recuit et pour différents temps de maintien (symboles en étoile indiquent les températures simulées) [83].

La partie suivante s'intéresse au cas particulier de la microstructure de l'acier 316L L-PBF issu de la poudre Praxair, l'un des fournisseurs de matière première que nous avons utilisé dans ce travail. Cet acier, directement après fabrication, se

différence de ses homologues par une microstructure plus fine et une morphologie de grains moins allongée.

1.3.4. Le cas spécifique de l'acier 316L L-PBF Praxair

L'acier 316L L-PBF obtenu à partir de la poudre Praxair présente une microstructure atypique en comparaison avec celle présentée dans la partie 1.3.5. Un travail de recherche a été mené afin de comparer l'influence de la nature de la poudre sur les caractéristiques microstructurales du matériau [1]. Pour cela, plusieurs lots de poudres provenant de fournisseurs industriels différents ont été utilisés. Dans le cas de la matière première Trumpf, une microstructure colonnaire déjà décrite par d'autres auteurs [89–91] a été observée (*Figure 25.a et b*). En revanche, concernant la matière première Praxair, une morphologie de grain non colonnaire a été obtenue après fabrication additive (*Figure 25.c et d*) [1,92]. Les différences de microstructure pour ces deux aciers sont reportés sur la *Figure 25* [1].

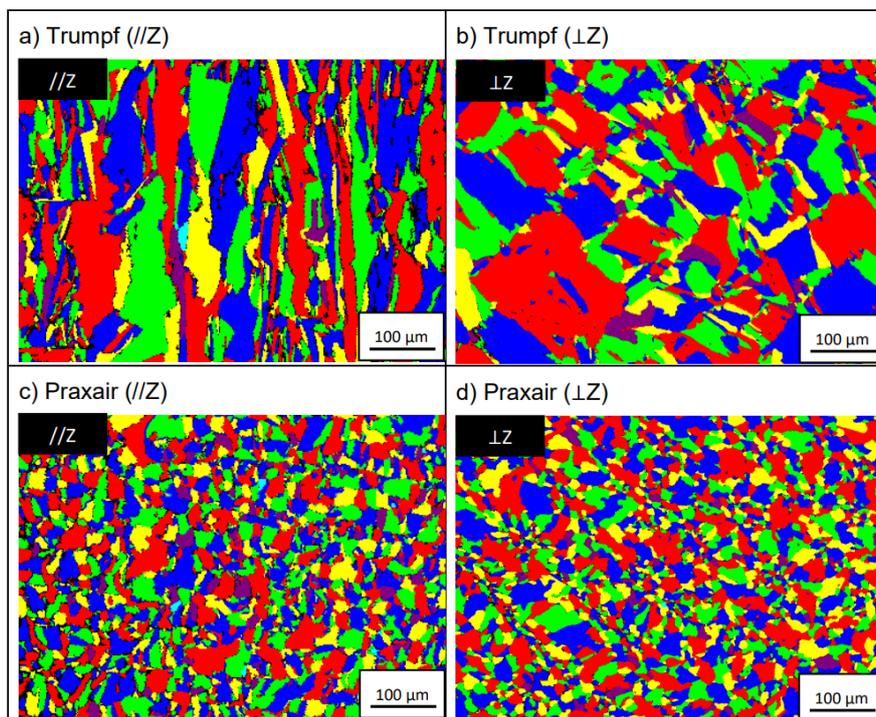


Figure 25 : Micrographie de grains déterminées par EBSD sur des échantillons L-PBF à partir de la poudre TRUMPF a) plan parallèle à z et b) plan perpendiculaire à z et de la poudre PRAXAIR c) plan parallèle à z et d) plan perpendiculaire à z [1]. z correspond à la direction de construction.

La taille des grains entre les deux matériaux est sensiblement différente et s'accompagne d'un rapport longueur sur largeur spécifique qui vaut 3,2 et 1,3 respectivement pour les poudres Trumpf et Praxair [1]. Au sein de l'acier 316L L-PBF Praxair, on ne retrouve plus la forte texture cristallographique et l'anisotropie typique du procédé L-PBF. En effet, dans le cas de l'acier Praxair, un indice de texture plus faible est obtenu (*Figure 26*) [1].

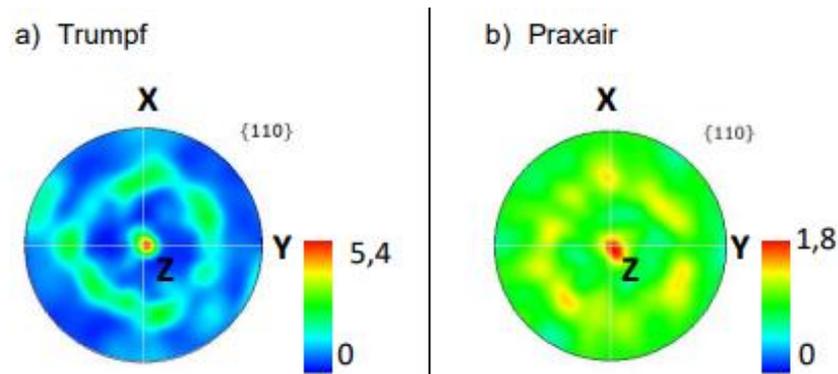


Figure 26 : Figure de pôle des échantillons a) Trumpf et b) Praxair [1].

Les structures cellulaires sont également présentes au sein de l'acier Praxair. On ne note d'ailleurs pas de différence significative au niveau de la taille et de l'orientation des cellules entre les matériaux Trumpf et Praxair, comme l'illustre la comparaison des cellules est présentée sur la *Figure 27* [1].

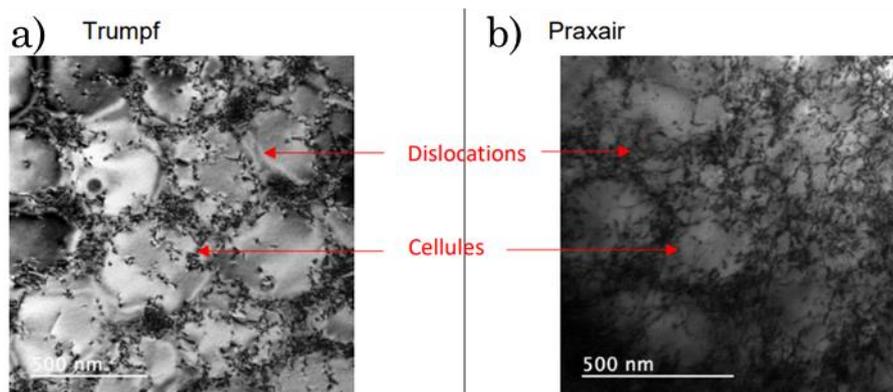


Figure 27 : Observations MET des cellules sub-micrométriques de Trumpf et Praxair [1].

En revanche, Chniouel a identifié des différences de précipités entre Praxair et Trumpf. Effectivement, des oxydes d'Al, Mn et Si sont observés pour le matériaux Trumpf, tandis que pour le matériau Praxair, on note la présence d'oxydes d'Al, Mn, Si, Ti mais également la présence de carbures de Fe, Cr. D'après Chniouel, la

présence de carbures est liée à la nature de la poudre [1]. Chniouel considère la nature du gaz d'atomisation des poudres (Praxair atomisé sous argon et Trumpf sous azote) qui pourrait avoir une influence sur la microstructure du matériau finalement obtenue. Une seconde hypothèse serait liée aux différences de composition chimique entre les poudres Praxair et Trumpf. En effet, une très faible teneur en azote chez Praxair (86 ppm) a été mesurée par rapport à Trumpf (877 ppm), ce qui pourrait avoir une influence sur la formation des carbures [1].

1.4. Comportement en corrosion des aciers inoxydables

1.4.1. Description générale

La corrosion se définit comme un phénomène d'interaction physicochimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal ainsi qu'une dégradation fonctionnelle de celui-ci, de l'environnement ou du système constitué de ces deux éléments. La nature de cette interaction retrouvée en milieu liquide (électrolyte) est électrochimique [Norme ISO 8044 (1999)].

La corrosion constitue un phénomène résultant de la combinaison de deux réactions : la réduction du milieu (réaction cathodique) et l'oxydation du matériau (réaction anodique) [93]. Thermodynamiquement, plus le potentiel standard d'un couple d'oxydo-réduction est élevé, plus l'oxydant de ce couple est fort. A l'inverse, plus il est faible, plus le réducteur de ce couple est considéré comme fort. Cette approche thermodynamique permet de prédire la nature et le sens de la réaction mis en jeu, dans un milieu où plusieurs espèces d'oxydo-réduction coexistent. En métallurgie, plus le potentiel du couple redox est élevé plus le métal est considéré comme noble. En corrosion, la partie du système la moins noble constitue l'anode, tandis que la partie la plus noble constitue la cathode. Dans d'autres systèmes plus complexes, il n'est pas rare d'observer des alliages qui contiennent des phases intermétalliques ou des hétérogénéités ayant des potentiels électrochimiques différents. Dans ce cas, un phénomène de micro-couplage galvanique apparaît et une attaque préférentielle se produit au niveau de la phase ou hétérogénéité la moins noble. Ce phénomène de couplage galvanique est accentué, d'une part,

lorsque la différence de « noblesse » entre les deux phases est importante et d'autre part, lorsque le rapport de surface entre l'anode et la cathode est faible.

Il est possible de caractériser la cinétique de ces réactions électrochimiques par une étude de la densité de courant mise en jeu lors de ces réactions. Par convention, les courants de réduction et d'oxydation sont respectivement négatif et positif.

Ainsi, lorsqu'un matériau est immergé dans un milieu chimique donné, celui-ci se place spontanément à un potentiel libre que l'on appelle le potentiel de corrosion. Au potentiel de corrosion, le courant global (i_{corr}) est nul. Ainsi pour cette valeur de potentiel on retrouve :

$$i_{corr} = i_a + i_c \quad (2)$$

comme $i_{corr} = 0$, on en déduit que

$$i_a = - i_c \quad (3)$$

où, i_a et i_c correspondent respectivement au courant anodique et cathodique.

De manière générale, la vitesse de corrosion d'un matériau s'exprime via une perte de masse par unité de temps et est proportionnelle à la densité de courant de corrosion (j_{corr}) en A.m⁻² qui se définit comme le rapport entre l'intensité du courant de corrosion en A et la surface du matériau en m² [94].

Si on applique une surtension négative par rapport au potentiel de corrosion, alors on favorise la réaction cathodique :

$$\eta < 0 \quad (4)$$

$$i_g < 0 \quad (5)$$

i_g étant le courant global. Inversement, si la surtension est positive par rapport au potentiel de corrosion, alors on favorise la réaction anodique et ainsi l'oxydation du matériau :

$$\eta > 0 \quad (6)$$

$$i_g > 0 \quad (7)$$

Dans notre étude, le matériau qui nous intéresse est l'acier 316L. Les performances de ce matériau vis-à-vis de la corrosion sont la conséquence de la formation de la couche d'oxyde passivante plus ou moins enrichie en chrome. Les couches passives

des aciers austénitiques sont généralement des couches d'oxydes nanométriques composées par plusieurs éléments d'alliage provenant du matériau. De plus, la nature du processus cathodique est un facteur déterminant pour la passivité de l'alliage, mais également sur la réaction cathodique et sa cinétique.

1.4.2. Le phénomène de passivité

Le comportement des aciers inoxydables austénitiques est caractérisé par des cinétiques des réactions électrochimiques mesurées à partir de l'analyse des densités de courant anodique et cathodique (*Figure 28*) [57,95].

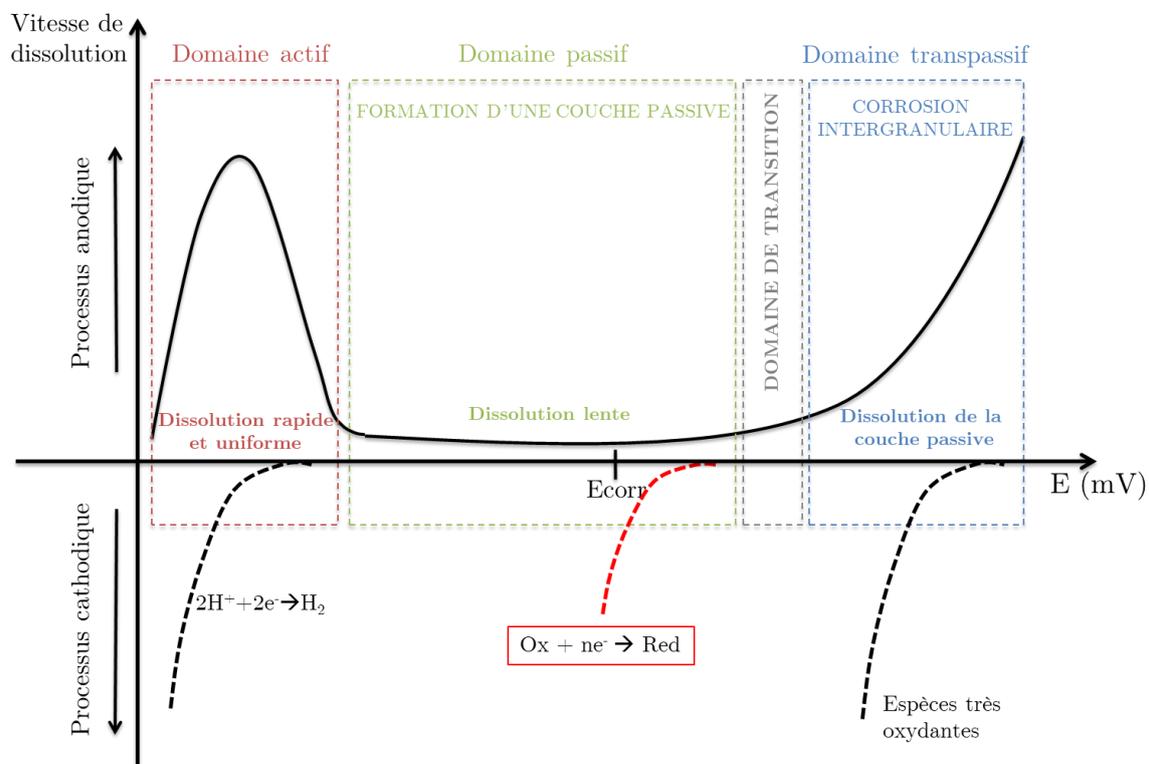


Figure 28: Comportement électrochimique des aciers inoxydables austénitiques dans un environnement acide en fonction du potentiel [57,95,96].

D'après la *Figure 28*, le matériau se dissout différemment en fonction du domaine de potentiel dans lequel il se trouve. Pour les faibles potentiels, dans le domaine actif, le matériau présente une dissolution forte et uniforme. Cette dissolution conduit généralement à des densités de courant élevées et donc à des vitesses de corrosion élevées. Les réactions de réduction correspondantes sont le plus souvent la réduction du proton ou la réduction de l'oxygène, tandis que l'oxydation du matériau est décrite par la réaction globale suivante :



Dans le domaine passif, le matériau présente une dissolution faible et uniforme due à la formation d'une couche d'oxyde protectrice, stable et adhérente. Pour les aciers inoxydables, l'épaisseur de cette couche est de l'ordre de quelques nanomètres et est principalement composée de chromine, Cr_2O_3 . Des milieux oxydants, tel que l'acide nitrique, peuvent placer le potentiel de corrosion dans ce domaine, ce qui a pour effet de ralentir la dissolution de l'acier.

Enfin, pour un milieu à fort potentiel oxydant, le matériau se trouve dans son domaine transpassif. Le matériau va alors développer une corrosion généralisée plus rapide que dans le domaine passif et une surface plus instable, pouvant entraîner l'apparition d'une corrosion localisée, notamment au niveau des joints de grains du matériau. Cette augmentation de la vitesse de corrosion peut être décrite comme étant la conséquence d'une oxydation du Cr^{3+} (présent dans Cr_2O_3) en Cr^{6+} (présent sous la forme $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) soluble dans le milieu, aggravant ainsi la perte de matière de l'acier [57]. Ainsi, la corrosion intergranulaire typique de la transpassivité est souvent qualifiée de sévère pour les aciers inoxydables austénitiques. Cependant, une nuance d'acier, l'Uranus S1N, permet de minimiser la CIG grâce à une forte teneur en Si (4% en masse). Cependant, dans des conditions transpassives et pour des valeurs supérieures à 2% en masse, la vitesse de corrosion généralisée de l'Uranus S1N augmente en raison d'un appauvrissement en Cr dans sa couche passive [57].

Il a également été observé que la courbe anodique de l'acier inoxydable austénitique (*Figure 28*) résulte d'une combinaison des réponses anodiques du fer, du nickel et du chrome (éléments majoritaires de ces aciers). Ainsi, en fonction du potentiel auquel se retrouvent ces éléments, différentes espèces oxydées du Fe, Cr et Ni apparaissent. Ces différentes espèces présentent une stabilité et une solubilité différentes vis-à-vis du milieu, ce qui a tendance à ralentir ou accélérer leur dissolution [93].

La formation d'un film passif à la surface des aciers inoxydables austénitiques constitue la caractéristique principale de cette famille. Lorsque l'on parle de passivité, cela traduit l'existence d'un film très mince à la surface de l'alliage

métallique qui permet de diminuer la vitesse de corrosion du matériau. Ce film constitue une barrière naturelle empêchant ou limitant le contact entre l'alliage et les agents plus ou moins agressifs du milieu environnant. Ce phénomène de passivité, pour les aciers inoxydables, est obtenu pour une teneur en chrome supérieure à 11%. De plus, lors d'une destruction locale de la couche passive et pour certains milieux, celle-ci est capable de se reformer, on parle alors de repassivation de l'alliage métallique. Le mécanisme de formation de la couche passive est présenté *Figure 29* [97].

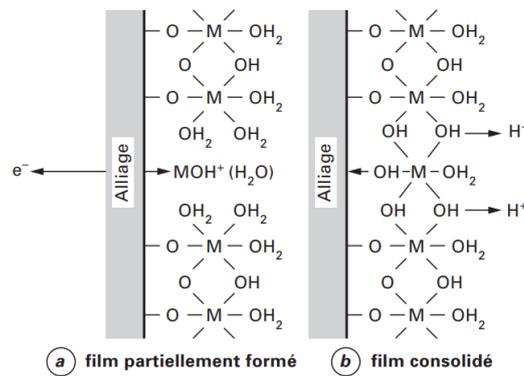
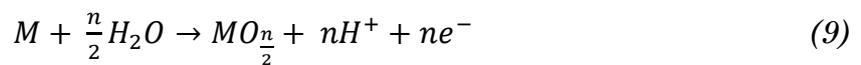


Figure 29 : Représentation schématique du film passif des aciers inoxydables selon Okamoto [97].

Lorsque le matériau se trouve dans son domaine passif, on observe la dissolution d'un élément métallique M en cation métallique $M^{n+}_{(aq)}$. Cette dissolution peut être décrite en deux étapes, avec une première réaction électrochimique de formation de la couche d'oxyde $MO_{n/2}$ puis une seconde réaction chimique de dissolution de la couche dans le milieu [93] :



Ces réactions sont la conséquence de la différence de potentiel existant entre le métal et l'électrolyte qui constitue le moteur des réactions précédemment présentées [98]. Plus précisément, cette différence de potentiel, notée $\Delta\phi$, est définie par [98] :

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{1/2} + \Delta\phi_2 + \Delta\phi_{2/3} \quad (12)$$

où $\Delta\phi$ est la différence de potentiel entre le métal et l'électrolyte, $\Delta\phi_{1/2}$, la différence de potentiel à l'interface entre le métal et la couche passive, $\Delta\phi_2$, la différence de potentiel au sein de la couche, et $\Delta\phi_{2/3}$ la différence de potentiel à l'interface oxyde /électrolyte.

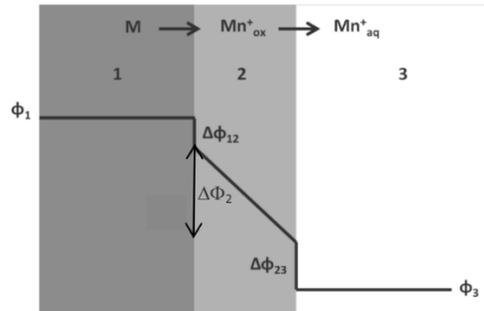


Figure 30 : – Schéma décrivant la distribution des potentiels électriques à travers la couche passive, la zone 1 correspond au métal M, la zone 2 est la couche passive, le milieu correspond à la zone 3 [93,98].

Sur la *Figure 30*, la chute de potentiel au sein du film d'oxyde suit une relation linéaire. Cependant, d'autres modèles prédisent une évolution non linéaire [99].

Plusieurs théories sur la passivité des métaux ont été présentées dans la littérature. Les théories majeures qui ont été développées sont la théorie du film d'oxyde et la théorie de l'adsorption de la passivité [100].

En 1939, Mott a proposé un modèle logarithmique pour expliquer l'épaisseur et la cinétique de croissance des couches minces d'oxyde sur les métaux [101]. Après ces travaux, différentes recherches ont été réalisées sur le sujet permettant ainsi l'émergence de nombreux modèles de formation de la couche passive [101–103].

1.4.3. Impact de la microstructure sur le comportement en corrosion du 316L L-PBF

Les spécificités microstructurales induites en L-PBF ont été étudiées et ne sont pas sans conséquence sur les propriétés en corrosion de ces matériaux. On rappelle ici que les matériaux L-PBF présentent une anisotropie microstructurale due aux grains colonnaires, des précipités de nature différente, des enrichissements localisés en éléments chimiques, une densité de dislocations importante, des contraintes résiduelles et une quantité de défauts en surface souvent importante

(porosité, rugosité, etc.). Toutes ces particularités vont influencer et modifier les propriétés en corrosion de l'acier 316L. Sous certaines conditions, les matériaux élaborés par fabrication additive métallique pourraient avoir des propriétés en corrosion améliorées par rapport aux procédés métallurgiques classiques.

De façon générale, la composition chimique des précipités, les dislocations, les enrichissements localisés en éléments chimiques tels que le Cr ou Mo modifient la réactivité des matériaux et leur comportement en corrosion. En effet, ces enrichissements en éléments au niveau des parois cellulaires ont tendance à former des micro-couplages galvaniques en raison de la coexistence de zones plus ou moins nobles à la surface du matériau [104,105]. Dans le cas du 316L L-PBF, la zone la plus noble attendue est celle enrichie en Cr et Mo, localisée au niveau des parois cellulaires. A contrario, la zone la moins noble attendue est localisée dans le cœur de la cellule, où les teneurs en Cr et Mo diminuent.

Au niveau des structures cellulaires, on observe également l'apparition de dislocations. Une étude s'est intéressée à l'influence de ces dislocations sur le comportement en corrosion [106]. La densité de dislocations varie suivant les paramètres du procédé. Ainsi, une augmentation de la densité de dislocations (accompagnée par une diminution de la taille des cellules) est obtenue en augmentant la vitesse de balayage [106]. D'après Sprouster et al., les régions présentant une haute densité de dislocations sont enrichies en Cr. De plus, ces régions contiennent également des nano-inclusions de Mn_7C_3 [106]. Il a été montré que l'augmentation de la densité de dislocations exacerbe les hétérogénéités chimiques qui ont tendance à appauvrir la matrice en solutés, former des surfaces hétérogènes et dégrader les performances en corrosion localisée par piqûre [106].

L'impact de la nature des précipités retrouvés au sein de l'acier 316L L-PBF a déjà été identifié en corrosion par piqûre. En effet, ces précipités sont la plupart du temps identifiés comme étant des oxydes enrichis en Mn et Si qui remplacent les inclusions de MnS que l'on retrouve classiquement dans l'acier 316L forgé. Ainsi, l'absence de MnS permet de réduire la sensibilité à la corrosion par piqûre des matériaux L-PBF par rapport à leurs homologues conventionnels [107].

Le comportement en corrosion localisée est aussi en lien avec l'état de surface et la morphologie des grains. En L-PBF, la qualité de l'état de surface diminue en raison de la rugosité plus élevée et du taux de porosités généralement important pour ces matériaux. D'ailleurs, d'après Lou et al. et Laleh et al., la résistance à la corrosion par piqûre diminue drastiquement lorsque le taux de porosités à la surface du matériau dépasse 1% [108,109]. En effet, les ions agressifs contenus dans le milieu chimique s'accumulent dans ces pores ce qui augmente la probabilité de dégrader le matériau en surface. De plus, la géométrie des pores joue un rôle puisqu'il a été montré qu'un matériau avec des porosités de taille élevée présentait un taux de corrosion plus important [109]. Tout comme la porosité, une rugosité importante détériore l'état de surface et aggrave le comportement en corrosion en raison de la stagnation électrolytique sur la surface rugueuse [110]. Cette tendance est confirmée par Leon [111] qui a montré que la vitesse de corrosion de l'AlSi10Mg L-PBF diminuait après polissage du matériau.

L'orientation des pièces lors du procédé de fabrication est également un facteur à prendre en compte [112]. En effet, suivant l'orientation de ces pièces, les surfaces exposées au milieu peuvent logiquement présenter des différences microstructurales importantes (grains allongés suivant la direction de fabrication versus grains non allongés proche de l'équiaxe perpendiculairement à la direction de fabrication). Il a d'ailleurs été montré que le 316L L-PBF contenant des grains allongés en surface est plus sensible à la corrosion sous contrainte [108]. Cependant, l'effet de cette anisotropie microstructurale n'est pas encore bien maîtrisé suivant le milieu chimique et les mécanismes de corrosion mis en jeu. En effet, la présence de grains colonnaires ou équiaxes pourrait être bénéfique ou néfaste selon le contexte industriel. On rappelle ici que dans certains cas, l'obtention d'une microstructure isotrope est possible en réalisant des post-traitements thermiques capables de recristalliser les grains.

La présence de contraintes résiduelles au sein du matériau peut avoir une influence sur ses propriétés finales [113,114]. Ces contraintes résiduelles sont la conséquence de la répartition de la chaleur et du taux de refroidissement lors du procédé de fabrication [115]. De plus, d'après Cruz et al. les contraintes résiduelles au sein du matériau L-PBF réduisent sa résistance à la corrosion par piqûre, en

diminuant la cinétique de croissance du film d'oxyde protecteur en surface [116]. La partie suivante décrit plus précisément la corrosion et les propriétés de ces matériaux vis-à-vis de plusieurs environnements industriels complexes.

1.4.4. Influence du milieu chimique sur le comportement en corrosion des aciers L-PBF

Pour justifier l'utilisation d'un tel procédé de fabrication, il est nécessaire de garantir un niveau de performance supérieur à celui retrouvé au sein des matériaux conventionnels. Cependant, lorsque l'on s'intéresse à l'acier inoxydable 316L, on remarque que les données présentées dans la littérature sur son comportement en corrosion se révèlent être encore aujourd'hui insuffisantes. En effet, l'acier 316L est utilisé dans beaucoup d'applications industrielles différentes (applications liées au nucléaire, à l'aérospatiale...) qui mettent en jeu un environnement physico-chimique différent. En fonction du milieu dans lequel se retrouve le matériau, différents mécanismes surviennent et différentes morphologies de corrosion peuvent apparaître (corrosion uniforme ou localisée). La grande majorité des articles se sont intéressés au comportement en corrosion par piqûre de l'acier 316L L-PBF, dans des milieux contenant des chlorures [34,110]. Cependant, peu d'études décrivent le comportement des aciers inoxydables austénitiques L-PBF dans un milieu acide complexe et fortement oxydant comme l'acide nitrique [117]. C'est pourquoi, la première partie de cette sous-section s'articule autour de la majorité des études réalisées sur le comportement en corrosion en milieu chloruré du 316L L-PBF, la seconde partie détaille plus spécifiquement le comportement en corrosion de l'acier 316L L-PBF en milieu acide nitrique.

1.4.4.1. Comportement de l'acier 316L L-PBF en milieu chloruré

Des expériences ont été réalisées afin de comparer la résistance à la corrosion dans le milieu salin d'aciers inoxydables austénitiques 316L obtenus par L-PBF et par coulée traditionnelle. La comparaison de leur comportement en corrosion a été mise en évidence dans différentes solutions de chlorure de sodium : NaCl à 3,5% à un pH de 6,5 [113,118,119], NaCl à 3% [120], NaCl à 0,58% [121], NaCl à 0,6 mol.L-

[73] ou encore à différentes concentrations [122]. Les résultats de ces études sont présentés sur la *Figure 31*.

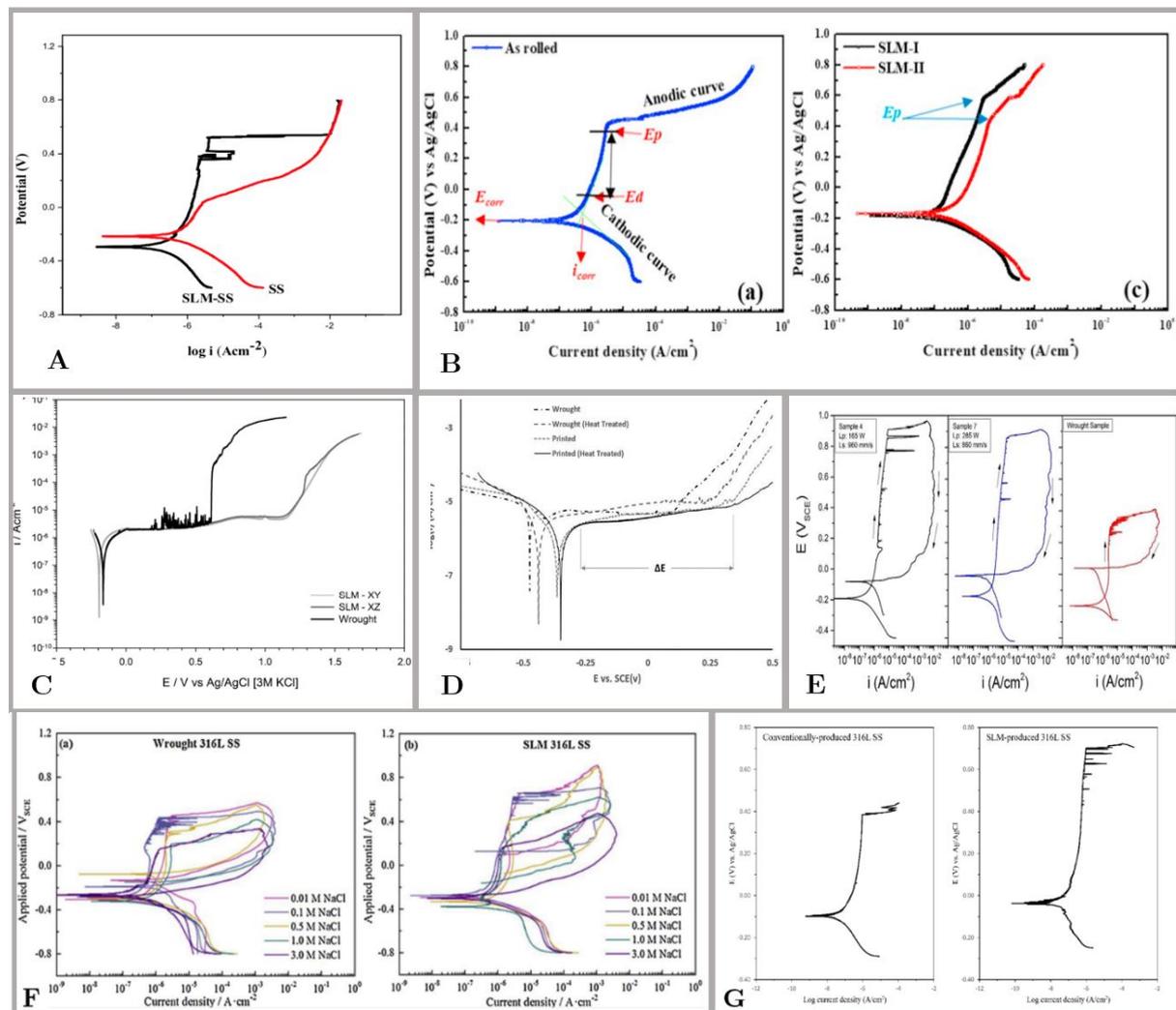


Figure 31 : Comparaisons des courbes de polarisation obtenues pour le 316L forgé et le 316L L-PBF d'après (A) [118] , B [120], C [119], D [113], E (Noir/bleu → 316L L-PBF ; Rouge → 316L forgé) [121], F [122] et G [73].

Si l'on compare le comportement de ces deux aciers, on observe que la valeur du courant de corrosion pour l'échantillon L-PBF est plus faible que pour celui de l'échantillon forgé. De plus, toutes les courbes présentées ci-dessus indiquent que la plage du palier passif pour l'échantillon L-PBF est plus grande que pour celle de l'échantillon forgé.

La différence de comportement entre ces deux aciers serait due à la présence d'inclusions de MnS au sein du matériau forgé que l'on ne retrouve pas dans le 316L L-PBF en raison de la solidification rapide induite par ce procédé de

fabrication [123]. Ces inclusions de MnS sont des sites d'initiation ou d'amorçage de piqûres, qui peuvent alors se développer à partir du bord ou de l'inclusion elle-même. Des cartographies MEB/EDS de ces inclusions ont été réalisées (*Figure 32*) [73] : aucune trace de MnS n'est observée pour le matériau L-PBF. En revanche des inclusions sphériques enrichies en Mn, Si, Al et O sont détectées pour ce matériau.

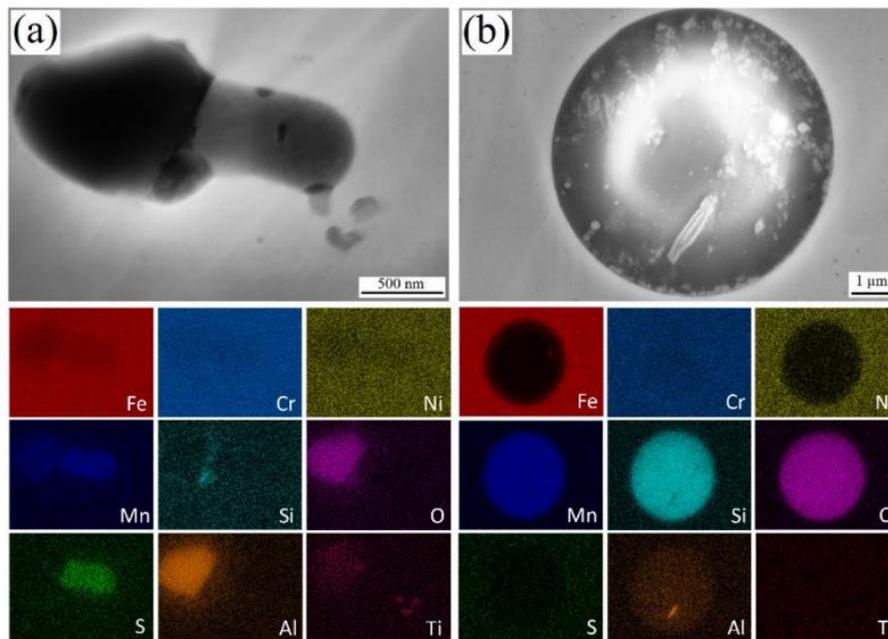


Figure 32 : Analyses MEB/EDS des inclusions dans le 316L conventionnel (a) et 316L L-PBF (b) [73].

La comparaison du comportement en corrosion de l'acier 316L a également été menée pour des applications biomédicales [124]. L'objectif de cette étude était d'analyser les différences de structure et de comportement en corrosion entre ces deux matériaux. Le milieu choisi était un électrolyte biologique, du PBS (chlorure de sodium, phosphate disodique, phosphate monopotassique, chlorure de potassium) et du NaCl 0,9 mol.L⁻¹. Ainsi, une augmentation de la résistance à la corrosion par piqûre a été observée pour le 316L L-PBF. Comme précédemment, cette augmentation de la résistance à la corrosion s'explique en partie grâce à l'existence d'un palier passif plus étendu pour ce matériau. Ce domaine passif plus étendu traduit en outre une stabilité améliorée et un film d'oxyde plus dense pour ce matériau. D'après Lodhi et al., la microstructure raffinée obtenues pour l'acier L-PBF stabiliserait le film passif en réduisant le chemin de diffusion du chrome

[124]. Enfin, une structure à grains fins permettrait d'améliorer considérablement la diffusion des espèces cationiques vers l'interface oxyde/électrolyte en formant plus rapidement un film d'oxyde dense et moins défectueux. Dans un acier 316L conventionnel, on note l'existence d'inclusions de MnS et de régions appauvries en chrome autour de ces inclusions en raison de la structure hétérogène du film passif (ces régions qui ont précédemment été décrite comme étant les sites préférentielles d'initiation de la corrosion localisée) [124].

Une étude comparative par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a également été réalisée et a permis de fournir des éléments de comparaison importants au niveau de la couche d'oxyde de l'acier 316L L-PBF vis-à-vis du 316L forgé [125]. En effet, le film d'oxyde qui se forme à la surface du 316L L-PBF présente des propriétés de protection qui sont meilleures que celles obtenues chez son homologue forgé [125].

D'après Duan et al., même si le matériau forgé se révèle être généralement le plus sensible dans ces milieux salins, on note malgré tout une sensibilité plus élevée à la corrosion par piqûre dans des conditions plus extrêmes et acides (1 mol.L⁻¹ NaCl, pH 1 et 3 mol.L⁻¹ NaCl, pH 3), comme cela est présenté sur la *Figure 33* [122].

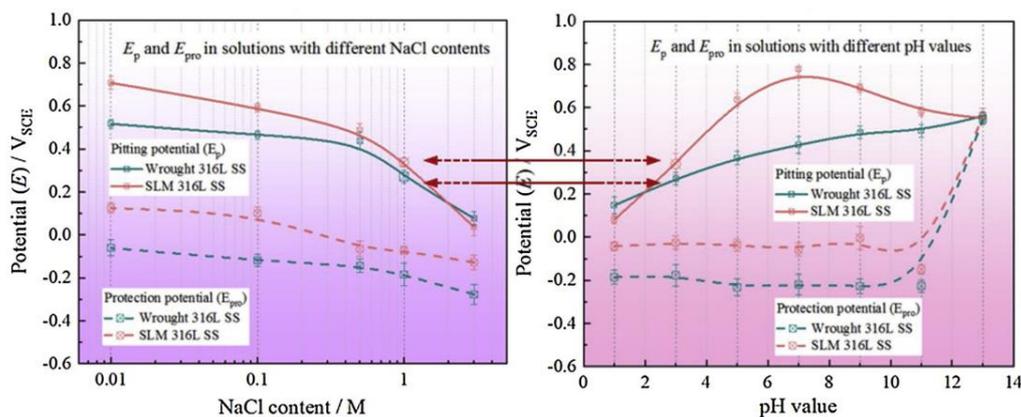


Figure 33 : (a) Potentiel de piqûration et de protection dans des solutions contenant différentes concentrations en NaCl à pH = 3 (b) Potentiel de piqûration et de protection dans des solutions contenant 1 mol.L⁻¹ de NaCl et différentes valeurs de pH [122].

Le changement de comportement dans ces conditions plus extrêmes s'explique notamment par la présence de pores de gaz (induit lors du procédé) à la surface du matériau L-PBF. Le mécanisme de croissance des piqûres induit par la présence de ces pores en surface est décrit schématiquement sur la Figure 34.

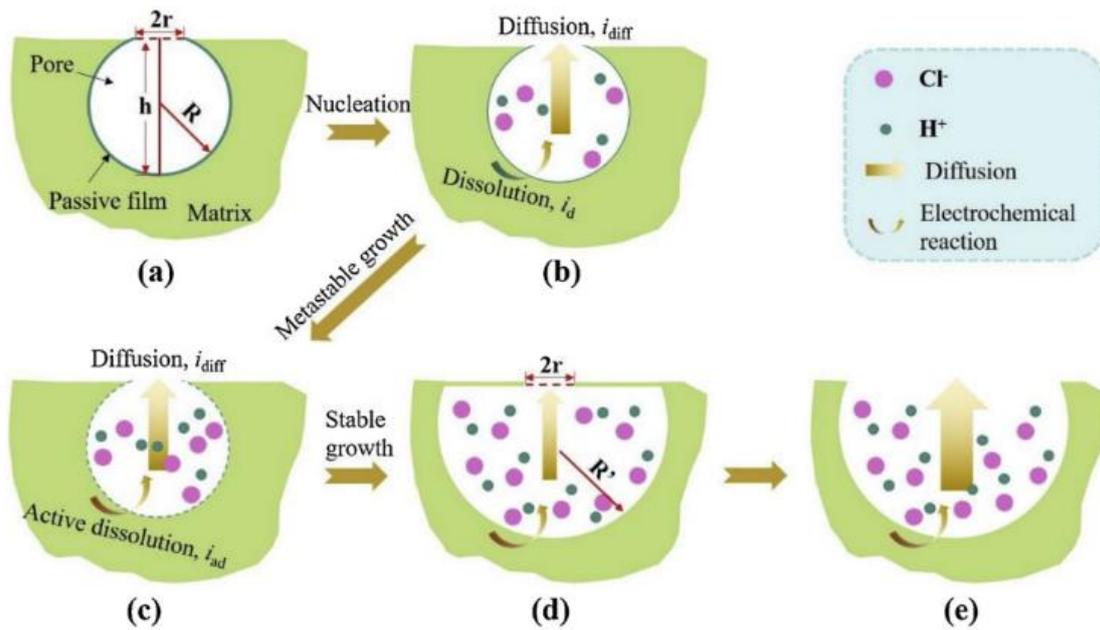


Figure 34 : Principe du mécanisme de piqûre induit par les pores de gaz de l'acier 316L L-PBF [122].

Enfin, pour ces milieux, une diminution de la résistance à la corrosion par piqûre de l'acier 316L L-PBF a été observée lorsque la température des post-traitements thermiques (à partir de 1000 °C) et la durée de maintien augmentent [126–128]. En effet, lorsque la température et la durée du traitement thermique augmentent, on observe une diminution de la résistance de transfert de charge, R_t , (diamètre de la boucle capacitive obtenue sur les diagrammes d'impédance, qui est inversement proportionnel à la vitesse de corrosion) et une diminution du potentiel de piqûration et de corrosion [127]. Cette tendance est présentée sur la Figure 35 en comparant l'effet de différents traitements thermiques de 1050 °C à 1200 °C [127].

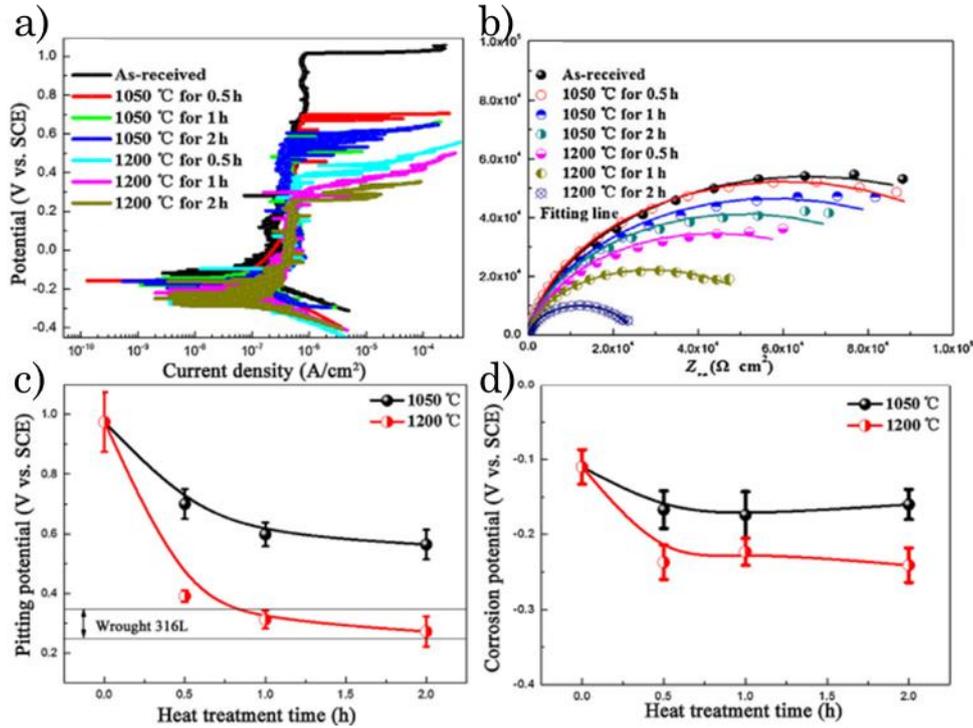


Figure 35 : a) Courbes de polarisation b) Données SIE c) évolution du potentiel de corrosion et d) évolution du potentiel de piqûration obtenues pour le 316L L-PBF après différents traitements thermiques dans une solution de 3,5% de NaCl à T_{ambiante} , [127].

Cette diminution des performances en corrosion par piqûre est liée à un changement de nature, de forme et de quantité d'inclusions retrouvées dans le matériau L-PBF après traitements thermiques. En effet, des analyses MET/EDS ont montré que le matériau L-PBF sans traitement thermique présente des nano-inclusions d'O, Al et Si. Cependant, il semblerait que l'aluminium de ces inclusions diffuse dans la matrice après traitements thermiques en raison de sa température de fusion plus faible et de son taux de diffusion plus important. Aussi, l'épaisseur du film passif a également brusquement diminué après traitement thermique en raison d'une diminution de la densité de dislocations et du stress résiduel [127].

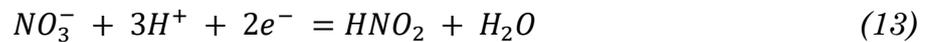
1.4.4.2. Comportement de l'acier L-PBF en milieu nitrique

Le milieu nitrique est un milieu que l'on retrouve notamment dans le cadre du recyclage du combustible nucléaire usé. Ce recyclage est réalisé selon un procédé chimique appelé PUREX pour « Plutonium and Uranium Refining by Extraction ». L'intérêt principal de ce procédé chimique est d'assurer la séparation du plutonium

et de l'uranium lors d'une extraction liquide-liquide [57]. Pour cela, les crayons contenant le combustible sont d'abord cisailés et trempés dans un bain d'acide nitrique chaud [93]. Les aciers inoxydables sont alors choisis pour leur bonne tenue dans le milieu nitrique, fortement oxydant.

a) Réduction de l'acide nitrique

La réaction cathodique consiste en la réduction des espèces contenues dans le milieu nitrique. Le pouvoir oxydant de l'acide nitrique varie selon la concentration et la température [93]. En milieu nitrique, il est possible de faire une première approximation quant à la nature de la réaction cathodique. Dans la plupart des cas, celle-ci peut être globalement définie comme la réduction de l'acide nitrique HNO_3 (+V) en acide nitreux HNO_2 (+III) [95]:



$$(E_{25^\circ\text{C}}^\circ = 934 \text{ mV/ESH}) \quad (14)$$

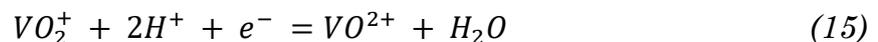
Dans certains cas, le milieu industriel est un milieu nitrique avec d'autres espèces oxydantes. Ce type de milieu fortement oxydant place le potentiel de l'acier proche ou sur le domaine transpassif. Il existe un certain nombre de facteurs contribuant à porter l'acier du domaine passif au domaine transpassif tels qu'une augmentation de la concentration, la présence d'ions, par exemple le Cr^{6+} , le Ce^{4+} ou le V^{5+} (qui ont un potentiel redox supérieur à celui de $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ [93]). A titre d'information, les principales espèces oxydantes susceptibles d'être retrouvées dans le procédé de traitement du combustible nucléaire usé sont rassemblées dans le *Tableau 3* :

Tableau 3: Données concernant les espèces oxydantes retrouvées dans les procédés de traitement du combustible usé [57].

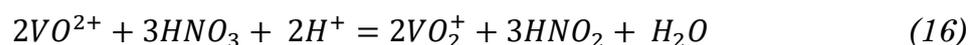
Origine	Couple Redox	Potentiel standard E° (à 25 °C) (V/ESH)
Acide nitrique	N(V)/N(III)	0,934
Produit de fission	Pd(II)/Pd(0)	0,951
Combustible	Pu(IV)/Pu(III)	0,970
	Pu(VI)/Pu(IV)	1,040

Simulation de Pu et Np	V(V)/V(IV)	1,000
Combustible	Np(VI)/Np(V)	1,150
Corrosion	Cr(VI)/(Cr(III))	1,232
Produit de fission	Ru(VII)/Ru(IV)	1,533
	Ru(VIII)/Ru(VII)	1,660
Produit de fission	Ce(IV)/Ce(III)	1,610
Réactif	Mn(VI)/Mn(IV)	1,679
	Ag(II)/Ag(I)	1,980

En présence de ces espèces possédant un pouvoir oxydant supérieur à celui de l'acide nitrique, on change le couple pilotant thermodynamiquement la réduction du milieu. En effet, on assimilera la réaction cathodique à la réduction de cette espèce et non plus à celle de l'acide nitrique. Dans le cas d'un milieu nitrique concentré contenant du vanadium (V) (espèce utilisée en laboratoire pour simuler le Np et Pu), la réaction envisagée pilotant la réduction du milieu sera la suivante [129] :



De plus, lorsque le milieu est porté à ébullition, le vanadium formé lors de la réaction précédente est capable de réagir avec l'acide nitrique. Le vanadium subit alors une réoxydation selon la réaction suivante [129] :



En conséquence, la corrosion d'un matériau est conditionnée par des processus électrochimiques et sa cinétique de corrosion est directement liée à la nature de ce matériau ainsi que le domaine de potentiel dans lequel il se trouve.

b) Oxydation de l'acier 316L L-PBF

Encore à ce jour, très peu d'articles s'intéressent au comportement de l'acier 316L L-PBF dans le milieu nitrique. Une étude a cependant été menée sur le rôle de la microstructure et de l'état de surface sur la corrosion des aciers 304L L-PBF [117]. Les échantillons de cette étude ont été fabriqués en utilisant de la poudre atomisée sous argon chauffée à 200 W, avec une vitesse de balayage de 800 mm.s⁻¹, une épaisseur de couche de 50 µm, une stratégie de balayage de type « stripes » et un

HD de 85 μm . Ainsi, le comportement de 3 aciers 304L a été comparé : un acier forgé classique poli au papier SiC (grain 120), un acier L-PBF poli au papier SiC (grain 120) et un acier L-PBF non poli ayant subi un grenailage. Les échantillons ont été entièrement immergés pendant 96 h, dans des solutions HCl à 5% (T_{ambiante}), HCl à 5% contenant 100 ppm FeCl_3 (T_{ambiante}), HNO_3 à 30% ($T_{\text{ébullition}}$) ou acide acétique à 99% ($T_{\text{ébullition}}$). Les résultats de l'étude sont présentés sur la *Figure 36*.

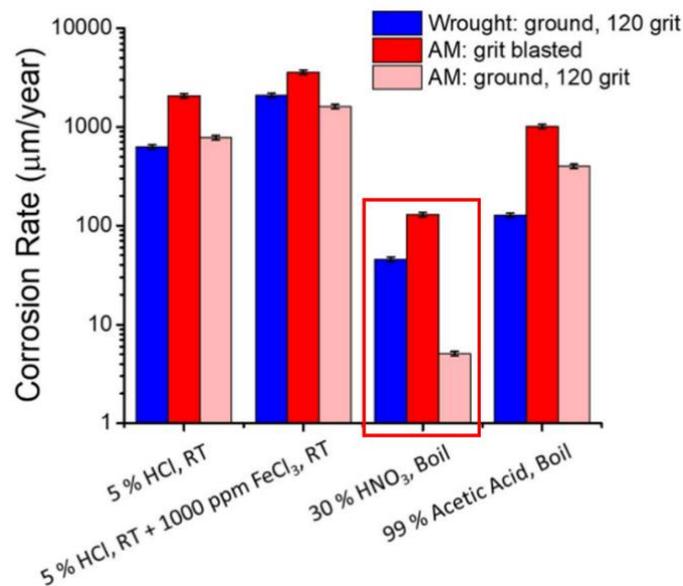


Figure 36 : Résultats des essais gravimétriques de 3 aciers 304L différents dans différents milieux [117].

Pour un même état de surface poli au grain 120, le 304L L-PBF présente un taux de corrosion plus faible que le 304L forgé dans le milieu nitrique. Cette tendance n'est cependant pas systématique suivant le milieu étudié. En revanche, le taux élevé de corrosion observé pour le matériau 304L L-PBF non poli dans le milieu nitrique montre l'importance d'optimiser l'état de surface du matériau afin d'améliorer le comportement en corrosion de ce dernier.

Un travail de recherche a déjà été réalisé au sein du LECNA et du LISL au CEA pour étudier l'influence des paramètres du procédé de fusion laser sur lit de poudre sur la tenue en corrosion du 316L en milieu nitrique. Les paramètres qui ont été utilisés pour fabriquer les échantillons de cette étude sont présentés dans le *Tableau 4* [130] :

Tableau 4 : Paramètres de fabrication choisis et densité volumique d'énergie (E) associée. Les stratégies de balayage employées étaient des îlots de 5 mm² sans rotation ou avec une rotation de 90°, 45° ou 15° entre chaque îlot [130].

Puissance laser (W)	Vitesse de balayage (W)	HD (µm)	E (J.mm⁻³)
70	675	55	94
80	675	55	108
100	675	55	135
125	675	55	168
150	675	55	202
175	675	55	236
200	675	55	269
150	675	30	370
150	675	40	278
150	675	50	222
150	675	70	159
150	675	90	123

Ces paramètres doivent être nuancés car la machine de fabrication utilisée présentait un mauvais calibrage de la lentille, ce qui a probablement induit une déviance dans la densité volumique d'énergie finalement appliquée à la surface du matériau. En revanche, des essais en immersion dans l'acide nitrique concentrée (8 mol.L⁻¹) à ébullition ont montré que les morphologies de corrosion variaient significativement en fonction des combinaisons de paramètres choisis. Ces différences de morphologie de corrosion sont en lien avec la microstructure (taille des grains, taille des cellules, composition chimiques des cellules) et les défauts retrouvés à la surface des matériaux. Ainsi, pour le matériau 316L L-PBF, les structures cellulaires et les joints de grains se retrouvent généralement marqués en profondeurs. Plusieurs observations de ces attaques en corrosion ont été obtenus par MEB et sont présentés *Figure 37*.

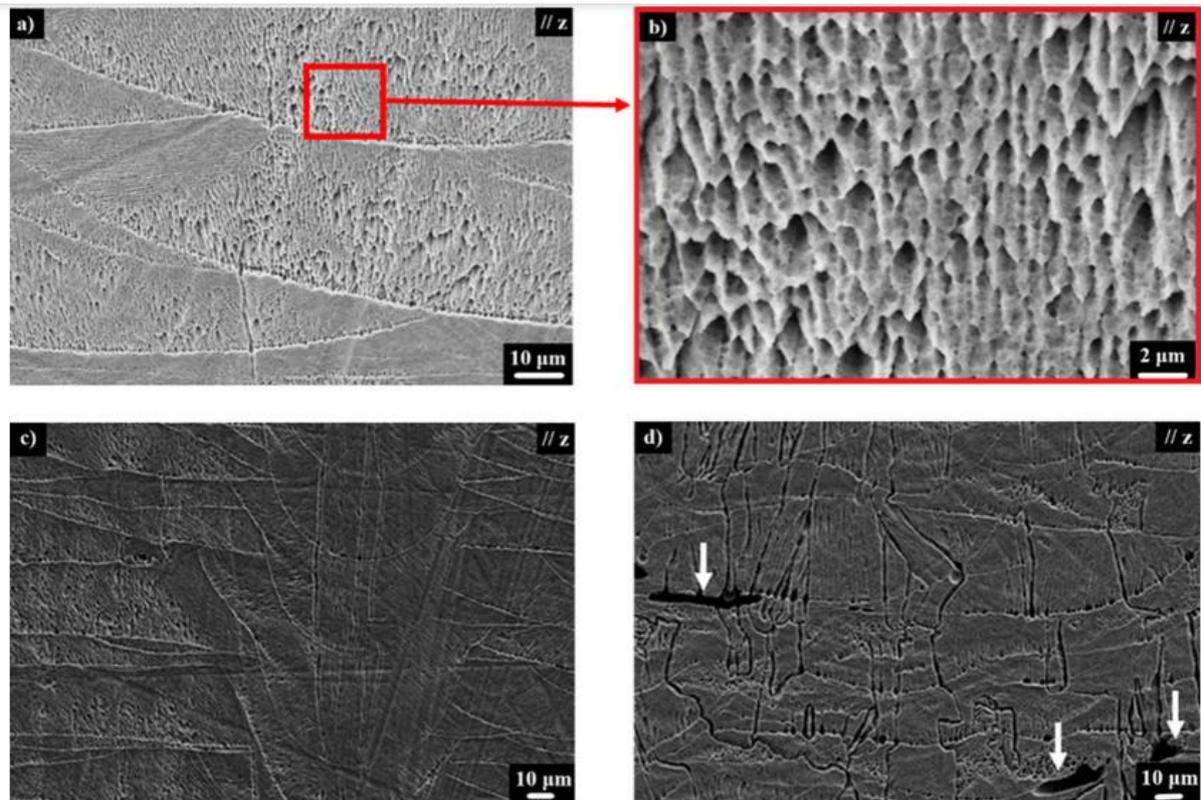


Figure 37 : Différentes morphologies de corrosion retrouvées à la surface de l'acier 316L L-PBF après 240 h dans HNO_3 à 8 mol.L^{-1} et à ébullition, en fonction de différentes combinaisons de paramètres, avec (a) Puissance laser de 80 W (b) Attaque des cellules équiaxes (puissance laser de 80 W), (c) Stratégie de balayage sans rotation entre chaque couche, (d) HD de $30 \mu\text{m}$. Les flèches blanches mettent en évidence les porosités [130].

Les vitesses de corrosion ont été déterminées en fonction des combinaisons de paramètres appliquées. La vitesse de corrosion la plus faible ($46 \pm 12 \mu\text{m.an}^{-1}$) est observée lorsque la densité d'énergie volumique est de 236 J.mm^{-3} ($P = 175 \text{ W}$, $V = 675 \text{ mm.s}^{-1}$ et HD de $55 \mu\text{m}$). De plus, une vitesse de corrosion similaire ($48 \pm 4 \text{ mm.an}^{-1}$) est obtenue sur l'acier 316L forgé de référence [130].

Ainsi, les morphologies de corrosion des matériaux L-PBF diffèrent de celles observées à la surface de l'acier forgé. Plus précisément, la solidification rapide ainsi que la densité volumique d'énergie appliquée influencent significativement la microstructure obtenue pour le 316L [130]. Des phénomènes de corrosion localisée au niveau des cellules et des joints de grains se développent préférentiellement à la surface des matériaux L-PBF en milieu nitrique et demeurent à ce jour peu décrits dans la littérature. Néanmoins, le phénomène de corrosion intergranulaire en milieu nitrique a déjà été investigué pour les aciers

inoxydables austénitiques conventionnels. La dernière partie de cette sous-section s'intéresse plus spécifiquement aux connaissances liées à la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables conventionnels.

c) La corrosion intergranulaire des aciers inoxydables en milieu nitrique

La corrosion intergranulaire (CIG) est une forme de corrosion localisée qui se développe sur ou au niveau des joints de grains. Le joint de grains se définit comme une zone séparant deux régions de même structure cristalline et dont les réseaux sont désorientés. En CIG, les vitesses de corrosion d'un joint de grains sont supérieures à celles des grains qui l'entourent. Pour cette raison, un sillon d'attaque intergranulaire se forme entre les grains. Le sillon d'attaque se développe jusqu'au déchaussement du grain, ce qui aggrave fortement la détérioration du matériau [94]. De plus, avant même d'atteindre le stade du déchaussement des grains, la CIG représente déjà une forme de corrosion dangereuse car elle entraîne un affaiblissement des forces de cohésion entre les grains. Cet affaiblissement a pour conséquence une diminution de la résistance aux efforts de traction, une diminution de la ténacité du matériau et une probabilité de fracture plus importante [131].

L'exemple de corrosion intergranulaire le plus fréquent est celui de l'acier inoxydable austénitique sensibilisé (ayant des teneurs en C proche de 0,06-0,08%). La sensibilisation de ces aciers provoque la formation de carbures de chrome (Cr_{23}C_6) aux joints de grains [131]. Cette formation de carbures de chrome induit l'apparition de zones appauvries en chrome aux alentours des joints de grains, ce qui favorise la perte de l'effet inoxydable et ainsi la corrosion du matériau. Ce mécanisme de CIG est présenté *Figure 38* [131].

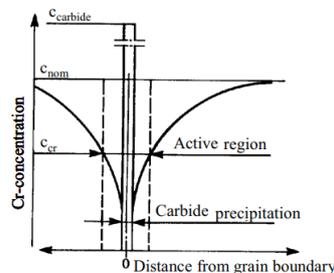


Figure 38 : Représentation schématique de l'appauvrissement en chrome aux limites des joints de grains pour des aciers inoxydables austénitiques sensibilisés [131].

Ce type de CIG présenté dans le paragraphe précédent ne constitue pas un risque pour les aciers 316L de cette thèse étant donnée leur faible teneur en C (inférieure à 0,03% massique). Pour les aciers de notre étude, on parlera dans ce cas d'aciers non sensibilisés. Cette distinction entre les matériaux induit des différences de propriétés non négligeables, notamment pour la résistance à la corrosion de l'acier. La *Figure 39* compare notamment la densité de courant obtenue en fonction du potentiel pour un acier sensibilisé et pour un acier non sensibilisé.

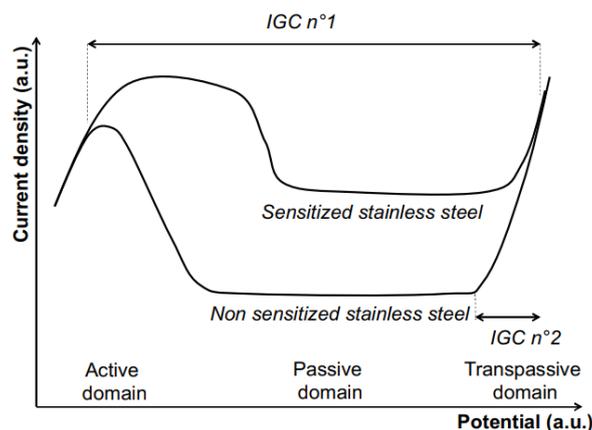


Figure 39 : Schéma du comportement anodique des aciers inoxydables austénitiques sensibilisés et non sensibilisés [132,133].

Cependant, sous certaines conditions, l'attaque intergranulaire peut avoir lieu même sur des aciers non sensibilisés, c'est-à-dire même sans l'apparition de carbure. En effet, ce phénomène de corrosion peut survenir notamment lorsque le matériau est porté dans son domaine transpassif. Il n'est d'ailleurs pas rare d'observer ce phénomène lorsque l'on se trouve dans des milieux nitriques fortement concentrés et chauds.

Généralement, en CIG, le joint de grains peut être perçu comme une zone moins noble que la matrice du grain elle-même. Dans ce cas, le joint de grains agit comme l'anode, tandis que les autres parties se trouvant en surface du matériau agissent comme la cathode du système électrochimique. Une nouvelle fois, le rapport de surface entre la cathode et l'anode sera élevé, ce qui aggravera par conséquent la détérioration du matériau [131].

La CIG demeure, depuis de nombreuses années, un sujet qui anime la communauté scientifique. Certaines études ont été réalisées afin d'améliorer la compréhension de la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques. En effet,

Emery [94] a étudié l'influence des facteurs métallurgiques pouvant être à l'origine de cette corrosion. Dans cette étude, l'attention s'est portée sur l'influence de la nature et la désorientation des joints de grains. Ainsi, les joints de grains sont alors répartis en deux grandes catégories : les joints de faible désorientation ($\theta < 15^\circ$) et les joints de forte désorientation ($\theta > 15^\circ$). La désorientation du joint de grain fait varier l'énergie des joints de grains. Un joint de grain avec une faible désorientation présentera une réactivité chimique plus faible vis-à-vis d'un joint de grain de forte désorientation. L'étude menée par Emery [94] a permis l'identification des joints de grains sensibles à la corrosion intergranulaire en fonction de leur désorientation dans un milieu nitrique oxydant à ébullition (*Figure 40*).

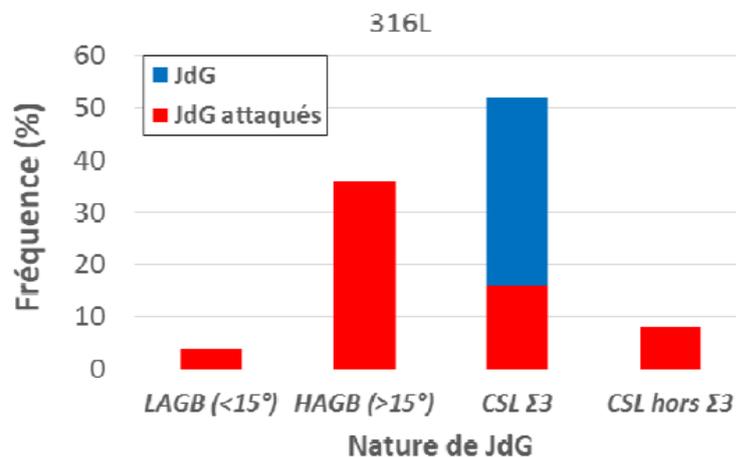


Figure 40 : Distribution de la nature des joints de grains attaqués pour l'acier 316L après 200 h d'immersion à ébullition dans 5 mol.L⁻¹ HNO₃ contenant 4.10⁻³ mol.L⁻¹ de V⁵⁺) [94].

De plus, on retrouve fréquemment des macles dans la microstructure des aciers inoxydables. Or, une macle est une partie d'un grain qui est symétrique du reste du grain par rapport à un plan cristallographique. Ainsi, il est considéré que les joints de macle sont plus résistants que les joints de faible désorientation, eux-mêmes plus résistants à la CIG que les joints généraux fortement désorientés [134].

Enfin, la composition chimique des joints de grains a également été investiguée par Emery. Pour l'acier 304L (nuance la plus proche du 316L), les résultats obtenus avec une sonde atomique tomographique montrent des enrichissements

significatifs en Mo, B, C et P au niveau des joints de grains [94]. Ainsi, il est possible d'émettre l'hypothèse que la sensibilité à la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques est en lien avec la ségrégation de ces éléments aux joints de grains.

Plusieurs techniques telles que la gravimétrie et la méthode SCIANS sont utilisées dans le but de caractériser la vitesse de corrosion du matériau dans son environnement. La gravimétrie repose sur un suivi de perte de masse du matériau permettant de remonter ensuite à l'épaisseur de l'acier dissoute.

$$\Delta e = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S} \quad (17)$$

Avec Δe l'épaisseur dissoute, Δm la perte de masse, ρ la masse volumique de l'acier et S la surface du matériau.

La méthode SCIANS est utilisée afin de prédire les vitesses de corrosion lorsque la perte de masse résulte de la vitesse de corrosion du joint de grains et de la vitesse de corrosion généralisée. La corrosion intergranulaire est alors la conséquence de 2 constantes de dissolution. La première correspond à la vitesse de corrosion à la surface du grain (V_s), tandis que la deuxième représente la vitesse de corrosion dans le joint de grains (V_j) [57].

1.5. Conclusion du chapitre 1

Au travers de cet état de l'art, les caractéristiques des aciers 316L obtenus par fusion laser sur lit de poudre et leur comportement en corrosion dans différents environnements ont été abordés.

- ❖ Certaines particularités de l'acier 316L L-PBF sont logiquement induites par le procédé de fabrication. La fusion laser sur lit de poudre est un procédé utilisant un laser de haute densité d'énergie comme source de chaleur pour fondre la matière première sous forme de poudres. L'interaction de cette source de chaleur en mouvement avec la poudre métallique forme un bain de fusion décrit par sa forme, sa taille, ses transferts de chaleur et modes de conduction thermique. Les particularités du bain de fusion sont en lien avec les paramètres utilisés pour l'impression (densité volumique d'énergie appliquée au lit de poudres). Lors de la solidification, les gradients de

température et les taux de croissance en L-PBF se distinguent de ceux obtenus en métallurgie classique et influencent significativement les microstructures obtenues.

- ❖ Les caractéristiques microstructurales font référence également aux qualités des pièces produites et à la quantité de défauts présentes dans la pièce (porosités, billes en surface...). De nombreuses études sur ces aspects ont été développées ces dernières années. Aujourd'hui, il est admis que plusieurs facteurs contrôlent la qualité des pièces produites. Le premier correspond aux paramètres d'impression fixés par l'opérateur (puissance laser, vitesse de balayage, écart-vecteur, épaisseur du lit de poudres...) qui influencent la densité volumique d'énergie appliquée. Une densité volumique d'énergie optimale d'environ 104 J.mm^{-3} a été rapportée pour la fabrication de l'acier 316L. Le second facteur correspond à la matière première dont les caractéristiques jouent un rôle significatif (procédé d'atomisation, composition chimique, granulométrie, morphologie, coulabilité, densité réelle et apparente, etc.)
- ❖ La comparaison des microstructures obtenues par L-PBF et métallurgie classique a été étudiée. L'acier 316L forgé est décrit principalement comme un matériau homogène, équiaxe et isotrope, contenant principalement des inclusions de MnS dans sa structure. Au sein des aciers 316L L-PBF, des hétérogénéités et une hiérarchie microstructurale importante sont rapportées, conduisant à l'obtention d'un acier anisotrope. En effet, des marques de bain de fusion, des grains colonnaires, des structures cellulaires de solidification, un réseau de dislocations, des précipités d'oxydes enrichies en Mn, Si et des différences de composition chimique locale sont décrites. Néanmoins, l'utilisation de poudres métalliques spécifiques, en tant que matière première, conduit à l'obtention d'un acier 316L L-PBF avec une microstructure dite atypique et isotrope (grains quasi-équiaxe et non colonnaire). En outre, des modifications microstructurales significatives peuvent également être obtenues par des post-traitements thermiques. En fonction de la température et de la durée de maintien, des modifications peuvent être observées sur les marques de bain de fusion, les grains, la

structure cellulaire, le réseau de dislocation, la nature et taille des précipités, etc.

- ❖ L'acier 316L est utilisé pour de nombreuses applications industrielles qui mettent en œuvre des environnements chimiques différents. La grande majorité des travaux se sont intéressés au comportement en corrosion de l'acier 316L L-PBF dans des milieux chlorurés mais très peu d'études dans l'acide nitrique sont décrites à ce jour. En milieu chloruré, une amélioration de la résistance à la corrosion par piqûre est obtenue par rapport à l'acier 316L forgé, en raison d'un domaine passif plus étendu. Ce comportement amélioré a été attribué à l'élimination des inclusions de MnS (initiant la piqûration du 316L forgé) lors de la solidification rapide en L-PBF. Dans d'autres cas, la résistance à la corrosion par piqûre a fortement diminué pour les aciers 316L L-PBF en raison d'un taux de porosités trop important en surface ou lors de l'application de post-traitement thermique (attribué à un changement de nature des précipités et d'un film passif moins protecteur). De plus, les hétérogénéités chimiques et structurales décrites pour le 316L L-PBF sont bien souvent considérées comme néfastes pour sa résistance en corrosion. Par exemple, les dislocations exacerbent les hétérogénéités chimiques et les cellules de solidification ont tendance à former des micro-couplages galvaniques qui dégradent les performances en corrosion localisée.
- ❖ Très peu d'articles s'intéressent au comportement de l'acier 316L L-PBF dans l'acide nitrique. En métallurgie conventionnelle, la réponse de l'acier dépend par exemple de la concentration en HNO_3 ou de la présence d'ions fortement oxydants. En fonction du potentiel redox, l'acier 316L se place dans son domaine actif, passif, ou transpassif et sa réponse anodique résulte d'une combinaison des réponses anodiques du Fe, du Ni et du Cr. Sur le domaine passif, pour de faibles concentrations en HNO_3 , le matériau présente une dissolution faible et uniforme due à la formation d'une couche d'oxyde protectrice, stable et adhérente de quelques nanomètres. A l'inverse, dans le domaine transpassif, pour des concentrations en HNO_3 plus élevées et en présence d'ions oxydants, une corrosion généralisée plus rapide et une

CIG indésirable apparaissent typiquement pour le 316L forgé. Pour les aciers 316L L-PBF, des essais en immersion dans de l'acide nitrique à 8 mol.L⁻¹ à ébullition ont montré que les pertes de masse et les morphologies de corrosion variaient significativement en fonction des microstructures obtenues en lien avec différentes combinaisons de paramètres. Des phénomènes de corrosion cellulaire et intergranulaire ont été rapportés. En métallurgie classique, il a été décrit que les joints de macles sont plus résistants que les joints de faible désorientation, eux-mêmes plus résistants que les joints fortement désorientés et que des différences de composition chimique apparaissent localement pour ces structures.

Dans le cadre de cette étude, l'objectif sera d'apporter des éléments de réponse sur l'influence de la microstructure, en lien avec la matière première, sur le comportement en corrosion des aciers 316L L-PBF dans des environnements acides et oxydants.

CHAPITRE 2 : OBJECTIFS ET DEMARCHE EXPERIMENTALE

2.1. Objectifs et démarche

Le chapitre 1 constitue la base des connaissances en lien avec la fabrication des aciers inoxydables austénitiques par fusion laser sur lit de poudre et leurs propriétés en corrosion vis-à-vis de différents environnements chimiques d'intérêt. D'un point de vue industriel, en milieu nitrique fortement oxydant, l'acier 316L conventionnel subit une corrosion intergranulaire non désirable et néfaste pour la durabilité de l'acier. Les nouveaux aciers L-PBF se distinguent par leurs microstructures différentes de celles issues de la métallurgie classique. Par ce biais, ils constituent une piste intéressante à investiguer afin de résoudre potentiellement ces problématiques. Plus précisément, les phénomènes physico-chimiques, les mécanismes de solidification ainsi que les paramètres d'élaboration en L-PBF (matières premières et paramètres d'impression 3D) ont un impact direct sur les propriétés microstructurales et par conséquent, la tenue en corrosion de l'acier 316L. Il est alors pertinent de réaliser une étude expérimentale plus approfondie afin d'apporter des réponses aux questions suivantes :

- Existe-il un lien entre la réactivité de la poudre et la réactivité du matériau après sa mise en forme par L-PBF ?
- Le 316L L-PBF typique présente-il des performances en corrosion améliorées en comparaison avec son homologue conventionnel dans un milieu acide nitrique ?
- Quels sont les effets de la microstructure sur les mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de la corrosion ?
- La fabrication d'un acier 316L L-PBF à grains fins, tel que celui issu de la poudre Praxair, améliore-t-elle les performances en corrosion de cet acier ?
- Comment la poudre, en tant que matière première, peut-elle modifier les propriétés en corrosion du 316L ?
- Comment évoluent les propriétés et performances en corrosion du 316L L-PBF après différents traitements thermiques ?

Toutes ces questions sont à l'origine de ce projet de thèse qui porte sur l'étude de l'influence des paramètres de fabrication additive métallique sur le comportement

en corrosion de l'acier inoxydable 316L. Dans ce sens, l'objectif principal de ce travail est de comprendre l'influence de la microstructure sur le comportement et les mécanismes physico-chimiques liés à la corrosion du 316L L-PBF.

Deux leviers principaux sont employés afin d'induire une évolution des propriétés microstructurales : le choix de la matière première en lien avec le procédé L-PBF et/ou l'application de post-traitements thermiques. Pour atteindre cet objectif, une démarche expérimentale en plusieurs étapes a été retenue. Ces différentes étapes sont récapitulées ci-après dans l'ordre chronologique des trois années de thèse. Durant la première année de thèse, deux matières premières différentes ont été sélectionnées puis caractérisées. Ensuite, une étude paramétrique a été menée, à partir de ces deux poudres, pour maîtriser le procédé et produire des aciers 316L L-PBF qui contiennent une quantité minimale et comparable de défauts. A partir des combinaisons de paramètres optimisées, les échantillons d'intérêt ont été produits puis caractérisés pour décrire la microstructure de ces aciers. En deuxième et troisième année de thèse, l'étude en corrosion sur ces différents échantillons a été menée dans l'acide nitrique et également dans l'acide sulfurique (milieu d'intérêt pour comparer la réactivité électrochimique des aciers L-PBF et de la poudre). En parallèle de ces études, des post-traitements thermiques ont été réalisés sur les échantillons restants. Ces échantillons traités thermiquement ont été caractérisés pour suivre l'évolution de la microstructure puis étudiés en corrosion en milieu nitrique fortement oxydant.

En fonction du système étudié (matière première, matériaux conventionnel et L-PBF sans ou avec traitement thermique), différentes techniques d'analyses et montages expérimentaux ont été mis en œuvre au cours de la thèse. Sur la Figure 41, les propriétés investiguées ainsi que les techniques d'analyses associées sont rassemblées en fonction du système considéré.

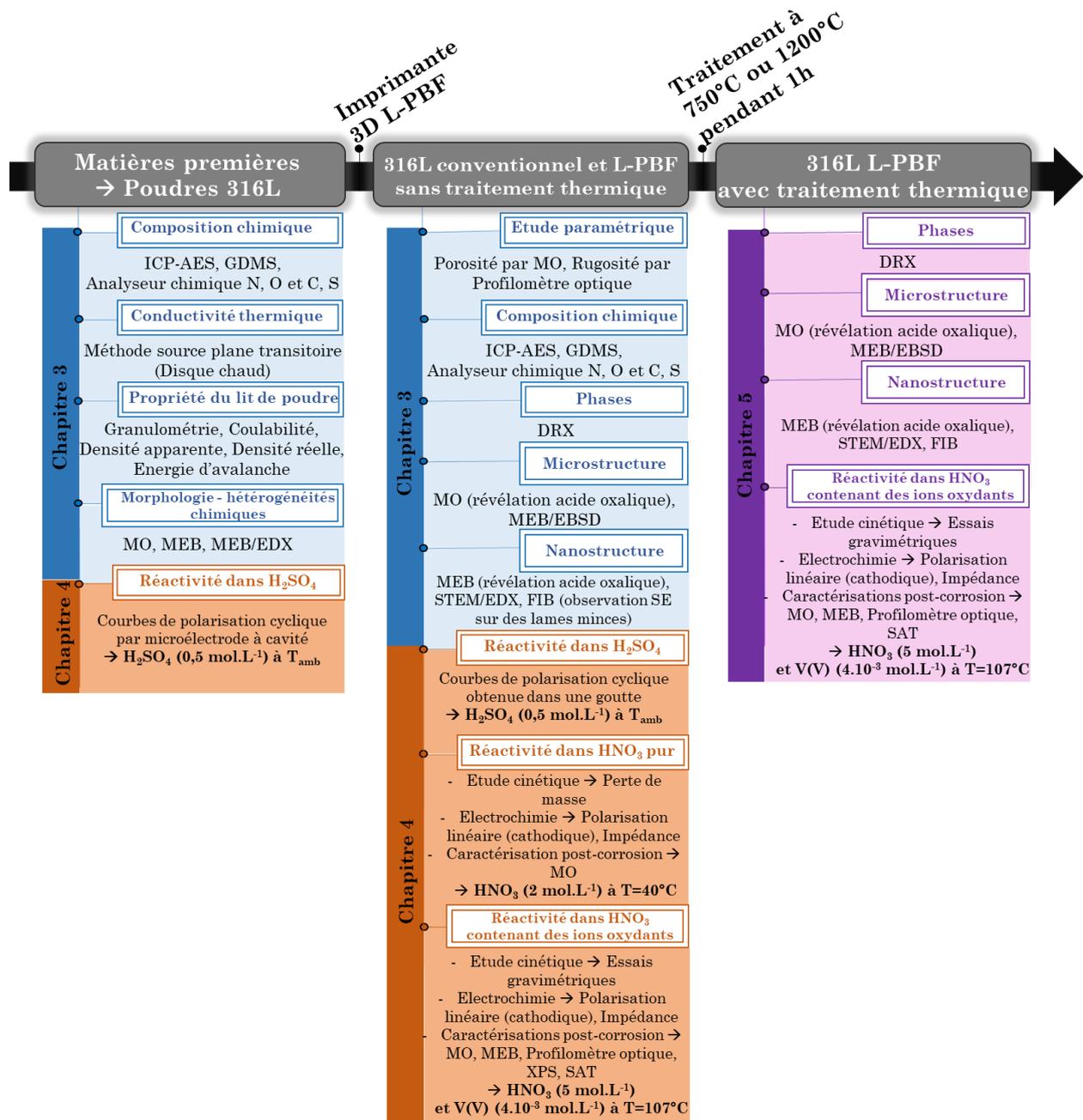


Figure 41 : Techniques d'analyses et propriétés investiguées en fonction du système étudié.

Dans la suite de ce chapitre, les deux leviers responsables de l'évolution des propriétés microstructurales seront tout d'abord présentés et discutés. Il s'agit des poudres en lien avec le procédé L-PBF et des traitements thermiques choisis (750 °C et 1200 °C pendant 1 h). Ensuite, une dernière partie sera consacrée à la description des techniques d'analyses et aux montages expérimentaux associés.

2.2. Elaboration des matériaux et évolution des propriétés microstructurales

2.2.1. Matières premières et imprimante 3D L-PBF

Les propriétés d'un matériau fabriqué par impression 3D sont étroitement liées aux caractéristiques des matières premières. Deux fournisseurs industriels de poudres métalliques 316L ont été sélectionnés pour produire les aciers inoxydables présentés dans ces travaux : Oerlikon Metco (A) et Praxair (B). Pour Oerlikon Metco (A), la poudre d'acier 316L est produite par atomisation sous azote. Pour Praxair (B), la poudre d'acier 316L est produite par atomisation sous argon.

Les échantillons produits par fabrication additive ont été obtenus à partir d'une imprimante Trumpf TruPrint Série 1000 (Figure 42.a). Cette imprimante est équipée d'une fibre laser Yb d'une longueur d'onde de 1070 nm et d'un spot laser dont le diamètre est de 30 μm . La chambre de fabrication de l'imprimante se compose de trois compartiments (Figure 42.b). Le premier correspond au cylindre de réserve contenant la poudre utilisée tout au long du procédé. Le deuxième, situé au milieu, correspond au plateau de fabrication. C'est sur ce plateau qu'une fine couche de poudre est déposée et fondue par le laser. Ici, l'épaisseur du lit de poudre a été fixée à 30 μm . Le troisième compartiment correspond au cylindre de récupération des poudres non fondues par le laser afin de permettre leur recyclage. Toutes les fabrications ont été réalisées à partir de poudres neuves. Au cours de l'impression, la teneur en O est contrôlée (< 100 ppm) et un flux constant d'Ar est imposé pour limiter l'oxydation éventuelle du matériau. La Figure 42.c décrit les différentes étapes de fabrication d'une pièce.

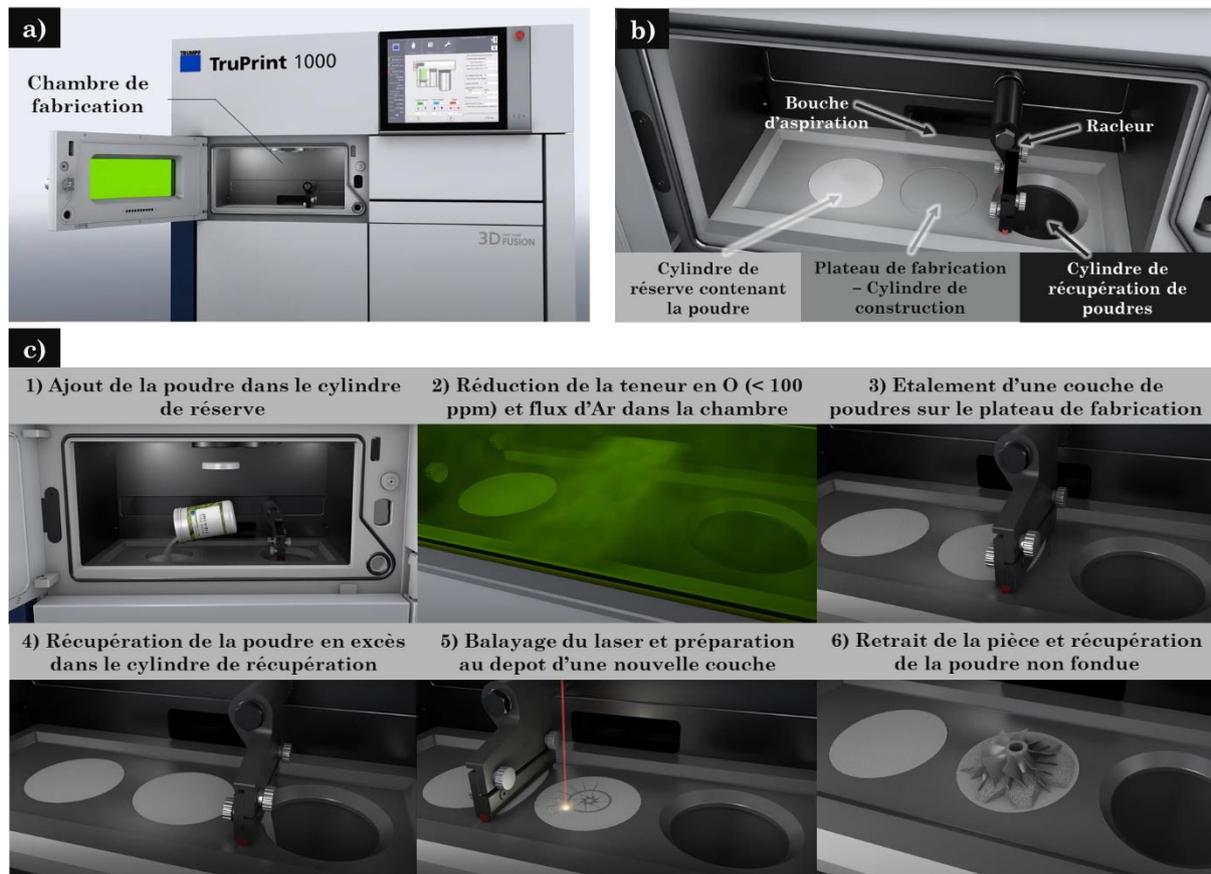


Figure 42 : Principe et description de l'imprimante Trumpf TruPrint Série 1000 réalisé à partir de [135] - a) Photo d'ensemble de l'imprimante b) Description des éléments constitutifs de la chambre de fabrication c) Les différentes étapes de la fabrication des pièces (les étapes 3 à 5 sont répétées n fois avec n correspondant au nombre de couches nécessaires pour produire la pièce, entre chaque couche le cylindre de réserve s'élève et le plateau de fabrication s'abaisse).

En parallèle des échantillons L-PBF, les propriétés d'un acier 316L conventionnel ont également été étudiées afin d'établir une comparaison des propriétés microstructurales et en corrosion de ces différents aciers.

2.2.2. Traitements thermiques

Après fabrication additive, des post-traitements thermiques ont été réalisés. Les effets de ces post-traitements thermiques varient significativement suivant la nature du matériau, la température et la durée de maintien du traitement thermique [83]. Cet aspect a été décrit plus précisément dans l'état de l'art du manuscrit. D'une part, une réduction ou élimination totale des contraintes résiduelles peut être attendue. D'autre part, la microstructure du 316L L-PBF

évolue et influence la tenue du matériau dans son environnement. Dans certains cas, on peut observer une recristallisation des grains, une variation de la nature, du nombre, de la taille des précipités et une disparition partielle ou totale des cellules de solidifications.

Deux traitements thermiques ont été étudiés durant la thèse : 1200 °C sous air pendant 1 h et 750 °C sous air pendant 1 h. Dans les deux cas, les échantillons sont ensuite extraits du four (Figure 43) et subissent une trempe à l'eau. Ces deux traitements thermiques ont été choisis compte-tenu des discussions présentées dans la première partie de ce document.

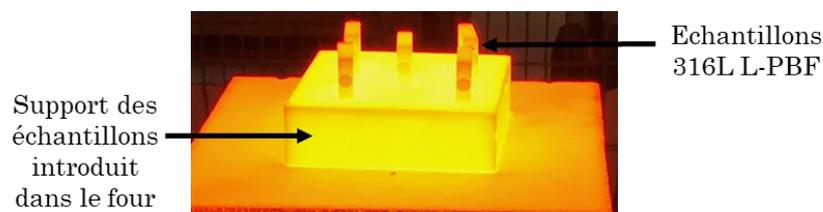


Figure 43 : Photo de la réalisation des traitements thermiques pour les échantillons 316L L-PBF.

D'après Voisin et al., le traitement thermique à 1200 °C pendant 1h induit une disparition des cellules de solidification, des bains de fusion, une coalescence des précipités, une diminution de la quantité de joints de grains faiblement désorientés et une augmentation de la quantité de joints de macles [83].

De plus, d'après Voisin et al., le traitement thermique à 750 °C ne conduirait pas à une recristallisation des grains ni à une augmentation significative de la taille des grains. Néanmoins, les résultats expérimentaux et les simulations CALPHAD suggèrent que ce traitement induit un équilibrage intermédiaire des teneurs en Cr et Mo entre la matrice et les parois cellulaires en lien avec une disparition partielle des cellules [83].

2.3. Techniques d'analyse et montages expérimentaux

Pour réaliser ce travail, plusieurs techniques ont été employées afin d'étudier les propriétés des poudres et des aciers 316L. Ces techniques sont rassemblées en deux catégories : les analyses de surface et les analyses en corrosion.

Les techniques d'analyses de surface et en corrosion sont explicitées dans les parties suivantes. Toutefois, d'autres techniques complémentaires ont également permis d'accéder à différentes caractéristiques des poudres et aciers 316L. Parmi ces techniques, on retrouve la spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) et la spectrométrie de masse à décharge lumineuse (GDMS) permettant la détermination des compositions chimiques en éléments majoritaires et minoritaires des poudres et aciers 316L (Annexe 1 et 2). Aussi, la conductivité thermique des poudres a été étudiée en utilisant la méthode des sources planes transitoire (disque chaud) et dont le principe est décrit dans l'Annexe 3. Enfin, la qualification des poudres métalliques vis-à-vis de leurs propriétés d'étalement en L-PBF a été étudiée par des mesures de granulométrie, coulabilité, densité apparente, densité réelle et énergie d'avalanche (Annexe 4).

2.3.1. Analyses de surface

Les analyses de surface assurent l'acquisition des données indispensables à la compréhension du comportement des matériaux. Dans un premier temps, les analyses de surface sont directement employées pour caractériser les matières premières sous formes de poudres et les matériaux L-PBF après fabrication. Dans un second temps, d'autres analyses de surface ont été réalisées lors de la caractérisation post-corrosion des matériaux L-PBF. On retrouve la microscopie optique (MO, *Model GX51 de Olympus* en lien avec le logiciel Stream Image Analysis), la profilométrie optique décrit Annexe 5, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET), la diffraction des rayons X (DRX) décrit annexe 6, la spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) décrit annexe 7 et la sonde atomique tomographique (SAT).

2.3.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est un équipement de haute résolution pour l'observation de la topographie des surfaces [136]. L'analyse est effectuée en appliquant un faisceau électronique dont l'énergie varie entre 100 et 30000 eV [137]. La taille du spot électronique générée est réduite grâce à l'installation de lentilles au sein de l'appareil qui garantissent une focalisation du faisceau d'électrons (taille du spot

de la plupart des MEB < 10 nm). Le faisceau électronique interagit en moyenne à 1 µm de profondeur au sein du matériau pour l'obtention de signaux favorables à l'acquisition d'une image. Les bobines de balayage assurent le déplacement du faisceau laser dans le but de former une image point par point rectangulaire [137]. Lorsqu'il est nécessaire d'augmenter le grossissement, ces bobines de balayages font dévier le faisceau pour qu'il interagisse avec une zone plus petite. Aussi, la tension d'accélération appliquée au niveau du faisceau électronique incident joue un rôle significatif. Par exemple, les informations de surface sont améliorées lorsque la tension d'accélération est inférieure à 5 kV. En revanche, pour des tensions d'accélération plus élevées, entre 15 et 30 kV, le faisceau électronique pénètre davantage et les signaux mesurés offrent des informations moyennées sur une profondeur plus importante du matériau [137]. Enfin, la distance séparant la dernière lentille et la surface de l'échantillon est appelée distance de travail (WD) et joue un rôle sur la qualité de l'image.

La Figure 44 illustre les différents niveaux de pénétration des électrons à travers l'échantillon et les signaux réfléchis.

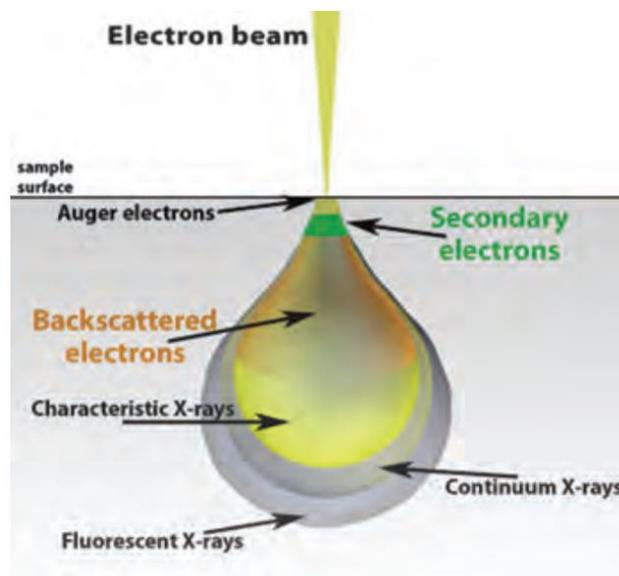


Figure 44 : Niveaux de pénétration des électrons à travers l'échantillon et signaux émis [138].

Les MEB sont la plupart du temps munis de détecteurs à électrons secondaires (SE) et de détecteurs à électrons rétrodiffusés (BSE). Il est également possible de récolter les photons de rayons X émis lorsque le faisceau électronique pénètre le matériau. Pour cela, le MEB est muni d'un spectromètre à dispersion d'énergie

(EDS). L'énergie de ces photons dépend de l'élément interagissant avec le faisceau. Il est ainsi possible de récolter l'intensité des rayons X émis et de quantifier la composition chimique du matériau en surface. Finalement, un MEB peut également être muni d'un détecteur de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD). Le principe de ce détecteur est qu'il récolte les électrons rétrodiffusés ayant subi une diffusion cohérente de Bragg afin de déterminer la structure et orientation cristalline, la taille, morphologie des grains et la texture à la surface du matériau [139]. Une préparation de l'état de surface adéquate est requise pour l'acquisition des cartographies EBSD. Dans le cadre de ce travail, les échantillons analysés en EBSD ont été préalablement polis jusqu'à l'obtention d'un état de surface poli-miroir suivi de 4 heures de polissage par vibrations (VibroMet) afin de supprimer l'écaillage résiduel de surface. Au cours de la thèse, différents MEB ont été utilisés (*MEB Zeiss ULTRA55 FEG*, *MEB TESCAN VEGA 3*, *MEB-FIB Zeiss Cross-Beam 550*).

2.3.1.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

Pour les analyses MET, on s'intéresse aux interactions d'un faisceau électronique de haute énergie (environ 200 keV) avec un échantillon fin dont l'épaisseur est d'environ 100-150 nm [140]. L'image MET en champ sombre et en champ clair peut être utilisée pour caractériser la taille et la morphologie de l'échantillon ainsi que le réseau cristallin. Le MET diffère du MEB par son mode de fonctionnement étant donné qu'il emploie des tensions d'accélération comprises entre 60 et 300 kV (le MEB applique une tension d'accélération jusqu'à 30 kV). L'avantage du MET est ainsi de pouvoir réaliser des analyses hautement résolues à fort grossissement. Il se caractérise également par son champ de vision plus réduit en comparaison avec le MEB et par une résolution spatiale optimale inférieure 50 pm contre environ 0,5 nm pour le MEB. L'image est formée par imagerie directe sur un écran fluorescent. En mode champs clair (BF), les régions avec des atomes plus lourds sont plus sombres, tandis qu'en mode champ sombre (DF), ces régions sont plus lumineuses. La microscopie électronique à transmission à balayage (STEM) est basée sur le même principe que la MET, sauf que le faisceau d'électrons est réduit à une brosse fine inférieure au nanomètre et balaye l'échantillon avec des bobines de déviation.

L'avantage de ce mode est donc de tirer parti des deux techniques (MEB et MET) et de pouvoir observer la structure interne des échantillons avec une résolution élevée. Le MET peut également être muni d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) pour analyser la composition chimique à la surface du matériau.

Une des principales difficultés des analyses au MET concerne la préparation des échantillons sous la forme de lames minces. Plusieurs méthodes sont possibles pour obtenir des lames minces d'acier inoxydable. Dans le cadre de la thèse, des lames minces ont été préparés sur les 316L L-PBF avec ou sans traitement thermique. Deux méthodes de préparation ont été mises en œuvre. Pour la première méthode, il s'agit d'une préparation par électroérosion. Les lames minces ont été prélevées perpendiculairement à la direction de fabrication (usinage de cylindres de 3 mm de diamètre, découpe de disques d'environ 100 μm d'épaisseur puis amincissement à l'aide d'une solution de 45% butoxyethanol, 45% acide acétique, 10% acide perchlorique à 0 °C avec une tension de 40 V). Cette méthode a été utilisée pour l'élaboration de lames minces à partir des 316L L-PBF sans traitement thermique. Pour la seconde méthode, les lames minces sont obtenues en utilisant un faisceau ionique focalisé (FIB). Il s'agit de la méthode utilisée pour la préparation des lames issues des 316L L-PBF après traitement thermique. Au cours de la thèse, différents MET ont été utilisés (*MET Tecnai FEI F20 FEG* en collaboration avec le Centre des matériaux des Mines ParisTech, *MET JEM-2100 Plus* en collaboration avec Sorbonne Université).

2.3.1.3. Sonde atomique tomographique (SAT)

La sonde atomique tomographique est une technique capable de réaliser l'imagerie tridimensionnelle d'un échantillon préalablement préparé sous forme de pointe afin de déterminer sa composition chimique à l'échelle atomique. Les pointes analysées par sonde atomique tomographique font généralement 100 nm ou moins. En sonde atomique tomographique, la tension appliquée est élevée afin que les atomes contenus à la surface de la pointe soient évaporés puis détectés. En outre, Le détecteur identifie la nature des ions évaporés par spectrométrie de masse en temps de vol.

Les analyses SAT ont été réalisées en collaboration avec l'Université d'Aix-Marseille. Trois matériaux d'intérêt ont été sélectionnés pour ces analyses. Il s'agit du 316L conventionnel, du B 316L L-PBF sans traitement thermique et du B 316L L-PBF avec traitement thermique à 750 °C pendant 1 heure. La préparation des pointes a été réalisée à partir d'un *FIB HELIOS 600 Nanolab/FEI* et les analyses SAT avec un *LEAP 3000XHR/Cameca*.

Le protocole de préparation des pointes pour les analyses SAT de l'acier 316L conventionnel est présenté Figure 45. Le même protocole a été utilisé pour l'obtention des pointes de B 316L L-PBF avec ou sans traitement thermique.

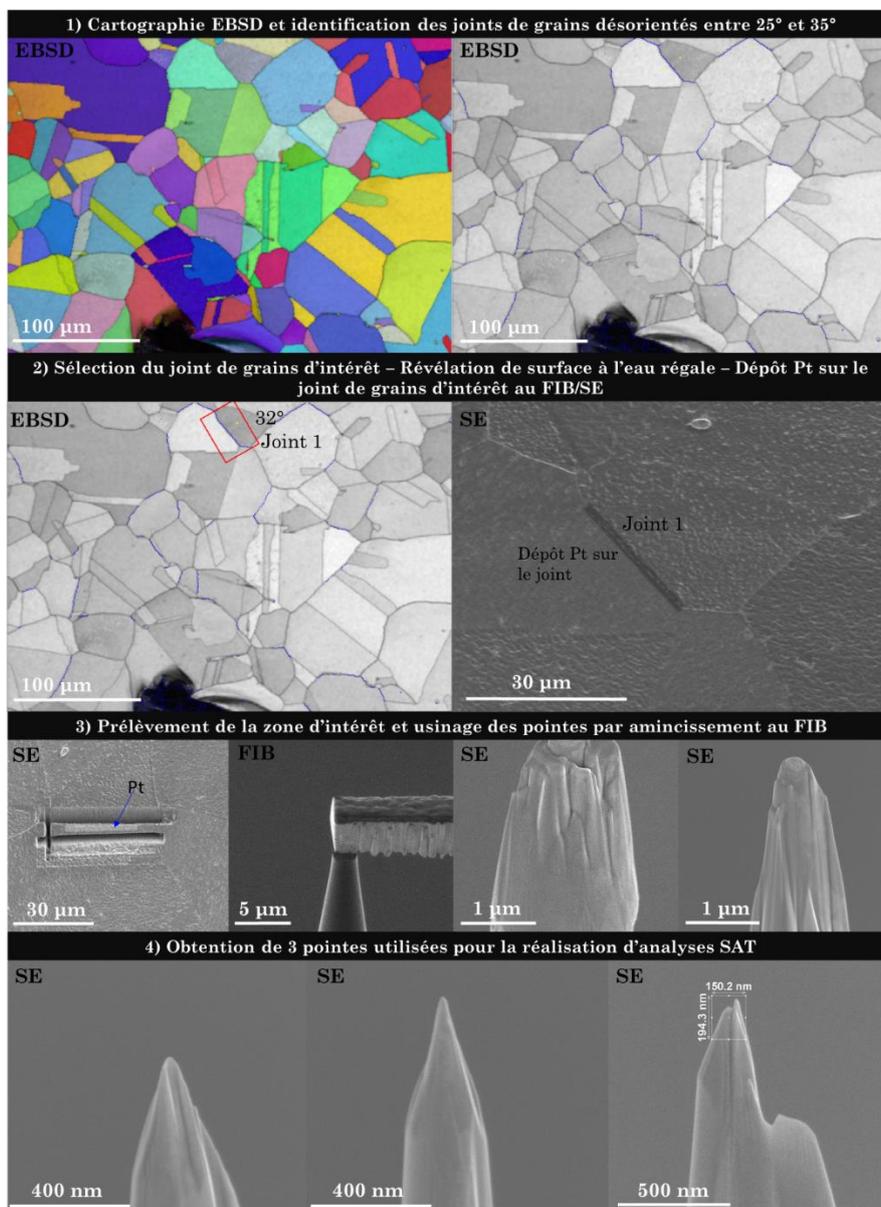


Figure 45 : Protocole de préparation des pointes pour la réalisation des analyses SAT.

2.3.2. Analyses en corrosion

Cette partie concerne les techniques d'analyses employées dans le cadre de ce travail pour les études relatives au comportement en corrosion des matériaux. Il s'agit principalement de techniques d'analyse électrochimique mais également de méthodes permettant le suivi cinétique de la perte de masse des matériaux dans leur environnement. Pour la réalisation des techniques d'analyse en électrochimie, différents montages expérimentaux sont possibles. Le choix des montages expérimentaux dépend de plusieurs facteurs (type de matériau d'intérêt, conditions environnementales, température du milieu...). En outre, la similitude des différents montages expérimentaux employés durant la thèse est qu'ils mettent en œuvre systématiquement 3 électrodes (une électrode de travail, une contre électrode et une électrode de référence).

2.3.2.1. Voltammétrie cyclique (CV)

La voltammétrie cyclique est une technique consistant à balayer le potentiel de l'électrode de travail dans la solution contenant des espèces électroactives. Plus précisément, le potentiel de l'électrode est balayé linéairement depuis le potentiel initial (E1) jusqu'au potentiel d'inversion (E2) à partir duquel un balayage en sens inverse est réalisé jusqu'à atteindre le potentiel d'arrivée fixé par l'opérateur (E3) [141]. En fonction de la stabilité des espèces générées électrochimiquement ou de la formation de nouvelles substances électroactives, plusieurs cycles successifs peuvent être réalisés en voltammétrie cyclique. Lors de ce balayage en potentiel, le courant traversant la cellule électrochimique est mesuré. Le motif de balayage en potentiel en polarisation cyclique est représenté sur la Figure 46.a, le type de courbe intensité-potentiel obtenue en voltammétrie cyclique est présenté sur la Figure 46.b.

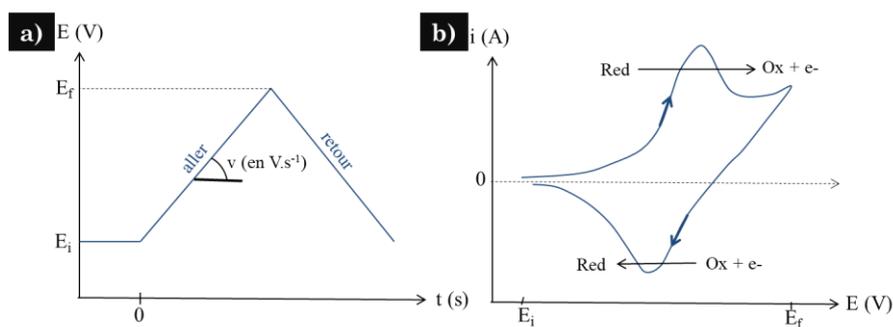


Figure 46 : a) Principe de la voltammétrie cyclique représenté par le balayage en potentiel au cours du temps (1 cycle seulement est présenté ici). b) Type de courbe intensité-potentiel obtenue par voltammétrie cyclique.

Montage expérimental : Microélectrode à cavité (MEC)

Dans le cadre de la thèse, la polarisation cyclique a été utilisée pour étudier le comportement électrochimique des poudres dans H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et à température ambiante. Pour réaliser ces analyses sur des poudres d'aciers 316L, il est nécessaire de mettre en place un montage expérimental particulier faisant intervenir une électrode de travail que l'on nomme la microélectrode à cavité (MEC). La MEC est un outil original pour l'étude de matériaux sous la forme de poudres. Le volume réactionnel correspond à une cavité cylindrique de petite dimension dans laquelle les poudres sont insérées par pression mécanique. Un contact électrique est alors établi entre les poudres et un fil d'or présent au fond de la cavité. L'avantage d'utiliser une électrode de travail de taille micrométrique est de pouvoir diminuer significativement la capacité de double couche ainsi que la chute ohmique. Par ce biais, il est ainsi possible de réaliser des mesures rapides à des vitesses de balayage élevées [142].

Pour analyser les poudres 316L de l'étude, une microélectrode a donc été fabriquée. Cette microélectrode est constituée d'un fil d'or de $400 \mu\text{m}$ de diamètre, en contact avec un fil de cuivre qui sert de collecteur de courant (Figure 47.b). Initialement, la cavité n'est pas formée et le fil d'or est présent à la surface de la résine. Pour former la cavité, on dissout le fil d'or par oxydation électrochimique dans une solution de $NaCl$ à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ en imposant un potentiel de $1,15 \text{ V/ECS}$ pendant un temps donné. Plus la durée de maintien à ce potentiel augmente, plus la profondeur et le volume de la cavité augmentent. Finalement, le volume de la

microélectrode à cavité obtenue pour notre étude est de $0,028 \text{ mm}^3$. Ce volume a été déterminé expérimentalement à partir du diamètre du fil d'or et en mesurant la profondeur de la cavité (utilisation d'un microscope optique capable de mesurer la distance au niveau de la résine et au fond de la cavité, comme cela est décrit dans la Figure 47.a). Pour réaliser la voltammétrie cyclique dans H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, un montage à 3 électrodes a été employé avec comme électrode de travail la microélectrode à cavité contenant la poudre, comme contre électrode un fil de Pt et comme électrode de référence une électrode au sulfate mercurique (ESM, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ saturé, $E_{\text{ref}} = 0,651 \text{ V/ESH}$). Dans ce montage expérimental, la microélectrode est insérée par le dessous de la cellule électrochimique afin d'éviter que les particules de poudres s'échappent de la cavité sous l'effet de la gravité (Figure 47.c). Pour effectuer ces analyses, un balayage en potentiel (25 mV.s^{-1}) est réalisé entre $E = 1 \text{ V/ESM}$ et $E = -0,4 \text{ V/ESM}$. Pour chaque analyse sur les poudres, 2 cycles d'oxydo-réduction ont été réalisés. Les courbes intensité-potential sont systématiquement comparées à la réponse électrochimique de la microcavité vide (i.e., avec la réponse électrochimique du fil d'or seul en solution). Enfin, toutes ces mesures sont obtenues à l'aide d'un potentiostat *Biologic VSP* contrôlé par le logiciel *Ec-Lab (BioLogic)*.

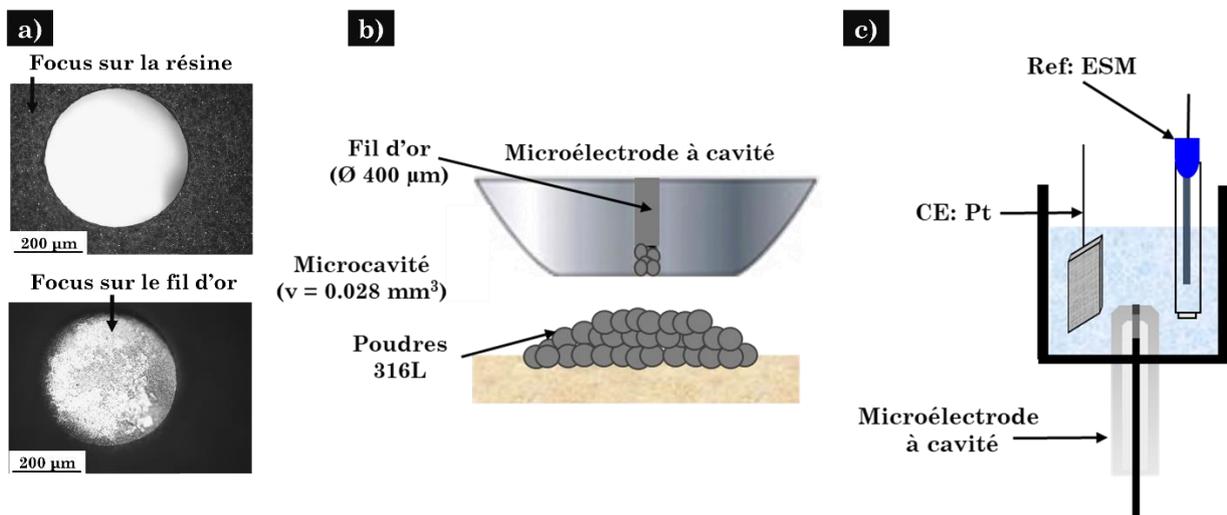


Figure 47 : a) Différence de focus entre la résine et le fil d'or permettant déterminer la profondeur et le volume de la cavité b) Schéma de la microélectrode à cavité afin d'illustrer le remplissage de la cavité avec la poudre c) Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes.

Montage expérimental : Analyses dans une goutte à la surface des aciers 316L

Afin de comparer la réactivité des poudres métalliques à celle des matériaux produits en L-PBF, des voltammétries cycliques ont été réalisées à la surface des 316L L-PBF dans le même environnement que précédemment. Pour permettre cette étude comparative, il est nécessaire de choisir un montage permettant de réduire la taille de l'électrode de travail afin de se rapprocher des vitesses de balayage précédemment décrites. Pour cela, la méthode choisie consiste à déposer une unique goutte de solution à la surface du matériau. Cette configuration utilise de petites quantités de matériau, réduit la taille de l'électrode et, par conséquent, diminue la chute ohmique. Il est donc possible d'appliquer une vitesse de balayage élevée et de réaliser des mesures plus rapides. La cellule électrochimique contenant une goutte sessile présente un intérêt pour l'étude des processus de corrosion des matériaux hétérogènes [143]. Le principe consiste à placer directement une goutte sessile de quelques microlitres sur la surface du matériau considéré comme l'électrode de travail. De cette manière, les lignes de courant et de potentiel sont limitées au petit volume de la calotte hémisphérique. Pour une goutte de quelques microlitres, le diamètre de la surface couverte est de l'ordre du millimètre et dépend de la mouillabilité du matériau [143]. Pour compléter le dispositif expérimental, l'électrode de référence et la contre-électrode (fil de Pt) sont introduites à l'intérieur de la goutte sessile (Figure 48). Cependant, le petit volume de la goutte ne permet pas d'accueillir une électrode au sulfate mercurieux comme précédemment, nous avons donc utilisé un fil de Pt de petit diamètre comme pseudo-électrode. Pour ces analyses, le volume de la goutte déposée à la surface des matériaux était initialement de 8 μL et la vitesse de balayage en potentiel de 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette vitesse est sensiblement plus élevée que celle employée pour les expériences réalisées avec la MEC en raison de la vitesse d'évaporation de la goutte. En effet, cette évaporation étant rapide, il a été nécessaire d'augmenter la vitesse de balayage pour diminuer le temps de mesure. Un polissage préalable de la surface des échantillons 316L L-PBF a été réalisé jusqu'à l'obtention d'un état de surface de type poli-miroir (finition à la pâte diamantée de 1 μm). Toutes ces mesures ont été effectuées avec un potentiostat.

Le principe de l'analyse électrochimique dans une goutte sessile à la surface du matériau et le montage expérimental associé sont présentés Figure 48.

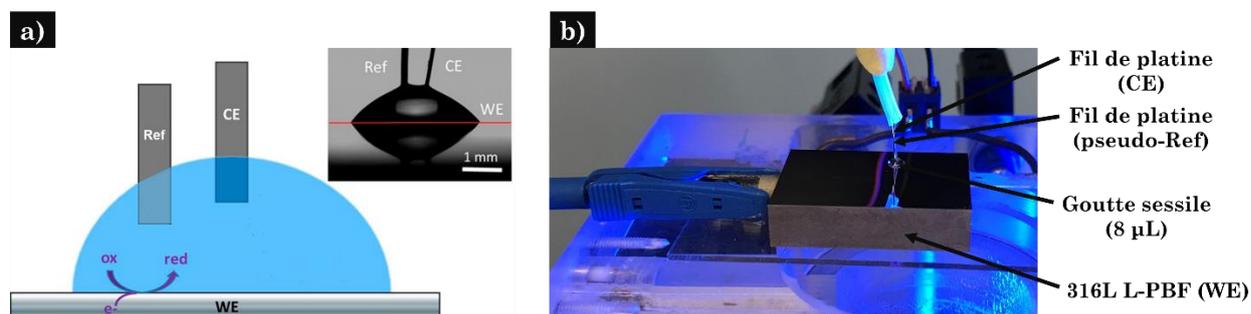


Figure 48 : a) Principe du montage électrochimique dans une goutte sessile déposée à la surface du matériau d'intérêt, adapté de [144] b) Photo du montage expérimental réalisé au cours de la thèse.

2.3.2.2. Polarisation linéaire (LSV)

La polarisation linéaire (LSV) est une technique proche de la polarisation cyclique. Dans les deux cas, le principe est de balayer le potentiel de l'électrode de travail dans la solution d'espèces électroactives et de mesurer le courant dans la cellule électrochimique. Cependant, en polarisation linéaire, un balayage en potentiel cathodique est d'abord réalisé jusqu'à atteindre une valeur limite en potentiel fixée par l'opérateur. Lorsque le balayage cathodique s'achève, le matériau est laissé à son potentiel de circuit ouvert pendant plusieurs heures. L'objectif de cette phase est de laisser le temps au système d'atteindre son état stationnaire. Puis, un nouveau balayage est effectué, cette fois-ci du côté anodique jusqu'à atteindre la valeur limite fixée par l'opérateur. Les différentes étapes décrites précédemment sont récapitulées Figure 49.a. Les résultats obtenus en polarisation linéaire sont souvent mis en évidence par la représentation de Tafel (i.e., le logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel). Sous cette représentation, E_{corr} et J_{corr} sont déterminés graphiquement, à l'intersection des droites de Tafel (tangentes des branches anodique et cathodique, à une valeur de potentiel égale à $E_{\text{corr}} \pm 100 \text{ mV}$).

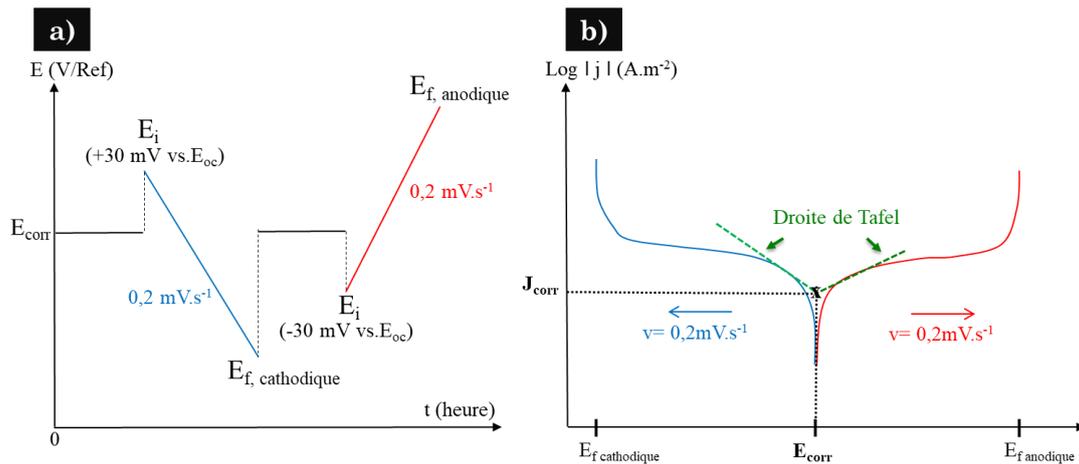


Figure 49 : a) Motif de potentiel appliqué en polarisation linéaire b) Représentation de Tafel et détermination de E_{corr} et J_{corr} .

Les analyses en polarisation linéaire ont été réalisées dans le cadre de l'étude du comportement en corrosion des aciers 316L en milieu acide nitrique. Pour cela un montage à 3 électrodes a été employé avec comme électrodes de travail les aciers 316L (surface initiale de $18,5 \text{ cm}^2$ et état de surface poli-miroir), comme contre électrode un fil de Pt (géométrie en panier) et comme électrode de référence une électrode au sulfate mercureux. Les essais en milieu nitrique (HNO_3 à 2 mol.L^{-1} et HNO_3 à 5 mol.L^{-1} contenant $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de V^{5+}) étant réalisées à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ou à température d'ébullition ($107 \text{ }^\circ\text{C}$), il est nécessaire de séparer l'électrode de référence du milieu chimique par un pont électrochimique. Le montage expérimental en milieu nitrique est présenté Figure 50. Toutes ces mesures ont été effectuées avec un potentiostat *VSP* contrôlé par le logiciel *Ec-Lab (BioLogic)*. Un balayage linéaire en potentiel ($0,2 \text{ mV.s}^{-1}$) coté cathodique est tout d'abord imposé depuis un potentiel initial (+ 30 mV par rapport au potentiel de circuit ouvert) jusqu'à atteindre la limite en potentiel ($-0,600 \text{ V/MSE}$) ou la limite en courant du potentiostat ($|I_{max}| = 420 \text{ mA}$). Ensuite, un balayage linéaire en potentiel à la même vitesse est imposé côté anodique depuis un potentiel de départ (-30 mV par rapport au potentiel de circuit ouvert) jusqu'à atteindre la limite en potentiel ($0,700 \text{ V/MSE}$) ou la limite en courant du potentiostat ($|I_{max}| = 420 \text{ mA}$).

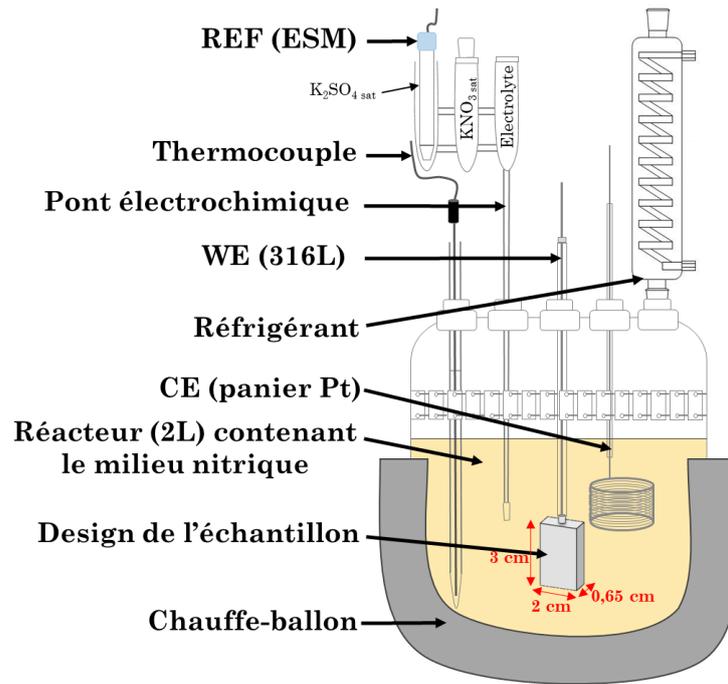


Figure 50 : Montage expérimental pour les mesures électrochimiques en milieu acide nitrique à 40 °C et à ébullition.

2.3.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

L'impédance, $Z(\omega)$, est une grandeur complexe se définissant par sa partie réelle et imaginaire mesurées à différentes fréquences ou pulsations (ω) :

$$Z(\omega) = Re[Z(\omega)] + j Im[Z(\omega)] \quad (18)$$

L'impédance électrochimique est une grandeur définie pour des systèmes linéaires.

Le schéma décrivant le principe de l'impédance est présenté Figure 51.

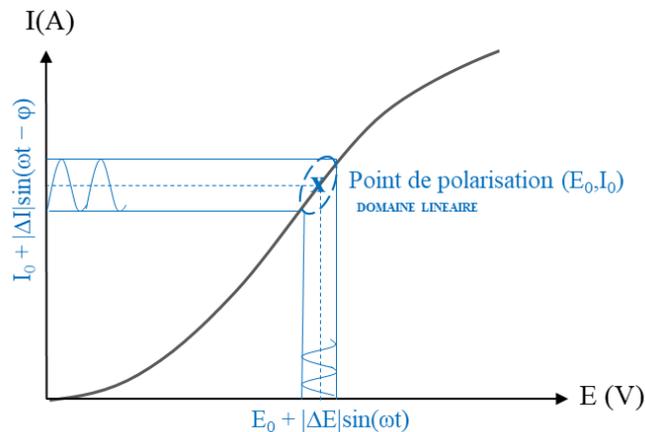


Figure 51 : Schéma décrivant le principe de l'impédance

Pour un système électrochimique simple mettant en jeu un simple transfert d'électron (et sans transport de matière), l'impédance s'exprime par la relation :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_t} + j\omega C_d} \quad (19)$$

Avec R_t la résistance de transfert de charge, R_e la résistance de l'électrolyte, C_d la capacité de double couche et ω la pulsation. Pour des systèmes plus complexes, la résistance de transfert de charge est remplacée par une impédance faradique et la capacité de double couche peut être remplacée par une capacité d'interface qui intègre différentes propriétés comme une couche d'oxyde qui se forme à la surface de l'électrode.

Cette technique a été employée dans le cadre de l'étude sur les aciers 316L en milieu nitrique. L'acquisition est réalisée à E_{corr} avec une perturbation sinusoïdale d'amplitude fixée (10 mV) pour différentes valeurs de fréquence (allant de 10 KHz à 10 mHz). Il est possible de représenter l'impédance par un diagramme de Nyquist (partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle) ou par un diagramme de Bode (φ et $|Z|$ en fonction de la fréquence). Ces mesures ont été réalisées via le montage présenté sur la Figure 50 couplé à un potentiostat *VSP* contrôlé par le logiciel *Ec-Lab (BioLogic)*.

2.3.2.4. Essais gravimétriques

Les essais gravimétriques ou d'immersion consistent à immerger les matériaux d'intérêt dans un milieu donné et à suivre leur perte de masse. L'évolution de la perte de masse au cours du temps donne des indications sur la tenue du matériau dans son environnement et permet d'estimer la vitesse de corrosion de ces derniers. En complément, un suivi par microscopie optique est réalisé entre chaque période pour suivre l'évolution de l'état de surface afin de déterminer la morphologie de corrosion.

Montage expérimental

Les essais gravimétriques ont été mis en place pour l'étude du comportement en corrosion en milieu acide nitrique (2 mol.L⁻¹ d'HNO₃ à 40 °C et 5 mol.L⁻¹ d'HNO₃ contenant 4.10⁻³ mol.L⁻¹ de V⁵⁺ à ébullition) des aciers 316L. Pour cela, 3 échantillons (surface initiale d'environ 17,4 cm²) polis-miroir (finition à la pâte

diamantée de 1 μm pour chaque matériau) sont introduits dans un même réacteur contenant un volume de 2 L de solution. Le montage expérimental des essais gravimétrique en milieu nitrique est représenté Figure 52.

La plupart du temps, les essais d'immersion durent 5 périodes de 48 h (soit au total 240 h). La solution est renouvelée systématiquement entre les périodes d'immersion. A la fin de chaque période, les échantillons sont extraits des réacteurs, nettoyés (à l'eau et à l'éthanol), séchés, puis pesés. Puis, une analyse de l'état de surface des matériaux est réalisée par microscopie optique avant de remplacer l'échantillon dans la cellule pour une nouvelle période. A la fin des 240 h d'immersion, des observations de surface post-corrosion plus fines sont réalisées au MEB et au profilomètre optique.

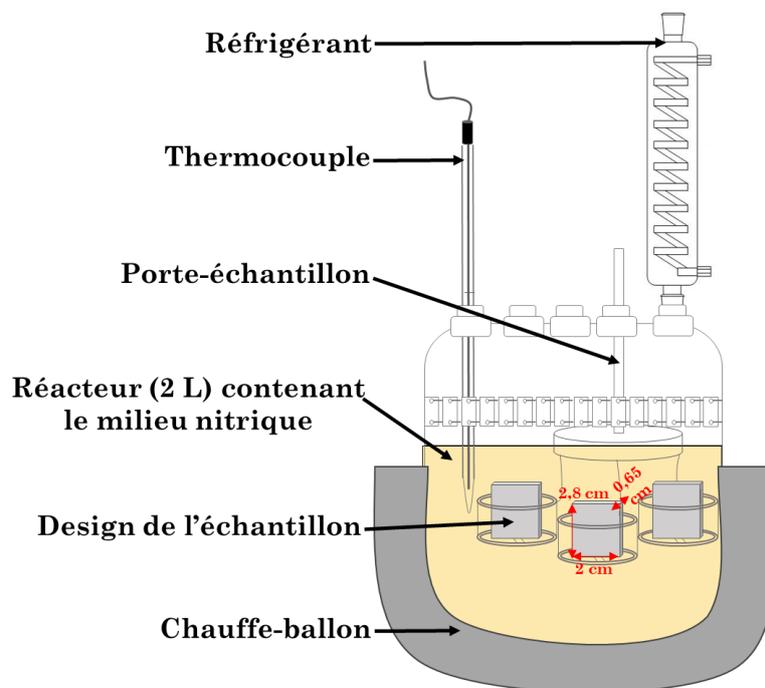


Figure 52 : Montage expérimental pour les essais gravimétriques en milieu nitrique.

2.4. Conclusion du chapitre 2

- ❖ Suite à l'analyse bibliographique, un certain nombre de problématiques ont été soulevées et sont à l'origine des différents axes de recherches qui seront étudiés dans ce travail de thèse, dont le sujet porte sur l'influence des paramètres de fabrication additive métallique (choix de la matière première) sur le comportement en corrosion de l'acier 316L. Ces différents enjeux sont les suivants :
 - Comprendre comment la poudre, en tant que matière première, modifie les mécanismes de solidification, la microstructure et les propriétés de résistance à la corrosion de l'acier 316L L-PBF.
 - Comparer les performances en corrosion des aciers 316L L-PBF et conventionnel en milieu acide nitrique.
 - Évaluer et comprendre l'influence de la microstructure des 316L L-PBF sur les mécanismes physico-chimiques liés à la corrosion.
 - Déterminer, s'il existe, le lien entre la réactivité électrochimique de la poudre et celle de l'acier 316L L-PBF.
 - Évaluer l'effet des traitements thermiques sur les propriétés microstructurales et de résistance à la corrosion des aciers 316L L-PBF.
- ❖ Deux leviers principaux sont responsables de l'évolution des propriétés microstructurales des aciers 316L L-PBF : le choix de la matière première en lien avec le procédé L-PBF et des traitements thermiques choisis (750 °C et 1200 °C pendant 1 h).
 - La poudre A est élaborée par atomisation sous azote et est obtenue chez le fournisseur Oerlikon Metco, tandis que la poudre B est atomisée sous argon et est obtenue chez le fournisseur Praxair. Le procédé L-PBF est réalisé en utilisant une imprimante Trumpf TruPrint Série 1000 équipée d'une fibre laser Yb et d'un spot laser de 30 µm. Au cours de l'impression, la teneur en O est contrôlée (< 100 ppm) et un flux constant d'Ar est imposé pour limiter l'oxydation éventuelle du matériau.

- Concernant les traitements thermiques, ces derniers ont été choisis compte-tenu des informations rapportées dans la littérature en lien avec une disparition partielle ou totale des bains de fusion, des cellules, une modification ou non de la taille et de la forme des grains, des précipités, etc.
- ❖ Des techniques d'analyses et montages expérimentaux variés ont été employés pour étudier les performances et propriétés des aciers. Les techniques d'analyses ont été principalement rassemblées en deux catégories : les analyses de surface (microscopie optique, profilométrie optique, MEB, MET, DRX, XPS, SAT) et les analyses en corrosion (CV, LSV, SIE, essais gravimétriques). D'autres techniques d'analyses ont également permis d'accéder à des caractéristiques complémentaires des poudres et des aciers 316L (ICP-AES, GDMS, méthode des sources planes transitoire, propriétés d'étalement des poudres).

**CHAPITRE 3 : INFLUENCE DE LA
MATIERE PREMIERE SUR LA
FABRICATION ET LA
MICROSTRUCTURE DE L'ACIER
INOXYDABLE 316L**

Dans ce chapitre, l'attention est portée sur les propriétés physico-chimiques des matières premières, l'optimisation du procédé de fabrication en lien avec la matière première employée, ainsi que sur les caractérisations microstructurales des aciers 316L produits par fabrication additive.

3.1. Caractérisation des matières premières commerciales

3.1.1. Composition chimique

Deux matières premières d'une même nuance d'acier peuvent présenter des variations non négligeables au niveau de leur composition chimique. Deux fournisseurs industriels ont été choisis et se distinguent premièrement par leur méthode d'élaboration des matières premières (atomisation sous azote pour Oerlikon Metco (A) et atomisation sous argon pour Praxair (B)).

Les compositions chimiques en éléments majoritaires de ces poudres ont été mesurées par ICP-AES¹. Concernant les éléments minoritaires, des analyses complémentaires ont été réalisées par GDMS². Enfin, les teneurs en N, O, C et S ont été déterminées via deux analyseurs chimiques *Horiba*³. Les compositions chimiques des poudres A et B sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Composition chimique (% massique) des poudres commerciales A et B déterminées par ICP-AES, GDMS et analyseur chimique Horiba.

Elément	Composition chimique (% mass.) par ICP-AES					Composition chimique (ppm) par GDMS Erreur relative = ± 10%						Composition chimique (ppm) par analyseurs chimiques Horiba (± σ)			
	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	P	B	Cu	Co	Al	C	O	N	S
Poudre A	Bal.	17,3 ± 0,5	12,9 ± 0,6	1,1 ± 0,2	2,1 ± 0,2	3800	200	30	400	180	50	182 ± 1	472 ± 6	1029 ± 10	50 ± 3
Poudre B	Bal.	16,2 ± 0,5	11,9 ± 0,6	0,4 ± 0,2	2,2 ± 0,2	3600	50	3	90	170	52	23 ± 1	386 ± 3	113 ± 3	35 ± 1

Concernant les éléments majoritaires, des teneurs massiques plus importantes en Cr, Ni et Mn sont retrouvées au sein de la poudre A. En revanche, les teneurs en Mo et Si sont relativement similaires pour les deux poudres. Enfin, les analyses de

¹ Technique décrite Annexe 1 – Equipement : *Optima 8300 DV (Perkin Elmer)*.

² Technique décrite Annexe 2 – Equipement : *Element GD Plus (Thermo Fisher)*.

³ Equipement : *EMGA-920* pour N, O et *EMIA-Pro* pour C et S.

composition chimique en éléments minoritaires montrent que la poudre A présente un taux d'impureté (P, B, C, O, N et S) plus élevé par rapport à la poudre B.

3.1.2. Conductivité thermique

Lors du procédé L-PBF, un laser de haute densité d'énergie fusionne les particules de poudres suivant un balayage bien précis et permet la croissance de la pièce par additions de couches successives. Plusieurs phénomènes physico-chimiques se produisent au cours de la fabrication de ces pièces, en particulier, la formation d'un bain de fusion lors de l'interaction laser-matière ou encore la solidification rapide après le passage du laser. Ces phénomènes physiques mis en jeu sont relatifs à l'interaction de la poudre avec le laser. Une variation au niveau de cette interaction peut avoir un effet sur la morphologie et la distribution de température du bain de fusion, les vitesses de chauffage et de refroidissement et finalement la microstructure de la pièce produite. Nous nous intéressons dans cette partie à la comparaison des conductivités thermiques des deux poudres.

La détermination de la conductivité thermique a été réalisée à température ambiante⁴. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Conductivités thermiques mesurées à température ambiante sur les poudres commerciales A et B.

Conductivité thermique mesurée à température ambiante	
λ (W.m⁻¹.K⁻¹)	
Poudre A	0,241 ± 0,012
Poudre B	0,209 ± 0,010

Les valeurs obtenues montrent une conductivité légèrement plus élevée pour la poudre A en comparaison avec la poudre B. Même si ces différences semblent faibles, celles-ci demeurent significatives et pourraient avoir une influence par la suite sur les mécanismes de solidification lors du procédé L-PBF. Par exemple, dans le cas d'une conductivité thermique plus faible, le chauffage de la poudre lors de l'irradiation laser du procédé L-PBF peut induire un chauffage local trop

⁴ Méthode décrite Annexe 3 – Equipement : *Hot Disk TPS 3500*.

important et dégrader la qualité du matériau après fabrication. Il est probable que cette différence ait un impact sur le choix des paramètres lors de la fabrication.

3.1.3. Propriétés du lit de poudre : granulométrie, densité, coulabilité et énergie d'avalanche

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, il a été mentionné l'importance de contrôler la qualité de la matière première pour optimiser le procédé L-PBF, l'objectif principal étant l'obtention d'un lit de poudre le plus homogène et dense possible afin de limiter l'apparition de défauts dans les pièces produites.

Tout d'abord, il est possible de déterminer la distribution de la granulométrie des poudres commerciales. Généralement, ces distributions sont de type Gaussienne avec des particules dont la morphologie est la plus sphérique possible pour limiter la friction entre les particules [145]. L'intérêt d'une distribution Gaussienne est d'améliorer la densité du lit de poudre avec des petites particules qui s'intercalent dans les espaces vides, entre les particules plus volumineuses [29]. La distribution granulométrique des poudres A et B a été déterminée par voie sèche via un laser *Partica LA960*⁵. Les résultats de la distribution granulométrique sont présentés sur la Figure 53 et le Tableau 7.

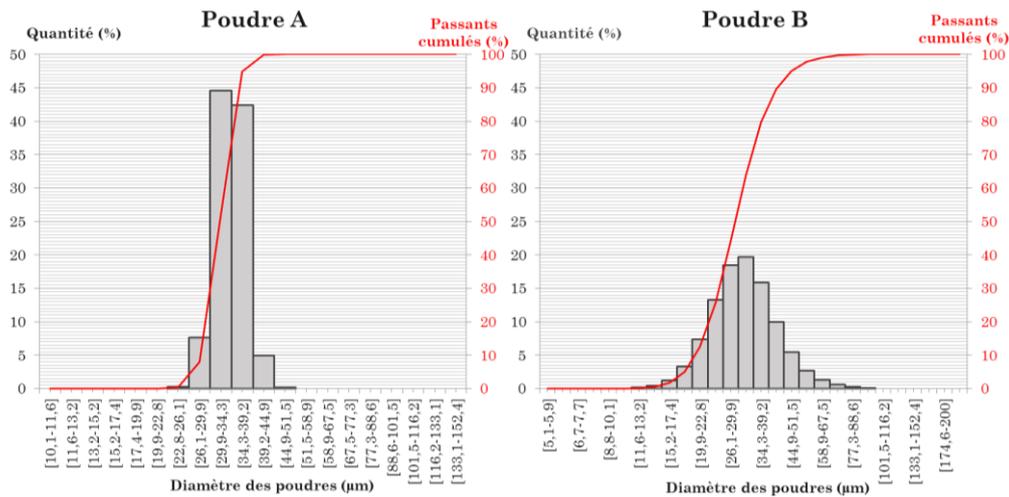


Figure 53 : Distribution granulométrique des poudres commerciales A et B.

⁵ Technique décrite Annexe 4.

Tableau 7 : Analyse de la distribution granulométrique et détermination des valeurs d'écart-type, diamètre médian, diamètre moyen, D10 et D90 (norme ASTM B822).

	Ecart-type (μm)	Diamètre médian (μm)	Diamètre moyen (μm)	D10 (μm)	D90 (μm)
Poudre A	3,4	34,0	34,2	30,1	38,6
Poudre B	10,2	31,2	32,8	21,8	45,3
ASTM B822	-	-	-	15-25	40-60

D'une part, l'analyse de la distribution de la granulométrie des poudres commerciales met en évidence un diamètre moyen et médian proches de la valeur théorique attendue de 30 μm . En effet, il est important d'éviter l'utilisation d'une poudre de taille trop importante car cela induit une augmentation de l'effet d'escalier et ainsi une augmentation importante de la rugosité et une mauvaise finition de surface de la pièce [146,147]. A l'inverse, des particules trop petites risquent de former des agglomérats qui sont néfastes pour la fluidité de la poudre [148,149].

De plus, des variations importantes sont identifiées au niveau de l'écart-type. En effet, la poudre A présente un écart-type plus faible conduisant à des valeurs de D10 et D90 respectivement plus grande et plus petite que pour la poudre B et que pour celles recommandées par la norme ASTM B822. Plus précisément, D10 représente le diamètre pour lequel on retrouve 10% de particules plus petites. Quant au D90, celui-ci représente le diamètre pour lequel on retrouve 90% de particules plus petites. Ainsi, une dispersion plus importante de la taille des particules est observée pour la poudre B.

D'autres caractérisations de la matière première permettent de rendre compte de la qualité du lit de poudre lors du procédé L-PBF. Les analyses de coulabilité, de densité apparente et réelle, et d'énergie d'avalanche⁶ ont été réalisées sur les poudres commerciales A et B. Les résultats sont présentés dans le Tableau 8.

⁶ Techniques décrites Annexe 4.

Tableau 8 : Analyses de coulabilité, densité et d'énergie d'avalanche des poudres commerciales.

	Coulabilité, Norme B213 (s)	Densité apparente, Norme B212 (g.cm⁻³)	Densité réelle (g.cm⁻³)	Energie d'avalanche (kJ.kg⁻¹)
Poudre A	14,7 ± 0,3	4,5 ± 0,1	7,9705 ± 0,0013	11,6 ± 7,6
Poudre B	15,3 ± 0,2	4,4 ± 0,1	7,9756 ± 0,0016	12,2 ± 7,4

Ces résultats suggèrent que les poudres A et B présentent des propriétés similaires. Bien que les caractéristiques de ces dernières soient proches, on note tout de même un temps d'écoulement et une énergie d'avalanche légèrement plus faibles pour la poudre commerciale A garantissant, en théorie, une meilleure propriété d'étalement de cette poudre sur le plateau de fabrication lors du procédé L-PBF en lien avec une diminution des forces de friction entre les particules.

3.1.4. Morphologie et hétérogénéités chimiques

Les propriétés du lit de poudres étant déterminantes pour la qualité des pièces produites par impression 3D, il est nécessaire de caractériser la morphologie de ces particules. Comme cela a été décrit dans le chapitre 1, les particules de poudres pour la L-PBF sont sphériques et peuvent présenter une quantité de défauts plus ou moins grande. Au-delà de l'aspect morphologique, il existe également un intérêt à étudier la présence d'hétérogénéités chimiques préexistantes au sein de la matière première. Toutes différences microstructurales ou nanostructurales au niveau de ces particules pourraient conduire à l'obtention d'un matériau présentant des propriétés spécifiques après fabrication.

Ainsi, dans un premier temps, ces particules ont été observées en surface et en coupes transversales par microscopie optique (MO) et microscopie électronique à balayage (MEB). Les observations réalisées sur les poudres A et B sont respectivement présentées sur la Figure 54 et la Figure 55.

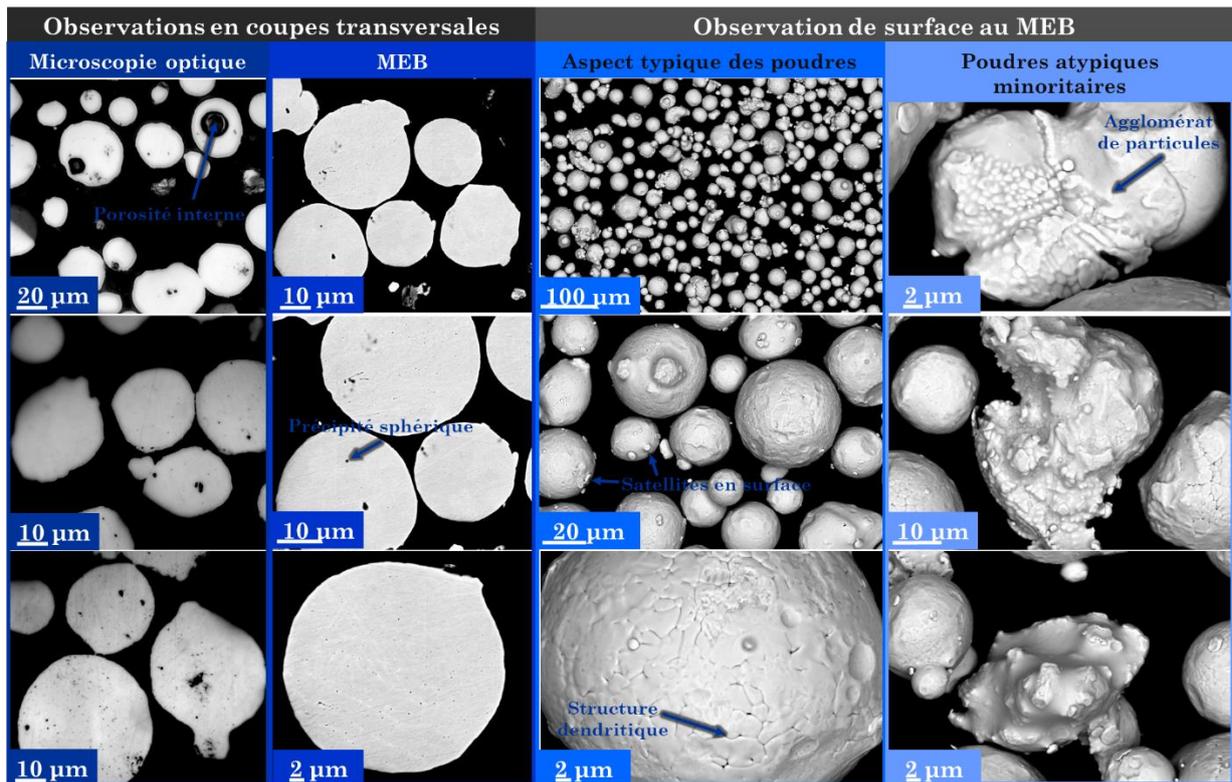


Figure 54 : Morphologie de la poudre commerciale A.

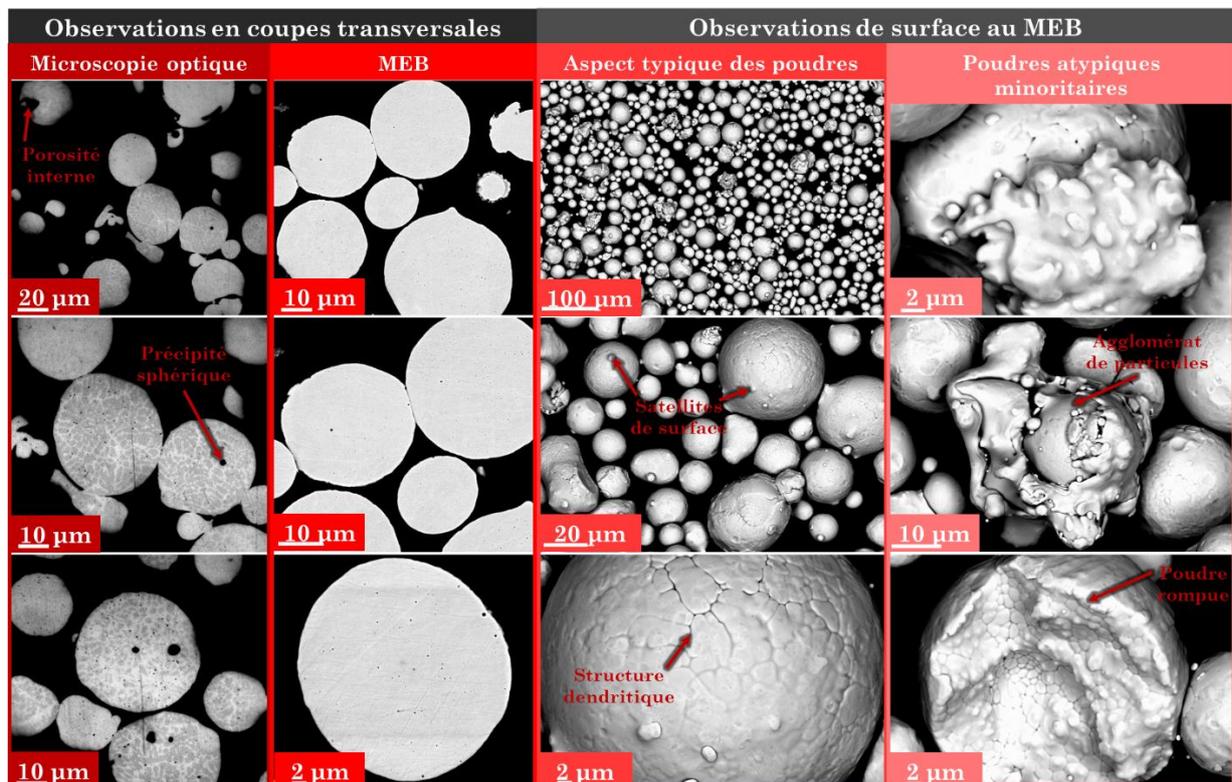


Figure 55 : Morphologie de la poudre commerciale B.

Les observations de surface réalisées sur les deux poudres commerciales A et B rendent compte de la morphologie globale du lit de poudre. Dans les deux cas, il

n'est pas rare d'observer des satellites ainsi que des structures dendritiques qui se forment en surface. Ces satellites et dendrites formés lors du procédé d'atomisation de la poudre constituent des points de friction diminuant sa fluidité [150]. Bien que minoritaires, d'autres particules atypiques peuvent être observées au sein d'un lot de matières premières, comme par exemple des agglomérats de particules.

A partir des observations en coupe transverse, il a été possible de visualiser la présence de précipités et porosités internes. Bien souvent, ces porosités sont créées par piégeage du gaz lors du procédé d'atomisation, mais elles sont à éviter car elles pourraient être à l'origine d'une porosité dans le matériau L-PBF [151]. Concernant les précipités internes, ceux-ci présentent une forme sphérique typique de ceux retrouvés dans la structure d'un acier 316L L-PBF.

En revanche, pour la poudre commerciale B, les micrographies optiques en coupe transverse mettent en évidence un contraste interne qui n'est pas observé pour la poudre A. Des analyses MEB/EDS complémentaires ont été réalisées sur les parties internes des deux poudres commerciales afin d'évaluer l'homogénéité de leur composition chimique interne. Les cartographies MEB/EDS sont présentées sur la Figure 56.

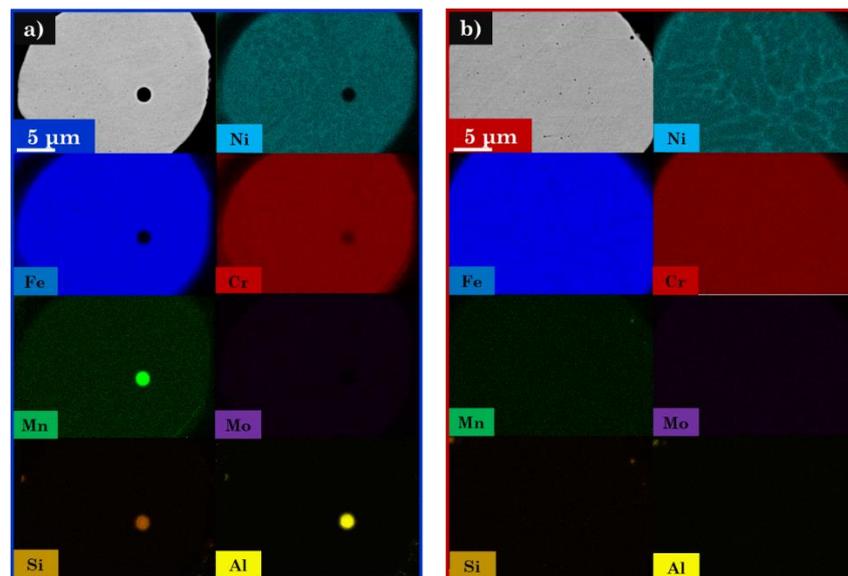


Figure 56 : Cartographie MEB/EDS du Fe, Cr, Ni, Mn et Si à l'intérieure d'une particule – a) poudre commerciale A et b) poudre commerciale B.

D'après ces résultats, la poudre commerciale B présente de grandes zones enrichies en Ni et appauvries en Fe. Ces différences de composition chimique apparaissent

probablement lors de la solidification rapide induite par le procédé d'atomisation de la poudre B. Pour la poudre A, ce réseau interne enrichi en Ni et appauvri en Fe semble également exister mais apparait comme étant de plus petite taille et plus discret que dans le cas de la poudre B. Concernant les précipités, des analyses complémentaires ont été réalisées et sont présentées sur la Figure 57 et dans le Tableau 9.

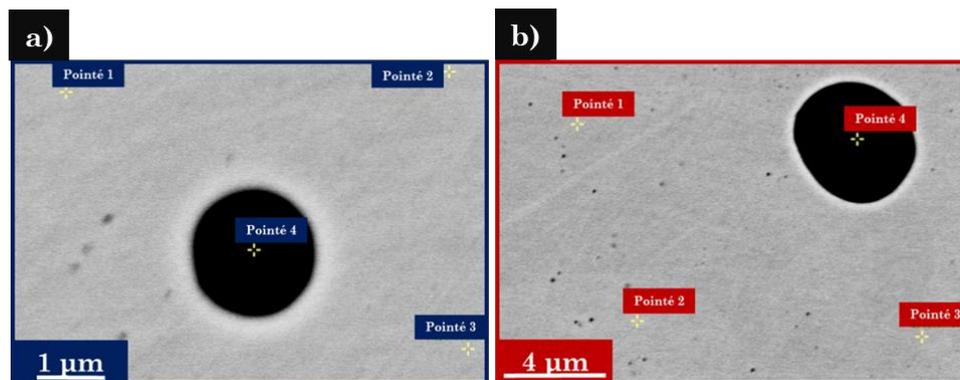


Figure 57 : Observations au MEB (détecteur e^- secondaires) d'un précipité et visualisation des zones dédiées aux pointés EDS (pointés 1-3 témoignent de la composition nominale du matériau, pointé 4 dans le précipité) pour a) la poudre A et b) la poudre B.

Tableau 9 : Différences de composition chimique (% massique) au niveau d'un précipité par rapport à la composition nominale des poudres commerciales. Résultats obtenus à partir de différents pointés MEB/EDS.

		Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Al
Poudre A	Composition nominale (pointés 1-3) $\pm \sigma$	65,4 $\pm 0,4$	18,0 $\pm 0,1$	12,3 $\pm 0,5$	2,3 $\pm 0,1$	1,4 $\pm 0,2$	0,5 $\pm 0,1$	0,01 $\pm 0,01$
	Composition d'un précipité (pointé 4)	6,7	14,9	0,9	0,5	34,2	15,7	27,0
Poudre B	Composition nominale (pointés 1-3) $\pm \sigma$	67,0 $\pm 1,5$	17,1 $\pm 0,4$	12,2 $\pm 1,5$	2,7 $\pm 0,1$	0,3 $\pm 0,1$	0,6 $\pm 0,1$	0,02 $\pm 0,02$
	Composition d'un précipité (pointé 4)	10,5	42,6	1,3	0,2	23,4	16,2	5,9

Pour les deux poudres commerciales, un précipité de grande taille ($> 1 \mu\text{m}$) a été analysé pour limiter les problèmes associés au volume de la poire d'interaction. Cette analyse, étant réalisée seulement sur un seul précipité, ne constitue pas une analyse quantitative de la composition chimique des précipités. Malgré le manque de statistique pour quantifier ces analyses, le pointé réalisé permet tout de même d'apprécier qualitativement les éléments constitutifs de ces précipités par le biais d'enrichissements intenses par rapport à la composition nominale de la poudre.

Dans la littérature, les précipités retrouvés dans les poudres 316L sont décrits comme étant des oxydes du même type que ceux retrouvés dans les aciers 316L L-PBF [151]. La détermination du pic de l'oxygène étant difficile et souvent noyée dans le bruit expérimental, les résultats présentés dans le Tableau 9 ne s'intéressent qu'aux autres éléments susceptibles d'être présents dans le précipité. Pour la poudre A, il semblerait que les précipités d'oxyde soient enrichis en Mn, Si et Al. Ce résultat est en accord avec de nombreux précipités décrits dans la littérature et retrouvés au sein des aciers 316L L-PBF [126–128,152]. En outre, les précipités d'oxydes présents dans la poudre B semblent également enrichis en Mn, Si et Al. Cependant, pour cette matière première, on note également un enrichissement important en Cr qui n'était pas observé au sein du précipité de la poudre A. La présence de Cr au sein des précipités d'oxyde a plus rarement été décrite dans la littérature [153].

3.2. Etude paramétrique et optimisation des paramètres du procédé L-PBF

L'état de l'art a montré l'impact important des paramètres du procédé L-PBF sur les propriétés finales du matériau. Cette partie décrit l'étude préliminaire qui a été réalisée au cours de la thèse et dont l'objectif est d'identifier une combinaison optimale des paramètres afin de produire des matériaux qui contiennent une quantité comparable et minimale de défauts (porosité et rugosité de surface). De plus, la partie précédente a montré qu'il existait des différences non négligeables au niveau des propriétés physico-chimiques des poudres commerciales étudiées. Ainsi, il est possible que les deux poudres présentent une combinaison de paramètres optimale différente pour la production de l'acier 316L L-PBF.

3.2.1. Les différentes combinaisons de paramètres évaluées

Lors du procédé de fabrication, les paramètres d'impression doivent être contrôlés et choisis par l'opérateur. Ces paramètres ont été présentés dans le chapitre 1 et concernent la stratégie et la vitesse de balayage (v), la puissance du laser (P) ou encore l'écart vecteur (HD). Le choix de la puissance du laser et du HD a été établi en prenant en compte les recommandations du fournisseur de l'imprimante 3D. A

partir de ces recommandations, la puissance du laser a été fixée à 120 W et le HD à 60 μm .

En revanche, pour la stratégie et la vitesse de balayage du laser, plusieurs valeurs ont été testées afin d'identifier une combinaison de paramètres optimale limitant l'apparition de défauts au sein des matériaux d'intérêt. D'après les informations décrites chapitre 1, on rappelle que ces différents paramètres agissent ensemble et définissent la densité d'entrée de chaleur au niveau du lit de poudre d'après l'expression (1).

Les différentes combinaisons de paramètres testées et les densités d'énergie associées sont présentées dans le Tableau 10. A titre d'exemple, les plateaux de fabrication 1 et 2 issus respectivement des poudres A et B sont présentés sur la Figure 58.

Tableau 10 : Les différentes combinaisons de paramètres évaluées au cours de l'étude paramétrique en fonction des poudres A et B.

Poudre utilisée	Numéro du plateau de fabrication	Numéro de l'échantillon sur le plateau	Stratégie de balayage	Vitesse de balayage (mm.s^{-1})	Densité volumique d'Énergie (J.mm^{-3})
Poudre A	1	1	Stripes/alternance 45°	700	95,2
		2	Stripes/alternance 45°	600	111,1
		3	Stripes/alternance 45°	800	83,3
		4	Stripes/alternance 67°	700	95,2
		5	Stripes/alternance 67°	600	111,1
		6	Stripes/alternance 67°	800	83,3
Poudre B	2	1	Stripes/alternance 45°	700	95,2
		2	Stripes/alternance 45°	600	111,1
		3	Stripes/alternance 45°	800	83,3
		4	Stripes/alternance 67°	700	95,2
		5	Stripes/alternance 67°	600	111,1
		6a	Stripes/alternance 67°	800	83,3
	3	6b	Stripes/alternance 67°	800	83,3
		7	Stripes/alternance 67°	850	78,4
		8	Stripes/alternance 67°	900	74,1

9	Stripes/alternance 67°	950	70,2
10	Stripes/alternance 67°	1000	66,7
11	Stripes/alternance 67°	1050	63,5

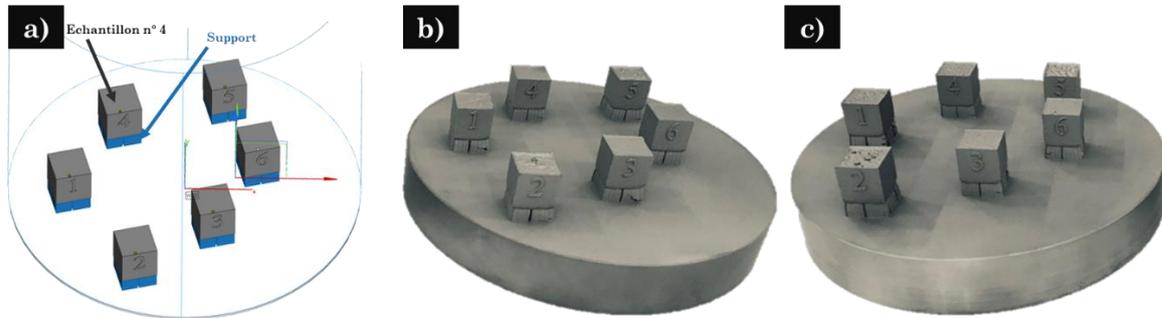


Figure 58 : Plateaux de fabrications dédiés à l'étude paramétrique et design des échantillons produits – a) Génération du fichier STL dans magics et design du plateau b) photo du plateau de fabrication 1 issu de la poudre A c) photo du plateau de fabrication 2 issu de la poudre B.

Pour un même plateau de fabrication issu d'une poudre spécifique, on obtient alors 6 cubes produits à partir d'une combinaison de paramètres différente. Plus précisément, deux stratégies de balayage ont été évaluées (Figure 59). Dans les deux cas, ces stratégies suivent une direction avec un seul sens de balayage, mais pour le premier cas, une rotation de 45° de la direction de balayage est fixée entre chaque couche (Figure 59.a), alors que pour la seconde stratégie, la rotation de la direction du laser est fixée à 67° entre chaque couche (Figure 59.b).

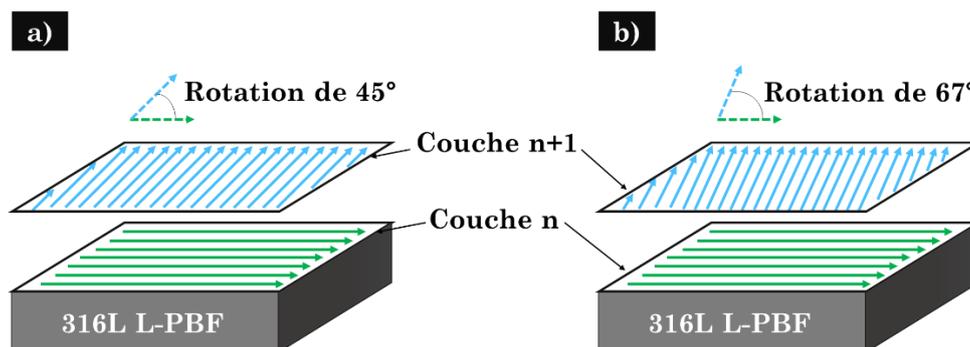


Figure 59 : a) Stratégie de balayage avec rotation de 45° du faisceau laser entre chaque couche. b) Stratégie de balayage avec rotation de 67° du faisceau laser entre chaque couche.

Concernant la vitesse de balayage, une première fabrication a été réalisée à partir de chacune des deux poudres L-PBF. Pour ces deux premiers plateaux de

fabrication, les vitesses de balayage étaient comprises entre 600 et 800 mm.s⁻¹. Cependant, pour la poudre B, il a été nécessaire de réaliser une fabrication supplémentaire (plateau de fabrication numéro 3) mettant en exergue des vitesses de balayage supérieures (800 à 1050 mm.s⁻¹) afin d'identifier une combinaison optimale de paramètres et une quantité minimale de défauts comparables à ceux obtenus pour la poudre A.

3.2.2. Evaluation de la qualité des pièces produites

Les différentes combinaisons de paramètres sont évaluées et comparées entre elles à partir de la densité des pièces produites et de la rugosité apparente au niveau de la dernière couche de matière solidifiée. La densité des pièces est déterminée par analyse d'images obtenues en microscopie optique et la rugosité de la couche superficielle de matière solidifiée est évaluée en utilisant un profilomètre optique⁷.

Les évolutions de la densité et de la rugosité des pièces produites sont présentées Figure 60.a et b. Pour les deux matériaux, la plus mauvaise combinaison de paramètres est celle appliquée dans le cas de l'échantillon n°2. Cette dernière met en jeu la plus faible vitesse de balayage utilisée (600 mm.s⁻¹) induisant une augmentation néfaste de la densité volumique d'énergie (111,1 J.mm⁻³). La conséquence de cette combinaison de paramètres est l'obtention d'une valeur de densité la plus faible et de rugosité la plus élevée. Concernant la densité, celle-ci évolue en fonction du taux de porosité observé au cœur du matériau. Comme cela est visible sur la Figure 60.c, l'application d'une faible vitesse de balayage fait apparaître de nombreuses porosités diminuant ainsi la densité des matériaux A et B 316L L-PBF à une valeur respective de 98,87% et 90,75%. En effet, lorsque la densité volumique d'énergie appliquée est importante, on augmente le risque de former des porosité de type keyhole [154]. De plus, l'accumulation de ces défauts au sein des matériaux provoque une dégradation de la rugosité de surface de la pièce. Dans ce cas, la rugosité évaluée à la surface des échantillons 2 est la plus

⁷ Technique décrite Annexe 5 – Equipement : profilomètre optique *Contour GT-K Brucker*.

importante : pour les matériaux A et B 316L L-PBF, on obtient respectivement un paramètre S_A de 68 et 101 μm .

L'influence de la stratégie de balayage a également été observée. A vitesse de balayage fixée, la densité des pièces obtenue est plus faible lorsque l'on applique une rotation de 45° entre chaque couche. A l'inverse la stratégie de balayage mettant en jeu une rotation de 67° induit une augmentation de la densité et une diminution de la rugosité de surface. Dans les deux cas, pour une rotation de 67° , l'augmentation de la vitesse de balayage a diminué la densité volumique d'énergie et a amélioré la qualité des pièces. Cependant, des combinaisons de paramètres optimales différentes ont été identifiées pour les aciers A et B 316L L-PBF. La vitesse de balayage optimale pour A 316L L-PBF est de $800 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, alors que celle pour B 316L L-PBF est comparativement plus importante puisqu'elle s'élève à $950 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Ces différences de vitesses de balayage ou densités volumique d'énergie optimales pourraient être en relation avec les différences de conductivité thermique rapportées dans le Tableau 6, une conductivité thermique comparativement plus faible ayant été obtenue pour la poudre B. Dans ces zones subissant une forte chaleur, le risque de former des porosité type keyhole pourrait ainsi augmenter. Pour pallier à ce phénomène il est donc préférable de diminuer davantage la densité volumique d'énergie en augmentant la vitesse de balayage pour B 316L L-PBF. Malgré des combinaisons de paramètres différentes entre les matériaux, la qualité des pièces produites est quant à elle similaire pour les deux aciers, avec une densité optimale de 99,97% et 99,95% respectivement pour A et B 316L L-PBF. En appliquant ces deux combinaisons de paramètres optimales, la rugosité des pièces a fortement diminué ($12 \mu\text{m}$ pour A 316L L-PBF et $10 \mu\text{m}$ pour B 316L L-PBF). La rugosité résiduelle visualisée ici est uniquement la conséquence du balayage laser dont les marques en surface sont reconnaissables par des lignes parallèles entre elles (Figure 60.d).

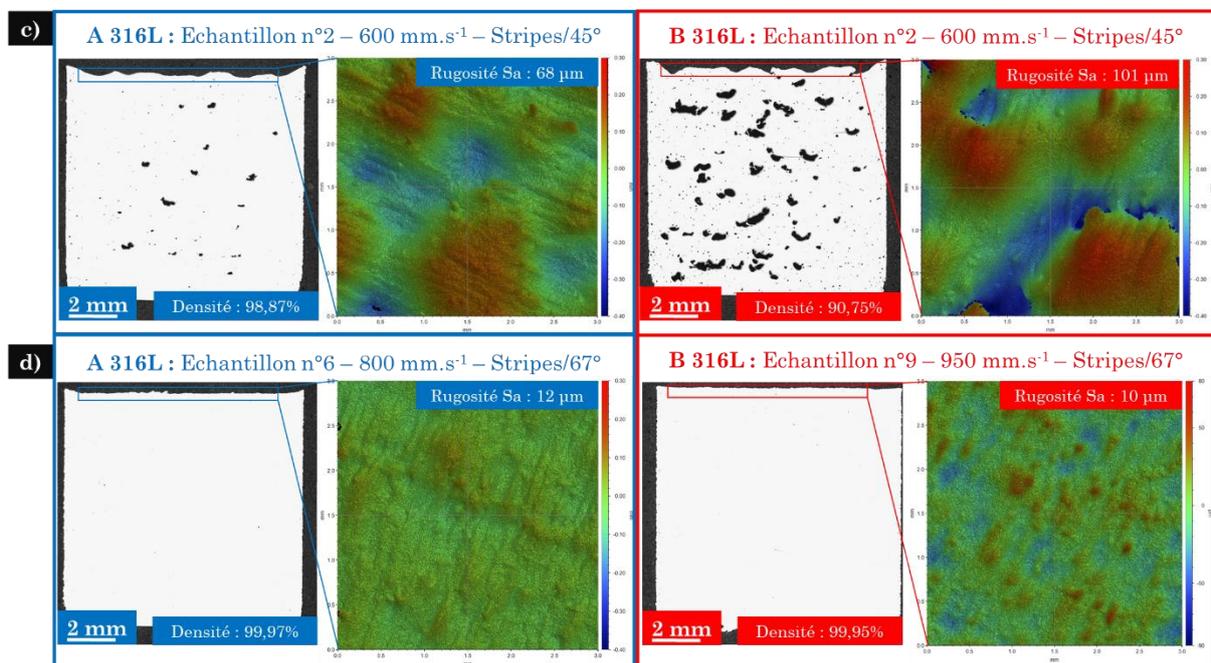
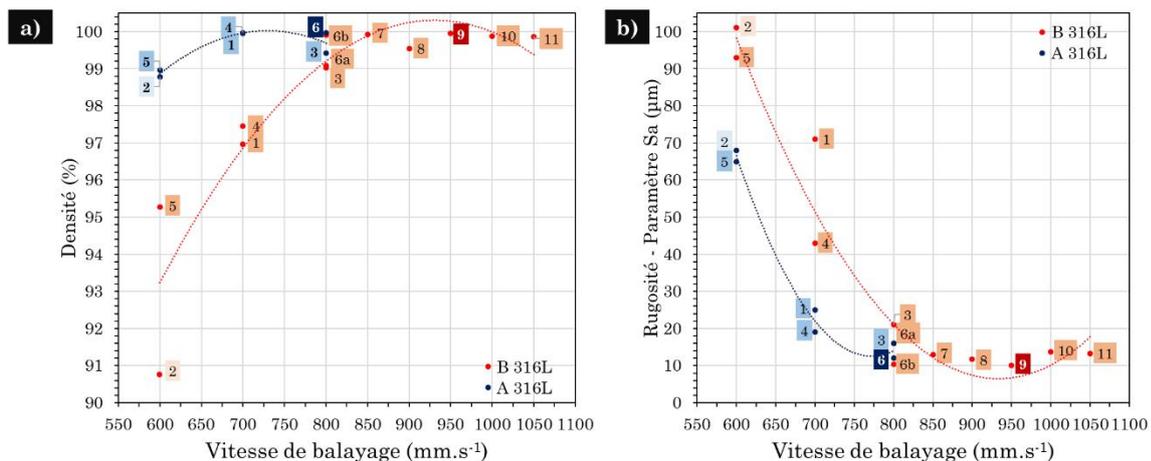


Figure 60 : a) Densité des échantillons obtenus en fonction de la vitesse de balayage b) Rugosité Sa des échantillons obtenus en fonction de la vitesse de balayage c) Images de la coupe transverse par microscopie optique et de la surface par interférométrie de la combinaison de paramètres $v = 600 \text{ mm.s}^{-1}$ et stratégie de balayage = 45° d) Images de la coupe transverse par microscopie optique et de la surface par interférométrie de la combinaison de paramètres $v = 800 \text{ mm.s}^{-1}$ et stratégie de balayage = 67° pour A 316L L-PBF et $v = 950 \text{ mm.s}^{-1}$ et stratégie de balayage = 67° pour B 316L L-PBF.

A partir de l'étude paramétrique précédente, la combinaison de paramètres utilisée pour l'élaboration des échantillons issus de la poudre A présente donc une puissance laser de 120 W, une vitesse de balayage de 800 mm.s⁻¹, un HD de 60 µm et une stratégie de balayage type stripes avec rotation de 67° de la direction du laser entre chaque couche. Pour les échantillons issus de la poudre B, la

combinaison de paramètres utilisée est la même que précédemment mais avec une vitesse de balayage de 950 mm.s^{-1} . Pour les études suivantes, et pour les aciers A ou B 316L L-PBF, chaque plateau de fabrication sera constitué de 13 échantillons identiques dont la disposition est présentée Figure 61 et dont les dimensions sont $3 \times 2 \times 0,65 \text{ cm}^3$.

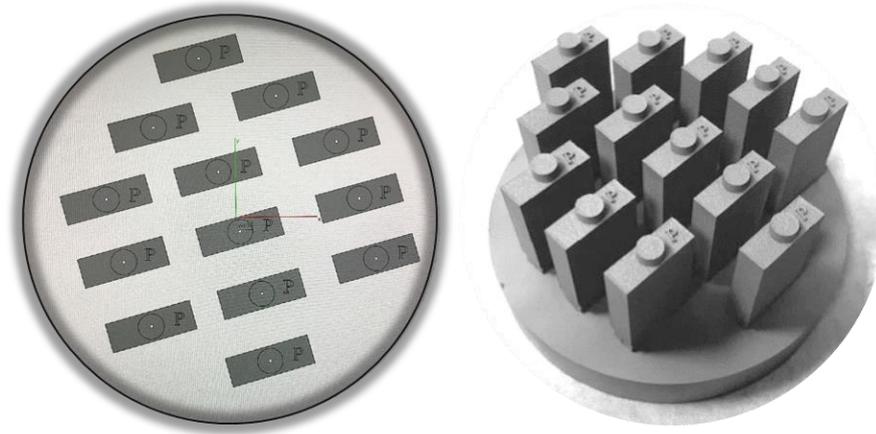


Figure 61 : Plateaux de fabrications dédiés à l'étude en corrosion et design des échantillons A et B 316L L-PBF produits.

3.3. Caractérisation métallurgique des aciers

Ce volet de la thèse est consacré à la caractérisation fine des matériaux d'intérêt afin d'établir un lien étroit entre la structure et les propriétés en corrosion. Les aciers L-PBF et conventionnel sont caractérisés à différentes échelles et comparés entre eux. L'acier conventionnel constitue le matériau de référence avec un état métallurgique plus connu et largement décrit dans la littérature. Dans la suite de ce manuscrit, l'appellation « 316L conventionnel » est choisie pour décrire cet acier de référence, par opposition à ceux issus du procédé L-PBF. L'acier 316L conventionnel est obtenu par coulée suivie d'un recuit et d'une trempe rapide.

3.3.1. Composition chimique

Les compositions chimiques en éléments majoritaires des aciers 316L conventionnel et L-PBF ont été mesurées par ICP-AES⁸. Concernant les éléments

⁸ Technique décrite Annexe 1 – Equipement : *Optima 8300 DV (Perkin Elmer)*.

minoritaires, des analyses complémentaires ont été réalisées par GDMS⁹. Enfin, les teneurs en N, O, C et S ont été déterminées via deux analyseurs chimiques *Horiba*¹⁰. Les compositions chimiques des aciers 316L sont présentées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Composition chimique (% massique) des aciers 316L déterminées par ICP-AES, GDMS et analyseur chimique Horiba.

Elément	Composition chimique (% mass.) par ICP-AES					Composition chimique (ppm) par GDMS Erreur relative = ± 10%						Composition chimique (ppm) par analyseurs chimiques Horiba (± σ)			
	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	P	B	Cu	Co	Al	C	O	N	S
A 316L L-PBF	Bal. ± 0,5	17,7 ± 0,6	13,0 ± 0,6	1,4 ± 0,2	2,5 ± 0,2	4314	184	35	337	238	52	150 ± 2	825 ± 8	559 ± 15	53 ± 1
B 316L L-PBF	Bal. ± 0,5	16,6 ± 0,6	12,3 ± 0,6	0,4 ± 0,2	2,5 ± 0,2	3280	34	2	66	138	35	30 ± 1	650 ± 35	64 ± 13	39 ± 1
316L conventionnel	Bal. ± 0,5	16,4 ± 0,5	10,1 ± 0,6	1,6 ± 0,2	1,8 ± 0,2	3290	259	13	743	880	8	138 ± 2	179 ± 9	604 ± 11	45 ± 2

Au regard des incertitudes, les compositions chimiques des aciers A et B 316L L-PBF sont conformes à celles rapportées dans les poudres A et B. Le 316L conventionnel se distingue des deux aciers L-PBF par des teneurs en Cr, Ni, Mo, Al et O légèrement plus faibles, des teneurs intermédiaires en B, C et S et des teneurs plus élevées en Mn, P, Cu, Co et N.

3.3.2. Phases cristallographiques

Une comparaison des diagrammes DRX¹¹ obtenus pour les trois matériaux est présentée sur la Figure 62. En accord avec la littérature [79], pour A et B 316L L-PBF, seule la phase austénitique est observée sans la présence d'une phase ferritique. En revanche, l'acier 316L conventionnel présente un léger épaulement au pied du pic (111), correspondant au pic (110) et qui traduit l'existence d'une phase ferritique au sein du matériau. La présence d'une phase ferritique pour l'acier inoxydable 316L conventionnel est attribuée à la vitesse de refroidissement lente pendant le processus de fabrication [155,156]. En outre, les intensités relatives des pics d'austénite sont proches pour les trois matériaux.

⁹ Technique décrite Annexe 2 – Equipement : *Element GD Plus (Thermo Fisher)*.

¹⁰ Equipement : *EMGA-920* pour N, O et *EMIA-Pro* pour C et S.

¹¹ Technique décrite Annexe 6 – Equipement : *diffractomètre Bruker D8 Advance*.

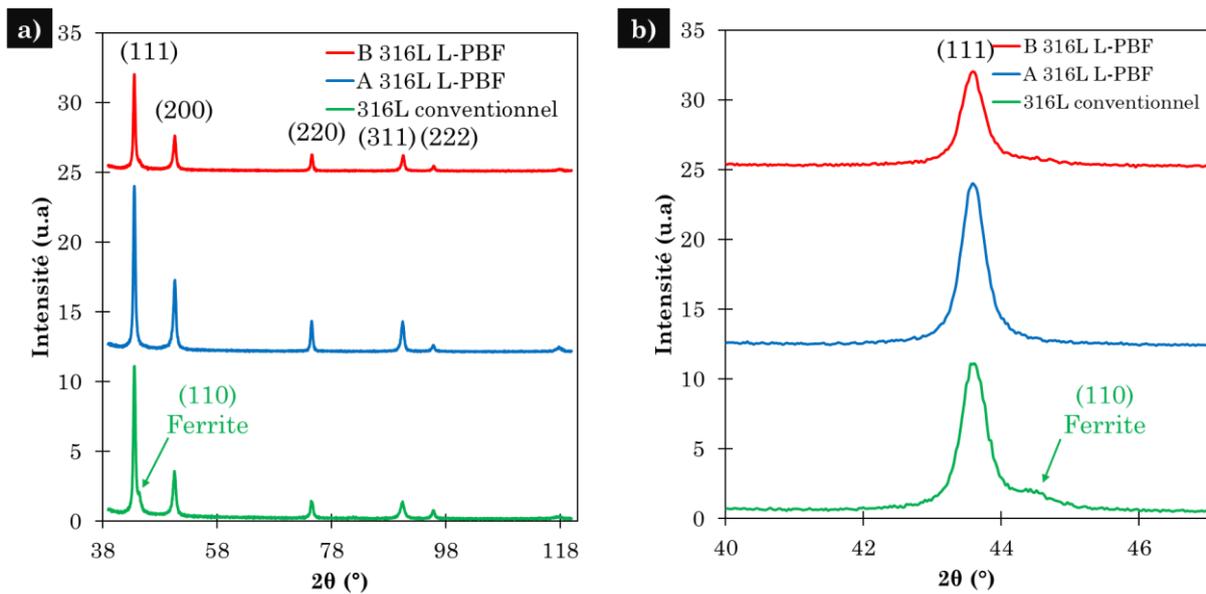


Figure 62 : a) Diagrammes DRX obtenus sur les aciers inoxydables 316L (analyses réalisées sur la face parallèle à la direction de fabrication pour A et B 316L L-PBF) b) Zoom au niveau du pic (111) du diagramme DRX.

3.3.3. Microstructure

D'autres caractérisations ont été réalisées par MEB/EBSD¹² afin de déterminer la morphologie, la taille moyenne des grains, la texture et la répartition des joints de grains de ces aciers. De plus, dans le cas des aciers L-PBF, des révélations électrochimiques de surface ont été réalisées puis observées par microscopie optique¹³.

- *Acier 316L conventionnel*

Les analyses EBSD sur l'acier inoxydable 316L conventionnel sont présentées Figure 63. L'acier 316L conventionnel présente une microstructure homogène avec des grains d'une taille moyenne de $72 \pm 26 \mu\text{m}$ (Figure 63.a). A partir des analyses EBSD, il est possible d'extraire le rapport d'aspect moyen des grains qui composent le matériau. Ce rapport est approximé par une ellipse constituée d'un grand axe

¹² Equipement : *MEB-TESCAN VEGA 3* couplé à un détecteur *Brucker Nano Quantax EBSD* – Tension d'accélération de 20 kV et WD fixée à 16 mm.

¹³ Révélation électrochimique à l'acide oxalique (10% massique) avec une tension de 5V et une intensité de 200 mA.

(L) et d'un petit axe (l) correspondant au ratio moyen entre la largeur et la longueur des grains (l/L). Lorsqu'il est supérieur à 0,5, la morphologie des grains est considérée comme équiaxe. A l'inverse, lorsqu'il est inférieur à 0,5, la morphologie des grains correspond à une structure allongée suivant une direction privilégiée. Dans le cas de l'acier 316L conventionnel, le rapport d'aspect moyen vaut $0,66 \pm 0,15$, ce qui confirme l'obtention d'une morphologie de grains équiaxe. Cette morphologie conduit à l'obtention d'un matériau faiblement texturé et isotrope (Figure 63.b et d). De plus, la cartographie EBSD montre une distribution inhomogène des joints de grains en fonction de leur angle de désorientation (Figure 63.c). En effet, on note une quantité importante de joints de macles ($\Sigma 3$, 53,9%), une quantité significative de HAGB¹⁴ (45,6%), et une quantité très faible de LAGB¹⁵ (0,5%). Les précipités présents dans l'acier inoxydable 316L conventionnel sont spécifiques du procédé de fabrication conventionnel et de la solidification lente du matériau. Dans la littérature, ces précipités sont décrits comme étant des sulfures de manganèse (MnS) [73]. Récemment, des inclusions d'oxyde (Mg, Al, Ca) ont également été identifiées [74,75]

¹⁴ HAGB signifie joints de grains fortement désorientés avec un angle de désorientation $> 10^\circ$.

¹⁵ LAGB signifie joints de grains faiblement désorientés avec un angle de désorientation $< 10^\circ$.

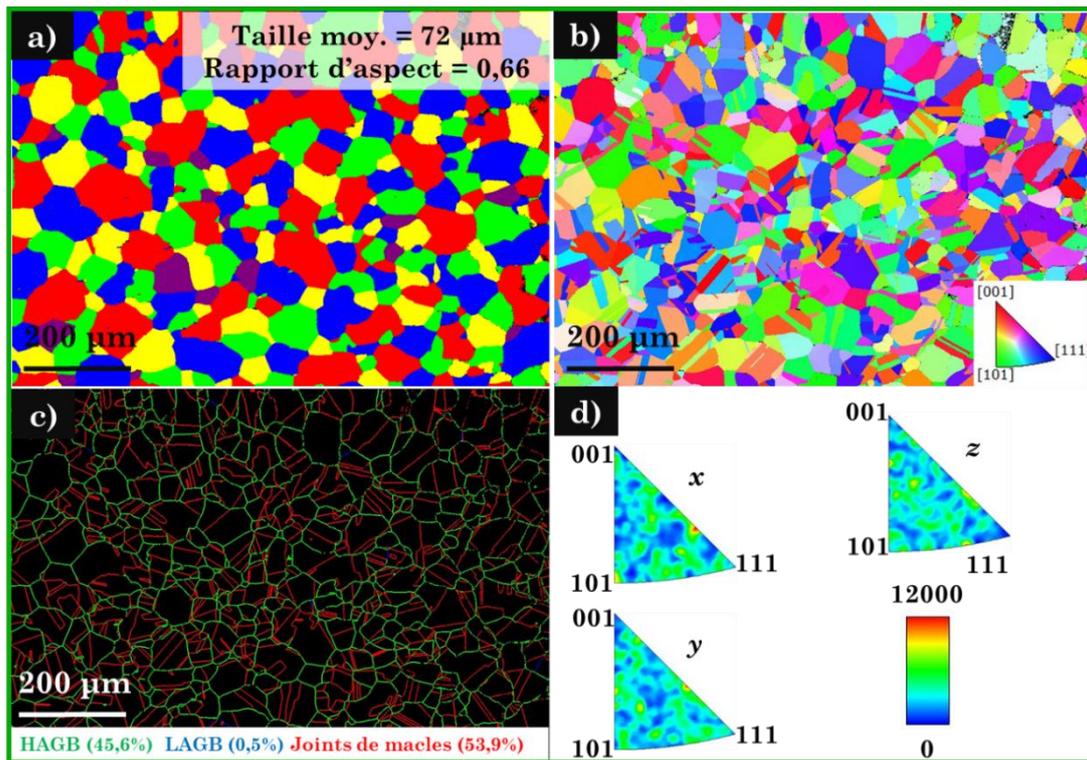


Figure 63 : Structure homogène et morphologie équiaxe de l'acier inoxydable 316L conventionnel - a) Détermination des grains par EBSD, b) cartographie d'orientation IPF-Z, c) cartographie des joints de grains (HAGB > 10°, LAGB < 10° et joints de macles types $\Sigma 3$) et d) texture du matériau en figure de pôle inverse.

- *Acier A 316L L-PBF*

Pour les aciers 316L L-PBF, des similitudes et des différences majeures ont été observées au cours des analyses microstructurales. Les similitudes entre A et B 316L L-PBF résident dans le caractère hiérarchique de leur microstructure. Cette hiérarchisation a déjà été mise en évidence dans la littérature et est attribuée à la solidification rapide lors du procédé de fabrication additive [20]. Cependant, des différences importantes et inattendues sont observées à différentes échelles.

Pour l'acier inoxydable A 316L L-PBF, l'observation en microscopie optique (Figure 64.a), dans le plan parallèle à la direction de construction (BD¹⁶), met en évidence la présence de joints de bain de fusion (dont la profondeur moyenne est d'environ $83 \pm 9 \mu\text{m}$ au niveau de la dernière couche de matière solidifiée). Les observations

¹⁶ BD est l'acronyme en anglais de « *build direction* ».

en microscopie optique réalisée dans le plan perpendiculaire à BD, montrent la présence de lignes continues et parallèles entre elles (Figure 64.a). Ces lignes reflètent les marques liées au passage du laser et sont séparées entre elles d'une distance correspondante à l'écart vecteur (HD, 60 μm) choisi lors du procédé.

De même, les analyses EBSD ont été réalisées dans les deux plans (\parallel et \perp à BD) afin d'évaluer l'anisotropie au sein du matériau (Figure 64.b). Dans le plan \parallel à BD, les grains présentent une taille moyenne de $41 \pm 26 \mu\text{m}$ et un rapport d'aspect de $0,28 \pm 0,16$ témoignant d'une morphologie colonnaire et fortement allongée suivant la direction de construction. Ces grains colonnaires sont formés par le phénomène de croissance épitaxiale des grains [82] qui induit une direction cristallographique préférentielle et une texture plus marquée. La direction préférentielle correspond à la trajectoire de solidification décrite comme étant parallèle à la direction du gradient thermique maximal [82]. Dans ces conditions, pour un bain de fusion unique qui se solidifie le long de la direction de construction, les grains avec une orientation $\langle 100 \rangle$ se développeront préférentiellement depuis le fond du bain vers son centre (Figure 64.c et e). De plus, en raison de la forme du bain de fusion (les grains au bord du bain sont orientés à 45° par rapport à la direction de construction) et de la refusion associée au passage du laser adjacent, les grains formés dans la zone refondue auront tendance à être orientés $\langle 110 \rangle$ (Figure 64.c et e). Concernant les joints de grains de A 316L L-PBF, on observe une répartition différente de leurs angles de désorientation par rapport au 316L conventionnel, avec une majorité de HAGB (74,7 %), une quantité importante de LAGB (24,6 %) et une faible quantité de joints de macles (0,7 %) (Figure 64.d). Dans la littérature, l'augmentation de la quantité de LAGB au sein des matériaux L-PBF a déjà été mis en évidence [81].

Dans le plan \perp à BD, les grains présentent une taille moyenne de $24 \pm 16 \mu\text{m}$ et un rapport d'aspect de $0,53 \pm 0,18$ (Figure 64.b). Ainsi, un raffinement de la taille des grains et une morphologie équiaxe sont rapportés dans ce plan et témoignent du caractère anisotrope de cet acier L-PBF. En revanche, les analyses de textures et de désorientations des joints de grains montrent des caractéristiques proches de ceux obtenus dans le plan \parallel à BD.

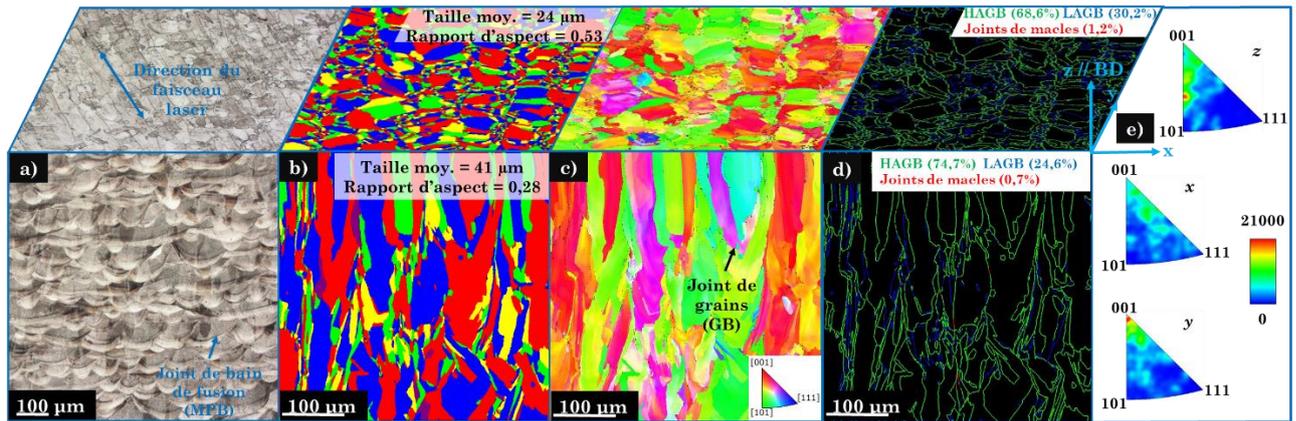


Figure 64 : Reconstruction 3D (suivant les plans // et \perp à BD) de la structure hétérogène de l'acier A 316L L-PBF - a) Micrographies optiques après attaque chimique à l'acide oxalique, b) cartographies de détermination des grains (EBSD), c) cartographies d'orientation IPF-Z (EBSD), d) cartographies de désorientation des joints de grains (EBSD) et e) texture du matériau en figure de pôle inverse obtenue sur la face // à BD (EBSD).

- Acier B 316L L-PBF

La même démarche a été suivie pour décrire la microstructure de l'acier B 316L L-PBF. En microscopie optique, les joints de bain de fusion et les lignes liées au passage du laser sont respectivement visualisées dans les plans // et \perp à BD (Figure 65.a). De plus, la profondeur moyenne des bains de fusion au niveau de la dernière couche de matière solidifiée vaut $79 \pm 7 \mu\text{m}$. Bien qu'une variation de la vitesse de balayage ($150 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) ait été appliquée entre A et B 316L L-PBF, les profondeurs moyennes des bains de fusion ainsi que le mode de fusion (conduction) semblent équivalents.

Néanmoins, dans le cas de B 316L L-PBF, les grains ne semblent pas croître au travers des bains de fusion successifs suivant la direction de construction. D'après la Figure 65.b, la taille des grains est plus faible et vaut $30 \pm 16 \mu\text{m}$. De plus, le rapport d'aspect est plus élevé que dans le cas de A 316L L-PBF et vaut ici $0,40 \pm 0,17$. Cette augmentation du rapport d'aspect pour B 316L L-PBF traduit une morphologie de grains « moins colonnaire » qui se rapproche des conditions d'obtention de grains équiaxes. Il est probable que cette morphologie atypique des grains soit liée à une inhibition de la croissance épitaxiale des grains. De plus, l'inhibition de la croissance épitaxiale des grains est à l'origine d'une texture plus

faible pour ce matériau par rapport à son homologue L-PBF. D'après les Figure 65.c et e, cette texture plus faible se manifeste par une intensité plus faible au niveau des directions cristallographiques attendues ($\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$).

Une augmentation de la vitesse de balayage lors du procédé pour B 316L L-PBF pourrait induire une diminution de la taille des grains. Cependant, selon Heiden et al, à une puissance laser fixe (120 W) et pour des vitesses de balayage allant de 800 mm.s^{-1} à 1100 mm.s^{-1} , la diminution de la taille des grains est de seulement $5 \mu\text{m}$ environ [48]. On peut donc considérer que la faible variation de la vitesse de balayage (150 mm.s^{-1}) entre les aciers A et B 316L L-PBF n'est pas suffisante pour expliquer la différence de taille de grain et de rapport d'aspect de ces deux matériaux dans le plan // à BD. De plus, selon Burkhardt et al., le raffinement des grains et l'inhibition de la croissance épitaxiale sont obtenus lorsque la matière fondue provenant de la couche de poudre la plus superficielle se solidifie de façon principalement ferritique (mode ferritique primaire par opposition au mode austénitique primaire) [157]. Cependant, dans notre cas et suivant les considérations de Burkhardt et al., les rapports $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$ sont respectivement de 1,37 et 1,62 pour les poudres A et B et prédisent un mode austénitique primaire qui n'explique pas l'inhibition de la croissance épitaxiale [157]. Finalement, l'affinement des grains est probablement lié aux propriétés physico-chimiques intrinsèques de la poudre B. Empiriquement, des microstructures raffinées pour l'acier 316L L-PBF ont déjà été décrites dans la littérature. Comme l'a souligné Monier, les lots de poudre conduisant à une microstructure raffinée proche de l'acier B 316L L-PBF contiennent une faible teneur en azote ($< 0,03 \%$ massique) [1,92,158–160]. Cette différence de teneur en azote trouvée dans la poudre est liée à la nature du gaz lors du processus d'atomisation des poudres métalliques (N pour A 316L L-PBF et Ar pour B 316L L-PBF).

Concernant la répartition des joints de grains, des similitudes et des différences importantes sont obtenues en comparaison avec l'acier A 316L L-PBF (Figure 65.d). D'une part, on retrouve de nouveau une majorité de HAGB (74,2%). D'autre part, la quantité de joints de macles est cette fois ci plus importante (17,2%) avec en contrepartie une diminution de la quantité de LAGB (8,6%).

Dans le plan \perp à BD, les grains présentent une taille moyenne de $22 \pm 12 \mu\text{m}$ et un rapport d'aspect de $0,52 \pm 0,20$. Comme pour l'acier A 316L L-PBF, un raffinement des grains et une morphologie équiaxe sont observés dans ce plan. Les analyses de textures et de désorientations des joints de grains montrent des caractéristiques proches de celles obtenues dans le plan \parallel à BD. Néanmoins, les différences de taille de grains et de rapport d'aspect au niveau des deux plans sont plus faibles dans le cas de l'acier B 316L L-PBF. Ainsi, l'anisotropie de l'acier B 316L L-PBF est comparativement plus faible que celle de l'acier A 316L L-PBF.

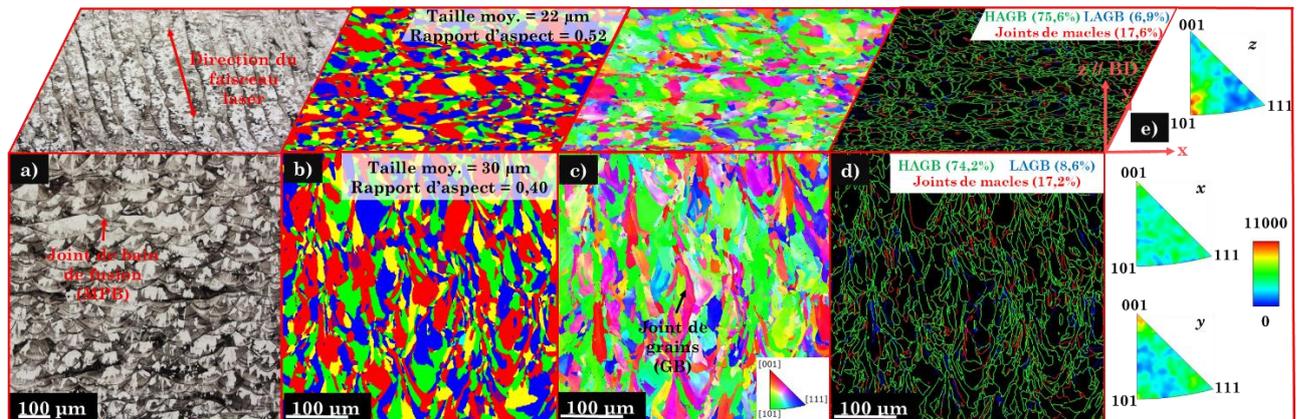


Figure 65 : Reconstruction 3D (suivant les plans \parallel et \perp à BD) de la structure hétérogène de l'acier B 316L L-PBF - a) Micrographies optiques après attaque chimique à l'acide oxalique, b) cartographies de détermination des grains (EBSD), c) cartographies d'orientation IPF-Z (EBSD), d) cartographies de désorientation des joints de grains (EBSD) et e) texture du matériau en figure de pôle inverse obtenue sur la face \parallel à BD (EBSD).

3.3.4. Nanostructure

L'étude des nanostructures présentes au sein des aciers L-PBF est réalisée en plusieurs étapes. Premièrement, l'observation au MEB¹⁷ des échantillons L-PBF après révélation à l'acide oxalique est réalisée. Deuxièmement, des investigations plus fines sont réalisées au MET¹⁸ sur des lames minces préparées par électroérosion¹⁹. Les zones observées correspondent aux cellules de solidification

¹⁷ Equipement : MEB FEG Zeiss ULTRA55 muni d'un détecteur SE – Tension d'accélération de 15 kV et WD de 5 mm.

¹⁸ Equipement : MET FEI Tecnai F20 FEG couplé à un détecteur EDS Bruker XFlash 6T | 60 – Tension d'accélération de 200kV, échantillon tilté à 20°.

¹⁹ Préparation des lames par électroérosion décrite section 2.3.1.2.

dont la direction $\langle 001 \rangle$ est à $\pm 20^\circ$ de la direction d'observation. En utilisant les mêmes lames minces que précédemment, il a été possible de réaliser des observations complémentaires en utilisant un FIB²⁰.

- *Acier A 316L L-PBF*

Les résultats de ces caractérisations montrent qu'à l'échelle nanométrique, d'autres structures apparaissent. En effet, à l'intérieur même des grains se trouvent des cellules de solidification. Les cellules de solidification de l'acier A 316L L-PBF sont observables sur la Figure 66 et mesurent en moyenne 376 ± 23 nm. De plus, les observations MEB après révélation à l'acide oxalique (Figure 66.a) suggèrent une répartition homogène des cellules sur l'ensemble de la surface du matériau. Celles-ci viennent s'ajouter aux joints de bain de fusion et aux grains colonnaires précédemment décrits. En outre, différentes directions de solidification cellulaire apparaissent en surface et sont séparées entre elles par des frontières définies comme étant les joints de bain de fusion et/ou les joints de grains. Ces cellules de solidification sont constituées d'une paroi et d'un cœur cellulaire. Après révélation à l'acide oxalique, un marquage différent est observé entre le cœur et la paroi cellulaire témoignant d'une différence de réactivité entre les deux. Des informations qualitatives relatives à la composition chimique locale de ces nanostructures sont obtenues par cartographie STEM/EDS (Figure 66.b) montrant des enrichissements en Cr et Mo au niveau des parois cellulaires par rapport au cœur de la cellule. A l'échelle des cellules, d'autres nanostructures existent. En effet, des sous joints de grains, des précipités et une densité de dislocations importante apparaissent (Figure 66.b et c). Les analyses confirment la présence de précipités d'oxydes de Mn et Si, typiques des aciers 316L L-PBF [69]. En complément (Figure 66. c), deux diamètres de précipités peuvent être identifiés : une population de grands précipités avec un diamètre moyen d'environ 69 ± 26 nm et une autre avec un diamètre moyen d'environ 19 ± 8 nm. Ces précipités sont localisés préférentiellement au niveau des parois cellulaires et plus rarement à

²⁰ Equipement : *FIB Zeiss XB 550* muni d'un détecteur *SE* – Tension d'accélération de 5 kV et WD de 8 mm.

l'intérieur de la matrice cellulaire. En ce qui concerne les dislocations (Figure 66.b), celles-ci résultent du gradient thermique et de la solidification rapide lors du processus L-PBF [83,161]. Selon Sprouster et al, les régions contenant une forte densité de dislocations ont tendance à être enrichies en Cr [106]. Dans ce cas, le réseau de dislocations exacerbe la formation d'hétérogénéités chimiques aux mêmes endroits. Dans le cas de l'acier A 316L L-PBF, les dislocations sont principalement dans les parois mais également observées dans la matrice cellulaire.

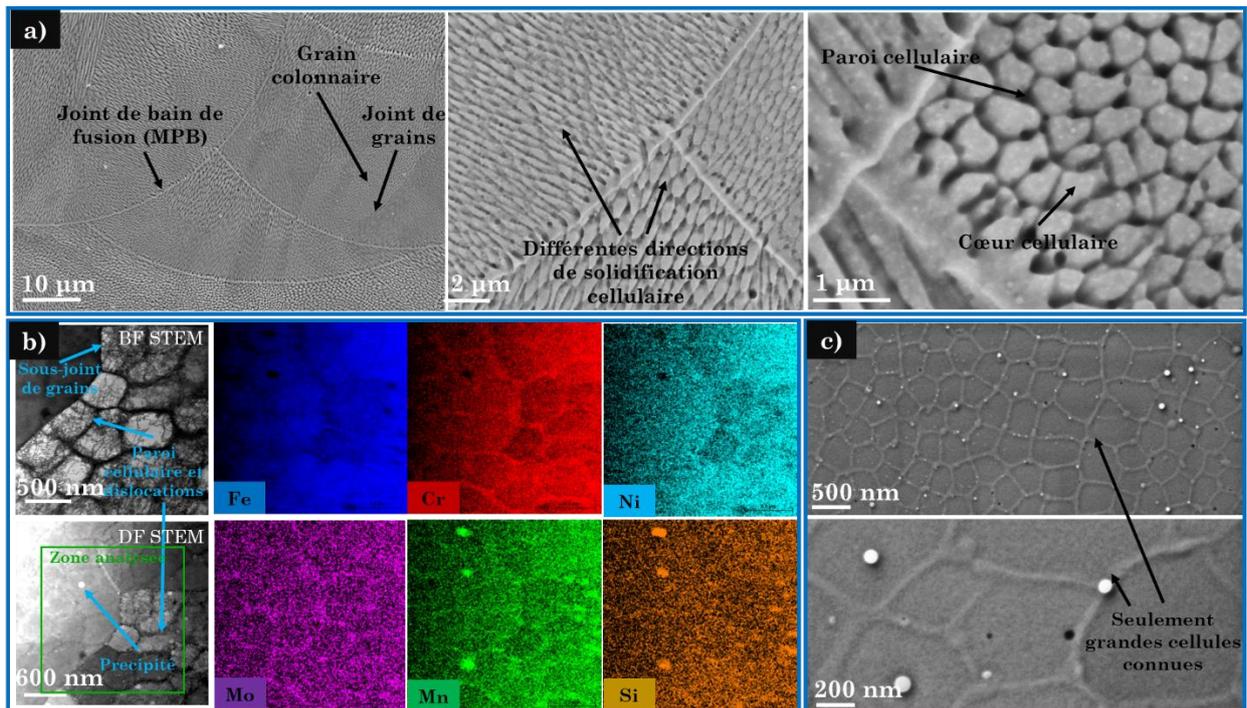


Figure 66 : Nanostructures présentes au sein de l'acier A 316L L-PBF : a) Observations MEB à différentes échelles après révélation à l'acide oxalique des cellules de solidification, b) observations STEM sur des lames minces et cartographie STEM/EDS en Fe, Cr, Ni, Mo, Mn, Si pour l'analyse des cellules, précipités et dislocations et c) observations au FIB muni d'un détecteur SE sur des lames minces pour caractériser la morphologie des cellules et des précipités.

Une série d'analyses complémentaires en STEM/EDS sur les lames minces issues de l'acier A 316L L-PBF a été réalisée. L'objectif de ces analyses est de s'intéresser plus quantitativement aux différences de compositions chimiques entre les nanostructures précédemment décrites, en limitant les effets de la poire d'interaction. Les différents pointés STEM/EDS pratiqués sur les joints de grains, les précipités, le cœur et les parois cellulaires sont présentés sur la Figure 67.

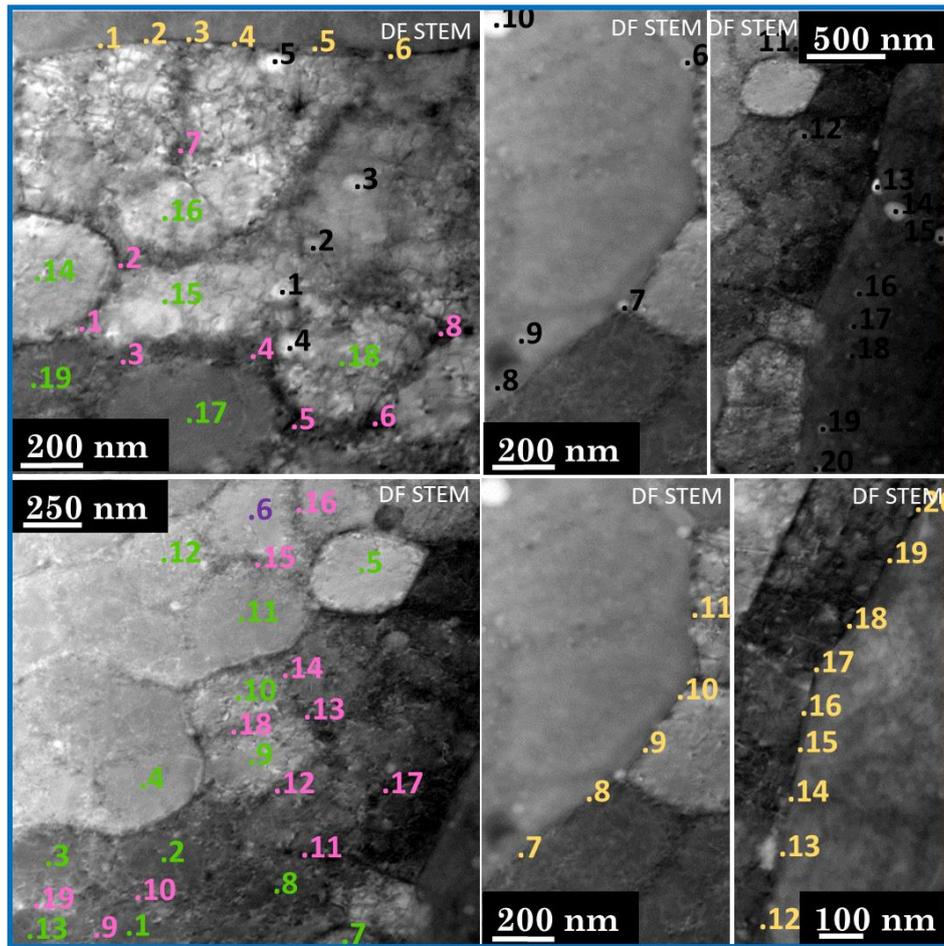


Figure 67 : Localisation des pointés STEM/EDS réalisés dans le cadre d'une analyse de composition chimique locale des nanostructures présentes au sein de l'acier A 316L L-PBF (en noir les précipités, en vert le cœur cellulaire, en rose les parois cellulaires et en jaune les joints de grains).

L'analyse des compositions chimiques moyennes obtenues par STEM/EDS est récapitulée dans le Tableau 12. Concernant le cœur des cellules, un léger enrichissement en Fe est détecté par rapport à la composition chimique nominale de l'acier. En revanche, au niveau des parois cellulaires, on observe un enrichissement significatif en Cr, Mo et plus faiblement en Ni par rapport à la composition chimique nominale. Ces différences de composition chimique entre la paroi et le cœur cellulaire confirment les informations qualitatives obtenues dans le cadre de la cartographie STEM/EDS (Figure 66.b) et sont à l'origine du marquage différentiel de ces deux nanostructures lors de la révélation à l'acide oxalique. Les pointés EDS au niveau des précipités confirment la présence des oxydes enrichis en Mn et Si. Par ce biais, on considère que les précipités présents au sein de l'acier A 316L L-PBF sont du même type que ceux décrits au sein de la

matière première sous forme de poudre métallique. Toutefois, on rappelle que le précipité analysé au sein de la poudre A semblait également être enrichi en Al. Or ici, la quantité d'Al détectée au sein des précipités de l'acier A 316L L-PBF est très faible et ne semble pas témoigner d'un enrichissement significatif pour cet élément. La disparition de l'Al dans les précipités obtenus après L-PBF est probablement la conséquence du point de fusion plus bas de cet élément (≈ 660 °C) par rapport à Mn et Si contenus dans les précipités (> 1200 °C). Enfin, les analyses de composition chimique au niveau des joints de grains suggèrent un léger enrichissement en Mo par rapport à la composition chimique nominale de l'acier. Il est possible de considérer les joints de grains comme étant des frontières entre les cellules présentant des directions de solidification différentes. Toutefois, l'écart obtenu pour la teneur en Cr ne permet pas de confirmer un enrichissement pour cet élément au niveau des joints de grains. Dans la littérature, les joints de grains sont définis comme des défauts planaires au niveau desquels un certain nombre d'impuretés ségrégent fréquemment [94], mais nos résultats STEM/EDS ne permettent pas de détecter la ségrégation de ces impuretés aux joints de grains.

Tableau 12 : Composition chimique locale (% massique) des nanostructures issues de l'acier A 316L L-PBF par STEM/EDS.

		Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Al	O
A 316L L-PBF	Composition nominale (cartographie EDS)	64,8	18,1	12,5	2,5	1,4	0,6	-	-
	Composition du cœur de la cellule (pointés 1-19)	65,1 $\pm 0,1$	17,9 $\pm 0,1$	12,5 $\pm 0,1$	2,4 $\pm 0,1$	1,5 $\pm 0,1$	0,6 $\pm 0,1$	-	-
	Composition de la paroi cellulaire (pointés 1-19)	63,3 $\pm 1,2$	18,7 $\pm 0,5$	12,7 $\pm 0,1$	3,0 $\pm 0,3$	1,6 $\pm 0,2$	0,7 $\pm 0,2$	-	-
	Composition des précipités (pointés 1-20)	61,3 $\pm 1,8$	18,1 $\pm 0,3$	12,0 $\pm 0,4$	2,6 $\pm 0,3$	3,5 $\pm 1,1$	2,0 $\pm 1,1$	0,06 $\pm 0,05$	0,5 $\pm 0,5$
	Composition des joints de grains (pointés 1-20)	64,1 $\pm 1,0$	18,3 $\pm 0,4$	12,6 $\pm 0,2$	2,9 $\pm 0,3$	1,6 $\pm 0,3$	0,5 $\pm 0,1$	-	-

- *Acier B 316L L-PBF*

Comme pour l'acier A 316L L-PBF, des cellules de solidification apparaissent à l'intérieur même des grains. Ces cellules de solidification sont observables sur la Figure 68 et mesurent en moyenne 385 ± 29 nm. Les observations MEB après révélation à l'acide oxalique (Figure 68.a) suggèrent une répartition homogène des

cellules sur l'ensemble de la surface du matériau. A nouveau, différentes directions de solidification cellulaire apparaissent en surface et sont séparées les unes des autres par des joints de bain de fusion et/ou des joints de grains. Contrairement à l'acier A 316L L-PBF, la différence de marquage entre le cœur et les parois est visuellement moins bien définie pour l'acier B 316L L-PBF.

La cartographie STEM/EDS obtenue pour l'acier B 316L L-PBF et présentée sur la Figure 68.b. Celle-ci présente les mêmes tendances que précédemment avec des parois cellulaires enrichies en Cr et Mo, la différence principale étant que les oxydes de Mn et Si semblent également enrichies en Cr. La nature de ces précipités d'oxydes contenant du Cr, Mn et Si, leur taille et leur nombre pourraient jouer un rôle dans l'inhibition de la croissance colonnaire des grains. En effet, il a été montré que la présence de certaines particules sphériques au cours des procédés de fusion et solidification pouvaient raffiner la microstructure de l'acier 316L L-PBF [162]. Ces particules se répartissent uniformément et jouent le rôle de renforts nanostructurés, pour devenir des sites de nucléation hétérogène favorisant la formation de grains de morphologie équiaxe [162]. De même ces particules limitent la croissance des grains grâce à l'effet « pinning » qui inhibe la migration des joints de grains [162].

Enfin, la différence la plus importante entre les deux aciers L-PBF est présentée sur la Figure 68.c. Les observations au FIB en SE sur les lames minces de l'acier B 316L L-PBF ont permis d'identifier l'existence d'un sous-réseau cellulaire à l'intérieur même des grandes cellules décrites précédemment. Les petites cellules constitutives de ce sous-réseau ont une taille moyenne de 30 ± 10 nm et s'organisent de façon très régulière à l'intérieur des grandes cellules de solidification. L'apparition d'un sous-réseau cellulaire à l'intérieur des grandes cellules de solidification a également été observée par Vukkum et al [163]. Les sous-cellules internes décrites par Vukkum et al. ont une forme plus irrégulière et une taille légèrement plus grande avec un nombre maximum de sous-cellules dont la surface est comprise entre $0,05$ et $0,15 \mu\text{m}^2$ [163]. Ainsi, pour l'acier B 316L L-PBF, la hiérarchisation du matériau est encore plus marquée avec l'existence d'une triple structuration inattendue (grains, grandes cellules, petites cellules internes). A cette triple structuration s'ajoute également une densité importante de petits

précipités dont la taille mesure en moyenne 9 ± 7 nm et qui se localisent pour la plupart aux frontières des petites cellules du sous-réseau interne. La quantité de ces petits précipités est d'ailleurs plus importante que celle observée au sein de l'acier A 316L L-PBF. On émet l'hypothèse que ces nombreux petits précipités spécifiques jouent un rôle dans la formation et la stabilisation du sous-réseau cellulaire interne. D'ailleurs, l'existence d'un tel réseau interne nanométrique pourrait également jouer un rôle à plus grande échelle sur l'inhibition de la croissance des grains. Concernant le réseau de dislocations de l'acier B 316L L-PBF, celui-ci semble exclusivement localisé dans la paroi des grandes cellules. Cette localisation exclusive des dislocations au sein des parois cellulaires pourrait être la conséquence du petit réseau cellulaire interne qui repousse les dislocations à la frontière des grandes cellules.

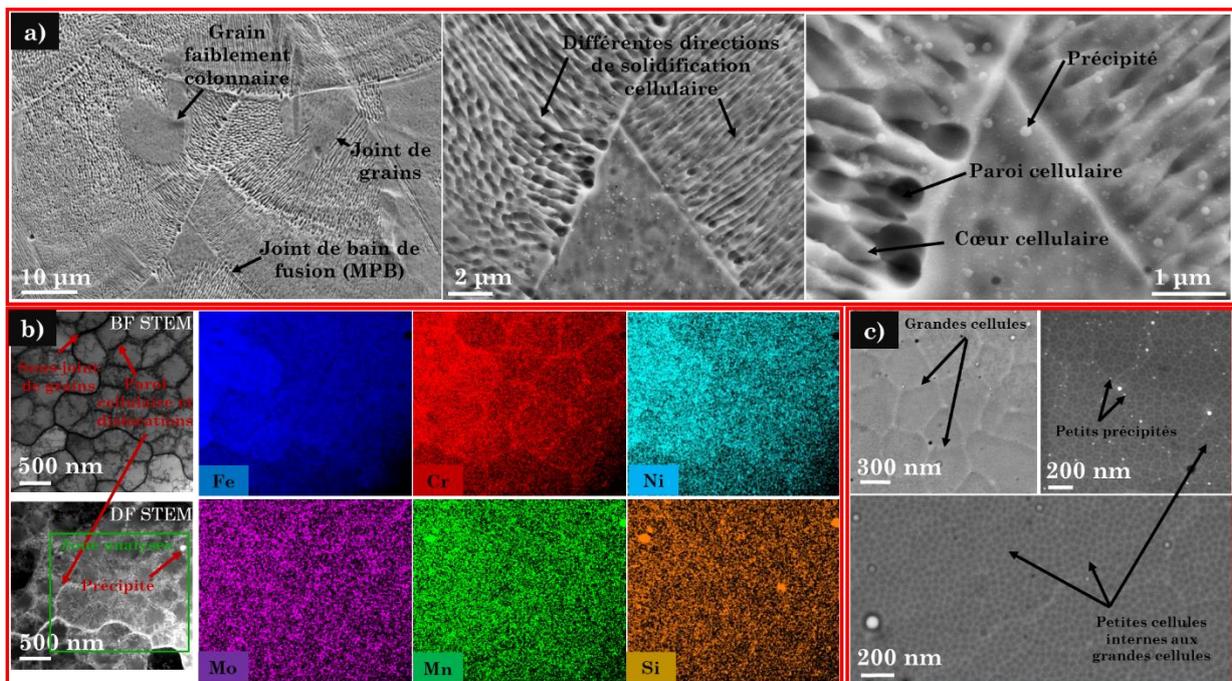


Figure 68 : Nanostructures présentes au sein de l'acier B 316L L-PBF :a) Observations MEB à différentes échelles après révélation à l'acide oxalique des cellules de solidification, b) observations STEM sur des lames minces et cartographie STEM/EDS en Fe, Cr, Ni, Mo, Mn, Si pour l'analyse des cellules, précipités et dislocations et c) observations au FIB muni d'un détecteur SE sur des lames minces pour caractériser la morphologie des grandes cellules, des petites cellules internes et des précipités.

Comme précédemment, des analyses complémentaires en STEM/EDS sur des lames minces issues de l'acier B 316L L-PBF ont été effectuées. Les différents

pointés STEM/EDS réalisés au niveau des joints de grains, des précipités, du cœur et des parois cellulaires sont présentés sur la Figure 69.

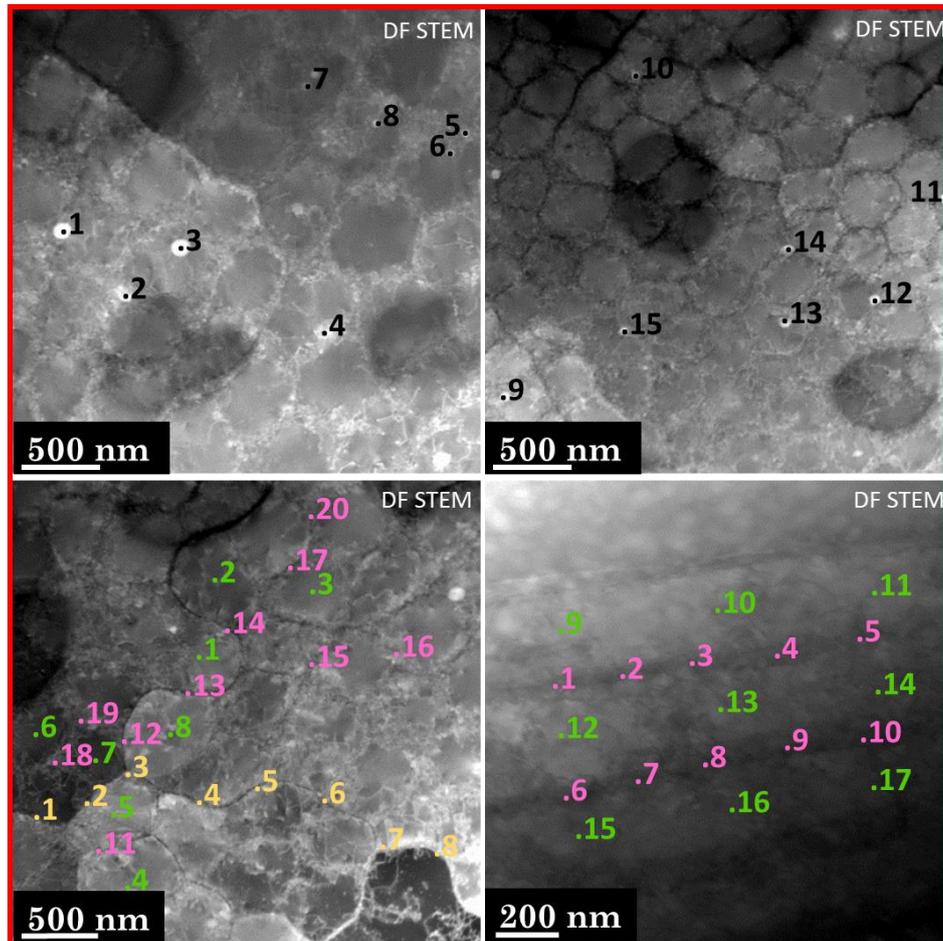


Figure 69 : Localisation des pointés STEM/EDS réalisés dans le cadre d'une analyse de composition chimique locale des nanostructures présentes au sein de l'acier B 316L L-PBF (en noir les précipités, en vert le cœur cellulaire, en rose les parois cellulaires et en jaune les joints de grains).

Les compositions chimiques moyennes obtenues pour ces différentes nanostructures sont récapitulées dans le Tableau 13 et comparées à la composition chimique nominale de l'acier obtenue par cartographie STEM/EDS. Concernant le cœur des cellules, un léger enrichissement en Fe est détecté par rapport à la composition chimique nominale de l'acier. A l'inverse, au niveau des parois cellulaires, un appauvrissement en Fe est observé suite à un enrichissement significatif en Cr, Mo. Toutefois, pour l'acier B 316L L-PBF, les analyses n'ont pas permis d'identifier un faible enrichissement en Ni au niveau de la paroi cellulaire comme c'était le cas pour l'acier A 316L L-PBF. Compte-tenu de l'incertitude relative du Ni, il n'est pas possible de conclure sur l'existence ou non d'un tel

enrichissement en cet élément au niveau de la paroi cellulaire de l'acier B 316L L-PBF. De plus, les pointés EDS confirment la présence d'oxydes enrichis en Mn, Si et Cr pour l'acier B 316L L-PBF. On rappelle que le précipité analysé au sein de la poudre B était enrichi en Mn, Si, Cr et Al. Ainsi, un enrichissement en Cr est obtenu conjointement dans les précipités de la matière première et dans ceux du matériau B 316L L-PBF. On en déduit qu'un lien étroit existe entre les précipités présents dans la matière première sous forme de poudre et ceux présents dans le matériau massif après fabrication. Toutefois, comme pour l'acier A 316L L-PBF, la quantité d'Al détectée au sein des précipités est très faible et ne semble pas témoigner d'un enrichissement significatif pour cet élément. Enfin, les analyses de composition chimique au niveau des joints de grains suggèrent un léger enrichissement significatif en Cr et Mo par rapport à la composition chimique nominale de l'acier. La même hypothèse que dans le cas de l'acier A 316L L-PBF est émise. En effet, on considère que les joints de grains constituent des frontières entre les cellules qui présentent des directions de solidification différentes. Ainsi, logiquement, un joint de grains est également une jonction entre deux parois cellulaires adjacentes, elles-mêmes enrichies en Cr et Mo.

Tableau 13 : Composition chimique locale (% massique) des nanostructures issues de l'acier B 316L L-PBF par STEM/EDS.

		Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Al	O
B 316L L-PBF	Composition nominale (cartographie EDS)	67,4	16,9	12	2,6	0,4	0,6	-	-
	Composition du cœur de la cellule (pointés 1-17)	68,0 ± 0,5	17,0 ± 0,2	11,6 ± 0,4	2,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1	-	-
	Composition de la paroi cellulaire (pointés 1-20)	66,2 ± 1,0	17,9 ± 0,3	11,9 ± 0,4	3,1 ± 0,3	0,4 ± 0,2	0,5 ± 0,1	-	-
	Composition des précipités (pointés 1-15)	60,8 ± 3,4	18,2 ± 0,8	10,9 ± 0,7	2,4 ± 0,3	2,5 ± 0,7	3,7 ± 1,7	0,02 ± 0,02	1,4 ± 1,4
	Composition des joints de grains (pointés 1-8)	66,1 ± 1,0	17,5 ± 0,4	12,2 ± 0,2	3,0 ± 0,3	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	-	-

3.4. Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, l'influence de la matière première sur la fabrication et la microstructure des aciers 316L L-PBF a été abordée par le biais de la

caractérisation de ces matières premières, d'une étude paramétrique en lien avec le procédé et d'une caractérisation métallurgique des aciers finalement produits.

- ❖ Les deux matières premières d'intérêt présentent des compositions chimiques spécifiques qui déterminent la composition chimique de l'acier après fabrication. Il a été montré que des teneurs plus importantes en Cr, Ni, Mn et impuretés (P, B, C, O, N et S) sont retrouvées au sein de la poudre A. De plus, elle présente également une conductivité thermique plus élevée en comparaison avec la poudre B. Les analyses en coulabilité, énergie d'avalanche, densité apparente et réelle, montrent que les propriétés d'étalement des poudres sur le plateau de fabrication sont proches. De plus, bien que ces deux lots de poudres présentent une taille moyenne proche de 30 μm , l'écart-type de la Gaussienne varie : il est plus faible pour la poudre A, et conduit à des valeurs de D10 et D90 respectivement plus grande et plus petite. A la surface des poudres A et B, des satellites et structures dendritiques ont été formées lors du procédé d'atomisation. A l'intérieur, des précipités, des hétérogénéités chimiques locales et plus rarement des porosités ont été observées. La nature des précipités est différente entre les deux matières premières, puisque les inclusions d'oxyde enrichies en Mn et Si dans A sont également enrichies en Cr dans B. Enfin, la poudre B présente de grands domaines enrichis en Ni et appauvris en Fe.
- ❖ Lors de l'étude paramétrique, des combinaisons de paramètres optimales différentes ont été identifiées pour les aciers A et B 316L L-PBF. La vitesse de balayage optimale pour A 316L L-PBF est de 800 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ alors qu'elle atteint 950 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour B 316L L-PBF. Ces différences peuvent s'expliquer par la variation des conductivités thermiques des poudres. Les densités volumiques d'énergie optimales rapportées pour A et B 316L L-PBF valent respectivement 83,3 $\text{J}\cdot\text{mm}^{-3}$ et 70,2 $\text{J}\cdot\text{mm}^{-3}$ et permettent l'obtention de matériaux denses (> 99 %) avec une rugosité résiduelle de surface négligeable (< 15 μm , en lien avec les marques résiduelles du laser en surface). La profondeur des bains de fusion et la taille des grandes cellules de solidification sont également comparables pour A et B 316L L-PBF.

- ❖ Les caractérisations microstructurales et nanostructurales des aciers A et B 316L L-PBF ont été réalisées et comparées à celles obtenues pour un 316L Conventionnel. Les résultats obtenus lors des différentes caractérisations sur ces trois matériaux sont récapitulés Tableau 14. Les aciers 316L L-PBF présentent des propriétés similaires en ce qui concerne le bain de fusion, la phase et les grandes cellules de solidification. Cependant, des spécificités microstructurales différentes sont observées pour ces matériaux issus de deux matières premières, en particulier l'aspect des grains, la désorientation des joints de grains, la nature des précipités, l'existence ou non de petites cellules internes, la texture et l'anisotropie.

Tableau 14 : Propriétés microstructurales identifiées pour les aciers 316L. Seules les résultats obtenus dans les plans // à BD sont présentés pour les aciers 316L L-PBF.

Matériau	Phase	Profondeur des bains de fusion	Taille et forme des grains	Texture et anisotropie	Désorientation des joints de grains	Précipités	Grandes cellules de solidification et dislocations	Petites cellules internes
316L conventionnel	Austenite et petite quantité de ferrite	-	Equiaxes (taille ~ 72 μm et rapport d'aspect ~ 0,66)	+	Principalement joints de macles $\Sigma 3$ (53,9 %) et HAGB (45,6 %)	Non étudié - Typiquement MnS	-	-
A 316L L-PBF			Grains colonnaires (taille ~ 41 μm) ^a fortement allongés (rapport d'aspect ~ 0,26) ^a	+++	Principalement HAGB (74,7%) et LAGB (24,6%) ^a	Oxyde de Mn, Si ^a	~ 380 nm - Parois cellulaires enrichies en Cr, Mo	-
B 316L L-PBF	Austenite	~ 80 μm ^a	Petits grains faiblement colonnaires (taille ~ 30 μm) ^a par inhibition de la croissance épitaxiale (rapport d'aspect ~ 0,40) ^a	++	Principalement HAGB (74,2 %) et joints de macles $\Sigma 3$ (17,2 %) ^a	Oxyde de Mn, Si, Cr ^a	- Dislocations principalement localisées sur les parois cellulaires	~ 30 nm ^a

^a Spécificités induites par la matière première utilisée.

**CHAPITRE 4 : COMPORTEMENT EN
CORROSION DES ACIERS 316L L-PBF
SANS TRAITEMENT THERMIQUE**

Dans ce chapitre, le comportement en corrosion des aciers 316L L-PBF sans traitement thermique est étudié dans plusieurs environnements différents. Dans un premier temps, les études sont réalisées dans l'acide sulfurique ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) à température ambiante. A la suite de cette partie, des recherches ont été menées dans l'acide nitrique dilué (2 mol.L^{-1}) à $40 \text{ }^\circ\text{C}$, puis dans de l'acide nitrique (5 mol.L^{-1}) contenant des ions oxydants (V^{5+} , $4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à température d'ébullition.

4.1. Réactivité des poudres et aciers L-PBF dans l'acide sulfurique

L'intérêt principal de cette étude est de déterminer s'il existe des différences de réactivité électrochimique entre les poudres A et B et également entre les aciers A et B 316L L-PBF. Les poudres, en tant que matières premières, présentent des compositions chimiques similaires à celles des pièces produites par L-PBF. La composition chimique d'un matériau joue un rôle fondamental sur sa réactivité et ses propriétés en corrosion. Ainsi, si des réponses électrochimiques différentes sont obtenues entre les aciers A et B 316L L-PBF, ces mêmes différences pourraient être retrouvées au niveau de la réponse électrochimique des poudres A et B. D'un point de vue industriel, si un tel lien existe, la matière première constituerait donc un levier très intéressant pour adapter les propriétés des aciers L-PBF en fonction du contexte industriel. Par exemple, afin d'optimiser la tenue du matériau pour une application industrielle donnée, il serait pertinent en amont de choisir la matière première ayant une réponse électrochimique optimal dans l'environnement chimique associé.

Pour étudier la réactivité des poudres et aciers A et B 316L L-PBF, des voltammétries cycliques ont été réalisées dans l'acide sulfurique ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) à température ambiante. Pour les poudres, ces expériences ont été réalisées au moyen d'une microélectrode à cavité avec une vitesse de balayage élevée (pour ce type de matériaux) de 25 mV.s^{-1} . Concernant les aciers L-PBF, les voltammétries cycliques ont été réalisées à partir d'une méthode qui consiste à déposer une goutte de solution à la surface du matériau. La vitesse de balayage pour ces analyses était de 50 mV.s^{-1} . Cette vitesse plus élevée que celle utilisée pour la microélectrode à cavité est justifiée par le fait qu'il faut s'affranchir de l'évaporation de la goutte. Le

principe et la méthode en lien avec la microélectrode à cavité et l'analyse dans une goutte ont été décrits plus en détail dans la section 2.3.2.1.

Les courbes courant-potential associées aux polarisations cycliques des poudres dans l'acide sulfurique ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) à température ambiante sont présentées sur la Figure 70.

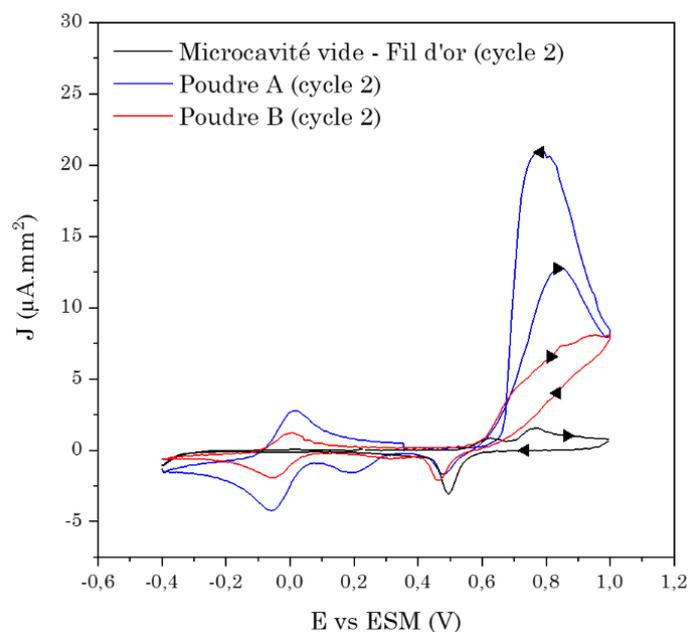


Figure 70 : Voltammétries cycliques obtenues par microélectrode à cavité vide et contenant les poudres A et B avec une vitesse de balayage de 25 mV.s^{-1} dans l'acide sulfurique ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) à température ambiante. Les résultats sont normalisés par la surface du fil d'or au fond de la cavité.

Les résultats électrochimiques des poudres sont systématiquement comparés à la réponse obtenue lorsque la microcavité est vide. Lorsque la microcavité ne contient pas de poudres, la réponse électrochimique obtenue correspond à celle du fil d'or en solution de H_2SO_4 à température ambiante (Figure 70). La réponse du fil d'or dans l'acide sulfurique est conforme à celle observée dans la littérature [164–166]. Un pic de réduction (aux alentours de $0,5 \text{ V/ESM}$, i.e. $1,15 \text{ V/ESH}$) et d'oxydation (aux alentours de $0,75 \text{ V/ESM}$, i.e. $1,4 \text{ V/ESH}$) de l'or sont typiquement observés dans ce milieu. Cette réponse du fil d'or, dans notre système, constitue le blanc expérimental dont nous devons nous affranchir pour permettre l'identification de la réponse électrochimique des poudres. On suppose que, lorsque les poudres sont bien tassées et remplissent la cavité, l'électrolyte entre en contact non plus avec le fil d'or mais avec les particules de poudres présentes surtout à la surface de la

cavité. Dans ce cas, la surface active peut être approximée comme étant environ égale à la surface du fil d'or au fond de la cavité [167].

Des similitudes et différences au niveau de l'allure des courbes I-E sont observées sur la Figure 70. Les poudres A et B montrent un pic de réduction et d'oxydation entre -0,3 et 0,1 V/ESM. Ces pics d'oxydo-réduction correspondent au couple Fe(+III)/Fe(+II) dont le potentiel standard dans l'eau à 25 °C vaut $E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0,77 \text{ V/ESH} = 0,12 \text{ V/ESM}$. Ici, le potentiel standard apparent est plus faible que le potentiel standard théorique et vaut environ $E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II), apparent}} = 0,63 \text{ V/ESH} = -0,02 \text{ V/ESM}$. Un décalage en potentiel équivalent a été observé par Pellé sur acier inoxydable dans ce milieu [166] et est attribué à la formation de complexes dans le milieu et étant donné qu'il s'agit ici d'un environnement différent par rapport à l'eau à 25 °C [166]. En outre, un pic de réduction apparaît proche de 0,5 V/ESM pour les poudres A et B. Il s'agit du pic de réduction de l'or. Ce pic, bien que plus faible en présence de poudres, suggère que l'électrolyte n'interagit pas uniquement avec les poudres mais réussit également à pénétrer dans la profondeur de la cavité où se produit une réduction du fil d'or. Finalement, dans les deux cas, un pic d'oxydation apparaît à partir de 0,6 V/ESM. Une augmentation brutale de la densité de courant survient après ce potentiel et ne correspond pas à une oxydation éventuelle du fil d'or. En effet, pour les poudres A et B, l'augmentation brutale de la densité de courant, en lien avec la gamme de potentiel anodique associée, peut être attribuée au passage du domaine passif au domaine transpassif.

Toutefois, des différences de comportement entre les poudres A et B sont rapportées suites à ces expériences. En effet, les résultats montrent des courants d'oxydo-réduction plus élevés pour la poudre A par rapport à la poudre B. Cette tendance est conjointement observée au niveau du pic du couple Fe(+III)/Fe(+II) ainsi qu'au niveau de l'oxydation en lien avec le domaine transpassif. Sur la gamme de potentiel où se situe le passage vers la transpassivité des poudres, il a été possible de déterminer une valeur de densité de courant maximale moyenne²¹. La densité de courant maximale moyenne obtenue pour la poudre A ($J_{\text{max. ox, poudre A}} =$

²¹ La moyenne est établie à partir de 5 mesures électrochimiques pour chacune des poudres.

$16,7 \pm 10,0 \mu\text{A}\cdot\text{mm}^{-2}$) est plus élevée que celle obtenue pour la poudre B ($J_{\text{max. ox, poudre B}} = 6,4 \pm 3,9 \mu\text{A}\cdot\text{mm}^{-2}$).

Il est important de noter que les incertitudes décrites concernant les densités de courant maximales moyennes sont élevées. Ces incertitudes sont la conséquence d'une répétabilité difficile à obtenir pour les expériences réalisées avec la microélectrode à cavité, en particulier dû au manque de répétabilité de la quantité de poudres insérées dans la cavité. En effet, les poudres sont insérées par pression mécanique dans la cavité, et lorsque la quantité de poudre varie au sein de la microcavité, la surface active à l'interface électrochimique évolue elle-aussi et peut être responsable d'une variation significative des courants enregistrés par voltammétrie cyclique.

En comparaison, les courbes I-E des aciers L-PBF dans l'acide sulfurique ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) à température ambiante sont présentées sur la Figure 71. Pour ces analyses, une goutte de solution de $8 \mu\text{L}$ a été déposée à la surface du matériau. La surface active considérée pour la normalisation des courants enregistrés correspond à la surface de la goutte en contact avec le matériau. Pour déterminer cette surface, des clichés optiques de la goutte à la surface du matériau sont réalisés (Figure 71). Le rayon de la goutte est alors déterminé par analyses d'images.

Etant donné les contraintes liées à l'insertion d'une électrode au sein du petit volume de la goutte, une pseudo-électrode de Pt est utilisée pour le montage expérimental. L'avantage de cette pseudo-électrode de Pt est sa taille et sa facilité à être incorporée dans la cellule électrochimique. L'inconvénient majeur des pseudo-électrodes est qu'elle ne permet pas la détermination d'un potentiel absolu [168]. Compte-tenu de l'augmentation brutale des courants d'oxydation observée à partir de $0,5 \text{ V/Pt}$, on émet l'hypothèse que ces courants d'oxydation sont liés au domaine transpassif des aciers. Sur le domaine transpassif des aciers, les densités de courant maximales moyennes sont déterminées graphiquement²². La densité de courant maximale moyenne obtenue pour A 316L L-PBF ($J_{\text{max. ox, A 316L L-PBF}} = 359$

²² La moyenne est établie à partir de 3 mesures électrochimiques pour chacun des aciers.

$\pm 64 \mu\text{A}\cdot\text{mm}^{-2}$) est plus élevée que pour B 316L L-PBF ($J_{\text{max. ox, poudre B}} = 240 \pm 65 \mu\text{A}\cdot\text{mm}^{-2}$). Toutefois, les voltammétries cycliques obtenues sur les aciers L-PBF ne permettent pas la mise en évidence du couple redox Fe(+III)/Fe(+II) comme c'était le cas pour les poudres.

Les incertitudes décrites concernant les densités de courant maximales moyennes sont plus faibles que dans le cas de l'étude sur les poudres, ce qui est attribué à une plus grande fiabilité de la mise en place du montage expérimental. La répétabilité des essais est garantie à conditions que chaque goutte déposée à la surface du matériau présente les mêmes caractéristiques d'un essai à un autre. Ces caractéristiques dépendent des propriétés de mouillabilité du matériau et de son état de surface (ici poli miroir). L'angle de contact initial entre la goutte et la surface de l'acier est déterminé par analyses d'image et est illustré Figure 71. Expérimentalement, les angles de contact au début des expériences sont similaires pour les aciers A 316L L-PBF ($67 \pm 9^\circ$) et B 316L L-PBF ($63 \pm 11^\circ$), témoignant ainsi de la robustesse de l'analyse concernant la reproductibilité.

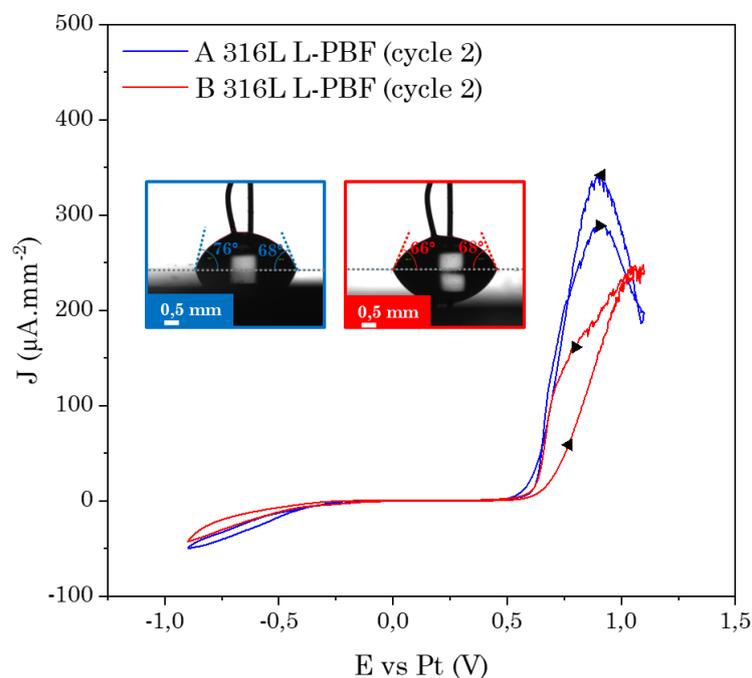


Figure 71 : Voltammétrie cyclique réalisée dans une goutte déposée à la surface des A et B 316L L-PBF avec une vitesse de balayage de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans de l'acide sulfurique ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) à température ambiante. La morphologie de la goutte déposée avant essai est observée par microscopie optique.

Finalement, l'allure des courbes et les différences de courants enregistrées suggèrent qu'il existe un lien au niveau de la réponse électrochimique de la poudre et celle des aciers L-PBF. D'une part, l'allure du pic d'oxydation en lien avec la transpassivité est équivalente pour la poudre A et son homologue L-PBF. D'autre part, l'allure du pic d'oxydation en lien avec la transpassivité est équivalente pour la poudre B et son homologue L-PBF.

Pour conclure, cette partie concernant l'étude dans l'acide sulfurique a montré que la réponse électrochimique d'un acier varie en fonction de la matière première utilisée. Ce lien établi entre les deux pourrait témoigner de l'influence de la composition chimique sur la réponse électrochimique, avant toutes autres considérations microstructurales spécifiques. Si de telles différences sont observées en milieu sulfurique entre les aciers et les matières premières, il est probable que des différences de comportement existent également dans des environnements différents. Dans la suite de ce chapitre, le comportement en corrosion des aciers A et B 316L L-PBF est étudié en milieu nitrique. Les performances et les mécanismes physico-chimiques mis en jeu seront comparés à ceux obtenus pour l'acier 316L conventionnel.

4.2. Réactivité des aciers 316L dans l'acide nitrique pur

Comme cela a été décrit dans le chapitre 1, le milieu nitrique est complexe et la tenue des équipements dans ces milieux varie significativement en fonction de la nature de l'acier, de la concentration en HNO_3 , de la température du milieu, ou encore de la présence d'autres espèces oxydantes en solution [57]. Dans un premier temps, cette partie vise à étudier les propriétés des aciers 316L vis-à-vis d'un milieu nitrique peu agressif où l'acier est dans son domaine de passivité. D'après Fauvet, l'utilisation du 316L pour équiper les installations contenant de l'acide nitrique pur est adaptée lorsque la concentration en acide nitrique est inférieure à 3 mol.L^{-1} et pour des températures en dessous de la température d'ébullition [57]. Ici, le milieu est choisi afin de vérifier la bonne tenue des aciers L-PBF dans leur domaine d'utilisation théorique en industrie. L'environnement d'intérêt correspond à de l'acide nitrique pur, à une concentration de 2 mol.L^{-1} et une température de $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.1. Etude de la cinétique de corrosion : essais d'immersion

Des échantillons 316L L-PBF et conventionnel ont été immergés pendant 36 jours dans un réacteur contenant de l'acide nitrique pur (2 mol.L^{-1}) à $40 \text{ }^\circ\text{C}$. La perte de masse des aciers 316L conventionnel et L-PBF est présentée sur la Figure 72.a, les barres d'erreur correspondent à l'écart-type de 5 mesures successives au moyen d'une balance (précision : $0,001 \text{ mg}$) pour chacun des échantillons. Après 36 jours, les valeurs de perte de masse obtenues sont faibles. Toutefois, les résultats suggèrent une perte de masse pour le 316L conventionnel ($0,38 \pm 0,01 \text{ mg.dm}^{-2}$) légèrement plus faible en comparaison avec B 316L L-PBF ($1,03 \pm 0,01 \text{ mg.dm}^{-2}$), elle-même légèrement plus faible par rapport à A 316L L-PBF ($1,32 \pm 0,01 \text{ mg.dm}^{-2}$). Aucune marque de corrosion localisée n'apparaît à la surface des 3 matériaux (Figure 72.b). Concernant l'acier 316L conventionnel, des lignes verticales légèrement plus sombres apparaissent en surface. Ces lignes ne témoignent pas d'une corrosion localisée mais sont plutôt en lien avec la direction de laminage de la tôle [93]. En complément, les vitesses de corrosion sont déterminées à partir des pertes de masse en supposant une dissolution homogène des matériaux. Ainsi, le 316L conventionnel présente une vitesse de corrosion d'environ 50 nm.an^{-1} , contre environ 131 nm.an^{-1} pour B 316L L-PBF et environ 169 nm.an^{-1} pour A 316L L-PBF. Quel que soit le matériau considéré, les vitesses de corrosion évaluées dans ce milieu sont faibles pour les 3 aciers d'intérêt.

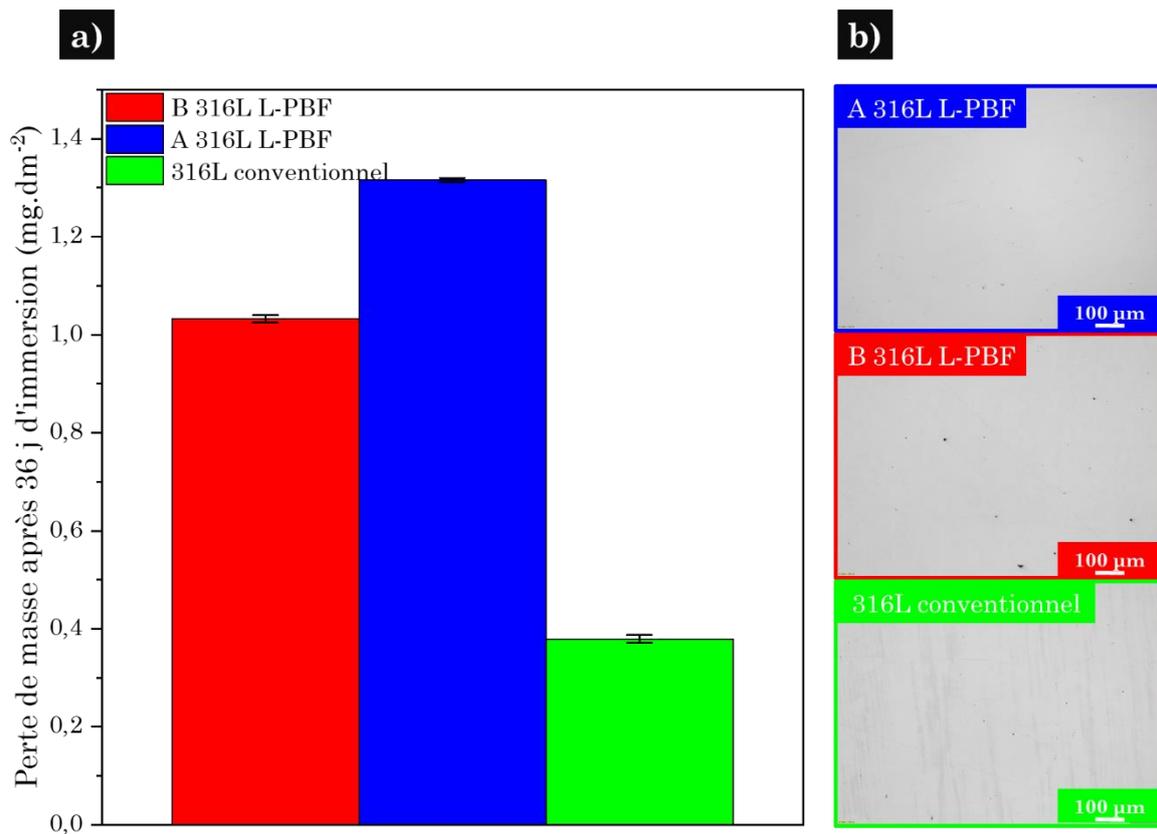


Figure 72 : a) Pertes de masse normalisées par la surface géométrique initiale des aciers 316L et b) observations en microscopie optique de la surface des aciers 316L après 36 jours d'immersion dans l'acide nitrique pur (2 mol.L⁻¹) à 40 °C.

Des essais électrochimiques en LSV et SIE sont également réalisés dans l'acide nitrique pur (2 mol.L⁻¹) à 40 °C et sont décrits dans la partie suivante.

4.2.2. Etude électrochimique des aciers 316L L-PBF

4.2.2.1. Courbes de polarisation

Dans l'acide nitrique pur, seul des polarisations du côté cathodique ont été réalisées. Les densités de courant sont tracées en fonction du potentiel dans une représentation de Tafel (Figure 73). Le potentiel de corrosion (E_{corr}) des aciers 316L se situe dans le domaine passif des aciers inoxydables. Néanmoins, des décalages au niveau du potentiel de corrosion sont tout de même observés pour ces matériaux. Le potentiel de corrosion le plus faible est celui du 316L conventionnel avec une valeur de 0,02 V/ESM. A l'inverse, le potentiel de corrosion le plus élevé est rapporté pour A 316L L-PBF avec une valeur d'environ 0,13 V/ESM. Concernant B 316L L-PBF, ce dernier présente un potentiel de corrosion

intermédiaire aux précédents avec une valeur d'environ 0,07 V/ESM. Pour de faibles surtensions cathodiques au voisinage de E_{corr} , une augmentation des courants apparait, en lien avec une augmentation de la cinétique des réactions de réduction du milieu. Pour une surtension cathodique fixée au voisinage du potentiel de corrosion, on estime que les courants mesurés sont similaires pour les 3 aciers de l'étude. Il est admis, pour les aciers inoxydables, que ce sont les propriétés de la couche d'oxyde en surface et les réactions impliqués à l'interface oxyde/électrolyte qui en déterminent le pouvoir oxydant [57]. Ici, les courants cathodiques au voisinage de E_{corr} prédisent des propriétés de couche d'oxyde qui sont similaires pour les aciers 316L. Enfin, les densités de courant de corrosion (J_{corr}) sont déterminés graphiquement à l'intersection des droites de Tafel (± 100 mV). D'après la loi de Faraday, le courant de corrosion est proportionnel à la vitesse de corrosion du matériau. Ici, les courants de corrosion déterminés sont faibles et proches d'un matériau à l'autre avec une valeur de l'ordre de 11 ± 4 nA.cm⁻².

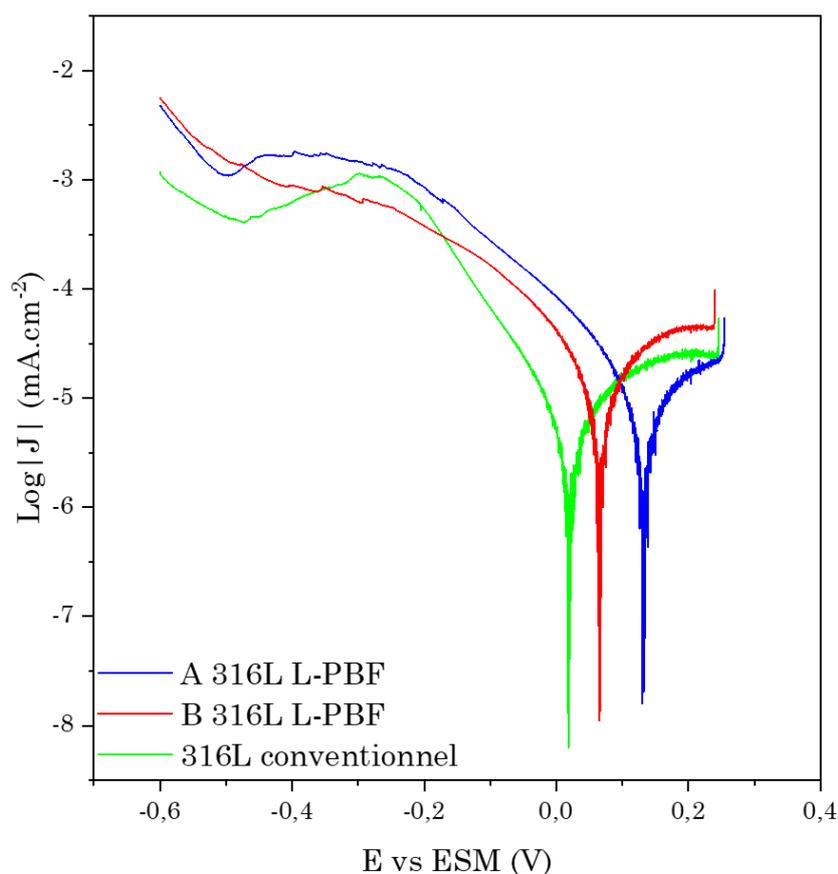


Figure 73 : Courbes de polarisation cathodique obtenues pour les aciers 316L après 5 jours d'immersion dans l'acide nitrique pur (2 mol.L^{-1}) à $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Les résultats sont normalisés par la surface géométrique initiale.

4.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans le cas d'un système passif, l'impédance des systèmes électrochimiques reflète souvent une distribution de constantes de temps qui peut être représentée dans des circuits électriques équivalents par un élément à phase constante (CPE) [169]. Cet élément est décrit suivant la distribution de ses propriétés résistives le long de son épaisseur. L'impédance d'un CPE est définie par l'équation suivante [170] :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (20)$$

Avec Q et α les paramètres du CPE, qui peuvent être facilement obtenus à partir d'une analyse graphique (méthode décrite Annexe 8) [171]. Une approche différente à l'utilisation des circuits équivalents a montré qu'un modèle de loi de puissance (PLM) peut décrire le comportement d'un film passif [172,173]. Cette description physique du système suppose, d'une part, qu'il existe des valeurs limites de résistivité aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte et, d'autre part, que la constante diélectrique est uniforme et constante dans tout le film passif. Ainsi, la distribution de la résistivité le long du film d'oxyde est définie par l'équation suivante [172,173] :

$$\frac{\rho}{\rho_\delta} = \left(\frac{\rho_\delta}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_\delta}{\rho_0}\right) \xi^\gamma \right)^{-1} \quad (21)$$

$$\gamma = \frac{1}{1-\alpha} \quad (22)$$

avec ρ_0 et ρ_δ qui sont respectivement la résistivité à l'interface métal/oxyde et oxyde/électrolyte. En utilisant le PLM, il est également possible d'estimer l'épaisseur δ de la couche d'oxyde selon la formule suivante :

$$\delta = \frac{(\varepsilon\varepsilon_0)^\alpha}{gQ\rho_\delta^{1-\alpha}} \quad (23)$$

où ε_0 est la permittivité du vide, ε est la permittivité du film et g qui est un paramètre défini par :

$$g = 1 + 2.88 \left(\frac{1}{1-\alpha} \right)^{-2.375} \quad (24)$$

En supposant que $\varepsilon = 12$, qui correspond à la constante diélectrique de Cr_2O_3 et Fe_2O_3 [174] et $\rho_\delta = 450 \Omega.\text{cm}$ [173], correspondant à la valeur typique d'un semi-

conducteur, il est possible d'obtenir une valeur approximative de l'épaisseur de l'oxyde.

Enfin, il est également possible de déterminer la capacité du film d'oxyde à partir de l'expression [175] :

$$C_{PLM} = gQ(\rho_{\delta}\varepsilon\varepsilon_0)^{1-\alpha} \quad (25)$$

Les mesures d'impédance dans l'acide nitrique pur ont été ajustées avec le circuit équivalent présenté sur la Figure 74.a, les résultats des analyses sont présentés dans le Tableau 15 et la Figure 74.b. Le circuit équivalent présenté ici a été choisi pour modéliser le comportement global de l'interface métal/oxyde/électrolyte. Dans ce circuit équivalent, R_e est la résistance de l'électrolyte, R_{elec} la résistance électronique dans le film d'oxyde, R_{ct} la résistance de transfert de charge à l'interface oxyde/électrolyte responsable de la réaction cathodique, C_{PLM} est associé à la capacité du film d'oxyde en relation avec le modèle de loi de puissance et la distribution de résistivité, Q_{dl} et α_{dl} sont les paramètres CPE de la double couche électrochimique. Il faut noter que ce circuit ne permet pas de déterminer indépendamment R_{elec} et R_{ct} . En pratique, une seule résistance, qui est la somme de ces deux contributions, est obtenue. D'après le circuit équivalent, la capacité de double couche et du film d'oxyde sont en série. Cependant, dans cette étude, la capacité de double couche a été négligée, étant donné que les valeurs de capacité obtenues pour une double couche sont généralement de l'ordre de $50 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, ce qui est plus élevé que les valeurs obtenues pour une capacité de couche d'oxyde [176].

Tout d'abord, les paramètres du CPE α , Q et la résistance de l'électrolyte (R_e) ont été obtenus par détermination graphique à partir des résultats expérimentaux sans ajustement (méthode décrite Annexe 8). Ensuite, des courbes d'ajustement sont simulées en utilisant le logiciel Simad. Pour simplifier l'ajustement, les valeurs obtenues par détermination graphique pour α , Q et R_e ont été préalablement fixées dans Simad. A partir de l'ajustement, il a été possible de déterminer la résistance électronique en série avec la résistance de transfert de charge ($R_{elec}+R_{ct}$) et la résistivité à l'interface métal/oxyde (ρ_0). D'après le Tableau 15, les valeurs de $R_{elec}+R_{ct}$ sont très proches pour les aciers L-PBF. Toutefois, en comparaison, on note une valeur plus élevée de $R_{elec}+R_{ct}$ pour le 316L

conventionnel. Ces valeurs de $R_{elec}+R_{ct}$ confirment la légère amélioration des performances décrite en perte de masse pour le 316L conventionnel. Concernant les valeurs de ρ_0 , ces dernières sont équivalentes pour les 3 aciers d'intérêt et suggèrent une résistivité typique d'un isolant [172]. À partir des paramètres du CPE, il a été possible de résoudre les équations (23) et (25) pour identifier respectivement l'épaisseur du film d'oxyde δ (nm) et la capacité C_{PLM} ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$). A la fin du test, les valeurs obtenues pour δ et C_{PLM} ne sont pas significativement différentes entre les matériaux, bien qu'une légère diminution de l'épaisseur δ soit obtenue pour A 316L L-PBF. Ainsi, les mesures d'impédance décrites dans cette partie mettent en évidence un comportement électrochimique quasi-équivalent pour les aciers 316L, en accord également avec les résultats de la perte de masse et les courbes de polarisation.

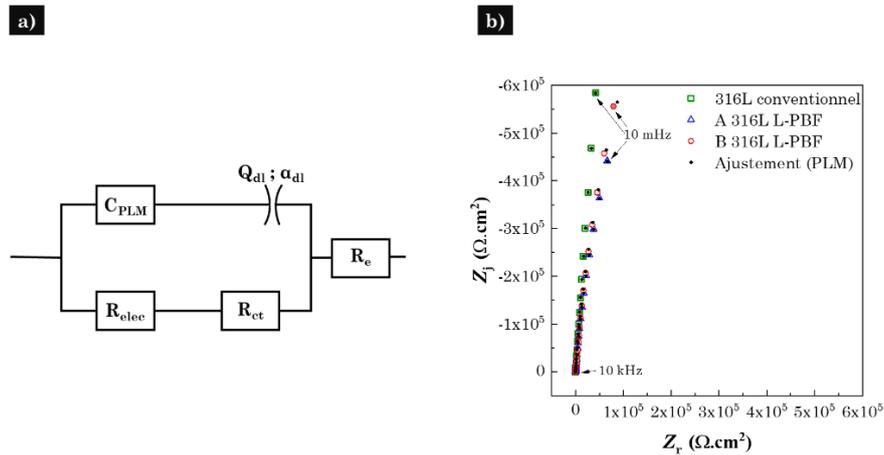


Figure 74 : a) Circuit électrique équivalent décrivant l'interface formée à la surface des aciers 316L avec l'électrolyte. b) Représentations de Nyquist des mesures d'impédance électrochimique obtenues pour les aciers 316L dans l'acide nitrique pur ($2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) à $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Les résultats sont normalisés par la surface géométrique initiale.

Tableau 15 : Résultats obtenus à partir des mesures d'impédance des aciers 316L dans l'acide nitrique pur ($2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) à $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

	α^a	Q^a ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{1-\alpha}$)	R_e^a ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	C_{PLM}^b ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	δ^b (nm)	$R_{elec}R_{ct}^c$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	ρ_0^c ($\Omega\cdot\text{cm}$)
316L Conventionnel	0,96	24	2	10	1,04	$1\cdot 10^8$	$4\cdot 10^9$
A 316L L-PBF	0,95	33	2	11	0,93	$6\cdot 10^6$	$4\cdot 10^9$
B 316L L-PBF	0,96	24	2,1	10	1,03	$7\cdot 10^6$	$4\cdot 10^9$

^a Paramètres obtenus à partir d'une analyse graphique [171].

^b Paramètres obtenus à partir des équations (23) et (25).

^c Paramètres obtenus par l'ajustement.

4.3. Réactivité des aciers 316L dans l'acide nitrique contenant des ions oxydants

Cette partie s'intéresse à l'étude du comportement à la corrosion lorsque les aciers 316L sont employés dans des conditions agressives allant au-delà des conditions limites d'utilisation de cette nuance. Pour cela, l'étude en corrosion est réalisée dans l'acide nitrique concentré (5 mol.L^{-1}) contenant du V^{5+} ($4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à ébullition ($107 \text{ }^\circ\text{C}$).

4.3.1. Etude de la cinétique de corrosion : essais d'immersion

Des essais d'immersion ont été réalisés pour étudier le comportement en corrosion des aciers 316L dans un milieu nitrique fortement oxydant à ébullition. L'intérêt est de suivre la perte de masse des matériaux et l'évolution de leur état de surface afin de relier les cinétiques de corrosion des matériaux à leur morphologie de corrosion. Les matériaux étudiés ici sont dits non sensibilisés. La faible teneur en C retrouvée dans la composition des aciers permet d'éviter la formation des carbures de Cr aux joints de grains et d'empêcher l'apparition d'une corrosion intergranulaire liée à un appauvrissement localisé en Cr. Le milieu choisi pour les expériences en corrosion est un milieu porté à ébullition qui contient 5 mol.L^{-1} d' HNO_3 et $4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de V^{5+} . L'ajout de V^{5+} permet d'augmenter suffisamment le pouvoir oxydant de l'environnement pour placer les aciers 316L sur leur domaine transpassif, décrit comme étant le siège d'une forte corrosion uniforme et intergranulaire [57].

4.3.1.1. Evolution de la perte de masse au cours du temps

L'évolution de la perte de masse des aciers 316L en fonction du temps est présentée Figure 75. La perte de masse est normalisée par la surface géométrique initiale des échantillons. On observe que la cinétique de perte de masse est différente pour les 3 matériaux. Les aciers A et B 316L L-PBF montrent une évolution quasi linéaire de la perte de masse qui pourrait refléter un processus de corrosion stationnaire et plutôt uniforme. Inversement, pour le 316L conventionnel, la cinétique de perte de masse n'est pas linéaire et suggère plutôt une tendance

parabolique. Ce comportement est typique d'un acier inoxydable conventionnel souffrant de CIG dans un milieu nitrique fortement oxydant et à ébullition [94]. Après 240 h en solution, l'acier le moins performant est clairement le 316L conventionnel qui présente une vitesse de corrosion moyenne de $191 \pm 14 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$. Cette vitesse de corrosion est déterminée à partir de la perte de masse cumulée de $357 \pm 15 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}$ à la fin de l'essai d'immersion et en supposant une dissolution uniforme de la surface. Cette valeur est environ deux fois plus élevée que celles obtenues pour les aciers L-PBF. Durant les 144 premières heures de corrosion, les aciers L-PBF montrent des vitesses de corrosion équivalentes (la perte de masse cumulée de l'acier B 316L L-PBF étant légèrement inférieure à celle de l'acier A 316L L-PBF). Cependant, après 144 h, on observe une augmentation significative de la perte de masse de l'acier A par rapport à celle de B 316L L-PBF. La perte de masse cumulée moyenne atteint finalement $138 \pm 3 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}$ pour le B 316L L-PBF, contre $160 \pm 2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}$ pour A 316L L-PBF, ce qui correspond respectivement à des vitesses de corrosion de $70 \pm 2 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ et $83 \pm 4 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$. En réalité, les vitesses de corrosion décrites ici sous-estiment la vitesse de corrosion réelle du matériau, qui est exacerbée en présence de corrosion intergranulaire.

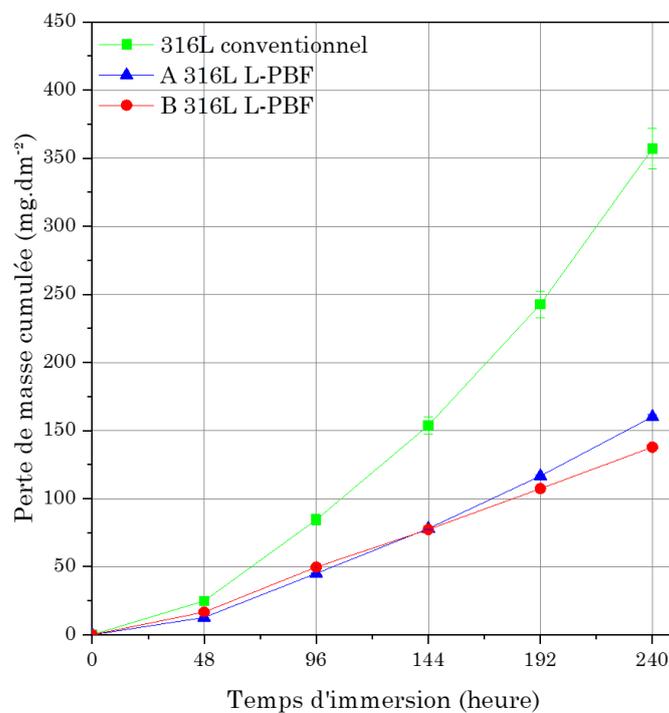


Figure 75 : Perte de masse cumulée moyenne pour les aciers 316L en fonction du temps d'immersion dans l'acide nitrique contenant du V^{5+} à ébullition ($107 \text{ }^\circ\text{C}$). La perte de masse est normalisée par la surface géométrique initiale.

4.3.1.2. Morphologies de corrosion

L'évolution de l'état de surface par microscopie optique²³ des aciers 316L est présentée sur la Figure 76. En complément, un post-traitement des images²⁴ est réalisé afin d'identifier deux fractions différentes de surface : la fraction de surface issue de la corrosion localisée (rouge) et la fraction de surface non liée à une corrosion localisée (bleu).

Dans les premiers instants de l'immersion, un marquage des joints de grains se manifeste à la surface des aciers 316L. Ce marquage initial des joints de grains se traduit par une fraction de surface issue de la corrosion localisée inférieure à 20% pour les 3 matériaux à 48 h d'immersion. Au cours des périodes d'immersion suivantes, on observe que l'attaque des joints de grains s'intensifie fortement dans le cas du 316L conventionnel, et après 240 h d'immersion, environ 40% de la surface est issue de la corrosion intergranulaire. Ce marquage intense des joints de grains dans le cas du 316L conventionnel s'accompagne d'un déchaussement des grains qui survient dès 96 h d'immersion et s'intensifie au cours des périodes d'immersion successives, provoquant ainsi l'aggravation de sa perte de masse.

En revanche, dans le cas des aciers L-PBF, le détachement des grains n'est pas observé sur l'échelle de temps de notre expérience. Cette absence de déchaussement de grains au cours du temps est à l'origine de la perte de masse plus faible et quasi-linéaire des aciers L-PBF dû à une cinétique de dissolution des joints de grains plus faible par rapport au 316L conventionnel.

Des différences significatives de morphologie de corrosion sont observées entre A et B 316L L-PBF (Figure 76). Pour A 316L L-PBF, des zones de plus en plus sombres apparaissent à la surface et s'ajoutent aux attaques intergranulaires, suggérant l'émergence d'une autre morphologie de corrosion localisée. Cette corrosion localisée supplémentaire est responsable de l'augmentation de la fraction de surface issue de la corrosion localisée qui atteint finalement 60% au terme des 240 h d'immersion et pourrait expliquer l'augmentation significative de la perte de

²³ Equipement : *Model GX51 de Olympus*.

²⁴ Utilisation du logiciel de traitement « *Stream Image Analysis* » de *Olympus*.

masse de l'acier A par rapport au B 316L L-PBF après 144 h d'immersion. En effet, pour B 316L L-PBF, ces zones sombres supplémentaires n'apparaissent pas, et seul le faible marquage des joints de grains est visible. Ainsi, une fraction de corrosion localisée plus faible est déterminée (31% après 240 h d'immersion) par rapport au A 316L L-PBF.

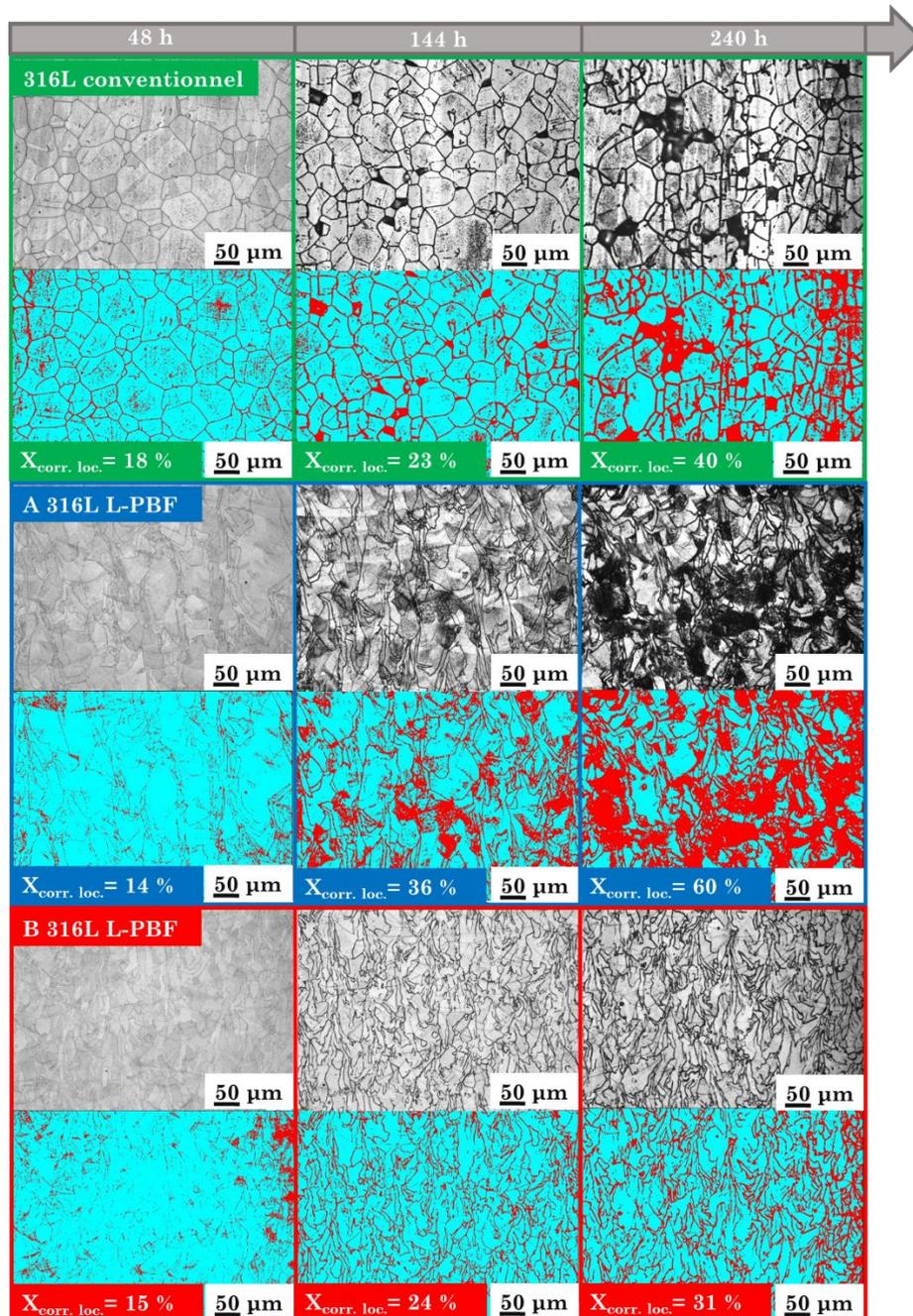


Figure 76 : Observations au microscope optique de la surface des aciers 316L dans l'acide nitrique contenant du V^{5+} à ébullition (107 °C) après 48 h, 144 h et 240 h d'immersion. Les analyses d'images associées déterminent deux fractions de surface : fraction de surface issue de la corrosion localisée (rouge) et fraction de surface non liée à une corrosion localisée (bleu).

Des caractérisations plus fines ont été effectuées par MEB²⁵ et profilométrie optique²⁶ (Figure 77). Pour le 316L conventionnel, les Figure 77.a et b confirment la corrosion intergranulaire sévère et le détachement des grains à la surface. Une profondeur de pénétration intergranulaire plus faible est visualisée au niveau des joints de macles par rapport aux autres joints de grains. Cette observation est en accord avec la littérature qui a montré que la vitesse de corrosion dépend de la nature du joint de grains [94]. Par conséquent, les joints de macle sont plus résistants que les LAGB, eux-mêmes plus résistants à la corrosion intergranulaire que les HAGB [94]. Les Figure 77.c et d mettent en évidence la nature des structures situées au niveau des zones sombres précédemment décrites pour la Figure 76 qui correspondent à une attaque localisée au niveau des cellules de solidification. Plus précisément, l'attaque se produit dans la matrice des cellules lorsque celles-ci sont orientées perpendiculairement à la surface du matériau, orientation qui favorise l'exposition et l'attaque des matrices cellulaires, là où les teneurs en Cr et Mo sont les plus faibles.

Selon [105,177], les parois et les matrices des cellules forment ensemble un couplage galvanique caractérisé par des zones cathodiques plus nobles correspondant aux parois des cellules et des zones anodiques moins nobles correspondant aux matrices des cellules. Ce comportement est lié à la différence de composition en Cr et Mo dans les structures cellulaires [105,177], et est également responsable d'une augmentation significative de la rugosité de surface du matériau (Figure 77.d).

Les caractérisations par MEB et interférométrie confirment l'existence d'un comportement en corrosion inattendu pour le B 316L L-PBF (Figure 77.e et f). En effet, ce matériau présente une faible rugosité de surface après corrosion (Figure 77.f), en relation avec une résistance accrue à la corrosion cellulaire décrite précédemment qui s'explique par la présence d'un sous-réseau cellulaire au sein des grandes cellules. Les petites cellules de ce sous-réseau (taille moyenne de $30 \pm$

²⁵ Equipement : *MEB Zeiss ULTRA55 FEG couplé à un détecteur SE* – Tension d'accélération de 30 kV et WD fixée à 4 mm.

²⁶ Equipement : *Profilomètre optique Contour GT-K Brucker* (lumière verte et mode VSI).

10 nm) sont également constituées d'une paroi et d'une matrice qui s'organise à l'intérieur même de la matrice des grandes cellules connues pour les aciers L-PBF. La disposition des petites sous-cellules internes augmente la densité de surface des parois cellulaires dans les grandes cellules. Leur disposition et leur organisation induisent alors une réduction significative de la surface correspondant à la surface anodique. On en déduit que l'existence de ce sous-réseau cellulaire interne permet une homogénéisation de la composition du matériau et une homogénéisation à plus petite échelle des surfaces anodiques et cathodiques favorable à la résistance en corrosion cellulaire de B 316L L-PBF.

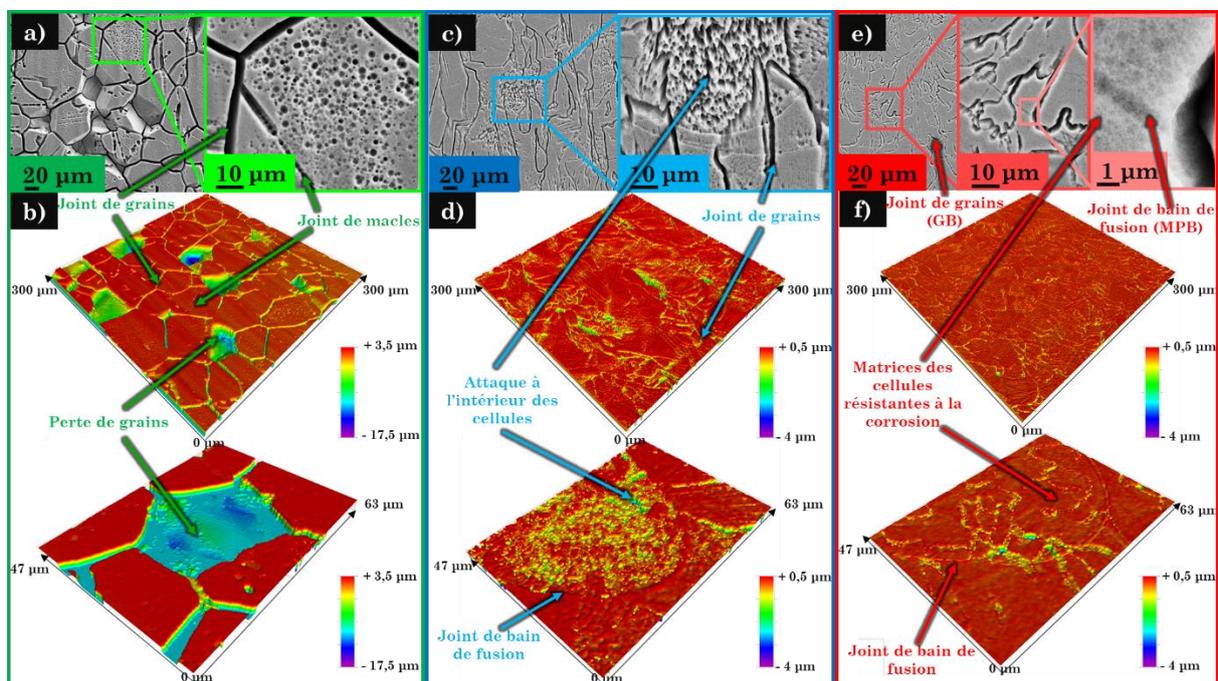


Figure 77 : Observations des morphologies de corrosion après 240 h d'immersion dans l'acide nitrique contenant du V^{5+} à la température d'ébullition (107 °C) - a), c), e) : observations MEB à différents grossissements respectivement pour le 316L conventionnel, A 316L L-PBF et B 316L L-PBF. b), d), f) : Observations au profilomètre optique respectivement pour le 316L conventionnel, A 316L L-PBF et B 316L L-PBF.

De plus, il a été montré dans la littérature, à partir d'analyse SEM et SKPFM (scanning Kelvin probe force microscopy), que la taille des structures de solidification pouvait avoir une influence sur le signal détecté [105]. A partir des mesures SKPFM, les résultats montrent que lorsque la taille des cellules augmente, la différence de potentiel entre anode et cathode augmente elle aussi. Dans ce cas, cela signifie que la force motrice en corrosion galvanique augmente et

que les structures cellulaires de grandes tailles deviennent plus sensibles. D'après [105], la disposition de la matrice cellulaire environnante est responsable des variations de fonction de travail entre les zones plus ou moins nobles. On peut donc supposer que le même phénomène se produit au sein de B 316L L-PBF. L'existence du sous-réseau cellulaire interne de plus petite taille permet de diminuer la force motrice du couplage galvanique et l'augmentation de la résistance à la corrosion cellulaire.

Des observations en coupes transversales sur ces matériaux ont également été réalisées par microscopie optique (Figure 78) montrant des différences significatives de profondeurs d'attaque aux joints de grains. Le 316L conventionnel présente des sillons intergranulaires profonds et des angles d'attaque élevés. Cette observation confirme la cinétique de dissolution rapide des joints de grains à l'origine du déchaussement des grains. Pour B 316L L-PBF, la profondeur des sillons est très faible, ce qui traduit une réelle amélioration de sa résistance à la corrosion intergranulaire, même par rapport à A 316L L-PBF. Ces différences de cinétique de dissolution suggèrent probablement une différence de réactivité du joint de grains par rapport au grain lui-même. Cette différence de réactivité pourrait par exemple être induite par des différences de composition chimique locale au niveau de ces structures. Pour appuyer cette hypothèse, il a été montré, dans l'état de l'art du manuscrit, que le joint de grains du 304L présentait une ségrégation en Mo et en impuretés (B, C, P) [94].



Figure 78 : Observations des aciers 316L en coupes transversales par microscopie optique après 240 h d'immersion dans de l'acide nitrique contenant du V^{5+} à ébullition (107 °C).

4.3.1.3. Nature de la couche d'oxyde

Des analyses XPS ont été effectuées pour comparer la composition chimique de la couche d'oxyde formée à la surface de ces trois matériaux. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 79. La stœchiométrie de la couche d'oxyde a été évaluée en utilisant l'ensemble des intensités relatives des niveaux de cœur Cr-2p (570-595 eV), Fe-2p (705-740 eV) et Mo-3d (225-240 eV) après la soustraction de Shirley comme décrit dans [178]. Pour ces trois analyses, l'O, le C et le Si ne sont pas considérés dans la quantification de la composition chimique des couches d'oxydes. Aucune contribution métallique n'a été observée. Les éléments Cr, Fe et Mo sont présents uniquement sous forme de composés d'oxyde. Nous n'avons pas non plus observé de changement dans la forme des pics photoélectriques, ce qui signifie que les formes chimiques des éléments sont les mêmes pour les différents échantillons. Par conséquent, aucun ajustement de courbe n'a été appliqué. Les résultats XPS montrent qu'il n'y a pas de différence significative dans la composition chimique de la couche d'oxyde. Elle est principalement composée de Cr(III) ($E_{\text{liaison, Cr-2p}_{3/2}} \approx 577$ eV et proportion de cations d'environ 90 ± 3 % at.) avec une petite quantité de Fe(III) ($E_{\text{liaison, Fe-2p}_{3/2}} \approx 711$ eV et environ 8 ± 2 at.%) et de Mo(VI) ($E_{\text{liaison, Mo-3d}_{5/2}} \approx 233$ eV et environ 2 ± 1 at.%). La nature de la couche d'oxyde n'explique pas à elle seule les différences de comportement vis-à-vis de la corrosion intergranulaire.

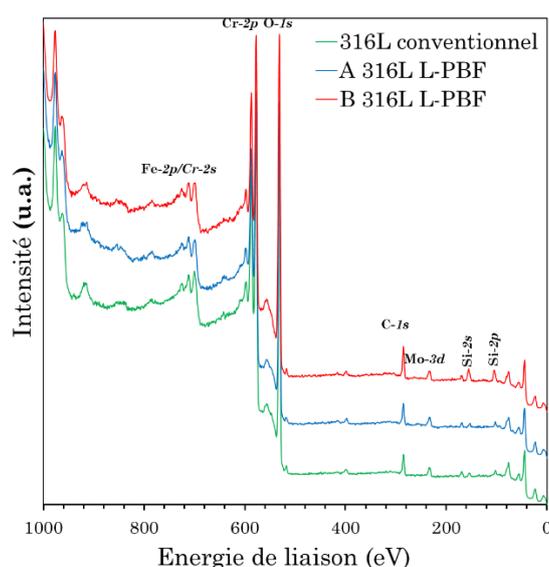


Figure 79 : Spectres XPS obtenus pour les aciers 316L après 240 h d'immersion dans l'acide nitrique contenant du V⁵⁺ à ébullition.

Dans les parties suivantes, le comportement électrochimique des aciers 316L est étudié par des techniques électrochimiques : LSV et SIE. Toutefois, deux méthodes différentes de traitement des données issues de la LSV et SIE sont explicitées, chacune de ces deux méthodes fournissant des informations utiles à la compréhension des systèmes étudiés.

4.3.2. Réponse électrochimique des aciers 316L L-PBF en milieu fortement oxydant

4.3.2.1. Courbes de polarisation

Des expériences de polarisation linéaire ont été réalisées après 240 h d'immersion et la densité de courant a été tracée en fonction du potentiel dans une représentation de Tafel (Figure 80). Le potentiel de corrosion (E_{corr}) est pratiquement identique pour les trois matériaux avec une valeur proche de 0,45 V/ESM. La forme des courbes anodiques et l'augmentation significative de la densité de courant avec le potentiel indiquent que les matériaux ont un potentiel de corrosion situé au pied de la transpassivité. Une petite surtension anodique suffit à faire entrer brusquement les matériaux dans le domaine transpassif, correspondant à l'oxydation du Cr(III) insoluble (présent dans Cr_2O_3 dans la couche passive) en Cr(VI) soluble (présent dans $Cr_2O_7^{2-}$ en solution).

Les résultats montrent que B 316L L-PBF a un courant de corrosion ($J_{corr} = 12 \mu A.cm^{-2}$) légèrement plus faible que A 316L L-PBF ($J_{corr} = 15 \mu A.cm^{-2}$), lui-même plus faible que celui du 316L conventionnel ($J_{corr} = 28 \mu A.cm^{-2}$)²⁷. D'après la loi de Faraday, le courant de corrosion est proportionnel à la vitesse de corrosion du matériau. Ainsi, après 240 h d'immersion, la vitesse de corrosion de l'acier 316L conventionnel est considérée supérieure à A 316L L-PBF, elle-même supérieure à B 316L L-PBF.

²⁷ Les courants de corrosion sont déterminés par extrapolation des droites de Tafel (tangentes des branches anodique et cathodique, à une valeur de potentiel égale à $E_{corr} \pm 100$ mV).

Lorsqu'un balayage en potentiel est appliqué dans le domaine cathodique, la réduction du milieu est favorisée par rapport à l'oxydation du matériau. Pour de faibles surtensions cathodiques, on observe une augmentation de la densité de courant qui est différente d'un matériau à un autre. Les densités de courant du 316L conventionnel sont supérieures à celles du A 316L L-PBF, elles-mêmes supérieures à celles du B 316L L-PBF. La cinétique de réduction dépend fortement des réactions impliquées mais aussi de la présence de la couche d'oxyde en surface qui régit la disponibilité des électrons pour les réactions cathodiques à l'interface oxyde/solution [57]. En effet, la cinétique de réduction est fortement influencée par la présence de la couche d'oxyde en surface suivant son épaisseur ou encore ses propriétés physico-chimiques. Cependant, les analyses XPS présentées précédemment ont montré que la composition des couches sur les trois matériaux est identique, et à ce stade, les différences de densités de courant entre les matériaux pourraient aussi s'expliquer par l'augmentation spécifique de la surface active des matériaux au cours du temps d'immersion. Plus l'augmentation de cette surface est importante (comme c'est le cas pour le 316L conventionnel), plus les courants augmenteront et cela même pour des aciers constitués de couches d'oxyde similaires. Ainsi, la polarisation linéaire normalisée par la surface géométrique initiale a permis de confirmer les tendances observées lors de la perte de masse. Toutefois, ces mêmes réponses ne permettent pas d'obtenir des informations sur la réactivité de la couche d'oxyde, étant donné qu'on ne s'affranchit pas de l'effet lié à l'augmentation de la surface au cours du temps.

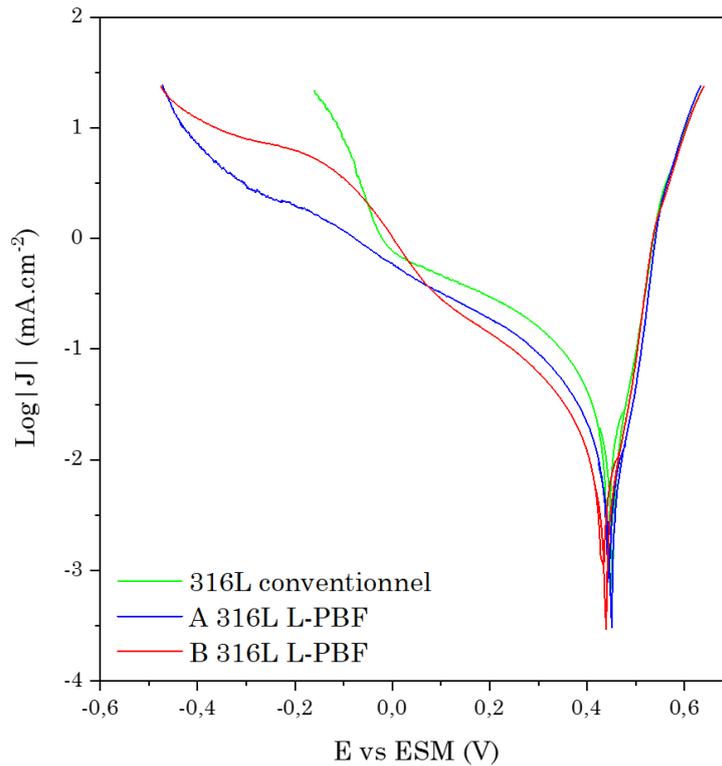


Figure 80 : Voltammétries linéaires obtenues pour les aciers 316L après 240 h d'immersion avec une vitesse de balayage de $0,2 \text{ mV.s}^{-1}$ dans de l'acide nitrique contenant du V^{5+} à la température d'ébullition ($107 \text{ }^\circ\text{C}$). Les résultats sont normalisés par la surface géométrique initiale.

4.3.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées à différents temps d'immersion (24 h, 48 h, 96 h, 144 h, 192 h et 240 h). Les représentations de Nyquist des mesures d'impédances sont présentées sur la Figure 81. Comme précédemment, ces mesures ont été systématiquement normalisées par la surface géométrique initiale des échantillons. Les représentations de Nyquist suggèrent l'apparition d'une unique boucle capacitive dont le diamètre diminue au cours du temps d'immersion. Le diamètre de la boucle capacitive décrit la résistance de transfert de charge (R_t) du système, définit comme étant elle-même inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion de l'acier. Ainsi, l'inverse du diamètre des boucles capacitives est présenté Figure 81.d. Les résultats confirment l'évolution décrite par les pertes de masse. Pour un temps d'immersion donné, l'acier conventionnel présente des valeurs de $1/R_t$ systématiquement plus élevées par rapport à celles obtenues sur les aciers L-PBF. De même, la pente de $1/R_t$ est

drastiquement plus élevée pour l'acier conventionnel traduisant une vitesse de corrosion plus élevée pour ce matériau. Concernant les aciers L-PBF, on retrouve les mêmes performances pour A et B 316L L-PBF entre le début de l'immersion (< 144 h) et la fin de l'immersion (> 144 h). C'est toujours le matériau B 316L L-PBF qui se révèle être le plus performant, après 240 h d'immersion.

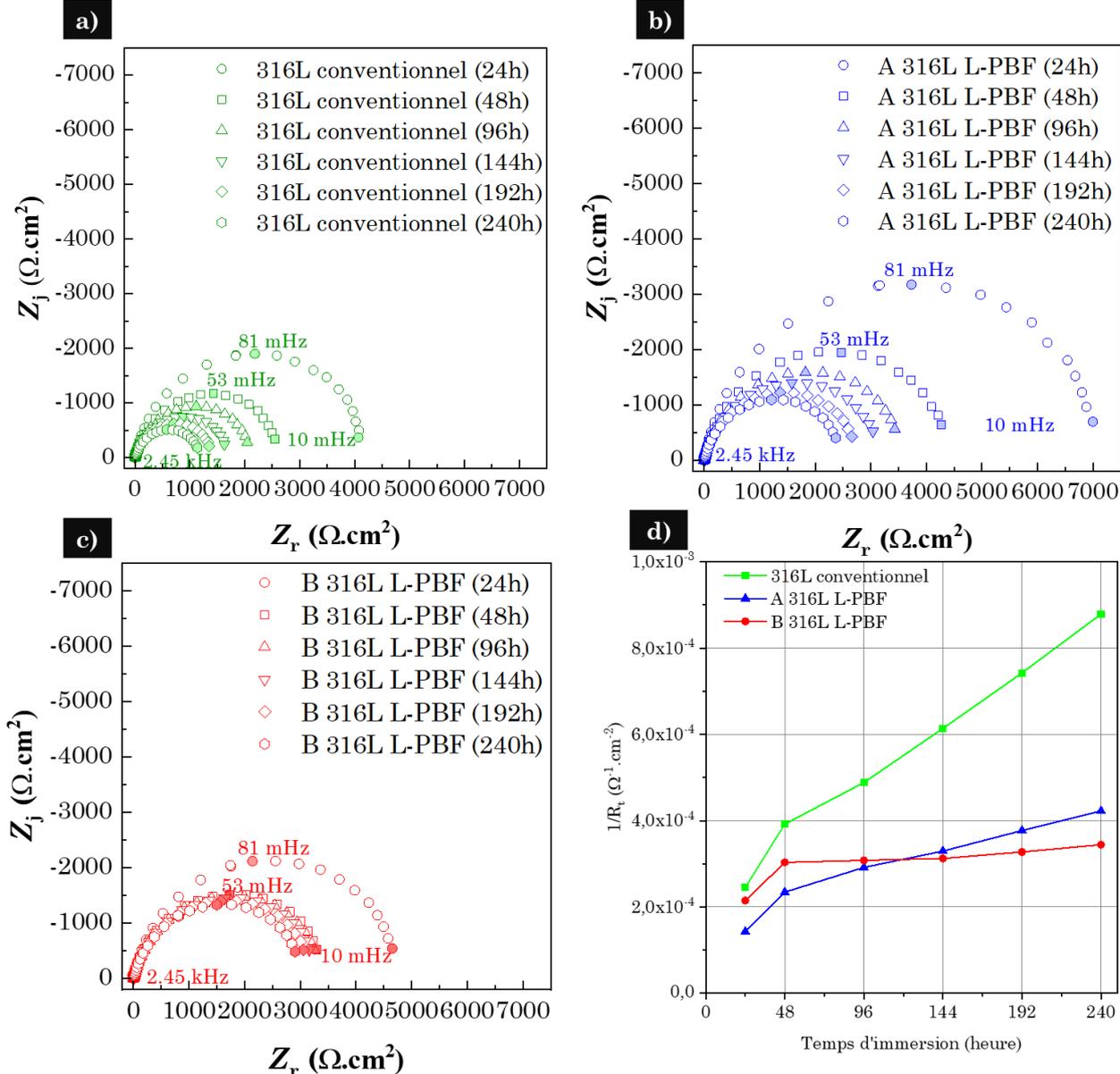


Figure 81 : Représentations de Nyquist des mesures d'impédance électrochimique pour le a) 316L conventionnel, b) A 316L L-PBF et c) B 316L L-PBF. d) Evolution de l'inverse de la résistance de transfert de charge (déterminée graphiquement) en fonction du temps d'immersion dans l'acide nitrique contenant du V^{5+} à la température d'ébullition (107 °C). Les résultats sont normalisés par la surface géométrique initiale.

Comme cela a été observé sur les courbes de polarisation linéaire, les variations au niveau de la réponse électrochimique sont induites soit par des variations de propriétés électrochimiques au niveau de l'interface métal/oxyde/électrolyte, soit par l'augmentation progressive de la surface active au cours du temps d'immersion qui est spécifique pour un matériau donné. Ici, les résultats étant normalisés par la surface géométrique initial, on ne s'affranchit pas de l'effet lié à l'augmentation de la surface au cours du temps, ce qui ne permet donc pas d'évaluer si les propriétés électrochimiques de la couche d'oxyde varient. C'est pourquoi, une analyse complémentaire des données LSV et EIS est présentée dans la partie suivante, en normalisant cette fois-ci la réponse électrochimique par la surface corrodée réelle.

4.3.3. Impact de la surface corrodée sur la réponse électrochimique des aciers 316L L-PBF en milieu fortement oxydant

4.3.3.1. Augmentation de la surface au cours du temps

Selon le matériau, la corrosion intergranulaire et cellulaire se produit à un degré variable, entraînant une augmentation différente de la surface active au cours du temps. Cette augmentation de la surface, que l'on caractérise par le paramètre R_{corr} correspondant au rapport entre la surface corrodée (S_{corr}) et la surface initiale (S_{ini}), a été mesurée au bout de 240 h d'immersion à partir des observations en coupe transversales (Figure 78)²⁸. Le même rapport a ensuite été estimé pour des durées d'immersion intermédiaires par interpolation entre 0 et 240 h en considérant une augmentation linéaire de la surface au cours du temps [132]. Cette hypothèse d'une augmentation linéaire de la surface est en accord avec le comportement expérimental des aciers sensibles à la CIG (une erreur relative de 20 % est considérée sur la base de résultats antérieurs où cette approche a été appliquée) [132]. Les valeurs interpolées sont présentées dans le Tableau 16.

²⁸ Méthode décrite Annexe 9.

Tableau 16 : Évolution de R_{corr} (ratio surface corrodée (S_{corr}) sur surface initiale (S_{ini})) en fonction du temps d'immersion dans l'acide nitrique contenant du V^{5+} à ébullition (mesuré après 240 h et interpolé entre 24 et 192 h). Erreur relative de 20%.

Temps d'immersion (h)	R_{corr} (sans dimension)					
	24	48	96	144	192	240
316L Conventionnel	1.14	1.28	1.57	1.85	2.15	2.42
A 316L L-PBF	1.07	1.14	1.27	1.41	1.55	1.69
B 316L L-PBF	1.01	1.03	1.05	1.09	1.11	1.14

Dans cette partie, les données électrochimiques sont normalisées cette fois-ci par la surface corrodée réelle. Avec cette méthode, on s'affranchit de l'effet lié à l'augmentation de la surface au cours du temps pour se focaliser uniquement sur les propriétés de la couche d'oxyde (épaisseur, propriétés électriques...). La surface corrodée réelle employée lors de la normalisation des données est notée S_{corr} . Cette valeur est déterminée pour chaque matériau à un temps d'immersion donné, à partir de R_{corr} (Tableau 16) et de l'équation suivante :

$$S_{corr} = S_{ini}R_{corr} \quad (26)$$

4.3.3.2. Courbes de polarisation

La représentation de Tafel des densités de courant (normalisées par la surface corrodée réelle) en fonction du potentiel sont présentées Figure 82.

Pour de faibles surtensions cathodiques, une augmentation de la densité de courant quasi-équivalente est obtenue pour les 3 matériaux. Par cette approche, on considère que c'est uniquement la couche d'oxyde en surface qui contrôle la cinétique des réactions cathodiques à l'interface oxyde/solution. Dans ce cas, les représentations de Tafel après normalisation par la surface corrodée réelle mettent en évidence une couche d'oxyde ayant des propriétés similaires d'un matériau à un autre.

De plus, la densité de courant de corrosion (J_{corr}) est cette fois-ci décrit comme étant similaire entre les aciers avec une valeur proche de $10 \mu A.cm^{-2}$. Ainsi, les différences de courant de corrosion rapportées après la normalisation par la surface géométrique initiale ne sont pas dues à une modification des propriétés de

la couche d'oxyde en surface, mais à une évolution de la surface active en fonction du temps.

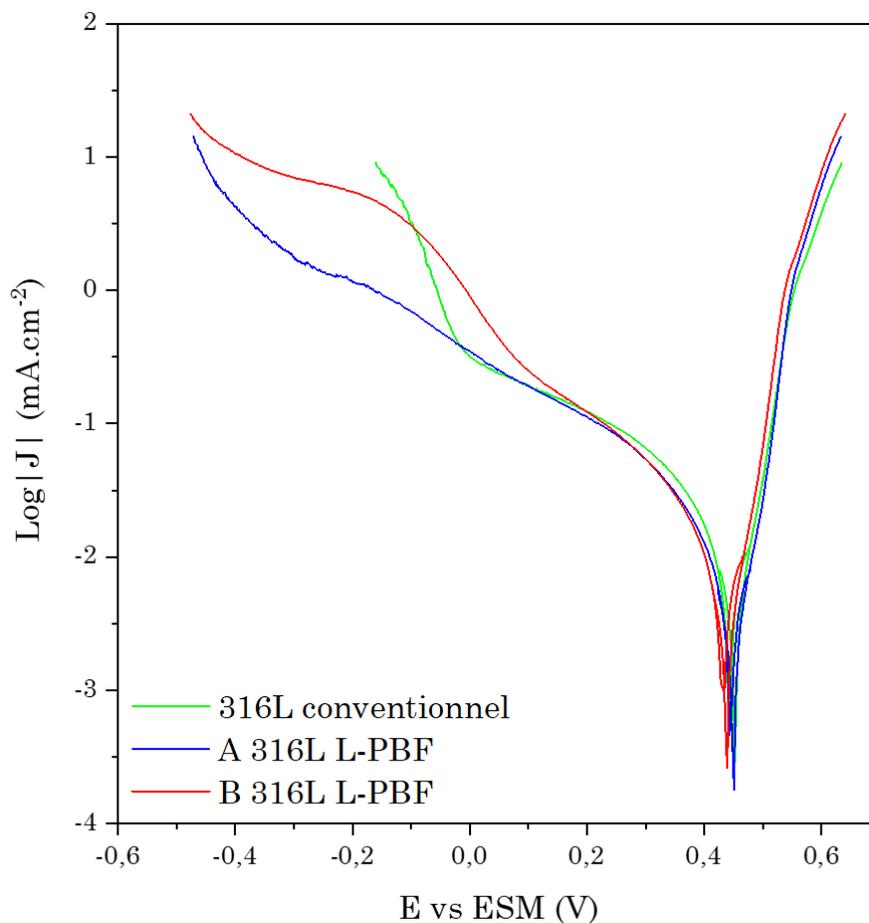


Figure 82 : Voltammétries linéaires obtenues pour les différents aciers après 240 h d'immersion avec une vitesse de balayage de $0,2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans de l'acide nitrique contenant du V^{5+} à la température d'ébullition ($107 \text{ }^\circ\text{C}$). Les résultats sont normalisés par la surface corrodée réelle.

4.3.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'évolution des propriétés électrochimiques (épaisseur de la couche d'oxyde, réactivité de surface, etc.) et de la surface active influencent la réponse en impédance électrochimique. A nouveau, en normalisant par la surface corrodée réelle, on s'affranchit de l'effet de la surface pour se focaliser uniquement sur les propriétés de la couche d'oxyde. Il est alors possible d'appliquer la même méthode que pour les impédances décrites dans l'acide nitrique pur (section 4.2.2.). Le circuit équivalent modélisant l'interface électrochimique est le même que précédemment (Figure 83.a). A partir de ce circuit équivalent, des ajustements ont

été obtenus en utilisant le logiciel Simad. Les représentations de Nyquist après normalisation par la surface réelle et les courbes d'ajustement associées sont présentées sur les Figure 83.b-d. Les paramètres du CPE (α et Q), la résistance de l'électrolyte (R_e), la capacité de la couche d'oxyde (C_{PLM}), l'épaisseur de la couche d'oxyde (δ), la somme de la résistance électronique et de la résistance de transfert de charge ($R_{elec}+R_{ct}$) et la résistivité à l'interface metal/oxyde (ρ_0) sont présentés dans le Tableau 17.

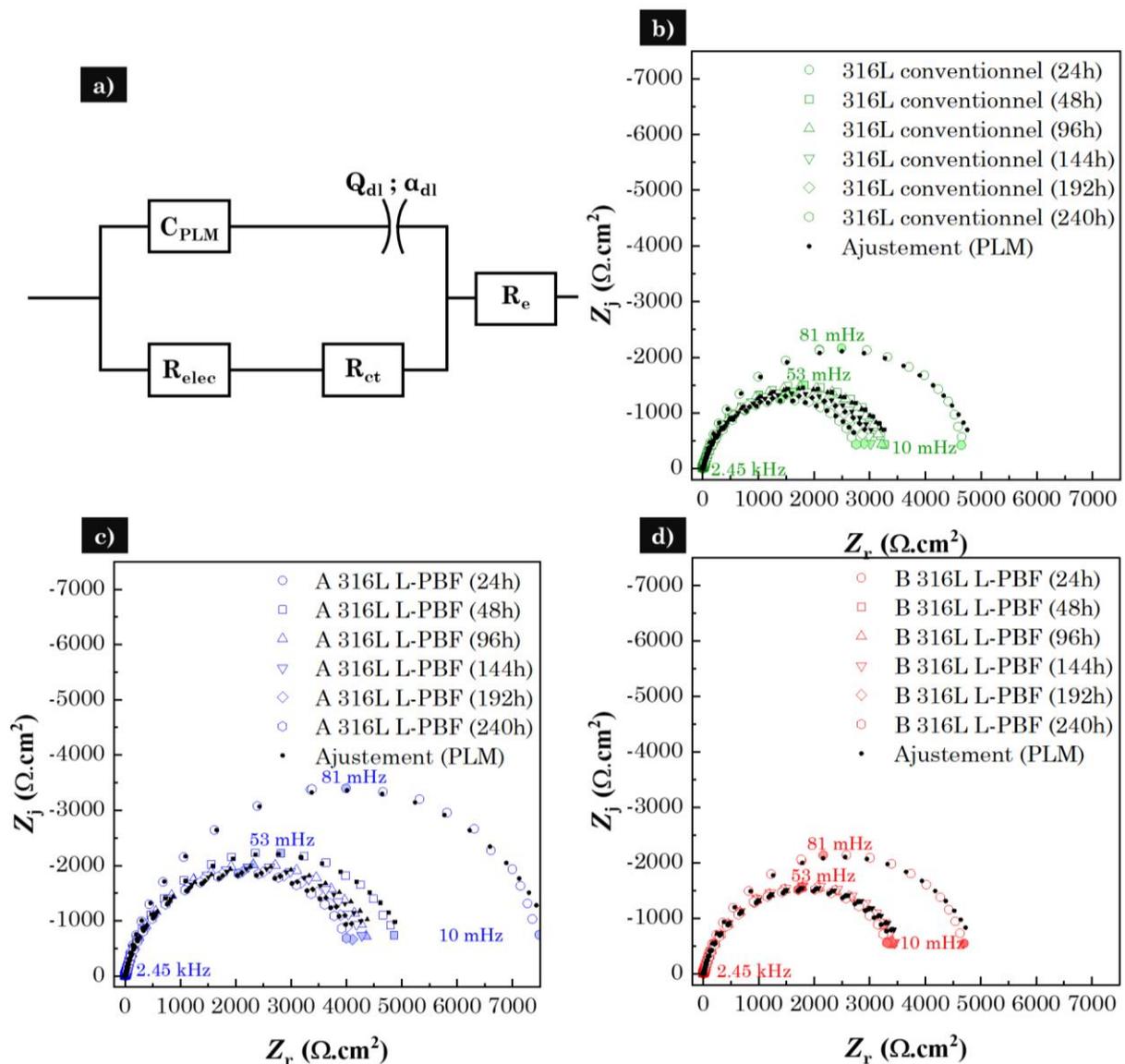


Figure 83 : a) Circuit électrique équivalent décrivant l'interface formée à la surface des aciers 316L avec l'électrolyte. b) c) d) Représentations de Nyquist des mesures d'impédance électrochimique respectivement le 316L conventionnel, A et B 316L L-PBF dans l'acide nitrique contenant du V^{5+} à la température d'ébullition (107 °C). Les résultats sont normalisés par la surface corrodée réelle.

Tableau 17 : Résultats obtenus à partir des mesures d'impédance des aciers 316L dans l'acide nitrique contenant du V^{5+} à la température d'ébullition (107 °C). Les résultats sont normalisés par la surface corrodée réelle.

	Temps d'immersion (h)	α^a	Q^a ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{1-\alpha}$)	R_e^a ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	C_{PLM}^b ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	δ^b (nm)	$R_{elec}R_{ct}^c$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	ρ_0^c ($\Omega\cdot\text{cm}$)
316L conventionnel	24	0,855	420	1,65	19,2	0,55	4971	$4\cdot 10^9$
	48	0,814	842	1,80	16,4	0,65	3565	$7\cdot 10^9$
	96	0,812	880	1,96	16,4	0,65	3529	$7\cdot 10^9$
	144	0,810	949	2,17	17,0	0,63	3347	$6\cdot 10^9$
	192	0,809	1020	2,37	17,9	0,59	3248	$5\cdot 10^9$
	240	0,810	1090	2,9	19,5	0,54	3016	$9\cdot 10^9$
A 316L L-PBF	24	0,875	250	1,75	17,5	0,61	7865	$3\cdot 10^9$
	48	0,847	537	1,97	20,8	0,51	5256	$4\cdot 10^9$
	96	0,837	662	1,77	20,8	0,51	4836	$2\cdot 10^9$
	144	0,839	684	2,19	22,4	0,47	4696	$5\cdot 10^9$
	192	0,838	716	2,31	23,0	0,46	4505	$5\cdot 10^9$
	240	0,837	745	2,54	23,4	0,44	4394	$6\cdot 10^9$
B 316L L-PBF	24	0,855	480	1,53	22,0	0,48	5032	$2\cdot 10^8$
	48	0,821	860	1,39	19,4	0,55	3774	$4\cdot 10^9$
	96	0,822	846	1,55	19,4	0,55	3759	$7\cdot 10^9$
	144	0,8221	840	1,63	19,3	0,55	3797	$8\cdot 10^9$
	192	0,822	866	1,68	19,9	0,53	3742	$9\cdot 10^9$
	240	0,823	884	1,75	20,7	0,51	3645	$9\cdot 10^9$

^a Paramètres obtenus à partir d'une analyse graphique [171].

^b Paramètres obtenus à partir des équations (23) et (25).

^c Paramètres obtenus par l'ajustement.

A partir de l'ajustement, il a été possible de déterminer la résistance électronique en série avec la résistance de transfert de charge ($R_{elec}+R_{ct}$) et la résistivité à l'interface métal/oxyde (ρ_0). Les résultats étant normalisés par la surface corrodée réelle, ces derniers ne tiennent pas compte de l'aggravation de la vitesse de corrosion induite par la corrosion localisée et l'augmentation progressive de la surface active. En ce qui concerne les valeurs de ρ_0 , elles varient entre $10^9\text{-}10^{10}$ $\Omega\cdot\text{cm}$, ce qui correspond à la résistivité typique d'un isolant.

À partir des paramètres CPE, il a été possible de déterminer l'évolution de l'épaisseur δ (nm) et de la capacité C_{PLM} ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) du film d'oxyde. A la fin du test, les valeurs obtenues pour δ et C_{PLM} ne sont pas significativement différentes entre les matériaux. Les épaisseurs d'oxyde sont faibles et inférieures à celles décrites pour d'autres aciers en milieu nitrique [93]. Il est probable que cette faible épaisseur d'oxyde soit induite par la transpassivité. En effet, les épaisseurs d'oxyde déterminées dans l'acide nitrique pur étaient environ deux fois plus grandes (≈ 1 nm) que celles obtenues dans l'acide nitrique contenant des ions oxydants.

Compte-tenu des résultats obtenus en électrochimie et en XPS, la sensibilité accrue en corrosion pour le 316L conventionnel ne s'explique pas par la nature et les propriétés de la couche d'oxyde. De même, ces dernières ne permettent pas de comprendre l'amélioration des performances en corrosion intergranulaire et cellulaire de l'acier B 316L L-PBF par rapport au 316L conventionnel et à A 316L L-PBF.

Néanmoins, il est important de rappeler que les mesures réalisées ici renvoient au comportement électrochimique global des aciers. Or, il est possible que des différences existent localement dans la couche d'oxyde. En effet, pour le matériau B 316L L-PBF, la triple structuration (grains, grandes cellules et petites cellules internes) et la corrosion uniforme pourraient conduire à l'obtention d'une couche d'oxyde homogène et moins défectueuse sur l'ensemble de sa surface. Au contraire, pour le matériau A 316L L-PBF, la forte sensibilité à la corrosion cellulaire pourrait initier localement l'apparition de défauts et d'inhomogénéités au sein de la couche d'oxyde.

Le comportement en corrosion intergranulaire des aciers 316L n'est pas explicable simplement par les propriétés de la couche d'oxyde. Ainsi, dans la partie suivante, les compositions chimiques des joints de grains sont étudiées pour comprendre leurs différences de sensibilité en milieu nitrique fortement oxydant.

4.3.3. Composition chimique des joints de grains

Des analyses par sonde atomique tomographique (SAT) ont été réalisées en collaboration avec l'Université d'Aix-Marseille. Ces analyses SAT n'ont pas pu être

réalisées sur l'ensemble des matériaux d'intérêt pour des raisons de contrainte de temps. Deux matériaux ont donc été sélectionnés pour ces analyses : le 316L conventionnel et le B 316L L-PBF. Le 316L conventionnel est choisi en raison de sa forte sensibilité à la corrosion intergranulaire en milieu nitrique fortement oxydant. Le B 316L L-PBF est choisi car il s'agit de l'acier L-PBF qui présente la meilleure résistance à la corrosion intergranulaire.

Le principe est d'analyser la composition chimique d'une pointe de petit volume contenant théoriquement un joint de grains du matériau. Toutefois, la préparation des pointes en amont est un travail complexe. Les matériaux de l'étude sont difficiles à creuser, ce qui complexifie l'usinage de la pointe. De plus, la présence du joint de grains à l'intérieur de la pointe au cours des différentes étapes de préparation est compliquée à vérifier²⁹.

Pour cette raison et afin de limiter ces risques, quatre pointes pour le 316L conventionnel ont été préparées et analysées en SAT³⁰. Une seule des pointes analysées pour le 316L conventionnel a permis d'identifier la présence d'un joint de grains au sein des volumes reconstruits. Les volumes reconstruits suite à l'analyse de cette pointe sont présentés sur la Figure 84.a.

Ainsi, les volumes reconstruits mettent en exergue les différents éléments qui ségrègent au niveau d'un joint de grain du 316L conventionnel. Pour ce matériau, les éléments concernés par une ségrégation au joint de grains sont le Mo, le B, le C et le P. En parallèle, des profils de composition chimique sont extraits des volumes reconstruits (Figure 84.b). Ces profils sont obtenus à partir d'un cylindre de diamètre r orienté perpendiculairement à la direction du joint de grains. Ce cylindre est découpé en de petites tranches qui correspondent au pas d'analyse présenté au niveau des profils de concentration. Le profil de composition confirme bien les enrichissements en Mo, B, C et P. Toutefois, ces enrichissements sont plus ou moins importants en fonction de l'élément considéré. Les plus forts

²⁹ Critère de sélection du joint de grains : Angle de désorientation compris entre 25° et 35°.

³⁰ Equipement : *LEAP 3000XHR/Cameca* – Paramètres : température à 60 K, fréquence à 200 kHz, pulse tension de 20% et taux d'évaporation de 0,5% - Logiciel de traitement : *IVAS*.

enrichissements sont observés pour le Mo (excès aux joints de grains d'environ 6 at.nm⁻²) et le B (excès aux joints de grains d'environ 10 at.nm⁻²). De plus faibles enrichissements, bien que significatifs, sont obtenus pour le C (excès aux joints de grains d'environ 0,7 at.nm⁻²) et le P (excès aux joints de grains d'environ 1,2 at.nm⁻²).

La même technique a été utilisée par Emery pour déterminer la composition chimique des joints de grains généraux fortement désorientés contenus dans un acier 304L conventionnel [94]. En effet, l'acier 304L conventionnel présente une forte sensibilité à la corrosion intergranulaire en milieu nitrique fortement oxydant. Les résultats des analyses SAT réalisées pour le 304L conventionnel ont mis en évidence des enrichissements comparables à ceux du 316L conventionnel. Le joint de grains était donc enrichi en Mo, B, C et P [94]. En complément, Emery a également détecté un léger enrichissement en V et des appauvrissements en Fe et Ni [94]. Outre la ségrégation en impuretés, Emery émet également l'hypothèse qu'il y aurait une influence négative du molybdène sur la vitesse de corrosion intergranulaire [94]. Cette hypothèse est pertinente car elle s'appuie sur d'autres études menées par Fauvet et al., ou encore Balbaud et al., dans lesquelles l'ajout de Mo au sein des aciers inoxydables austénitiques est décrit comme étant préjudiciable pour la tenue en corrosion dans l'acide nitrique concentré et chaud [179,180].

D'autre part, Tomozawa et al. se sont également intéressés à la ségrégation des solutés et impuretés au niveau des joints de grains du 316L, en mettant en évidence des ségrégations significatives en Mo, P, B et C, indépendamment de la désorientation de ces derniers. Cette étude rapporte également qu'aucune ségrégation en élément n'est observée au niveau d'un joint de macles $\Sigma 3$ pour le 316L conventionnel [181]. Ainsi, il est probable que la différence de cinétique de dissolution entre les joints de macles et les joints de grains en milieu nitrique s'explique par une différence de composition chimique locale. Dans ce cas, les joints de grains du 316L conventionnel présenteraient une sensibilité accrue à la corrosion intergranulaire en lien avec la ségrégation importante en Mo, B, C et P. D'autre part, les joints de macles seraient peu sensibles en milieu nitrique

fortement oxydant en raison d'une composition chimique homogène avec la matrice environnante.

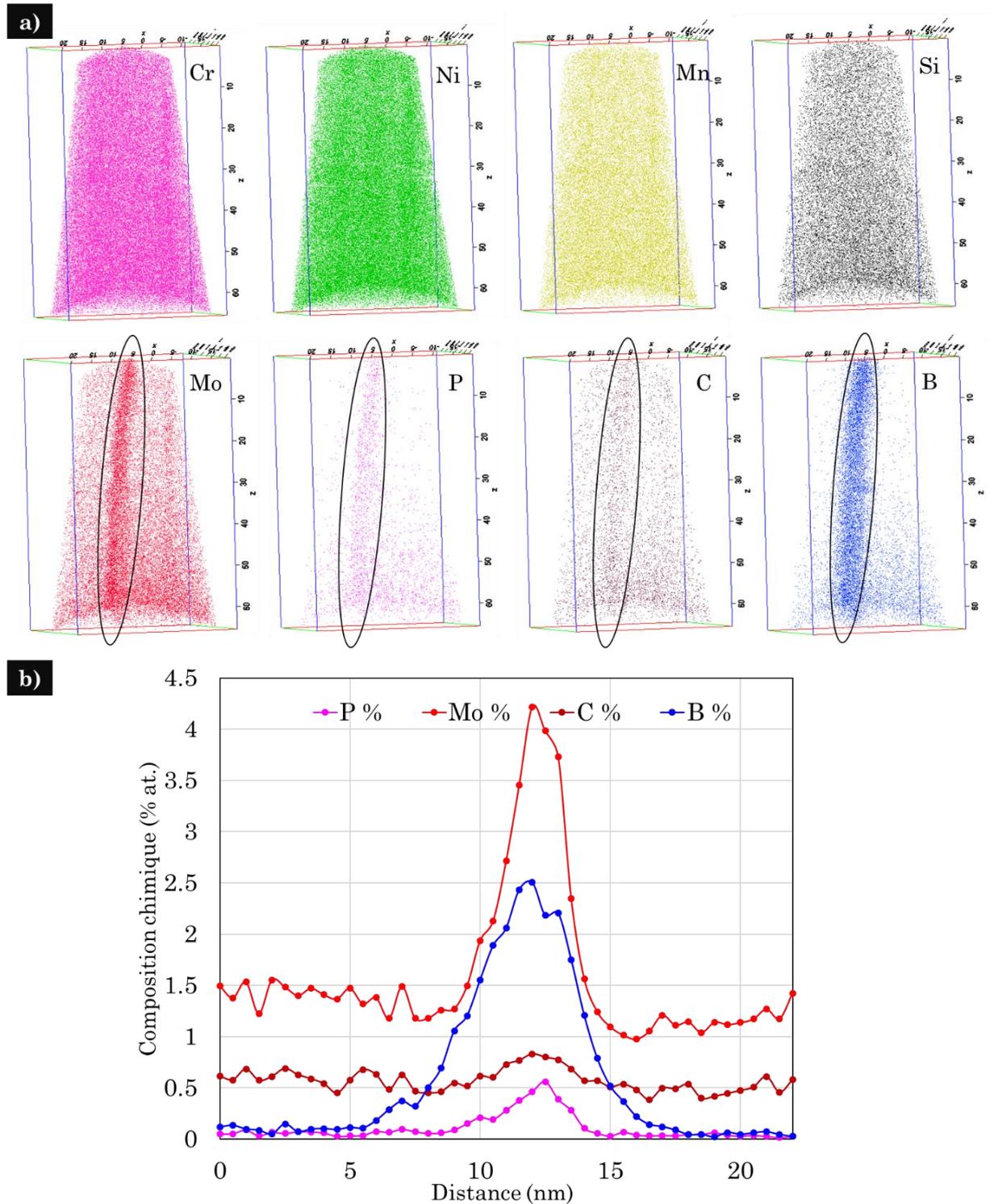


Figure 84 : a) Cartographies chimiques obtenues par SAT à partir de l'analyse d'une pointe du 316L conventionnel. La région contenant le joint de grain est entourée en noire. b) Profils de composition chimique au travers du joint de grains de la pointe analysée par SAT.

Concernant l'acier B 316L L-PBF, quatre pointes ont été préparées et analysées en SAT³¹. Malheureusement, aucune de ces pointes analysées n'a permis d'identifier clairement un joint de grains au sein du volume reconstruit. Pour les 4 pointes analysées, les volumes reconstruits mettent en évidence des compositions chimiques relativement homogènes. Néanmoins, une zone riche en C et Cu a été détectée dans le volume d'une des pointes analysées. Les volumes reconstruits en éléments chimiques pour cette pointe sont présentés Figure 85 et la zone riche en C et Cu est entourée en pointillés. Il réside un doute dans l'identification de cette zone riche en C et Cu. Il se pourrait que ces légers enrichissements marquent l'existence d'un joint de grains dans la pointe.

Deux hypothèses peuvent être émises : la première est de considérer que les joints de grains ne sont pas contenus dans les volumes analysés par SAT. Dans ce cas, les ségrégations en éléments chimiques, si elles existent, n'ont pas pu être identifiées pour B 316L L-PBF et comparées à celles obtenues dans le cas du 316L conventionnel. La seconde hypothèse est de considérer que la composition chimique au niveau des joints de grains du B 316L L-PBF ne présente pas de ségrégations en éléments significatives et est proche de la composition chimique du grain lui-même. Dans ce cas, cela pourrait expliquer l'augmentation de la résistance à la corrosion intergranulaire de B 316L L-PBF. En milieu nitrique fortement oxydant, la vitesse de solidification rapide en L-PBF serait préférable à la vitesse de solidification lente du procédé conventionnel afin de limiter la ségrégation des éléments aux joints de grains du 316L.

Concernant A 316L L-PBF, on rappelle que la résistance à la CIG de ce matériau est améliorée par rapport à celle du 316L conventionnel et proche, bien que légèrement plus faible, de celle de B 316L L-PBF. Cette dissolution légèrement plus rapide pour A 316L L-PBF par rapport à B 316L L-PBF pourrait être liée aux teneurs en impuretés plus élevées dans sa composition chimique et dans celle de sa matière première.

³¹ Equipement : *LEAP 3000XHR/Cameca* – Paramètres : température à 60 K, fréquence à 200 kHz, pulse tension de 20% et taux d'évaporation de 0,5% - Logiciel de traitement : *IVAS*.

Toutefois, les analyses de composition chimique au niveau des joints de grains de B 316L L-PBF par STEM/EDS dans la section 3.3.4. mettent en évidence des enrichissements significatifs en Cr et Mo par rapport à la composition chimique nominale de l'acier. Ces enrichissements en Cr et Mo étaient perçus comme logiques étant donné que les joints de grains constituent des frontières entre les cellules d'orientation différente (dont les parois sont elles-mêmes enrichies en Cr et Mo). Si de tels enrichissements sont effectivement présents au sein des joints de grains de B 316L L-PBF, alors l'hypothèse considérant que les joints de grains ne sont pas contenus dans les volumes analysés par SAT est confirmée.

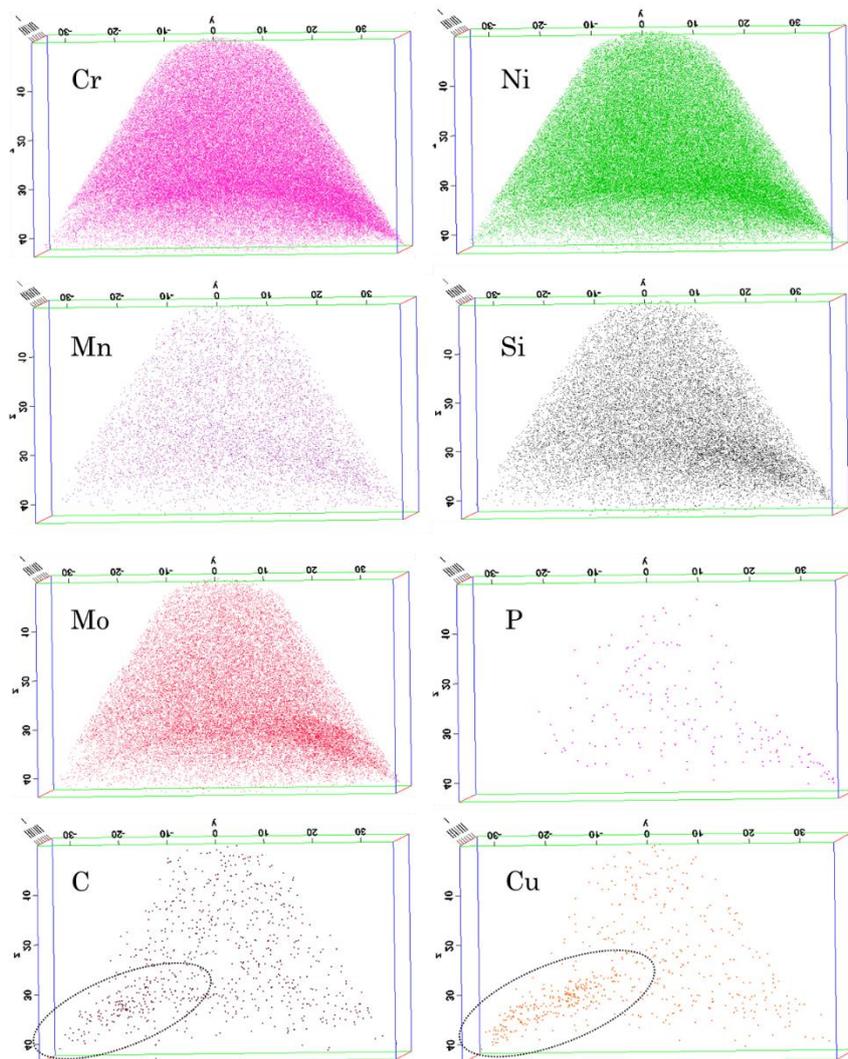


Figure 85 : a) Cartographies chimiques obtenues par SAT à partir de l'analyse d'une pointe du B 316L L-PBF. La région contenant hypothétiquement le joint de grains est entourée en noire.

4.4. Conclusion du chapitre 4

La résistance à la corrosion des aciers 316L L-PBF sans traitement thermique a été étudiée dans trois environnements différents : l'acide sulfurique, l'acide nitrique pur et l'acide nitrique contenant des ions oxydants.

- ❖ Dans l'acide sulfurique ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) à température ambiante ($20 \text{ }^{\circ}\text{C}$), les réactivités électrochimiques des poudres A et B et des aciers A et B 316L L-PBF ont été étudiées par voltammétrie cyclique en utilisant respectivement une microélectrode à cavité et une goutte de solution déposée à la surface des matériaux. Les résultats suggèrent qu'il existe un lien entre la réponse électrochimique de la poudre et celle des aciers L-PBF.
- ❖ Dans l'acide nitrique pur (2 mol.L^{-1}) à $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, le comportement en corrosion des aciers L-PBF sans traitement thermique a été étudié dans un environnement peu agressif qui respecte les normes d'utilisation théoriques de la nuance. Les résultats montrent des caractéristiques de résistance à la corrosion similaires pour les trois aciers. Bien que la vitesse en corrosion soit légèrement plus faible dans le cas du 316L conventionnel (50 nm.an^{-1}), celles rapportées pour les aciers 316L L-PBF sont également considérées comme faibles ($131\text{-}169 \text{ nm.an}^{-1}$). Dans tous les cas, aucune marque de corrosion localisée n'est apparue en surface suggérant un phénomène de corrosion uniforme et stationnaire. Les potentiels de corrosion et les courants observés sur les courbes de polarisation indiquent que ces matériaux se trouvent sur le domaine passif en lien avec la présence en surface d'une couche d'oxyde stable, adhérente et protectrice. L'épaisseur de cette couche d'oxyde a été évaluée par SIE et semble équivalente pour les trois aciers.
- ❖ Dans l'acide nitrique (5 mol.L^{-1}) contenant du V^{5+} ($4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à ébullition ($107 \text{ }^{\circ}\text{C}$), le comportement en corrosion des aciers L-PBF a été étudié dans un environnement fortement oxydant qui est au-delà des limites préconisées d'utilisation de la nuance. L'ajout du V^{5+} augmente le pouvoir oxydant de la solution et place les aciers 316L dans le domaine transpassif. Cela se traduit par un comportement en corrosion significativement différent en fonction de

l'acier. La vitesse de corrosion est plus élevée pour l'acier 316L conventionnel ($191 \pm 14 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$) qui présente une corrosion intergranulaire sévère conduisant à la perte des grains en surface et à une évolution de type parabolique pour la perte de masse. Toutefois, les aciers 316L L-PBF se distinguent par une résistance accrue à la corrosion intergranulaire qui se traduit par des profondeurs d'attaque aux joints de grains plus faibles, une absence de perte de grains en surface et une perte de masse quasi-linéaire (décrivant un processus de corrosion généralisée). Pour les aciers A et B 316L L-PBF, les vitesses de corrosion sont plus faibles et valent respectivement $70 \pm 2 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ et $83 \pm 4 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$. Les résultats issus de la perte de masse ont été confirmés par des analyses complémentaires en LSV et SIE normalisés par la surface géométrique initiale. La diminution de la vitesse de corrosion pour B 316L L-PBF a été attribuée à son comportement spécifique vis-à-vis de deux phénomènes de corrosion localisée : la corrosion intergranulaire et cellulaire (spécifique des aciers L-PBF).

- ❖ La corrosion cellulaire se produit à la surface de l'acier A 316L L-PBF et se développe à l'intérieur du cœur cellulaire, là où les teneurs en Cr et Mo sont les plus faibles. Il a été montré que ces attaques cellulaires augmentent considérablement la fraction de surface issue de la corrosion localisée pour l'acier A 316L L-PBF. Cependant, dans le cas de l'acier B 316L L-PBF, une absence de corrosion cellulaire inattendue est observée et serait la conséquence du réseau de petites cellules internes aux grandes cellules qui ont été spécifiquement identifiées dans le chapitre 3 de ce travail. Nous en avons déduit que l'existence de ce sous-réseau cellulaire interne permet une homogénéisation de la composition du matériau et un équilibrage à plus petite échelle des surfaces anodiques et cathodiques favorable à la résistance en corrosion cellulaire de l'acier B 316L L-PBF.
- ❖ En CIG, les profondeurs d'attaques aux joints de grains sont donc élevées pour l'acier 316L conventionnel, intermédiaires pour l'acier A 316L L-PBF et très faibles pour l'acier B 316L L-PBF. Des efforts ont été réalisés pour identifier la cause des différentes cinétiques de dissolution en fonction du matériau. En premier lieu, la nature et les propriétés de la couche d'oxyde

ont été étudiés. Les résultats XPS ont montré que la composition chimique de la couche d'oxyde était comparable pour les trois aciers et qu'elle était principalement constituée de chromine. Une nouvelle méthode de traitement des données en électrochimie a été mise en place pour étudier spécifiquement les propriétés des interfaces métal/oxyde/électrolyte en corrosion localisée (i.e. lorsque la surface active du système évolue au cours de l'immersion). Cette approche repose sur la normalisation des données électrochimiques par la surface corrodée réelle. Les résultats montrent des cinétiques de réduction et des épaisseurs d'oxyde qui sont proches pour les trois aciers. La première hypothèse est que la cinétique de dissolution des joints de grains ne s'explique ni par la composition chimique (XPS) ni par les propriétés de la couche d'oxyde déterminée par SIE. Toutefois, il est essentiel de rappeler que ces analyses électrochimiques décrivent le comportement global des aciers et ne permettent pas d'identifier si des différences existent localement. Finalement, une étude de la composition chimique des joints de grains a été réalisée par SAT. Les résultats ont montré que les joints de grains du 316L conventionnel étaient enrichies en Mo, B, C et P. Ces éléments qui ségrègent aux joints de grains pourraient augmenter la réactivité de ces structures, sachant que l'ajout de Mo a déjà été décrit dans la littérature comme étant préjudiciable pour la tenue des aciers inoxydables austénitiques dans l'acide nitrique concentré et chaud. Pour l'acier B 316L L-PBF, il subsiste un doute au niveau de la composition chimique des joints de grains car il n'a pas été possible de visualiser clairement cette structure dans les volumes reconstruits.

**CHAPITRE 5 : COMPORTEMENT EN
CORROSION DES ACIERS 316L L-PBF
APRES TRAITEMENT THERMIQUE**

Ce dernier chapitre du manuscrit décrit les propriétés métallurgiques et à la corrosion des aciers 316L L-PBF après différents traitements thermiques. Deux traitements thermiques ont été sélectionnés : 1200 °C et 750 °C sous air pendant 1 h. A la suite de ces traitements, une trempe rapide à l'eau a été réalisée.

Deux axes de recherche sont mis en place pour étudier ces aciers. Le premier axe s'intéresse à leurs propriétés microstructurales et nanostructurales. La même approche expérimentale que dans le cas des aciers sans traitement thermique est mise en œuvre. Ces propriétés sont étudiées par différentes méthodes de caractérisations métallurgiques : DRX, MO, MEB/EBSD, STEM/EDS, etc. Le second axe de recherche concerne le comportement en corrosion de ces aciers en milieu nitrique fortement oxydant. Dans le chapitre 4, il a été montré que la tenue des aciers 316L L-PBF sans traitement thermique était conforme à celle attendue dans l'acide nitrique pur peu agressif (2 mol.L⁻¹ à 40 °C). Dans ces conditions, l'acier 316L reste dans le domaine passif, mais pour des conditions plus extrêmes, dépassant les normes industrielles recommandées pour l'utilisation de cet acier, des différences de comportement significatives ont été rapportées en fonction du procédé de fabrication ou encore de la matière première choisie en L-PBF. La variabilité de ces comportements en corrosion justifie l'intérêt de se focaliser également sur la tenue en milieu nitrique fortement oxydant des aciers traités thermiquement.

5.1. Caractérisation métallurgique des aciers

5.1.1. Phases cristallographiques

Les diagrammes DRX³² obtenus pour les quatre aciers L-PBF traités thermiquement sont présentés sur la Figure 86. Après traitement thermique, seule la phase austénitique est observée sans la présence d'une phase ferritique. Ces résultats sont similaires avec ceux de Voisin et al. qui suggèrent que quelle que soit la température du recuit (entre 600 °C et 1200 °C pendant 1 h), celle-ci ne provoque pas la formation d'une nouvelle phase cristallographique [83]. Les mêmes

³² Technique décrite Annexe 6 – Equipement : diffractomètre *Bruker D8 Advance*.

tendances sont décrites dans les travaux de Salman et al. et de Shamsujjoha et al. [85,86]. Toutefois, Saeidi et al. ont montré que les traitements thermiques à 1100 °C et 1400 °C induisent une transformation de la phase austénitique pure en une structure double austénitique/ferritique [88].

L'apparition du pic (110) correspondant à la ferrite n'est donc pas observée au pied du pic (111) en lien avec l'austénite. Les diagrammes DRX sont comparables avec ceux obtenus pour les aciers A et B 316L L-PBF sans traitement thermique (section 3.3.2.). L'apparition de la ferrite a été observée uniquement dans le cas de l'acier 316L conventionnel.

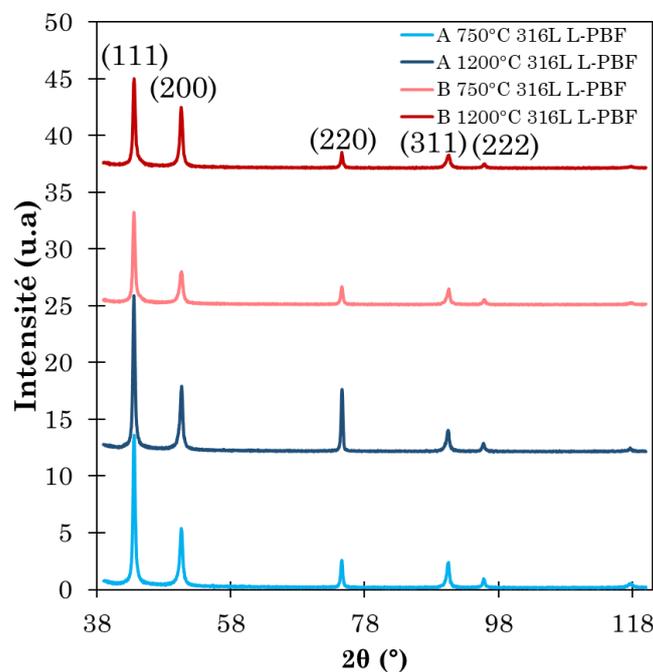


Figure 86 : Diagrammes DRX obtenus sur les aciers L-PBF traités thermiquement (analyses réalisées sur la face parallèle à la direction de fabrication).

5.1.2. Microstructure

La même approche que celle employée dans la section 3.3.3. est utilisée pour étudier la microstructure des aciers L-PBF traités thermiquement. L'objectif de ces analyses est d'identifier la morphologie, la taille moyenne des grains, la texture et également la répartition des joints de grains des aciers traités thermiquement.

Pour cela, des caractérisations par MEB/EBSD³³ sont réalisées. En parallèle, des observations par microscopie optique sont réalisées sur les échantillons d'intérêt après révélation chimique de surface à l'acide oxalique³⁴.

5.1.2.1. Aciers traités à 750 °C

Les microstructures des aciers A et B 750 °C 316L L-PBF sont rassemblées dans la même sous-section afin de comparer l'évolution de ces deux matériaux lorsqu'un même traitement thermique est appliqué.

Les observations en microscopie optique des plans // à BD des échantillons traités à 750 °C après révélation à l'acide oxalique (Figure 87.a et Figure 88.b) suggèrent un marquage préférentiel au niveau des joints de grains. Ce marquage est différent de celui observé dans le cas des aciers L-PBF sans traitement thermique. En effet, dans le cas des aciers bruts, un marquage intense au niveau des bords de fusion était préférentiellement observé sur les clichés optiques, alors que dans ce cas, les joints de bords de fusion apparaissent mais l'intensité du marquage est bien plus faible que précédemment. Cette différence de marquage pourrait être en lien avec une disparition partielle des bords de fusion ou une modification de la réactivité des joints de grains induite par le traitement thermique. D'après Li et al., après un traitement thermique à 650 °C ou 750 °C, les joints de bord de fusion, bien que plus minces en comparaison avec le matériau brut, demeurent visibles à la surface du matériau [182]. En complément, Ronneberg et al., suggèrent que des différences de composition chimiques sont présentes initialement au niveau des joints de bord de fusion [183]. D'après Li et al., l'élimination progressive des joints de bord de fusion par traitement thermique est induite par une diffusion atomique à haute température qui homogénéise la composition du bord de fusion [182].

Cette même tendance est observée également dans les plans \perp à BD. En effet, les marques parallèles liées au passage du laser en surface sont plus discrètes que

³³ Equipement : *MEB-TESCAN VEGA 3* couplé à un détecteur *Brucker Nano Quantax EBSD* – Tension d'accélération de 20 kV et WD fixée à 16 mm.

³⁴ Révélation électrochimique à l'acide oxalique (10% massique) avec une tension de 5 V et intensité de 200 mA.

dans le cas des aciers sans traitement thermique, suggérant ainsi une disparition partielle des marques de bain de fusion.

Les analyses EBSD ont été réalisées dans les deux plans ($//$ et \perp à BD) afin d'évaluer l'anisotropie au sein des aciers L-PBF traités à 750 °C pendant 1 heure. Dans les plans $//$ à BD, les aciers A et B 750 °C 316L L-PBF présentent respectivement une taille de grains moyenne de $50 \pm 35 \mu\text{m}$ et $36 \pm 20 \mu\text{m}$ (Figure 87.b et Figure 88.b). Dans les deux cas, une légère augmentation ($< 10 \mu\text{m}$) de la taille des grains est rapportée après traitement à 750 °C par rapport aux homologues bruts. Cette tendance est comparable à celle décrite par Voisin et al., considérant que la taille des grains n'augmente que très légèrement pour des traitements thermiques inférieurs à 800 °C [83]. Les rapports d'aspect moyens valent respectivement $0,24 \pm 0,14$ et $0,40 \pm 0,17$ pour A et B 750 °C 316L L-PBF. Ainsi, après traitement à 750 °C, le rapport d'aspect reste similaire aux homologues bruts, témoignant d'une non recristallisation et d'une morphologie de grains équivalente. L'acier A 750 °C 316L L-PBF présente donc une morphologie colonnaire et fortement allongée suivant la direction de construction, tandis que B 750 °C 316L L-PBF présente une morphologie de grains proche de l'équiaxe.

Dans le plan \perp à BD, les tailles moyennes et les rapports d'aspect moyens des grains sont conservés pour A et B 750 °C 316L L-PBF par rapport aux homologues bruts. Ainsi, l'anisotropie microstructurale entre les plans $//$ et \perp à BD reste similaire après traitement thermique à 750 °C.

Finalement, que ce soit au niveau des plans $//$ et \perp à BD, la texture et la répartition des joints de grains en fonction de leur angle de désorientation demeurent similaires à celles des homologues bruts, ce qui confirme une nouvelle fois l'absence de recristallisation des grains (Figure 87.c-e et Figure 88.c-e).

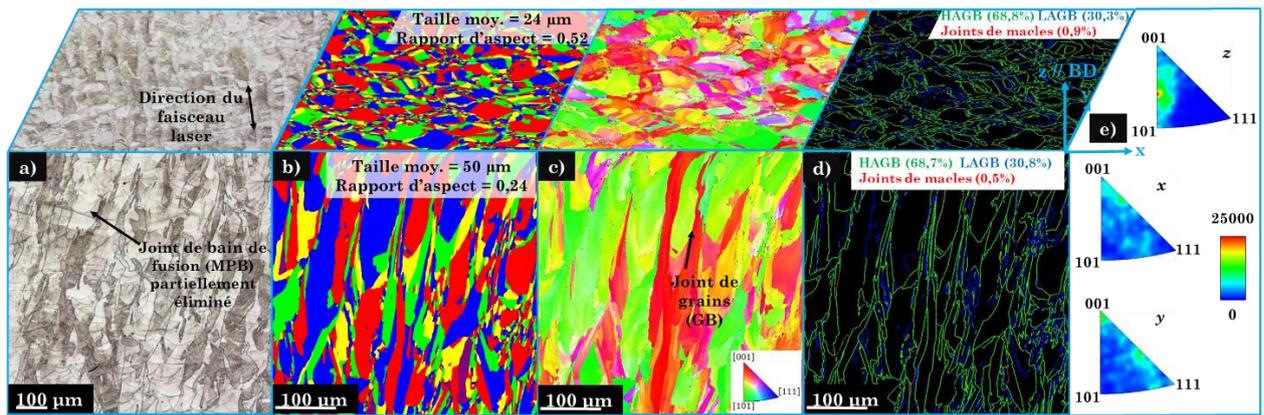


Figure 87 : Reconstruction 3D (suivant les plans // et \perp à BD) de A 750 °C 316L L-PBF - a) Micrographies optiques après attaque chimique à l'acide oxalique, b) cartographies de détermination des grains (EBSD), c) cartographies d'orientation IPF-Z (EBSD), d) cartographies de désorientation des joints de grains (EBSD) et e) texture du matériau en figure de pôle inverse obtenue sur la face // à BD (EBSD).

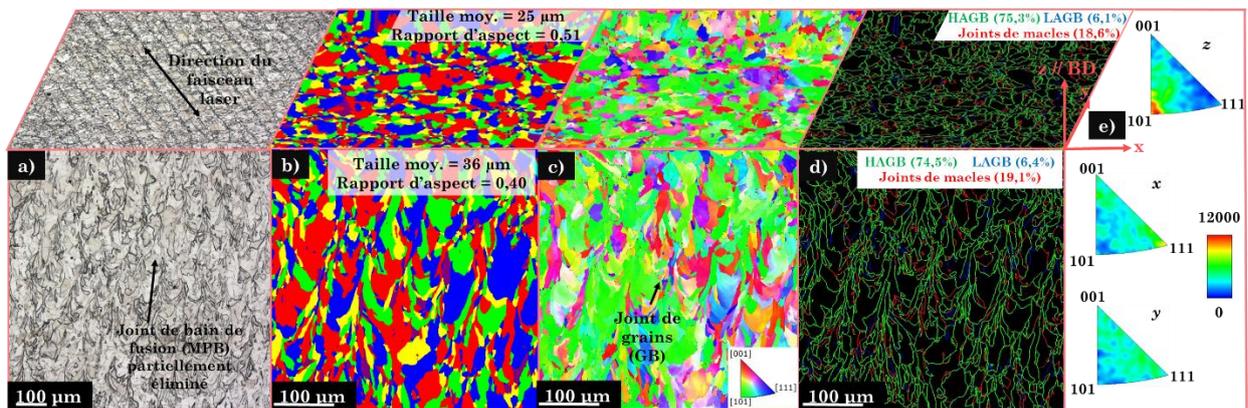


Figure 88 : Reconstruction 3D (suivant les plans // et \perp à BD) de B 750 °C 316L L-PBF - a) Micrographies optiques après attaque chimique à l'acide oxalique, b) cartographies de détermination des grains (EBSD), c) cartographies d'orientation IPF-Z (EBSD), d) Cartographies de désorientation des joints de grains (EBSD), e) texture du matériau en figure de pôle inverse obtenue sur la face // à BD (EBSD).

5.1.2.2. Aciers traités à 1200 °C

Concernant les aciers A et B 1200 °C 316L L-PBF, des différences microstructurales significatives sont obtenues lorsqu'on les compare avec les aciers traités à 750 °C pendant 1 h.

Les révélations à l'acide oxalique montrent un marquage similaire dans les deux plans // et \perp à BD. En effet, le traitement thermique à 1200 °C pendant 1 h a induit

conjointement une disparition totale des joints de bain de fusion et des marques liées au passage du laser en surface (Figure 89.a et Figure 90.a)

A partir des analyses MEB/EBSD, la taille et la morphologie des grains A et B 1200 °C 316L L-PBF ont été identifiées (Figure 89.b et Figure 90.b). D'une part, la taille des grains a augmenté après le traitement thermique à 1200 °C en comparaison avec les homologues bruts. Dans la littérature, il est décrit que les traitements thermiques à des température supérieures à 800 °C entraînent un grossissement des grains ou une « sphéroïdisation » des grains initialement cylindrique en raison de l'instabilité de Rayleigh [9]. L'augmentation de la taille des grains se produit à la fois dans les plans // et \perp à BD. Pour A 1200 °C 316L L-PBF, elle atteint $81 \pm 38 \mu\text{m}$ et $71 \pm 36 \mu\text{m}$ respectivement pour les plans // et \perp à BD. Pour B 1200 °C 316L L-PBF, elle atteint $121 \pm 68 \mu\text{m}$ et $110 \pm 60 \mu\text{m}$ pour les plans // et \perp à BD. D'après Voisin, la recristallisation des grains apparaît pour des traitements thermiques supérieurs à 1000 °C [83]. De Sonis et al. rapportent également que les aciers 316L L-PBF sont totalement recristallisés après un traitement thermique de 1 h à 1200 °C [184]. D'après Chao et al. [114], ce phénomène se produit lorsque les enchevêtrements de dislocations en lien avec la structure cellulaire disparaissent. La disparition des dislocations et de la structure cellulaire associée serait considérée comme la force motrice de la recristallisation des grains austénitiques des 316L L-PBF.

Concernant la répartition des joints de grains suivant leur angle de désorientation (Figure 89.d et Figure 90.d), des différences significatives sont observées en comparaison avec les homologues bruts et après traitement à 750 °C. Pour A et B 1200 °C 316L L-PBF, la quantité de joints de macles a significativement augmenté. Par exemple, dans le plan // à BD pour A 1200 °C 316L L-PBF, la quantité de joints de macles atteint 22,2% alors qu'elle était initialement de 0,7% au sein de l'acier brut. Pour B 1200 °C 316L L-PBF, la quantité de joints de macles est encore plus élevée et atteint 60,2%. Cette valeur est la conséquence des propriétés spécifiques de l'acier brut B 316L L-PBF. Ce dernier contenait une quantité de joints de macles significativement plus élevée (17,2%) par rapport à A 316L L-PBF. L'augmentation de la quantité de joints de macles après traitement à 1200 °C est un phénomène connu dans la littérature [83] : elle est la conséquence d'une recristallisation, au

moins partielle, des matériaux. Dans ce cas, ce traitement thermique est adapté lorsque l'objectif est d'effacer les traces du procédé L-PBF. Néanmoins, la texture semble peu affectée par les traitements thermiques (Figure 89.c,e et Figure 90.c,e). Les alignements suivant les directions (100) et (110) en lien avec la direction de construction et la source de chaleur en mouvement restent présents. La même observation est rapportée par Voisin et al., bien qu'il suggère néanmoins une légère perturbation de la direction (100) pour des températures supérieures à 1100 °C [83].

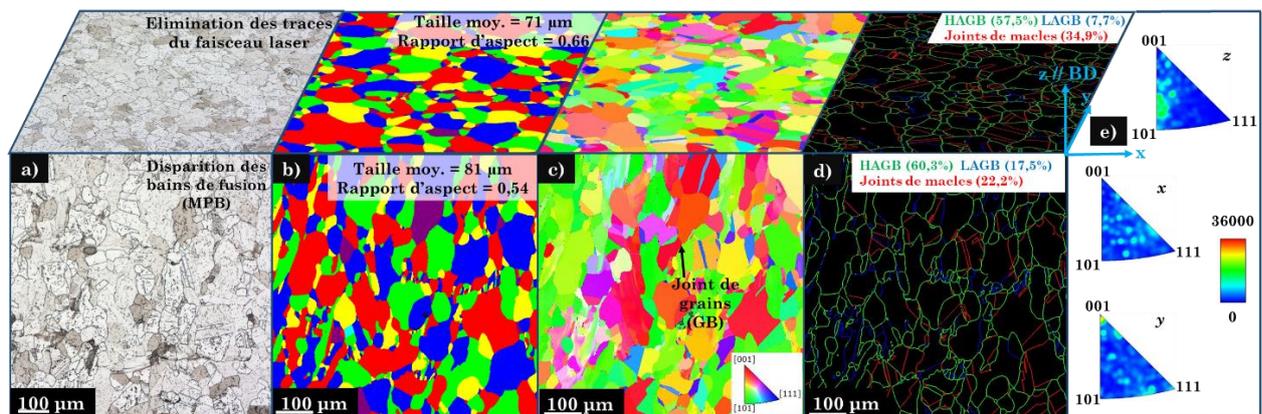


Figure 89 : Reconstruction 3D (suivant les plans // et \perp à BD) de A 1200 °C 316L L-PBF - a) Micrographies optiques après attaque chimique à l'acide oxalique, b) cartographies de détermination des grains (EBSD), c) cartographies d'orientation IPF-Z (EBSD), d) cartographies de désorientation des joints de grains (EBSD), e) texture du matériau en figure de pôle inverse obtenue sur la face // à BD (EBSD).

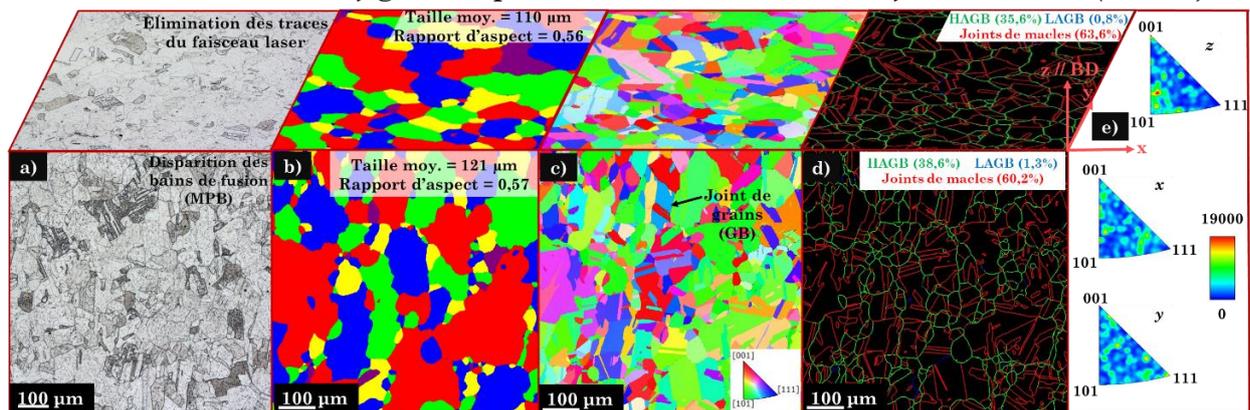


Figure 90 : Reconstruction 3D (suivant les plans // et \perp à BD) de B 1200 °C 316L L-PBF - a) Micrographies optiques après attaque chimique à l'acide oxalique, b) cartographies de détermination des grains (EBSD), c) cartographies d'orientation IPF-Z (EBSD), d) cartographies de désorientation des joints de grains (EBSD) e) texture du matériau en figure de pôle inverse obtenue sur la face // à BD (EBSD).

5.1.3. Nanostructure

L'étude des nanostructures présentes au sein des aciers L-PBF traités thermiquement est réalisée en plusieurs étapes. Premièrement, l'observation au MEB³⁵ après révélation à l'acide oxalique est réalisée sur l'ensemble des échantillons traités thermiquement.

En outre, pour les échantillons traités à 750 °C, des analyses complémentaires plus fines sont réalisées au FIB en mode BF/STEM³⁶ sur des lames préalablement amincies par un faisceau ionique focalisé (FIB). Finalement, des analyses complémentaires sont réalisées au MET³⁷ sur les mêmes lames minces que précédemment.

5.1.3.1. Aciers traités à 750 °C

Différentes nanostructures apparaissent à la surface des échantillons traités à 750 °C pendant 1 h après révélation à l'acide oxalique (Figure 91.a et Figure 92.a). Comme pour leurs homologues bruts, des cellules de solidification apparaissent à l'intérieur des grains du matériau. Ces dernières sont réparties uniformément à la surface des échantillons et se distinguent entre elles par des directions de solidification qui leur sont propres. Les différentes directions de solidification cellulaire sont séparées par des frontières décrites comme étant les joints de bains de fusion et/ou les joints de grains. Comme cela a été décrit dans la section 3.3.4., les cellules de solidification sont constituées d'une paroi et d'un cœur cellulaire. Toutefois, après révélation à l'acide oxalique de la surface des aciers traités à 750 °C, le marquage différentiel entre la paroi et le cœur de la cellule est plus difficilement observable. C'est la conséquence de l'évolution des cellules induites lors du traitement à 750 °C. Les simulations CALPHAD et les résultats expérimentaux décrits dans la littérature montrent que ce traitement induit un

³⁵ Equipement : *MEB FEG Zeiss ULTRA55* muni d'un détecteur *SE* – Tension d'accélération de 15 kV et WD de 5 mm.

³⁶ Equipement : *STEM-FIB Zeiss Cross-Beam 550* – Détection en mode *BF STEM* - Tension d'accélération de 15 kV et WD de 8 mm.

³⁷ Equipement : *MET JEM-2100 Plus* – Détection en mode *HAADF/STEM/EDS* - Tension d'accélération de 200 kV.

équilibrage intermédiaire des teneurs en Cr et Mo entre la matrice et les parois cellulaires. Cet équilibrage des teneurs en Cr et Mo est associé à une disparition partielle des cellules et des dislocations initialement enchevêtrées dans la paroi des cellules [83]. De plus, il a été rapporté dans la littérature que les cellules deviennent plus grossières lorsque la température du recuit augmente jusqu'à 800 °C [185]. Au-delà de cette température, ces nanostructures deviennent instables [83]. Dans le cas des aciers de l'étude, les tailles moyennes des grandes cellules ont effectivement augmenté et valent respectivement 458 ± 94 nm et 493 ± 92 nm pour A et B 750 °C 316L L-PBF. Toutefois, la détermination de la taille moyenne est plus délicate pour ces matériaux en raison d'une grande variabilité de tailles et de formes cellulaires à la surface des échantillons.

En outre, un nombre important d'inclusions apparaît à la surface des aciers traités à 750 °C. Il est admis dans la littérature que les précipités d'oxyde de Mn et Si typique des 316L L-PBF grossissent significativement lorsque des traitements thermiques à températures élevées sont appliqués (> 1000 °C) [114]. Pour des températures inférieures à 800 °C, il a été observé que les parois cellulaires restent parsemées de précipités sans qu'il y ait une influence significative sur les propriétés mécaniques [83].

Les dislocations, initialement concentrées au niveau des parois cellulaires dans les aciers bruts, évoluent également sans pour autant être totalement éliminées lors du traitement thermique à 750 °C (Figure 91.b et Figure 92.b). En effet, la quantité de dislocations observées semble comparativement plus faible par rapport aux aciers bruts. De plus, l'enchevêtrement de ces dernières au niveau des parois cellulaires est plus difficilement visualisable. Ainsi, les dislocations se répartissent de manière désordonnée dans la matrice. Ce désordre se produit parallèlement à l'évolution de la structure cellulaire.

Des analyses réalisées en mode HAADF STEM couplé à un détecteur EDS ont été réalisées afin d'étudier les différences de composition chimique locales au niveau des nanostructures de ces aciers. Les cartographies EDS obtenues pour A et B 750 °C 316L L-PBF sont respectivement présentées sur les Figure 91.c et Figure 92.c. Dans les deux cas, les petits précipités semblent similaires à ceux observés

au sein des homologues bruts (bien que ces petits précipités soient difficilement détectables au niveau des cartographies EDS de B 750 °C 316L L-PBF). Pour les deux échantillons, des contrastes chimiques ont été détectées en HAADF/STEM, au niveau des joints de grains, qui sont attribués à des enrichissements significatifs en Mo et Si au niveau des joints de grains. Des observations comparables ont été décrites dans la littérature pour un acier 316L L-PBF ayant subi un traitement thermique de vieillissement sous vide à 700 °C pendant 100 h [186]. Pour cet acier vieilli, des carbures de Cr et des siliciures (Mo_3Si) ont précipité aux joints de grains [186]. Dans notre étude, les carbures de Cr n'ont pas été observés, mais il est probable que les siliciures observés par Yin et al. soient du même type que ceux décrits pour A et B 750 °C 316L L-PBF. Il faut noter que la précipitation de Mo_3Si n'est pas courante pour les aciers 316L conventionnels et serait probablement induite par une ségrégation accentuée en raison des oxydes métastables riches en Si au sein du 316L L-PBF [186]. En effet, des simulations thermodynamiques ont confirmé que la ségrégation locale dans les 316L L-PBF pouvait modifier la précipitation. D'après ces résultats, une concentration plus élevée en Si le long des joints de grains serait nécessaire pour induire la précipitation des Mo_3Si [186]. Cependant, cette concentration plus élevée en Si aux joints de grains n'est pas observée expérimentalement pour l'acier 316L L-PBF vieilli à 700 °C pendant 100 h, ce qui amène à supposer que ce sont les oxydes de Si, métastables et initialement présent dans le 316L L-PBF, qui augmenteraient l'activité locale du Si [186].

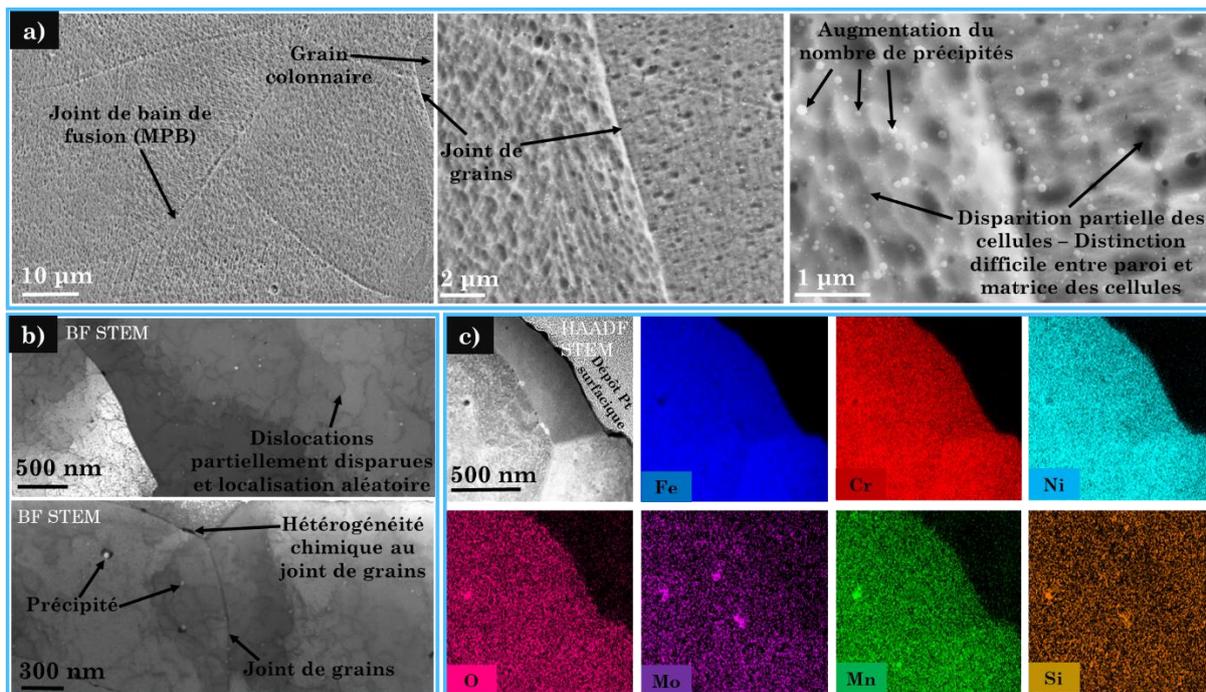


Figure 91 : Nanostructures présentes au sein de A 750 °C 316L L-PBF a) observations MEB à différentes échelles après révélation à l'acide oxalique des cellules de solidification, b) observations BF/STEM sur des lames minces et c) cartographies STEM/EDS en Fe, Cr, Ni, O, Mo, Mn, Si.

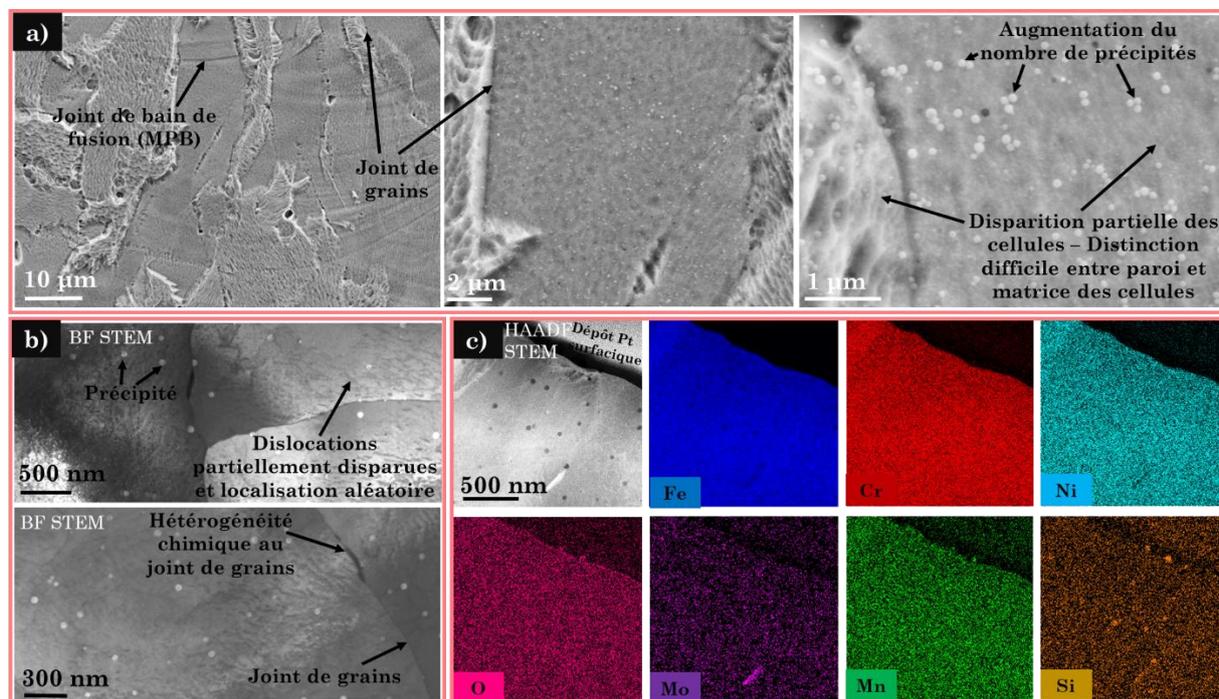


Figure 92 : Nanostructures présentes au sein de B 750 °C 316L L-PBF a) observations MEB à différentes échelles après révélation à l'acide oxalique des cellules de solidification, b) observations BF/STEM sur des lames minces et c) cartographies STEM/EDS en Fe, Cr, Ni, O, Mo, Mn, Si.

5.1.3.2. Aciers traités à 1200 °C

Pour les aciers traités à 1200 °C pendant 1 h (Figure 93), les révélations à l'acide oxalique confirment le phénomène de recristallisation des grains décrits dans la section 5.1.2.2. On observe une disparition totale des cellules de solidification initialement contenues dans les grains. Au-delà de 800 °C, ces nanostructures deviennent instables [83] et les dislocations disparaissent également [9].

De plus, une augmentation de la taille ainsi qu'une diminution du nombre de précipités sont clairement observées, en accord avec les résultats de la littérature décrivant une coalescence des précipités d'oxydes de Mn et Si pour des traitements thermiques supérieurs à 1000 °C [83].

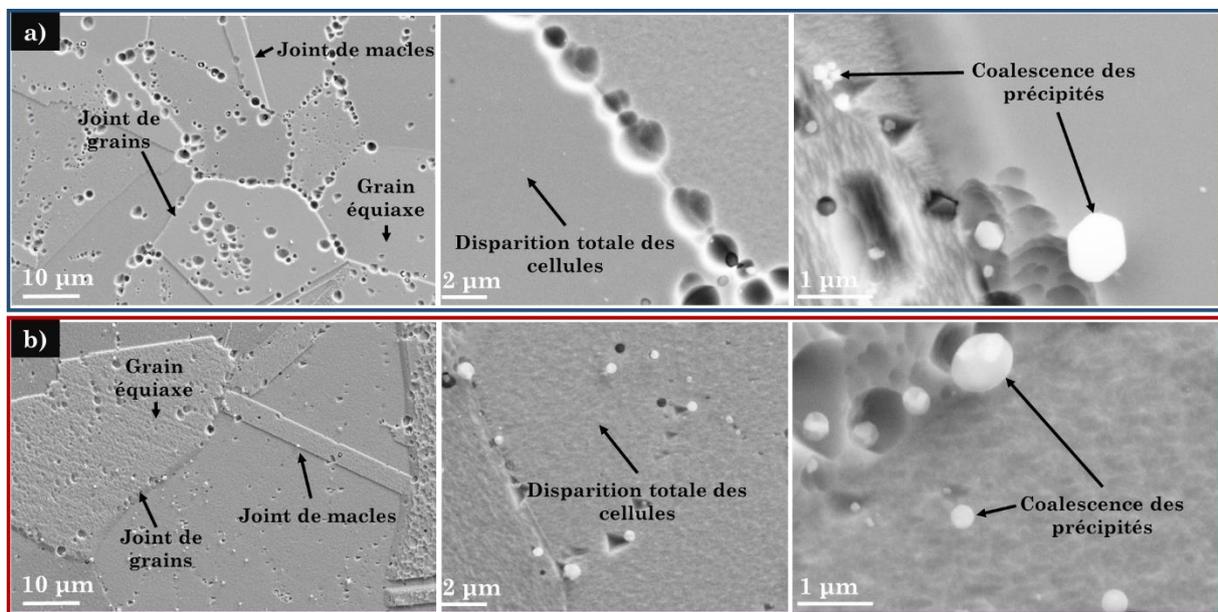


Figure 93 : Observations MEB à différentes échelles après révélation à l'acide oxalique pour l'acier a) A 1200 °C 316L L-PBF et b) B 1200 °C 316L L-PBF.

5.2. Réactivité des aciers 316L traités thermiquement dans l'acide nitrique contenant des ions oxydants

Le comportement en corrosion des aciers 316L L-PBF après traitements thermiques a été étudié dans de l'acide nitrique (5 mol.L⁻¹) contenant des ions oxydants (V⁵⁺, 4.10⁻³ mol.L⁻¹) à la température d'ébullition. Le comportement en corrosion est étudié uniquement selon les surfaces parallèles à la direction de fabrication lors du procédé. En effet, la géométrie de ces échantillons est la même

que dans le cas des homologues bruts et met en jeu une fraction de surface perpendiculaire à BD qui est très petite et donc négligeable par rapport à la fraction de surface parallèle à BD.

5.2.1. Cinétique de corrosion : Essais d'immersion

Le même montage expérimental que celui utilisé pour les homologues bruts a été mis en place pour les essais gravimétriques des 316L L-PBF traités thermiquement. Le principe est de suivre la perte de masse et l'évolution de l'état de surface de ces matériaux dans les mêmes conditions afin de comparer leurs performances et les mécanismes de corrosion.

5.2.1.1. Evolution de la perte de masse au cours du temps

L'évolution de la perte de masse cumulée des aciers 316L L-PBF traités thermiquement est présentée sur la Figure 94. Ces pertes de masse sont systématiquement normalisées par la surface géométrique initiale des échantillons.

Des différences de cinétique de perte de masse sont clairement observées en fonction du traitement thermique appliqué sur les 316L L-PBF. En effet, les aciers traités à 1200 °C montrent une évolution plutôt linéaire de la perte de masse. Cette évolution linéaire est du même type que celle décrite dans le cas des homologues bruts et reflète plutôt un processus de corrosion uniforme avec une vitesse constante. A l'inverse, les aciers traités à 750 °C montrent une évolution de type parabolique de la perte de masse du même type que celle décrite dans le cas du 316L conventionnel. Cette évolution parabolique est typiquement obtenue pour des matériaux sensibles à la corrosion intergranulaire [94].

Les matériaux A et B 750 °C 316L L-PBF présentent des pertes de masse cumulées après 240 h d'immersion plus élevées, valant respectivement $315 \pm 39 \text{ mg.dm}^{-2}$ et $385 \pm 17 \text{ mg.dm}^{-2}$. A partir de l'évolution de la perte de masse cumulée, les vitesses de corrosion sont calculées en supposant une vitesse de dissolution uniforme pour A et B 750 °C 316L L-PBF, et valent respectivement $162 \pm 13 \text{ }\mu\text{m.an}^{-1}$ et $202 \pm 18 \text{ }\mu\text{m.an}^{-1}$. La perte de masse et la vitesse de corrosion sont d'ailleurs plus élevées

pour B 750 °C 316L L-PBF. En supposant que ces aciers subissent principalement une corrosion intergranulaire, il est probable que cette cinétique plus élevée soit en lien avec une perte de grain plus rapide au cours de l'immersion, induite par une taille de grains plus petite pour le matériau B 750 °C 316L L-PBF. En considérant une vitesse de dissolution quasi-équivalentes des joints de grains pour les échantillons A et B 750 °C 316L L-PBF, la consommation totale du joint de grains se fera plus rapidement dans le cas d'un acier avec une taille de grains plus faible.

Pour les matériaux A et B 1200 °C 316L L-PBF, les pertes de masse sont plus faibles et valent respectivement $119 \pm 3 \text{ mg.dm}^{-2}$ et $138 \pm 2 \text{ mg.dm}^{-2}$, ce qui permet de calculer les vitesses de corrosion respectives de $60 \pm 1 \text{ }\mu\text{m.an}^{-1}$ et $69 \pm 1 \text{ }\mu\text{m.an}^{-1}$.

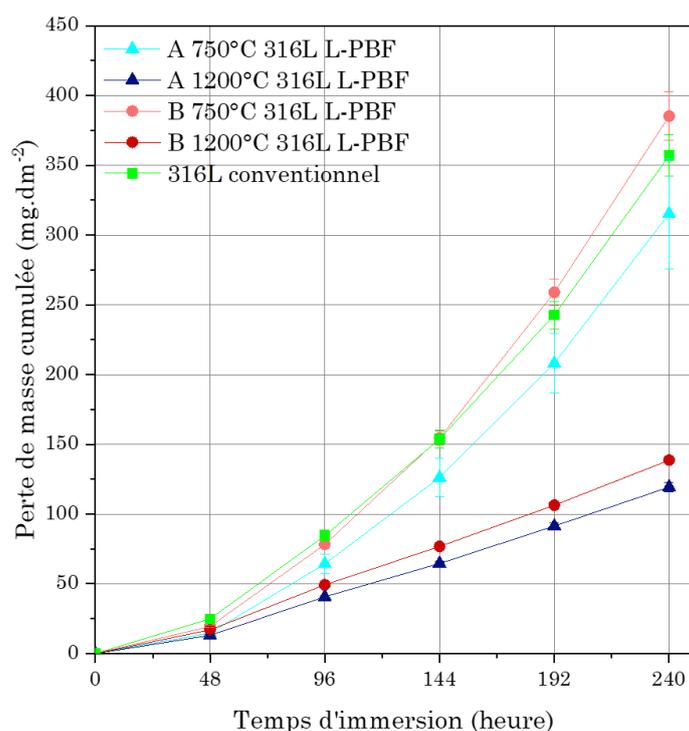


Figure 94 : Mesure de la perte de masse cumulée pour les aciers 316L traités thermiquement en fonction du temps d'immersion dans l'acide nitrique contenant du V^{5+} à ébullition (107 °C). La perte de masse est normalisée par la surface géométrique initiale. Les résultats du 316L conventionnel sont présentés à titre comparatif.

5.2.1.2. Morphologie de corrosion

L'évolution des états de surface en microscopie optique et les analyses d'image associées sont présentées sur les Figure 95 et Figure 96. Les analyses d'images ont pour objectif d'évaluer la fraction de surface issue de la corrosion localisée (en rouge).

Comme dans le cas des homologues bruts, les premiers instants de l'immersion induisent un marquage initial des joints de grains des aciers traités à 750 °C (Figure 95) qui se traduit par une fraction de corrosion localisée inférieure à 20% dans les deux cas. Après 48 h d'immersion, la fraction de corrosion localisée de B 750 °C 316L L-PBF est légèrement plus élevée (17%) par rapport à celle de l'acier A 750 °C 316L L-PBF. Cette différence est logique si l'on considère la taille des grains plus petite de ce matériau qui se traduit par une densité de joints de grains surfacique plus élevée. Au cours des périodes d'immersion suivantes, on observe que l'attaque des joints de grains s'intensifie fortement dans les deux cas. La fraction de corrosion localisée après 240 h d'immersion est d'ailleurs largement plus élevée par rapport au 316L conventionnel qui était de 40%. Les observations en microscopie optique montrent que le déchaussement des grains survient dès 96 h d'immersion pour les aciers traités à 750 °C, provoquant ainsi l'aggravation de la perte de masse.

Néanmoins, pour le matériau A 750 °C 316L L-PBF, la fraction de corrosion localisée après 240 h d'immersion n'est pas uniquement due à la corrosion intergranulaire, puisque des zones sombres sont également identifiées comme des attaques à l'intérieur des grandes cellules de solidification. Ce phénomène provoque une augmentation significative de la fraction de corrosion localisée en surface (67% après 240 h d'immersion).

Pour le matériau B 750 °C 316L L-PBF, ces zones sombres n'apparaissent pas et seul le marquage des joints de grains et le détachement des grains sont observées. Pour cette raison, la fraction de corrosion localisée rapportée à la surface de B 750 °C 316L L-PBF est plus faible que pour le matériau A 750 °C 316L L-PBF, et vaut 58%.

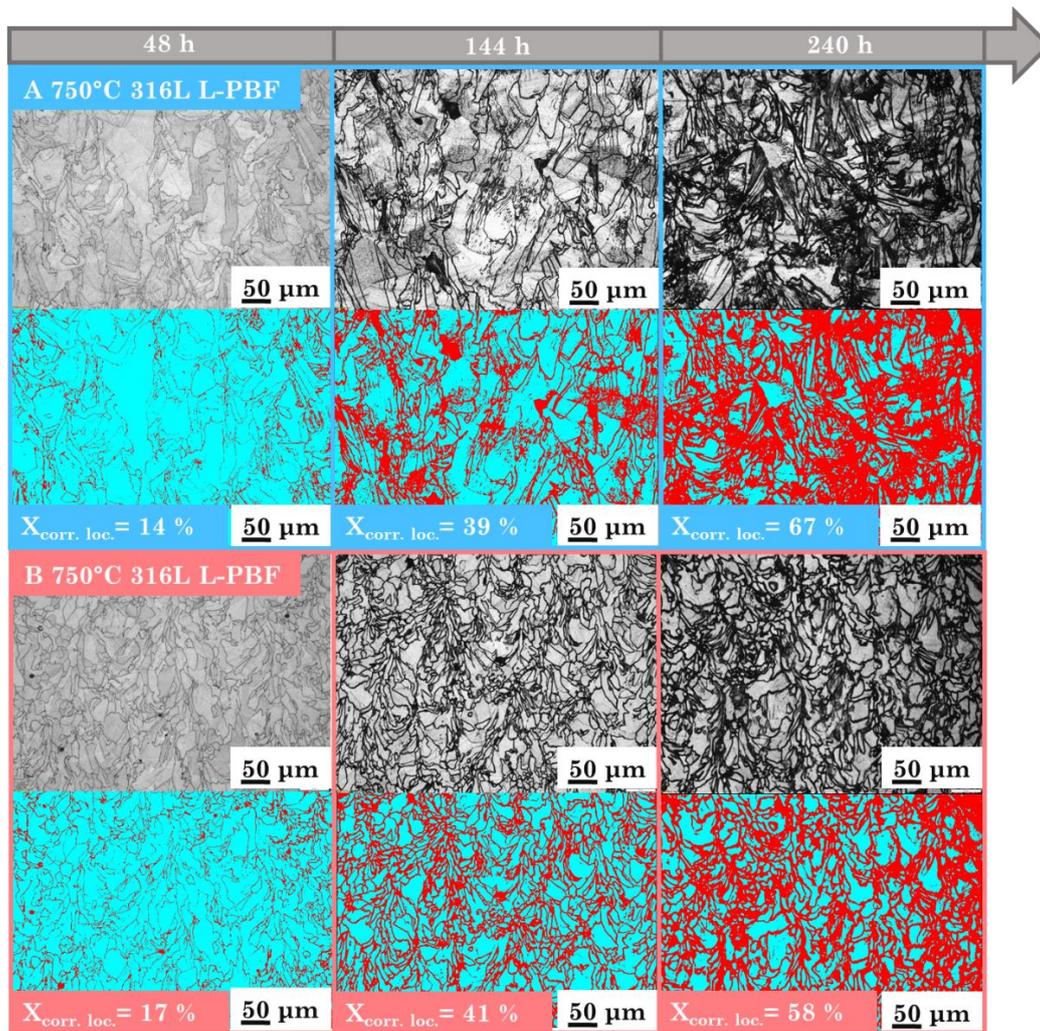


Figure 95 : Observations au microscope optique de la surface des aciers 316L traités à 750 °C dans l'acide nitrique contenant du V^{5+} à ébullition (107 °C) après 48 h, 144 h et 240 h d'immersion. Les analyses d'images déterminent deux fractions de surface : la fraction de surface issue de la corrosion localisée (rouge) et la fraction de surface non liée à une corrosion localisée (bleu).

Concernant les aciers traités à 1200 °C (Figure 96), pour les premiers instants d'immersion, on observe toujours le marquage initial des joints de grains, mais il se manifeste cette fois-ci par une fraction de corrosion localisée plus faible (< 10%). Ce marquage initial des joints de grains est également plus faible que celui des homologues sans traitement thermique. Cette diminution est principalement attribuée à l'augmentation de la taille des grains (en lien avec une diminution de la densité de joints de grains) provoquée par la recristallisation lors du traitement à 1200 °C. Au cours des périodes d'immersion suivantes, on observe que l'attaque des joints de grains s'intensifie sans pour autant provoquer une augmentation importante de la fraction de corrosion localisée. Dans les deux cas, la fraction de

corrosion localisée ne dépasse pas 25% après 240 h d'immersion. La perte de grains à la surface des matériaux n'est pas observée. Cette absence de déchaussement de grains au cours du temps se traduit par une perte de masse plus faible et quasi-linéaire des aciers traités à 1200 °C. Toutefois, les investigations « macroscopiques » à la surface de ces aciers suggèrent qu'il existe des zones contenant des grains de plus petites tailles à la surface du matériau B 1200 °C 316L L-PBF. Ces petits grains témoignent d'une recristallisation partielle, si bien que des plus petits grains non recristallisés coexistent avec des grains plus gros recristallisés.

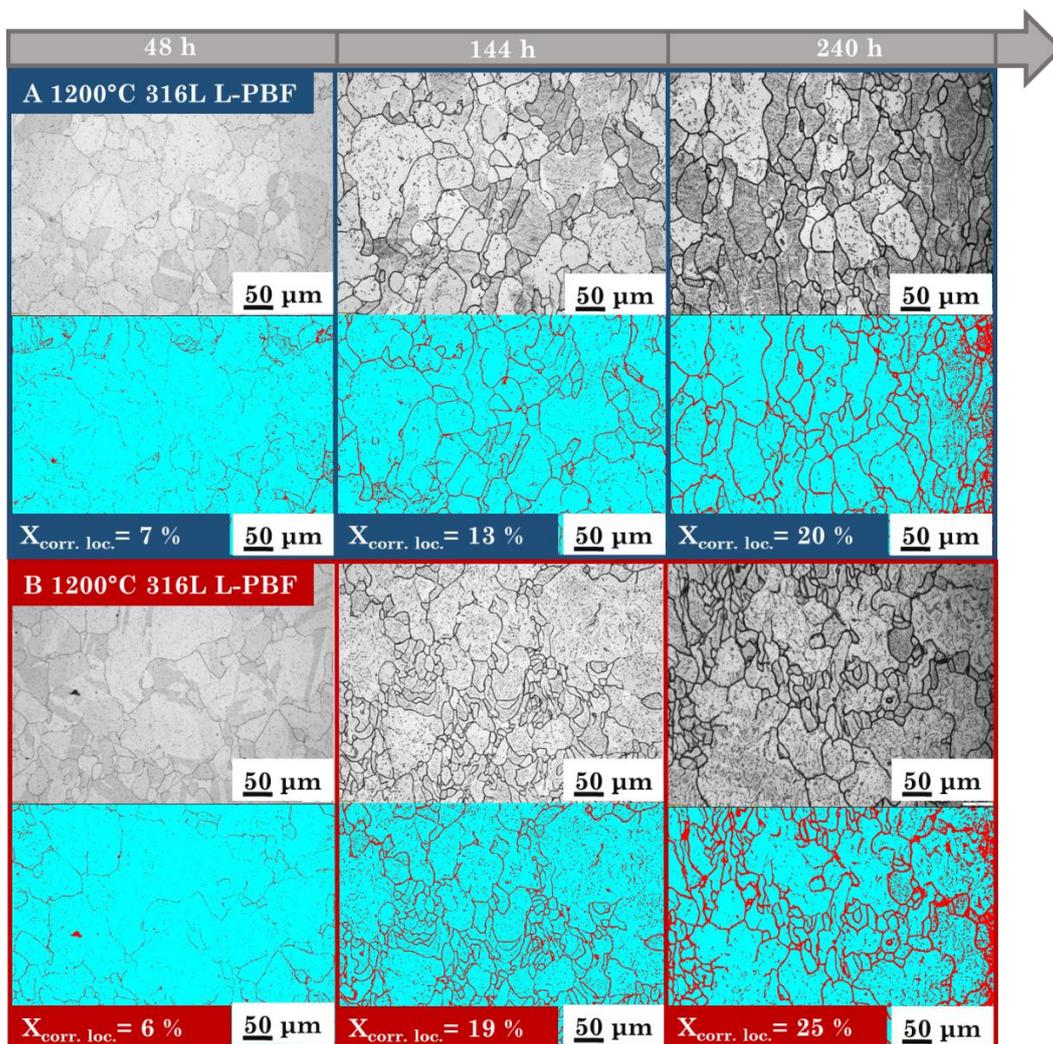


Figure 96 : Observations au microscope optique de la surface des aciers 316L traités à 1200 °C dans l'acide nitrique contenant du V⁵⁺ à ébullition (107 °C) après 48 h, 144 h et 240 h d'immersion. Les analyses d'images associées déterminent deux fractions de surface : fraction de surface issue de la corrosion localisée (rouge) et fraction de surface non liée à une corrosion localisée (bleu).

Des caractérisations post-corrosion plus fines ont été réalisées au MEB³⁸ et par profilométrie optique³⁹ sur les aciers traités thermiquement. Les résultats obtenus à la surface des échantillons traités à 750 °C sont présentés sur la Figure 97. Dans les deux cas, la perte de grains à la surface des matériaux est observée. Localement des détachements de précipités apparaissent en surface. Ces détachements sont reconnaissables de par leur aspect, puisqu'il s'agit de crevasses hémisphériques en surface rappelant la morphologie sphérique typique des précipités d'oxyde.

Cependant, des différences entre les aciers A et B 750 °C 316L L-PBF concernent à nouveau l'attaque cellulaire. En effet, pour le matériau A 750 °C 316L L-PBF, les attaques cellulaires, bien que plus faibles et moins ordonnées par rapport à son homologue brut, demeurent toujours présentes en surface. Bien que la disparition partielle des cellules de solidification ait été observée après un traitement à 750 °C, certaines matrices cellulaires résiduelles demeurent sensibles en milieu nitrique fortement oxydant, étant donné que les parois et les matrices des cellules forment un couplage galvanique [105,177].

Toutefois, pour le matériau B 750 °C 316L L-PBF, la résistance accrue à la corrosion cellulaire, qui était déjà constatée pour le matériau à l'état brut, est à nouveau observée. Comme précédemment, le sous réseau cellulaire interne aux grandes cellules, spécifiquement induit avec l'utilisation de la poudre B, assure la protection contre la corrosion des grandes cellules. Dans le cas du matériau B 316L L-PBF, nous avons conclu que l'existence du sous-réseau cellulaire interne assurait une homogénéisation de la composition du matériau et un équilibrage à plus petite échelle des surfaces anodiques et cathodiques favorable à la résistance en corrosion cellulaire, en accord avec les travaux de Revilla et al. [105].

³⁸ Equipement : *MEB Zeiss ULTRA55 FEG* couplé à un détecteur *SE* – Tension d'accélération de 30 kV et WD fixée à 4 mm.

³⁹ Equipement : *Profilomètre optique Contour GT-K Brucker* (lumière verte et mode VSI).

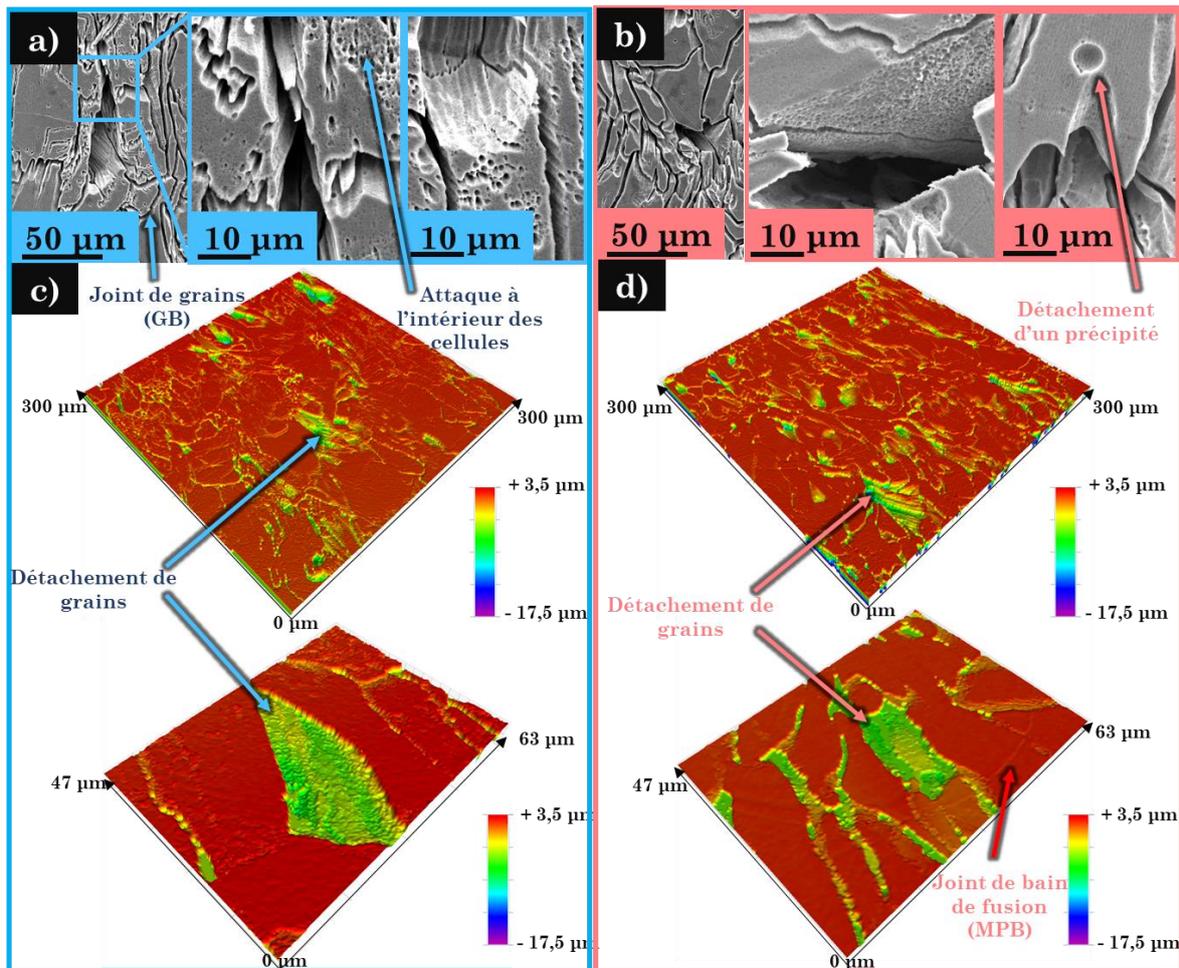


Figure 97 : Observations des morphologies de corrosion après 240 h d'immersion dans l'acide nitrique contenant du V^{5+} à la température d'ébullition ($107\text{ }^{\circ}\text{C}$) - a) et b) observations MEB à différents grossissements pour A $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 316L L-PBF et B $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 316L L-PBF. c) et d) Observations au profilomètre optique pour A $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 316L L-PBF et B $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 316L L-PBF.

Les résultats obtenus pour les échantillons traités à $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont présentés sur la Figure 98. Pour ces matériaux, la morphologie et le comportement en corrosion semblent équivalents. Dans les deux cas, le marquage des joints de grains apparaît mais ne conduit à aucune perte de grains en surface. Les joints de bains de fusion et les cellules de solidification étant totalement éliminés suite à ce traitement thermique, aucun marquage de ce type n'est observé. La morphologie de corrosion pour ces aciers montre également des crevasses hémisphériques en surface, à l'intérieur même des grains. Comme pour les aciers traités à $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, il s'agit du détachement des précipités sphériques d'oxyde. L'intensité de ce type d'attaque au niveau des précipités semble néanmoins variable en fonction du grain lui-même. Le traitement thermique à $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ induit une coalescence des précipités se

traduisant par une diminution de la quantité de ces inclusions et une augmentation de leur taille. Toutefois, cette coalescence ne se produit pas de manière homogène sur l'ensemble de la surface en fonction du grain considéré. Pour certains grains, une forte coalescence apparaît, tandis que pour d'autres, une faible coalescence est observée.

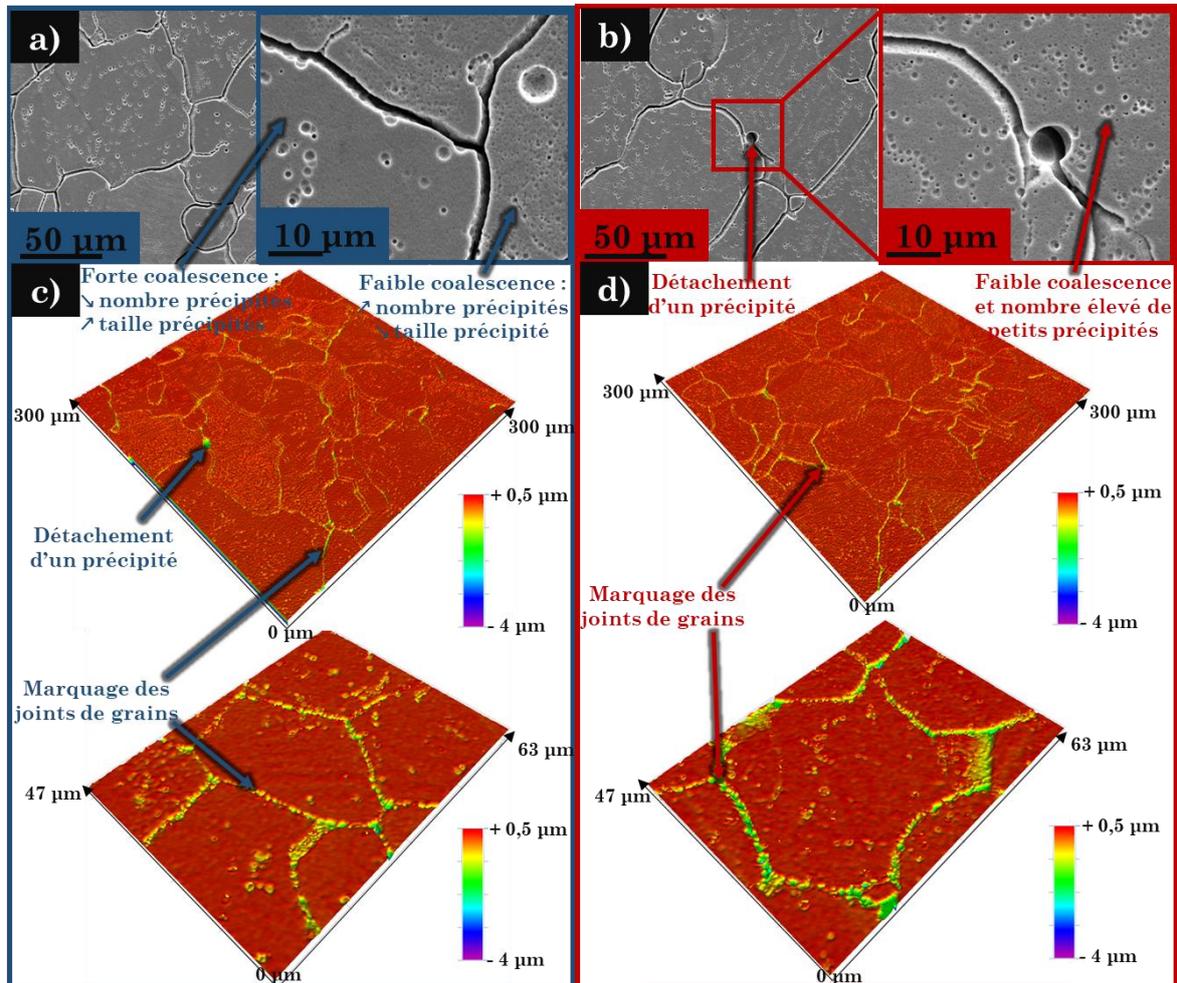


Figure 98 : Observations des morphologies de corrosion après 240 h d'immersion dans l'acide nitrique contenant du V^{5+} à la température d'ébullition (107 °C) - a) et b) observations MEB à différents grossissements respectivement pour A 1200 °C 316L L-PBF et B 1200 °C 316L L-PBF. c) et d) observations au profilomètre optique pour A 1200 °C 316L L-PBF et B 1200 °C 316L L-PBF.

Des observations en coupes transversales ont été réalisées par microscopie optique et sont présentées sur la Figure 99. Ces observations témoignent de la profondeur d'attaque au niveau des joints de grains. Ces profondeurs sont significativement différentes en fonction du traitement thermique appliqué. La profondeur des sillons est plus élevée dans le cas des aciers traités à 750 °C, ce qui confirme la cinétique de dissolution plus rapide de ces structures à l'origine de la perte de

grains en surface. Pour les matériaux A et B 1200 °C 316L L-PBF, les profondeurs des sillons sont très faibles et confirment l'augmentation de la résistance à la corrosion intergranulaire.



Figure 99 : Observations des aciers 316L traités thermiquement en coupes transversales par microscopie optique après 240 h d'immersion dans de l'acide nitrique contenant du V^{5+} à ébullition (107 °C). Les résultats du 316L conventionnel sont présentés à titre comparatif.

Dans les parties suivantes, le comportement électrochimique des aciers traités thermiquement est étudié par des LSV et SIE.

5.2.2. Réponse électrochimique des aciers 316L L-PBF traités thermiquement en milieu fortement oxydant

5.2.2.1. Courbes de polarisation

Des mesures de polarisation linéaire ont été réalisées après 240 h d'immersion et la densité de courant a été tracée en fonction du potentiel dans une représentation de Tafel (Figure 100). Le E_{corr} est quasi-équivalent pour les quatre aciers traités thermiquement et les valeurs sont proches de 0,45 V/ESM. Cette valeur correspond à celle décrite pour les homologues bruts et le 316L conventionnel. A nouveau, la forme des courbes anodiques et l'augmentation de la densité de courant avec le

potentiel indiquent que les aciers traités thermiquement ont un potentiel de corrosion qui se situe au pied de la transpassivité.

Les résultats suggèrent des différences significatives de courant de corrosion (J_{corr})⁴⁰ en fonction du traitement thermique appliqué. Pour les matériaux A et B 750 °C 316L L-PBF, les courants de corrosion valent environ 38 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, alors qu'ils valent environ 13 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les matériaux traités à 1200 °C. Il faut noter que cette dernière valeur est similaire à celle obtenue pour les homologues bruts. Or, d'après la loi de Faraday, le courant de corrosion est proportionnel à la vitesse de corrosion du matériau. Ainsi, des courants de corrosion et donc des vitesses de corrosion plus élevées sont rapportées pour les aciers traités à 750 °C, ce qui est en accord avec les résultats issus de la perte de masse. Pour de faibles surtensions cathodiques, on observe une augmentation de la densité de courant qui varie d'un matériau à un autre. Les densités de courant cathodique des aciers traités à 750 °C sont supérieures à celles des aciers traités à 1200 °C. Ces différences de courant cathodiques dépendent des propriétés physico-chimiques de la couche d'oxyde [57] et de l'évolution de la surface active au cours du temps. Dans le précédent chapitre, il a été montré que cette méthode de normalisation par la surface géométrique initiale n'est pas adaptée pour comparer les propriétés physico-chimiques de la couche d'oxyde puisqu'elle ne s'affranchit pas de l'effet lié à l'augmentation de la surface active au cours du temps.

⁴⁰ Les courants de corrosion sont déterminés par extrapolation des droites de Tafel (tangentes des branches anodique et cathodique, à une valeur de potentiel égale à $E_{corr} \pm 100 \text{ mV}$).

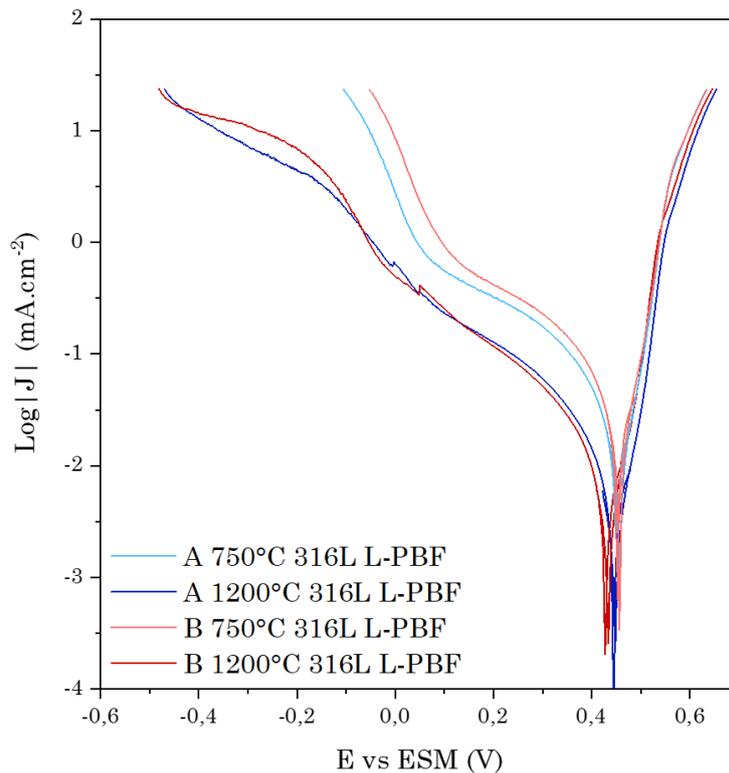


Figure 100 : Balayages linéaires de potentiel réalisés sur les aciers 316L traités thermiquement après 240 h d'immersion avec une vitesse de balayage de $0,2 \text{ mV.s}^{-1}$ dans de l'acide nitrique contenant du V^{5+} à la température d'ébullition ($107 \text{ }^\circ\text{C}$). Les résultats sont normalisés par la surface géométrique initiale.

5.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées après 24 h, 48 h, 96 h, 144 h, 192 h et 240 h d'immersion pour les aciers traités thermiquement. Les représentations de Nyquist des mesures SIE sont présentées sur la Figure 101. Comme pour les homologues bruts et le 316L conventionnel, les diagrammes d'impédance suggèrent la présence d'une unique boucle capacitive dont le diamètre décrit la résistance de transfert de charge, inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion du matériau.

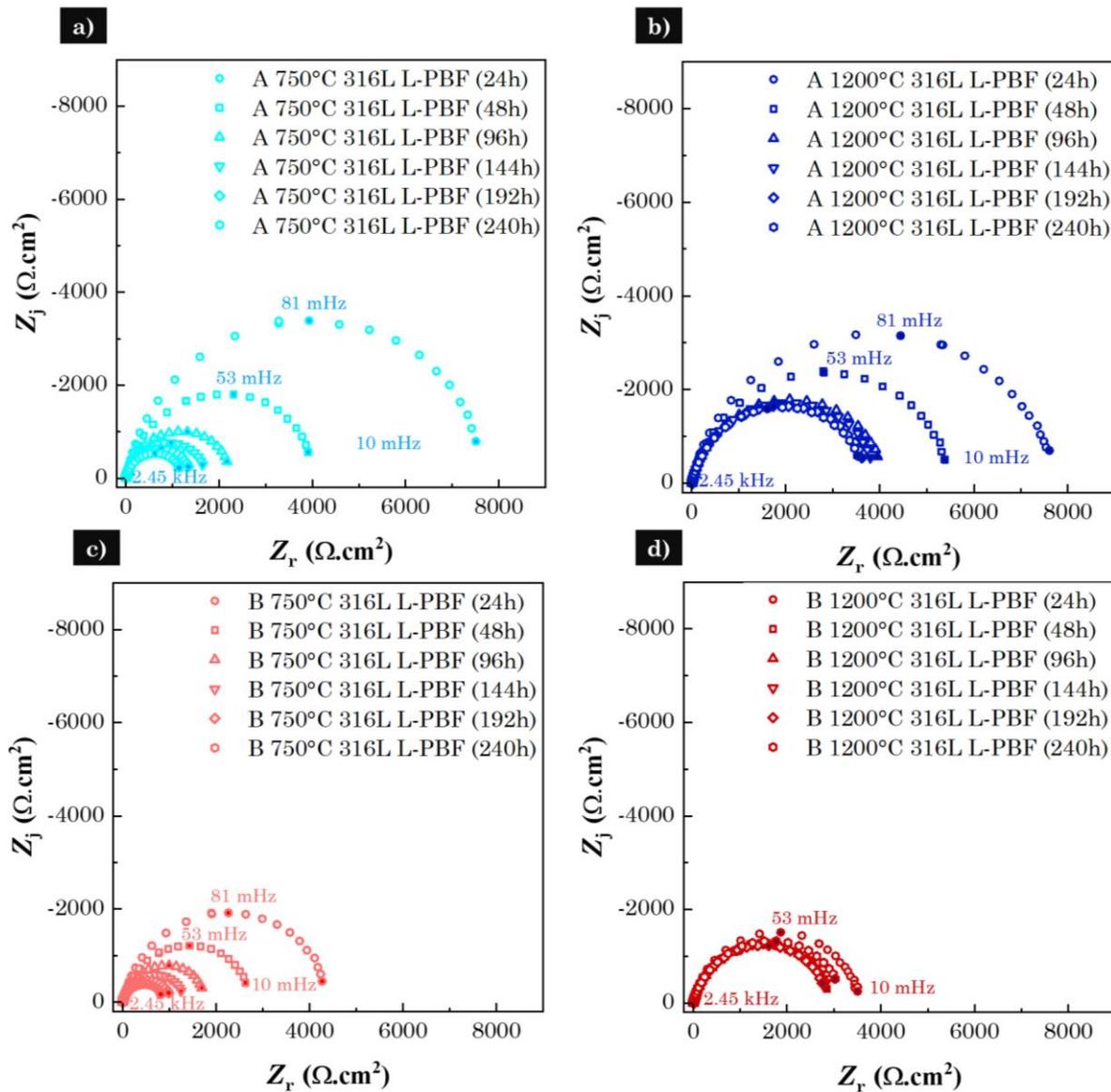


Figure 101 : Représentations de Nyquist des mesures d'impédance électrochimique pour a) A 750 °C 316L L-PBF, b) A 1200 °C 316L L-PBF, c) B 750 °C 316L L-PBF et d) B 1200 °C 316L L-PBF. Les résultats sont normalisés par la surface géométrique initiale.

Les évolutions de $1/Rt$ au cours de l'immersion sont comparées pour les aciers traités thermiquement sur la Figure 102. Ces dernières confirment les tendances décrites lors de la perte de masse puisque les aciers traités à 750 °C présentent des valeurs de $1/Rt$ et donc des vitesses de corrosion significativement plus élevées par rapport aux aciers traités à 1200 °C. D'autre part, pour un traitement thermique donné, les aciers issus de la poudre A montrent des vitesses de corrosion qui sont plus faibles que ceux issus de la poudre B.

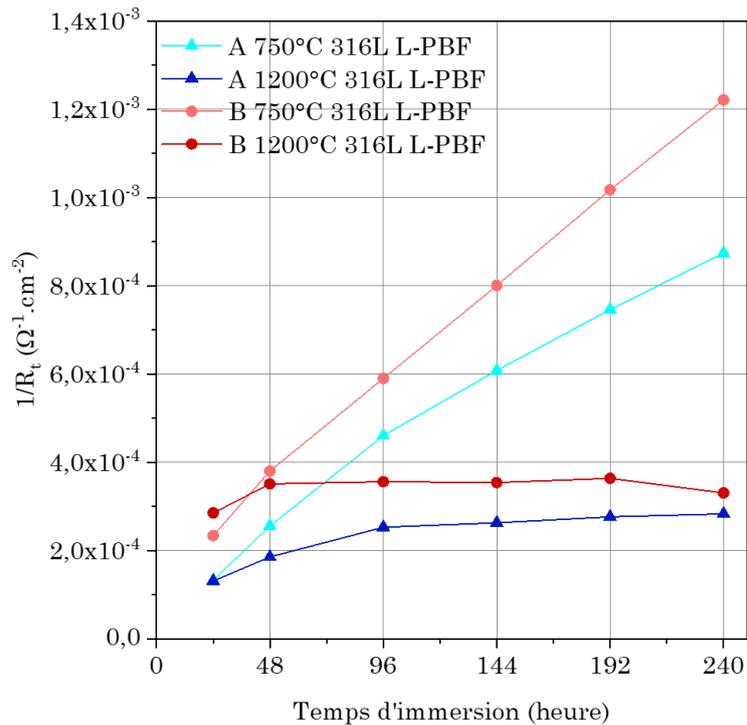


Figure 102 : Evolution de l'inverse de la résistance de transfert de charge (déterminée graphiquement) en fonction du temps d'immersion. Mesures réalisées dans de l'acide nitrique contenant du V^{5+} à la température d'ébullition (107 °C). Les résultats sont normalisés par la surface géométrique initiale.

Dans la suite de ce chapitre, les mesures électrochimiques sont normalisées par la surface corrodée réelle afin de s'affranchir de l'augmentation de la surface au cours du temps et d'étudier plus spécifiquement les propriétés de l'interface métal/oxyde/électrolyte.

5.2.3. Impact de la surface corrodée sur la réponse électrochimique des aciers 316L L-PBF traités thermiquement en milieu fortement oxydant

5.2.3.1. Augmentation de la surface au cours du temps

Comme cela a été montré pour les aciers sans traitement thermique, la surface évolue au cours du temps en fonction du matériau et des phénomènes de corrosion mis en jeu (corrosion intergranulaire et cellulaire plus ou moins sévères). Cette augmentation de la surface, caractérisé par le paramètre R_{corr} , a été mesurée au bout de 240 h d'immersion à partir des observations en coupes transversales

(Figure 99)⁴¹. Le même rapport a ensuite été estimé pour des durées d'immersion intermédiaires par interpolation entre 0 et 240 h en considérant une augmentation linéaire de la surface au cours du temps [132]. Les valeurs interpolées sont présentées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Évolution de R_{corr} (ratio surface corrodée (S_{corr}) sur surface initiale (S_{ini})) en fonction du temps d'immersion dans l'acide nitrique contenant du V^{5+} à ébullition (mesuré après 240 h et interpolé entre 24 et 192 h). Erreur relative estimée à 20%.

	R_{corr} (sans dimension)					
Temps d'immersion (h)	24	48	96	144	192	240
A 750 °C 316L L-PBF	1,15	1,32	1,65	1,98	2,30	2,63
B 750 °C 316L L-PBF	1,15	1,30	1,60	1,90	2,20	2,51
A 1200 °C 316L L-PBF	1,01	1,03	1,05	1,10	1,12	1,15
B 1200 °C 316L L-PBF	1,03	1,05	1,11	1,17	1,23	1,29

La nature de la couche d'oxyde déterminée par XPS n'a pas été investiguée pour les aciers traités thermiquement pour des raisons de manque de temps. Néanmoins, les résultats XPS ont montré qu'il n'y avait pas de différence significative dans la composition chimique de la couche d'oxyde des aciers sans traitement thermique.

La surface corrodée réelle employée pour la normalisation des données (S_{corr}) est déterminée à partir du R_{corr} (Tableau 18) et de l'équation (26).

5.2.3.2. Courbes de polarisation

Les représentations de Tafel des densités de courant en fonction du potentiel, après normalisation par la surface corrodée réelle, sont présentées sur la Figure 103. Deux comportements sont observés. Le premier correspond à celui des aciers traités à 750 °C qui ont subi une augmentation importante de la surface au cours du temps en raison d'une sensibilité accrue aux phénomènes de corrosion localisée. Pour ces matériaux, lorsque la surface réelle est prise en compte, les densités de courant observées diminuent fortement. Les aciers traités à 1200 °C qui sont peu sensibles aux phénomènes de corrosion localisée, voient leur surface très peu

⁴¹ Méthode décrite Annexe 9.

varier, et dans ce cas, la correction de surface n'induit pas une diminution significative des densités de courants par rapport à ceux observés sur la Figure 100.

Pour les aciers traités à 750 °C (Figure 103), les courants cathodiques aux voisinages du potentiel de corrosion se rapprochent donc de ceux obtenus pour les aciers traités à 1200 °C. Dans le cas des homologues bruts, les courants cathodiques sont similaires, ce qui n'est pas expérimentalement observé pour les aciers traités thermiquement. En effet, même en s'affranchissant de l'évolution de la surface active, les courants de réduction des aciers traités à 750 °C demeurent sensiblement plus élevés par rapport à ceux traités à 1200 °C. Deux hypothèses peuvent être émises. La première serait de considérer que ces différences de courant de réduction proviennent de l'incertitude liée à la détermination de la surface corrodée réelle. La seconde serait de considérer que la surface corrodée déterminée est fiable et que les différences de densités de courant proviennent d'une légère modification des propriétés de la couche d'oxyde en fonction du traitement thermique appliqué.

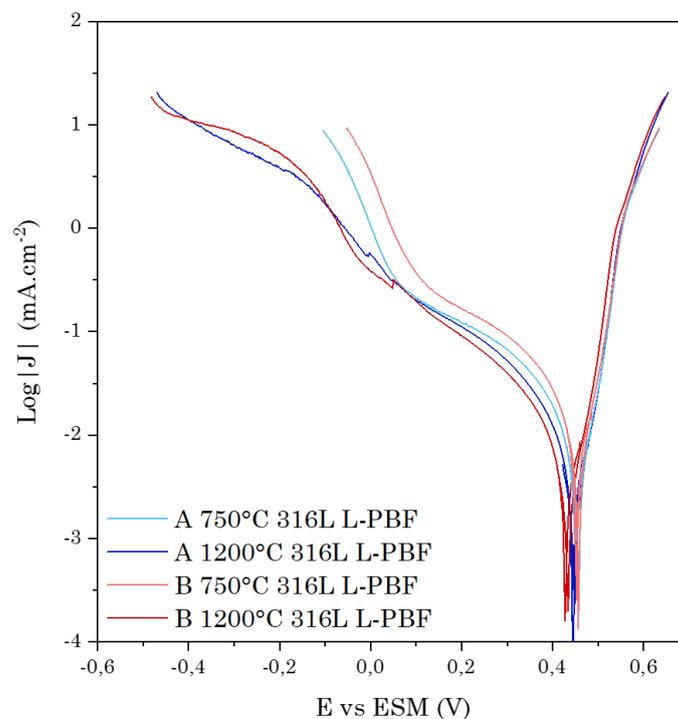


Figure 103 : Balayages linéaires de potentiel réalisés sur les aciers 316L traités thermiquement après 240 h d'immersion avec une vitesse de balayage de 0,2 mV.s⁻¹ dans de l'acide nitrique contenant du V⁵⁺ à la température d'ébullition (107 °C). Les résultats sont normalisés par la surface corrodée réelle.

5.2.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode d'analyse et le circuit équivalent choisi pour décrire l'interface électrochimique sont les mêmes que dans les parties 4.2.2. et 4.3.3.2.. Les diagrammes de Nyquist sont normalisés par la surface corrodée réelle et des courbes d'ajustement ont été tracées à partir du modèle de loi de puissance et du circuit équivalent (Figure 104). Les paramètres du CPE (α et Q), la résistance de l'électrolyte (R_e), la capacité de la couche d'oxyde (C_{PLM}), l'épaisseur de la couche d'oxyde (δ), la somme de la résistance électronique et de la résistance de transfert de charge ($R_{elec}+R_{ct}$) et la résistivité à l'interface metal/oxyde (ρ_0) sont présentés dans le Tableau 19.

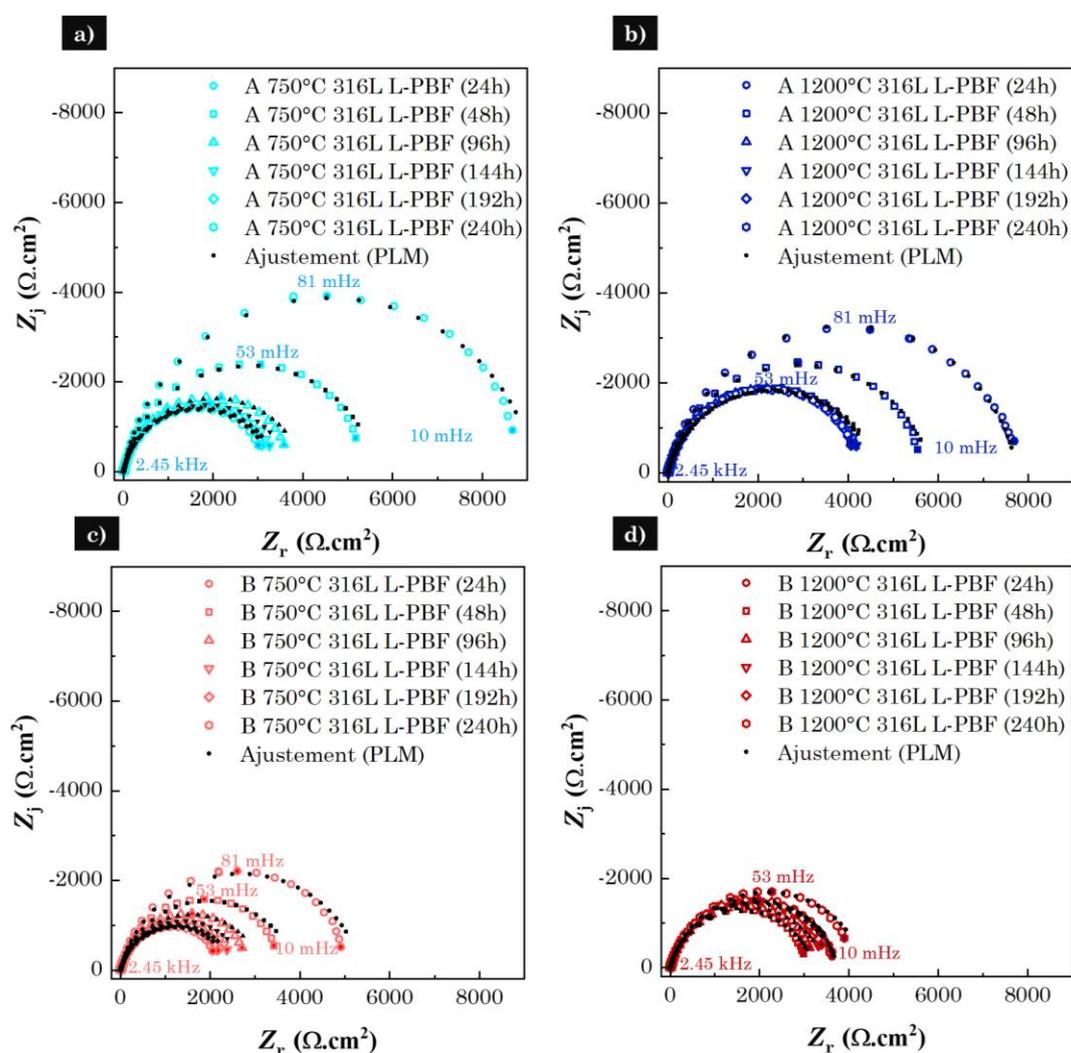


Figure 104 : Représentations de Nyquist des mesures d'impédance électrochimique pour a) A 750 °C 316L L-PBF, b) A 1200 °C 316L L-PBF, c) B 750 °C 316L L-PBF et d) B 1200 °C 316L L-PBF. Les résultats sont normalisés par la surface corrodée réelle.

Tableau 19 : Résultats obtenus à partir des mesures d'impédance sur les aciers 316L traités thermiquement dans l'acide nitrique contenant du V^{5+} à la température d'ébullition (107 °C). Les résultats sont normalisés par la surface corrodée réelle.

	Temps d'immersion (h)	α^a	Q^a ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{1-\alpha}$)	R_e^a ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	C_{PLM}^b ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	δ^b (nm)	$R_{elec}R_{ct}^c$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	ρ_0^c ($\Omega\cdot\text{cm}$)
A 750 °C 316L L- PBF	24	0,863	224	1,65	12,1	0,87	9181	2.10 ⁹
	48	0,842	497	1,85	17,3	0,61	5644	2.10 ⁹
	96	0,825	845	1,96	20,7	0,51	4042	3.10 ⁹
	144	0,829	958	2,17	25,5	0,41	3734	1.10 ⁹
	192	0,826	1050	3,26	26,2	0,40	3445	5.10 ⁹
	240	0,827	1090	3,86	27,8	0,38	3443	8.10 ⁹
B 750 °C 316L L- PBF	24	0,846	397	1,55	15,1	0,70	5378	1.10 ¹¹
	48	0,830	828	1,87	22,5	0,47	3915	1.10 ¹¹
	96	0,824	1140	2,24	27,3	0,38	3152	1.10 ¹¹
	144	0,822	1370	2,62	31,5	0,34	2791	1.10 ¹¹
	192	0,821	1540	3,13	34,6	0,30	2539	1.10 ¹¹
	240	0,820	1660	3,49	36,6	0,29	2440	1.10 ¹¹
A 1200 °C 316L L- PBF	24	0,874	127	1,75	8,7	1,22	7654	1.10 ¹¹
	48	0,861	285	1,58	14,8	0,72	5857	1.10 ¹¹
	96	0,837	567	1,62	17,8	0,60	4622	1.10 ¹¹
	144	0,835	606	1,66	18,3	0,58	4692	1.10 ¹¹
	192	0,833	651	1,68	18,8	0,57	4608	1.10 ¹¹
	240	0,833	687	1,74	19,9	0,54	4627	1.10 ¹¹
B 1200 °C 316L L- PBF	24	0,858	247	1,57	12,1	0,88	3732	1.10 ¹¹
	48	0,836	526	1,64	16,2	0,66	3206	1.10 ¹¹
	96	0,822	674	1,72	15,5	0,67	3475	1.10 ¹¹
	144	0,819	710	1,87	15,3	0,69	3735	1.10 ¹¹
	192	0,818	741	1,90	15,7	0,68	3836	1.10 ¹¹
	240	0,826	616	2,06	15,4	0,69	4351	1.10 ¹¹

^a Paramètres obtenus à partir d'une analyse graphique [171].

^b Paramètres obtenus à partir des équations (23) et (25).

^c Paramètres obtenus par l'ajustement.

L'évolution de $R_{elec}+R_{ct}$ ne tiennent pas compte de l'aggravation de la vitesse de corrosion induite par la corrosion localisée et l'augmentation progressive de la

surface active. Concernant les valeurs de ρ_0 , ces dernières sont supérieures à $10^9 \Omega.cm$, traduisant le comportement d'un isolant. Des valeurs équivalentes de ρ_0 ($1.10^{11} \Omega.cm$) ont été rapportées pour les aciers traités thermiquement sauf pour A 750 °C 316L L-PBF dont les valeurs sont de l'ordre de $10^9 \Omega.cm$. À partir des paramètres CPE, il a été possible de déterminer l'évolution de l'épaisseur δ (nm) et de la capacité C_{PLM} ($\mu F.cm^{-2}$) du film d'oxyde. D'après les équations (23) et (25), ces deux grandeurs dépendent des mêmes paramètres en lien avec le CPE. Il est observé logiquement que lorsque la capacité d'oxyde augmente, l'épaisseur d'oxyde diminue. Dans la Figure 105.a,b, les épaisseurs d'oxyde estimés après 24 h et 240 h d'immersion sont comparées. Les grandeurs déterminées section 4.3.3.2. pour les homologues bruts sont également incorporées dans la Figure 105. Il semblerait que la croissance initiale de la couche d'oxyde augmente avec la température du traitement thermique puisque les aciers traités à 1200 °C présentent des épaisseurs d'oxyde initiales supérieures à celle des aciers traités à 750 °C, elles-mêmes supérieures à celles des homologues bruts. D'autre part, pour un traitement thermique donné, les épaisseurs d'oxyde initiales des aciers issus de la poudre A sont supérieures à celles des aciers issus de la poudre B. En considérant que la couche d'oxyde est de même nature pour les aciers L-PBF et principalement constituée de Cr_2O_3 , on émet l'hypothèse que la croissance initiale de la couche d'oxyde des aciers issus de la poudre A est favorisée en raison de l'augmentation de sa teneur en Cr. L'augmentation de l'épaisseur du film avec l'augmentation de la teneur en Cr est en accord avec des observations expérimentales sur des alliages Fe-Cr [187], et soutenue par B. Diawara et al., dont les travaux ont permis de développer un nouveau model simulant la nucléation et la croissance du film passif [188].

Toutefois, la transpassivité induit une diminution progressive plus ou moins importante de l'épaisseur de la couche d'oxyde au cours du temps suivant l'acier. D'après la Figure 105.b, à la fin de l'essai, bien que l'ordre de grandeur de ces épaisseurs soit proche, il est suggéré que le traitement thermique à 1200 °C provoque une augmentation de l'épaisseur d'oxyde en comparaison avec les homologues bruts. Les épaisseurs d'oxyde plus grande des aciers traités à 1200 °C

vont dans le sens des vitesses de corrosion déterminées par gravimétrie, puisque ces dernières sont légèrement plus faibles par rapport aux homologues bruts.

A l'inverse, le traitement thermique à 750 °C semble induire une légère diminution de l'épaisseur par rapport aux homologues bruts. Toutefois, comme pour le 316L conventionnel, la sensibilité accrue en corrosion intergranulaire ne s'explique pas par les propriétés de la couche d'oxyde. Plus précisément, ces analyses reflètent la réponse globale de ces aciers et ne permettent pas de comprendre les différences de sensibilité locales.

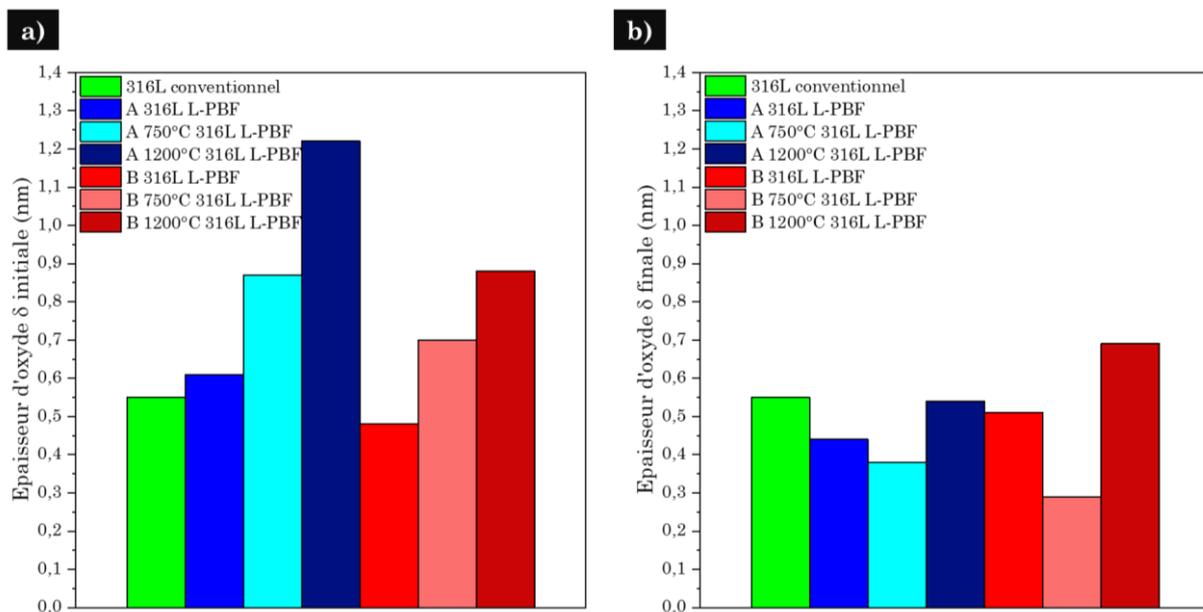


Figure 105 : Epaisseur d'oxyde des aciers 316L déterminée par SIE à a) 24 h et b) 240 h d'immersion dans l'acide nitrique contenant du V^{5+} à la température d'ébullition (107 °C).

Bien que les mesures SIE aient été normalisées par la surface corrodée réelle, les capacités et les épaisseurs déterminées sont difficilement explicables et interprétables étant donné les incertitudes liées à la méthode d'analyse.

Cette méthode repose sur le choix d'un circuit équivalent avec deux capacités (C_{PLM} et C_{dl}) en série qui ne permet pas d'extraire indépendamment la contribution de chaque élément. Les valeurs de capacité (C_{PLM}) et d'épaisseur d'oxyde (δ) sont obtenues à partir des équations (23) et (25), issues du modèle loi de puissance. Les valeurs de C_{PLM} obtenues sont assez élevées (plus particulièrement pour B 750 °C 316L L-PBF) et proches de celles attendues pour une double couche électrique. Ainsi, le fait de négliger la contribution de la double couche électrique pourrait

constituer une erreur d'interprétation, sauf si cette capacité de double couche est en réalité plus élevée ($> 100 \mu\text{F.cm}^{-2}$) pour l'acier 316L dans l'acide nitrique contenant des ions oxydants et à ébullition.

Pour mieux comprendre cet aspect, des efforts ont été réalisés pour séparer la contribution de la double couche à celle du film d'oxyde. Malheureusement, il n'a pas été possible de trouver une méthode satisfaisante permettant de séparer ces deux contributions.

La pertinence des équations (23) et (25) pour décrire les propriétés d'interface est également discutable. Dans de nombreuses études par SIE, les épaisseurs d'oxyde sont évaluées à partir de l'équation (27), en lien avec la capacité C_∞ (déterminée graphiquement dans une représentation de Cole and Cole), la permittivité du vide et celle du film [189]:

$$\delta = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{C_\infty} \quad (27)$$

Cette méthode a été testée, en parallèle, au cours de la thèse mais des valeurs très élevées et imprécises pour C_∞ ont été obtenues graphiquement. Pour cette raison, cette approche a été jugée comme non satisfaisante et inadaptée pour décrire les propriétés d'interface de l'acier 316L dans l'acide nitrique contenant des ions oxydants et à ébullition.

A l'inverse, les équations (23) et (25) issues du modèle loi de puissance (approximation de $\rho_\delta = 450 \Omega.\text{cm}$, valeur typique d'un semi-conducteur) dépendent principalement des paramètres Q et α du CPE (méthode de détermination décrite Annexe 8), dont les déterminations graphiques sont plus fiables et répétables d'une mesure SIE à une autre. Pour cette raison, cette méthode d'exploitation a été choisie afin de comparer qualitativement les propriétés à l'interface métal/oxyde/électrolyte pour différents aciers et à différents temps d'immersion.

En conclusion, cette méthode d'analyse SIE et les valeurs obtenues de C_{PLM} et δ ne sont pas quantitativement fiables. Toutefois, cette approche permet de comparer de manière qualitative les propriétés électrochimiques des matériaux en fonction du temps d'immersion dans l'acide nitrique fortement oxydant et de comparer les variations des valeurs de δ .

Dans tous les cas, le comportement en corrosion intergranulaire des aciers traités à 750 °C ne semble pas explicable simplement par les propriétés de la couche d'oxyde. Dans la section suivante, les compositions chimiques des joints de grains sont étudiés en considérant qu'il s'agit d'une piste intéressante pour comprendre leurs différences de sensibilité en milieu nitrique fortement oxydant.

5.2.4. Composition chimique des joints de grains

Des analyses par sonde atomique tomographique ont été réalisées. Comme pour les aciers L-PBF bruts, ces analyses n'ont pu être menées sur l'ensemble des matériaux par contrainte de temps, et seul le matériau B 750 °C 316L L-PBF a été étudié en raison de sa forte sensibilité à la corrosion intergranulaire en milieu nitrique fortement oxydant.

Cinq pointes ont été préparées puis analysées par SAT⁴². Deux de ces pointes contenaient un joint de grains au sein des volumes reconstruits. Les mêmes tendances ont été observées pour ces deux pointes et les volumes reconstruits de l'une d'entre elles sont présentées Figure 106.

Pour B 750 °C 316L L-PBF, différents éléments ségrègent au niveau du joint de grains : le Cr, le Mo, le B, le C et le P. A l'exception du Cr, dont l'enrichissement atteint 2,6 at.nm⁻², les éléments concernés par la ségrégation chimique sont les mêmes que pour le 316L conventionnel. Toutefois, l'intensité de l'enrichissement varie significativement entre ces deux matériaux pour chaque élément. Pour le Mo, l'excès au joint de grains est d'environ 1,5 at.nm⁻² alors qu'il était de 6 at.nm⁻² pour le 316L conventionnel. Pour le B, l'excès au joint de grains est d'environ 0,6 at.nm⁻² contre 10 at.nm⁻² pour le 316L conventionnel. Pour les impuretés telles que le P et le C, les excès observés sont également plus faibles et valent environ 0,2 at.nm⁻².

⁴² Equipement : LEAP 3000XHR/Cameca – Paramètres : température à 60 K, fréquence à 200 kHz, pulse tension de 20% et taux d'évaporation de 0,5% - Logiciel de traitement : IVAS ;

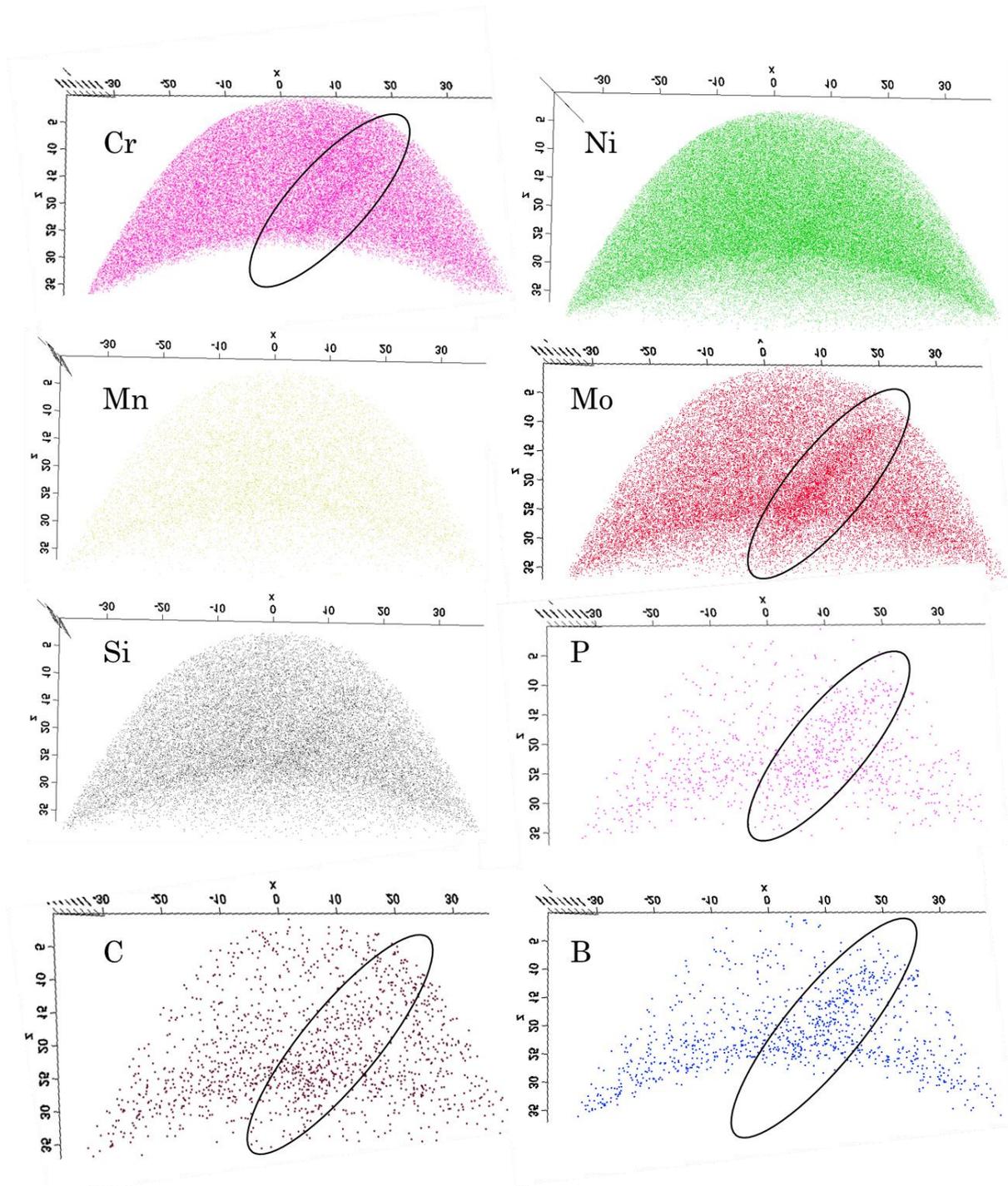


Figure 106 : Cartographies chimiques obtenues par SAT à partir de l'analyse d'une pointe du B 750 °C 316L L-PBF. La région contenant le joint de grains est entourée en noire.

Ainsi, le matériau B 750 °C 316L L-PBF se distingue de son homologue conventionnel par une ségrégation plus faible en éléments minoritaires (Mo, B, P et C) et par une ségrégation significative en Cr. Les enrichissements plus faibles

en éléments minoritaires pourraient s'expliquer par la vitesse de solidification plus rapide lors du procédé L-PBF.

On rappelle que dans la section 4.3.4., des compositions chimiques relativement homogènes ont été décrites dans les volumes reconstruits de B 316L L-PBF. Ainsi, la quasi-disparition de sa ségrégation chimique entrainerait une amélioration des performances en CIG. A l'inverse, le traitement thermique à 750 °C entrainerait une ségrégation en élément (bien que plus faible par rapport au 316L conventionnel) néfaste pour la tenue de l'acier en milieu nitrique fortement oxydant.

En outre, pour les deux échantillons traités à 750 °C, des zones enrichies en Mo et Si au niveau des joints de grains ont été détectées en HAADF/STEM (Figure 91) attribué aux siliciures (Mo_3Si) qui précipitent le long des joints de grains [186]. Pour les éléments à diffusion lente, tels que le Cr et le Mo, les enrichissements aux joints de grains peuvent aussi s'expliquer par les limites cellulaires de dislocation qui constituent une voie de diffusion rapide pour soutenir le transport des éléments [186]. Par ailleurs, les enrichissements en Cr et Mo le long des joints de grains pourraient correspondre à la précipitation de la phase σ (défini par sa forme chimique typique $(\text{Fe}, \text{Ni})_x(\text{Cr}, \text{Mo})_y$ contenant 44-59% de Fe, 29 % de Cr, 8-11 % de Mo et 5% de Ni) [186]. Il convient de noter que la base de données Thermocalc prédit thermodynamiquement l'apparition de cette phase à 800 °C [186]. La nucléation et la croissance de la phase σ est plus rapides que pour l'acier conventionnel, en raison des structures de dislocation cellulaires et de la ségrégation en Cr et Mo au niveau des parois cellulaires [186]. La précipitation de la phase σ décrite précédemment, pourrait suggérer une piste intéressante pour mieux comprendre l'origine de l'enrichissement en Mo et Cr aux joints de grains de B 750 °C 316L L-PBF. Dans la section 4.3.3., l'ajout de Mo au sein des aciers inoxydables austénitiques a été décrit comme étant néfaste pour la tenue en corrosion dans l'acide nitrique concentré et chaud [179,180]. En outre, pour des aciers inoxydables austénitiques contenant du Mo et traités thermiquement, A. Zingales et al. affirment que la phase sigma et ses phases préliminaires sont à l'origine de la corrosion intergranulaire dans l'acide nitrique bouillant à 65 % [190]. Les siliciures (Mo_3Si), étant localisées aux joints de grains, pourraient également

être préjudiciables pour la résistance à la CIG dans l'acide nitrique fortement oxydant et à ébullition.

5.3. Conclusion du chapitre 5

Dans ce chapitre, l'effet des post-traitements thermiques sur les propriétés microstructurales et sur le comportement en corrosion des aciers 316L L-PBF en milieu nitrique fortement oxydant a été étudié.

- ❖ Deux traitements thermiques ont été étudiés : l'un à 750 °C et le second à 1200 °C pendant 1 h. Les caractérisations des aciers traités thermiquement ont été réalisées afin de suivre l'évolution des microstructures et nanostructures. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Propriétés microstructurales des aciers 316L traités thermiquement. Seuls les résultats obtenus dans les plans // à BD sont présentés.

Acier	Phase	Evolution des bains de fusion	Taille et forme des grains	Texture et anisotropie	Désorientation des joints de grains	Précipités	Cellules de solidification et dislocations	Hétérogénéités aux joints de grains
A 750 °C 316L L-PBF	Austenite	Elimination partielle	Similaire à l'homologue brut Grains colonnaires (taille ~ 50 µm) fortement allongés (rapport d'aspect ~ 0,24)	Texture et anisotropie similaire aux homologues bruts	Similaire à l'homologue brut Principalement HAGB (68,7%) et LAGB (30,8%)	- De même nature que les homologues bruts - Nombre élevé de précipités	- Marquage difficile des grandes cellules en lien avec un équilibre intermédiaire des teneurs en Cr et Mo (taille moyenne 458 et 493 nm) - Dislocations partiellement éliminées et réparties aléatoirement	Zones enrichies en Mo et Si (probablement des siliciures du type Mo ₅ Si)
B 750 °C 316L L-PBF			Similaire à l'homologue brut Petits grains faiblement colonnaires (taille ~ 36 µm) par inhibition de la croissance épitaxiale (rapport d'aspect ~ 0,40)		Similaire à l'homologue brut Principalement HAGB (74,5 %) et joints de macles Σ3 (19,1 %)			
A 1200 °C 316L L-PBF	Austenite	Elimination totale	Recristallisation des grains → Equiaxes (Taille ~ 81 µm et rapport d'aspect ~ 0,54)	Texture similaire aux homologues bruts - Isotropie entre les plans // et ⊥ à BD	-Augmentation significative des joints de macles Σ3 par rapport aux homologues bruts	Phénomène de coalescence des précipités (diminution du nombre et augmentation de la taille)	Elimination totale des dislocations et des cellules	-
B 1200 °C 316L L-PBF			Recristallisation des grains → Equiaxes (Taille ~ 121 µm et rapport d'aspect ~ 0,57)					

- ❖ Dans l'acide nitrique (5 mol.L⁻¹) contenant du V⁵⁺ (4.10⁻³ mol.L⁻¹) à ébullition, des différences significatives de comportement en corrosion sont observées en fonction de la température du traitement thermique. Les aciers L-PBF traités à 750 °C témoignent d'une forte corrosion intergranulaire qui

se manifeste par un détachement rapide des grains en surface et par une évolution de type parabolique de la perte de masse. Les vitesses de corrosion obtenues sont du même ordre de grandeur que pour le 316L conventionnel et valent respectivement $162 \pm 13 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ et $202 \pm 18 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ pour les aciers A et B 750 °C 316L L-PBF. On peut supposer que la cinétique de perte de masse plus rapide pour l'acier B 750 °C 316L L-PBF est induite par ses grains de plus petites tailles, en lien avec une longueur de joints de grains plus petite et un détachement des grains qui survient plus rapidement. La morphologie de corrosion montre des détachements de grains et de précipités et également une corrosion cellulaire spécifiquement décrite pour l'acier A 750 °C 316L L-PBF. Bien que la disparition partielle des cellules de solidification ait été observée après traitement à 750 °C, certaines matrices cellulaires résiduelle demeurent sensibles en milieu nitrique fortement oxydant. Concernant les aciers traités à 1200 °C, les profondeurs d'attaque aux joints de grains sont faibles et ne conduisent plus à un détachement des grains en surface. Les pertes de masse sont linéaires et comparables à celles obtenues pour les homologues bruts (décrivant des processus de corrosion quasi-stationnaires). Les vitesses de corrosion sont respectivement de $60 \pm 1 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ et $69 \pm 1 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ pour les aciers A et B 1200 °C 316L L-PBF. Le traitement thermique ayant induit une disparition totale des cellules et dislocation, aucune corrosion de ce type n'apparaît en surface. Toutefois, ce traitement a initié le phénomène de coalescence des précipités (diminution du nombre et augmentation de la taille) qui se manifeste après corrosion par des crevasses hémisphériques, à l'intérieur même des grains. Dans tous les cas, les résultats issus de la perte de masse ont été confirmés par des analyses complémentaires en LSV et SIE normalisés par la surface géométrique initiale.

- ❖ En CIG, les profondeurs d'attaques aux joints de grains sont élevées pour les aciers traités à 750 °C et faibles pour les aciers traités à 1200 °C. Toutefois, comme pour le 316L conventionnel, la sensibilité accrue à la corrosion intergranulaire des aciers traités à 750 °C ne s'explique pas par les propriétés de la couche d'oxyde. En effet, ces analyses reflètent la réponse

globale de ces aciers et ne permettent pas de comprendre les différences de sensibilité locales. Finalement, une étude de la composition chimique des joints de grains a été réalisée par SAT. Les résultats ont montré que les joints de grains de l'acier B 750 °C 316L L-PBF étaient enrichis en Cr, Mo, B, C et P. A l'exception du Cr, les éléments concernés par la ségrégation chimique sont les mêmes que pour l'acier 316L conventionnel. Une hypothèse est émise sur le rôle des siliciures aux joints de grains et sur la ségrégation en Cr et Mo (probablement en lien avec l'apparition progressive de la phase σ), responsables probablement d'une augmentation des cinétiques de dissolution aux joints de grains.

CONCLUSION GENERALE

Dans un contexte d'émergence des procédés de fabrication additive métallique, les performances des nouveaux matériaux doivent être évaluées et leur comportement en utilisation doit être compatible avec les contraintes environnementales et normatives. Ce travail de thèse a donc porté sur l'influence des paramètres de fabrication additive métallique sur le comportement en corrosion des aciers inoxydables 316L.

Dans la littérature, la comparaison des microstructures obtenues par L-PBF et métallurgie classique a déjà été investiguée. Cependant, une variabilité importante de microstructures a été obtenue pour ces matériaux en fonction de la matière première choisie lors du procédé ou de l'application de post-traitements thermiques. En corrosion, la majorité des travaux s'est intéressée au comportement en corrosion du 316L L-PBF dans des milieux chlorurés mais très peu d'études ont été réalisées dans l'acide nitrique. Il est intéressant de noter qu'en milieu chloruré, une amélioration de la résistance à la corrosion par piqûre est obtenue par rapport au 316L conventionnel, en raison d'un domaine passif plus étendu et d'un changement de la nature des inclusions. Compte-tenu des variabilités importantes de microstructures en fonction de la matière première et/ou des post-traitements thermiques appliquées, il semble judicieux d'évaluer également le comportement en corrosion de ces aciers en milieu nitrique, en lien avec des applications nucléaires, notamment dans le cadre du retraitement du combustible nucléaire usé.

Deux matières premières ont été étudiées au cours de la thèse : une poudre A (issue du fournisseur Oerlikon Metco et élaborée par atomisation sous azote) et une poudre B (issue du fournisseur Praxair et élaborée par atomisation sous argon). Ces deux lots de poudres, provenant de fournisseurs industriels différents, ont été utilisés pour produire les aciers 316L L-PBF. De plus, l'effet de deux post-traitements thermiques a également été étudié : un traitement à 750 °C et un traitement à 1200 °C pendant 1 h suivi d'une trempe à l'eau.

- ❖ L'influence de la matière première sur les propriétés des aciers 316L L-PBF a été observée à différentes reprises. La composition chimique de la poudre détermine celle de l'acier L-PBF. De plus, il a été observé que si des

différences de précipités sont présentes au niveau des poudres, des différences comparables sont ensuite obtenues pour les aciers 316L L-PBF. En outre, des analyses de conductivité thermique sur les poudres ont permis de comprendre la nécessité d'adapter les combinaisons de paramètres lors du procédé afin obtenir un état microstructural comparable entre les aciers. Ainsi, ce ne sont pas les variations de vitesses de balayage lors du procédé qui sont responsables des différences de microstructure obtenues pour les aciers A et B 316L L-PBF. En effet, nous avons mis en évidence pour l'acier B 316L L-PBF une triple structuration inattendue (grains faiblement colonnaires, grandes cellules de solidification et petites cellules internes) qui serait spécifiquement induite par le choix de la matière première. Le lien entre la matière première et le comportement de l'acier a également été établi en électrochimie dans l'acide sulfurique à partir de l'allure du pic d'oxydation en lien avec la transpassivité qui est similaire entre un lot de poudres (issue d'un fournisseur industriel spécifique) et son homologue L-PBF.

- ❖ Le comportement en corrosion des aciers 316L L-PBF sans post-traitement thermique a été étudié dans l'acide nitrique pur (2 mol.L^{-1}) à 40 °C et dans l'acide nitrique (5 mol.L^{-1}) contenant du V^{5+} ($4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à ébullition (107 °C). Dans l'acide nitrique pur, le comportement passif de ces aciers a été décrit : une faible vitesse de dissolution uniforme a été obtenue pour les aciers 316L conventionnel et L-PBF. De plus, aucune marque de corrosion localisée n'apparaît à la surface des aciers 316L conventionnel et L-PBF. En revanche, dans l'acide nitrique contenant des ions oxydants, les mécanismes de corrosion mis en jeu sont différents. L'ajout de V^{5+} augmente le pouvoir oxydant de la solution et place les aciers 316L dans le domaine transpassif. La vitesse de corrosion est significativement plus élevée pour l'acier 316L conventionnel qui souffre d'une corrosion intergranulaire sévère conduisant à la perte des grains et à une évolution de type parabolique de sa perte de masse. Les aciers 316L L-PBF se distinguent, quant à eux, par une résistance accrue à la corrosion intergranulaire qui se traduit par des profondeurs d'attaque aux joints de grains plus faibles et une perte de masse

quasi-linéaire. Il a été observé que l'acier A 316L L-PBF souffre d'une corrosion cellulaire intense en surface en raison de la différence de composition chimique en Cr et Mo entre la paroi et le cœur des cellules de solidification. En revanche, cette corrosion cellulaire ne se produit pas à la surface de l'acier B 316L L-PBF. Ce comportement a été attribué à l'apparition d'un sous-réseau cellulaire de petite taille contenu à l'intérieur des grandes cellules de ce matériau.

- ❖ Le comportement en corrosion des aciers 316L L-PBF après traitement thermique à 750 °C ou 1200 °C pendant 1 h a été étudié dans l'acide nitrique (5 mol.L⁻¹) contenant du V⁵⁺ (4.10⁻³ mol.L⁻¹) à ébullition (107 °C). Le traitement thermique à 750 °C a été identifié comme néfaste pour la tenue des aciers 316L L-PBF dans ce milieu. Une forte corrosion intergranulaire se manifeste et un détachement rapide des grains apparaît. En revanche, le traitement thermique à 1200 °C se traduit par des modifications microstructurales sans altérer pour autant la tenue à la corrosion des aciers L-PBF. Dans le cas des traitements thermiques à 750 °C, bien que la disparition partielle des cellules se produise, des attaques dans le cœur cellulaire demeurent visibles pour l'acier A 750 °C 316L L-PBF. Ces attaques ne sont pas observées pour B 750 °C 316L L-PBF en raison de l'existence des petites cellules internes spécifiquement décrites dans son homologue brut.
- ❖ La cause des différences de réactivité aux joints de grains pourrait être en lien avec des différences de composition chimique au niveau de ces structures. Pour les aciers souffrant de CIG, des différences de la composition chimique dans le joint de grain ont été mises en évidence par rapport au grain lui-même. Dans le cas d'un acier 316L conventionnel, des enrichissements significatifs en Mo, B, C et P sont observés. Dans le cas des aciers traités à 750 °C pendant 1 h, ces enrichissements concerneraient le Cr, Mo, B, C et P. Bien que les aciers L-PBF traités à 750 °C souffrent de CIG, les enrichissements en impuretés et en Mo sont bien plus faibles que pour l'acier 316L conventionnel. Une hypothèse est que cette ségrégation en élément est induite lors du traitement thermique qui induit une diffusion

des éléments Cr et Mo au niveau des joints de grains en lien avec l'apparition probable de la phase σ (thermodynamiquement stable à 750 °C). De plus, d'autres hétérogénéités chimiques (des siliciures du type Mo_3Si) apparaissent préférentiellement aux joints de grains après traitement thermique à 750 °C. Ces hétérogénéités augmenteraient significativement la cinétique de dissolution de ces structures dans l'acide nitrique fortement oxydant. Concernant les aciers L-PBF sans traitement thermique, il subsiste un doute au niveau de la composition chimique des joints de grains car il n'a pas été possible de visualiser clairement cette structure dans les volumes reconstruits. Des analyses complémentaires sont nécessaires pour valider les hypothèses présentées dans ce travail. Un autre axe à poursuivre pour ce travail concerne les aciers traités à 1200 °C, pour lesquels les compositions chimiques des joints de grains n'ont pas été étudiées par manque de temps. Enfin, une étude prenant en compte plusieurs types de préparations des poudres et des granulométries différentes, permettrait de compléter ce travail et proposer des synthèses d'aciers dont certaines propriétés (par exemple la résistance à la corrosion) pourraient être modulées à façon en fonction des conditions de fabrication par L-PBF.

ANNEXES

Annexe 1 : Spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES)

L'ICP-AES est également connue sous le nom de spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES). Cette technique est employée pour l'identification des éléments présents dans un milieu chimique d'intérêt ou encore pour l'analyse de la composition chimique des matériaux consolidés ou sous la forme de poudres. En ICP-AES, un mélange gazeux d'Ar, ions argon et d'électrons correspond au plasma à couplage inductif [191]. Des photons générés par des atomes excités électroniquement ou des atomes ionisés sont détectés par un spectromètre optique (rayonnement électromagnétique spécifique en lien avec les longueurs d'onde caractéristiques d'un élément) [191]. Des raies spectrales sont obtenues au-dessus d'une émission continue générée par la recombinaison de $\text{Ar} + e^-$. Le principe de l'ICP-AES est présenté Figure 107 [191]. L'analyse des éléments majeurs a été réalisée par ICP-AES (*Perkin Elmer Optima 8300 DV*) après étalonnage de la méthode d'analyse à l'aide d'une solution de référence SPEX. L'analyse est réalisée après mise en solution dans de l'acide nitrique et chlorhydrique de haute pureté.

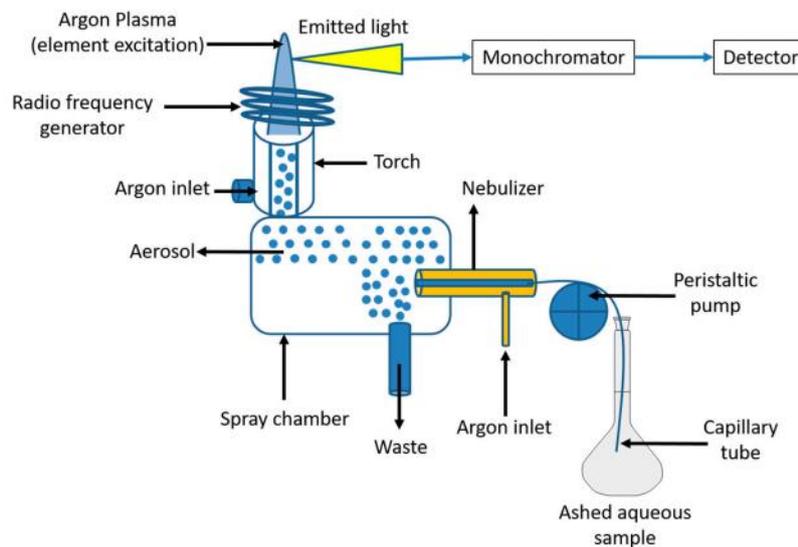


Figure 107 : Principe de l'ICP-AES [191].

Annexe 2 : Spectrométrie de masse à décharge lumineuse (GDMS)

La GDMS est une technique très puissante pour l'analyse directe de la composition chimique des éléments traces. Des ions Ar^+ sont accélérés et pulvérisent les éléments de l'échantillon sous différentes formes (atomes, ions, molécules, amas). Les ions positifs issues de la décharge lumineuse sont analysés par un spectromètre de masse à double focalisation. Cette technique offre une transmission élevée ($> 75\%$) et une résolution élevée ($m/\Delta m \approx 10,000$). L'équipement utilisé pour l'analyse des poudres et aciers 316L d'intérêt est un *Element GD Plus (Thermo Fisher)*.

En complément, une analyse gazeuse instrumentale (IGA pour « Instrumental gas analysis ») a été utilisée dans ce travail afin de déterminer les teneurs en N, O, C, S (Analyseur chimique *Horiba EMGA920* pour les éléments N, O et Analyseur chimique *Horiba EMIA-Pro* pour les éléments C et S).

Annexe 3 : Méthode de la source plane transitoire (disque chaud)

Cette méthode, régie par la Norme Internationale ISO 22007-2 :2008, est basée sur l'utilisation d'un capteur plan transitoire, dont l'adaptation est l'Analyseur de Propriétés Thermiques Hot Disk. La sonde Hot Disk se compose d'un motif conducteur électrique qui se présente sous la forme d'une double spirale qui a été gravée sur une fine feuille de métal (Nickel). Cette spirale est sérigraphiée sur des feuilles minces d'un matériau isolant (Kapton ou Mica). Pour effectuer une mesure de propriétés thermiques, la sonde Hot Disk doit être placée entre deux échantillons du matériau à caractériser (les surfaces des échantillons en contact avec la sonde doivent être planes et parallèles). Le principe de base du système est de fournir une puissance constante pendant un temps limité au matériau à caractériser via la sonde Hot Disk afin de générer une augmentation de température de plusieurs degrés (1 à 3 degrés). C'est également la sonde qui est utilisée pour mesurer l'élévation de température, grâce à l'enregistrement de la variation de sa résistance électrique via un pont de Wheastone très précis. La sonde Hot Disk est donc utilisée à la fois comme source de chaleur et comme capteur de température. Les caractéristiques de l'élévation de température, directement liées à l'évolution de la résistance électrique de la sonde, sont

enregistrées précisément et l'analyse de cette variation (régime transitoire) permet de déterminer à la fois la conductivité et la diffusivité thermique.

La conductivité thermique des poudres 316L a été déterminée à température ambiante. Ces analyses ont été menées en collaboration avec Cynthia Besson de la société *Thermoconcept* à partir d'un *Hot Disk TPS 3500* (module logiciel STANDARD) et d'une sonde *Kapton 5501 F1* (6,403 mm de rayon).

Annexe 4 : Granulométrie, coulabilité, densité apparente, densité réelle, énergie d'avalanche

La granulométrie des poudres a été étudiée au moyen d'un *Laser Partica LA960* (voie sèche) mesurant des particules de taille comprise entre 0,01 μm à 5 000 μm .

La coulabilité (s) met en évidence la capacité d'une poudre à s'écouler suivant la friction entre les particules. Plus la friction entre les particules augmente, plus la coulabilité diminue. La coulabilité influence les taux de production et l'uniformité des parties compactées. La mesure de la coulabilité est réalisée en considérant la norme B213 à partir d'un débitmètre de Hall à entonnoir. Pour cela, une masse pesée (50,0 g) de poudre métallique est chronométrée quand elle s'écoule à travers l'orifice calibré d'un entonnoir. Le montage pour réaliser cette mesure est présenté Figure 108.

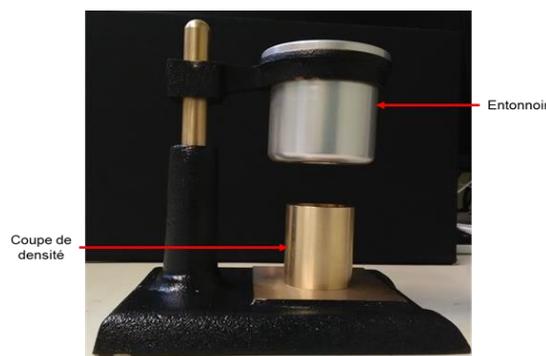


Figure 108 : Photo du montage pour la détermination de la densité apparente des poudres à partir d'un débitmètre de Hall à entonnoir.

La densité apparente ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) est déterminée en suivant la norme B212 et rapporte une relation entre la masse de poudre compactée qui remplit une cavité de volume fixé quand on la répartit en parts. Pour cela, on laisse s'écouler un volume de poudre dans un récipient de volume défini en conditions contrôlées. La masse de poudre par unité de volume est déterminée et reportée comme densité apparente

Hall. La détermination de la densité apparente des poudres est réalisée en utilisant un débitmètre de Hall à entonnoir (Figure 108).

La densité réelle des poudres est déterminée en utilisant un pycnomètre à hélium *Accupyc II 1340*. Cette technique utilise une méthode de déplacement de gaz pour mesurer le volume avec précision. Pour cela, des gaz inertes (Ar et He) sont employés pour permettre le déplacement des particules d'intérêt. Initialement, les particules de poudres sont scellées dans le premier compartiment de l'instrument de volume connu. Le gaz inerte rempli ainsi ce premier compartiment puis est émis dans un autre compartiment. La pression avant et après le déplacement du gaz est mesurée et permet d'identifier le volume de l'échantillon. Le volume divisé par la masse de l'échantillon détermine la densité.

L'énergie d'avalanche est déterminée en utilisant un analyseur de poudre *Revolution*. L'énergie d'avalanche témoigne de la fluidité de la poudre et est la quantité d'énergie relâchée par une avalanche dans la poudre de l'échantillon. L'énergie d'avalanche rapportée est la moyenne des énergies d'avalanche pour toutes les avalanches de poudres. Le principe est de remplir le tambour de l'équipement de poudres métalliques dont on souhaite connaître l'énergie d'avalanche. Ensuite, l'appareil met en rotation le tambour à échantillon. Ainsi, une caméra vidéo numérique associée à un rétro-éclairage capture des images de la poudre testée à mesure lorsqu'elle tombe dans le tambour. *Revolution* enregistre l'évolution temporelle des données d'image et les utilise pour calculer l'angle d'avalanche.

Annexe 5 : La profilométrie optique

Cette technique a pour objectif d'obtenir des images topographiques de surface en trois dimensions. Elle est notamment adaptée pour l'étude des matériaux présentant une surface réfléchissante. Cette technique est basée sur le principe de l'interférométrie. D'après ce principe, les amplitudes de deux ondes lumineuses de même fréquence vont s'additionner, si elles sont en phase, ou s'annuler, si elles sont en déphasage de 180°. Pour établir cette interférence, le profilomètre emploie une unique source lumineuse scindée en deux faisceaux qui seront finalement recombinaés entre eux. D'une part, le premier faisceau est réfléchi à la surface d'un

miroir de référence. D'autre part le deuxième miroir est réfléchi à la surface du matériau dont on souhaite connaître la topographie. Le détecteur est ainsi capable d'identifier des zones plus ou moins éclairées (franges d'interférences) et de déterminer l'intensité lumineuse en fonction du déplacement en z .

Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un profilomètre optique *Contour GT-K Brucker* (lumière verte et mode VSI). Le post-traitement des données topographiques obtenues à l'aide de cet appareil permet notamment de remonter au paramètre de rugosité S_a . Ce paramètre correspond à la valeur absolue de la hauteur d'une surface sur une zone d'échantillonnage précise.

Annexe 6 : Diffraction des Rayons X (DRX)

La DRX est une technique utilisée pour récolter des informations relatives à la structure cristalline, la taille des cristallites et la déformation d'un matériau [192]. Elle repose sur le principe de *la relation de Bragg* et sur la diffusion élastique aux grands angles [192]. Pour cela, un faisceau de rayons X traverse l'échantillon et les rayons X sont ensuite diffusés et diffractés par les atomes du matériau d'intérêt et détectés. A partir de la *loi de Bragg*, la structure cristalline du matériau peut être déterminée [192].

Les analyses de phases ont été réalisées en DRX sur un diffractomètre *Bruker D8 Advance* avec utilisation d'un détecteur linéaire *Lynxeye* utilisé en mode 1D (discrimination en énergie 0,19 – 0,25) et l'application d'un angle 2θ variant de 39° à 120° avec un pas de 0,03 et un temps de 3 s par point, avec $\psi = 0^\circ$ et $\varphi = 90^\circ$.

Annexe 7 : Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS)

La technique XPS est employée pour l'analyse chimique de surface. Elle permet de mesurer simultanément l'énergie cinétique et le nombre d'électrons qui s'échappent lorsque l'échantillon est soumis à une irradiation par un faisceau de rayons X sous vide [193]. A partir de ces mesures, des données en lien avec la composition élémentaire, l'état chimique et l'état électronique des éléments de surface peuvent être obtenus [193].

Dans le cadre de cette thèse, une analyse de la couche d'oxyde sur l'extrême surface des aciers 316L sans traitement thermique a été réalisée par XPS. Ces analyses

ont été effectuée après 240 h d'immersion en milieu acide nitrique fortement oxydant (HNO_3 à 5 mol.L^{-1} et V^{5+} à $4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à ébullition. L'équipement utilisé pour ces analyses est un spectromètre *Escalab 250 XI* équipé d'une source de rayons X Al-K α monochromatique et d'une tache d'analyse d'un diamètre de 900 μm . Les spectres à haute résolution ont été enregistrés en utilisant une énergie de passage constante de 20 eV. La stœchiométrie du film d'oxyde a été évaluée en utilisant l'ensemble des intensités relatives au niveau du cœur Cr-2p (570-595 eV), Fe-2p (705-740 eV) et Mo-3d (225-240 eV) après soustraction de Shirley [178]. Aucune contribution métallique n'a été observée.

Annexe 8 : Méthode pour déterminer graphiquement Re, α et Q

Lors du traitement des données SIE, les paramètres Re, α et Q sont déterminés graphiquement. La première étape du traitement consiste à corriger la partie réelle de l'impédance en soustrayant la résistance de l'électrolyte (Re). Pour cela, une représentation de Nyquist des résultats normalisés par la surface, sans correction du Re, est tracée afin de lire la valeur de Re au niveau des hautes fréquences (Figure 109.a). Après la détermination du Re et la correction de la partie réelle de l'impédance, une représentation de Bode de l'impédance corrigée est tracée afin de déterminer le paramètre α du CPE, correspondant à l'opposé de la pente négative observée aux alentours de 10^0 - 10^2 Hz (Figure 109. b). Une fois la valeur de α estimée, Q peut alors être directement obtenu à partir de la partie imaginaire de l'impédance selon l'équation (28) :

$$Q = -\frac{1}{Z_j(2\pi f)^\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \quad (28)$$

La détermination graphique de Q est présentée dans la Figure 109.c.

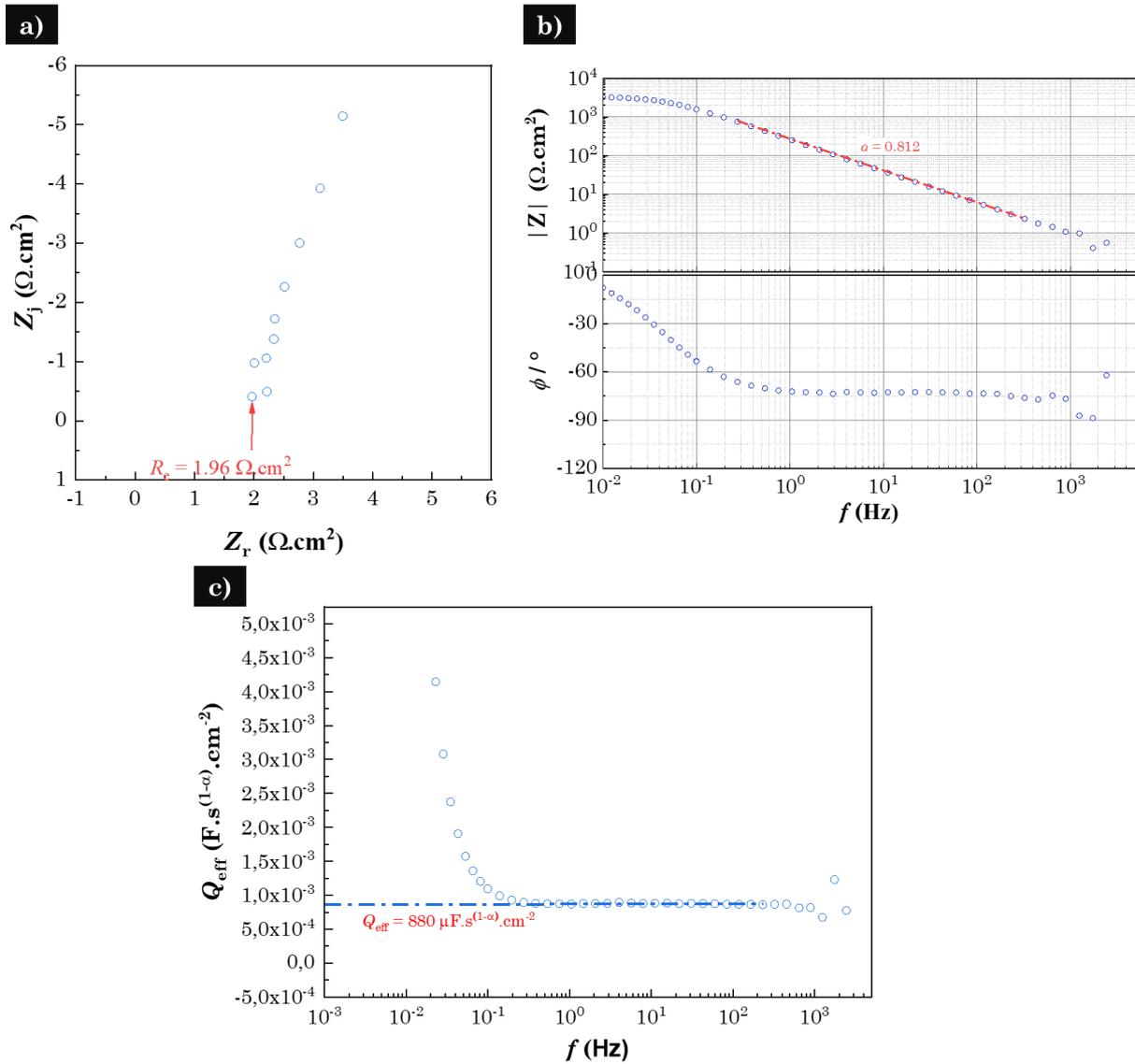


Figure 109 : Détermination graphique de a) la résistance de l'électrolyte (R_e), b) le paramètre a du CPE, c) le paramètre Q du CPE. L'exemple présenté ici correspond au traitement des données SIE dans le cas du 316L conventionnel à 96 h d'immersion dans l'acide nitrique ($5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) contenant du V^{5+} ($4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) à ébullition.

Annexe 9 : Méthode pour déterminer R_{corr}

Le rapport (R_{corr}) entre la surface corrodée (S_{corr}) et la surface initiale (S_{ini}) est déterminé expérimentalement. Ce rapport est obtenu à partir de plusieurs observations de coupes transversales (Figure 78) à partir de l'équation géométrique suivante

$$R_{\text{corr}} = \frac{A+B-C}{2 \times D} \quad (29)$$

Avec A qui est le périmètre de la résine, B le périmètre du matériau, C le périmètre total de l'image et D la longueur de l'image.

La difficulté de ce calcul réside dans la détermination précise des périmètres A et B. Afin de minimiser les erreurs liées à la détermination de ces périmètres, il est important d'optimiser le contraste entre la résine et le matériau et d'utiliser un logiciel capable de déterminer le périmètre des zones sélectionnées par analyse des niveaux de gris. Dans notre cas, il s'agit du logiciel de traitement (Olympus Stream Image Analysis Software) du microscope optique (modèle GX51 d'Olympus). Par cette approche, il est possible de considérer une erreur relative d'environ 20 % en se basant sur des résultats antérieurs où cette approche a été appliquée [132].

REFERENCES

- [1] A. Chniouel, Study of 316L stainless steel processed by selective laser melting : influence of process parameters, powder characteristics, and heat treatments on the microstructure and mechanical properties, Thesis at University Paris Saclay (2019). <https://theses.hal.science/tel02421550>.
- [2] F. Laverne, F. Segonds, P. Dubois, Fabrication additive - principes généraux, Technique de l'Ingénieur (2016).
- [3] I. Gibson, D.W. Rosen, B. Stucker, Additive Manufacturing Technologies, Springer US, Boston, MA (2010) <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4419-1120-9>
- [4] W.E. Frazier, Metal Additive Manufacturing: A Review, J. of Materi Eng and Perform. 23 (2014) 1917–1928. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-0958-z>.
- [5] C.Y. Yap, C.K. Chua, Z.L. Dong, Z.H. Liu, D.Q. Zhang, L.E. Loh, S.L. Sing, Review of selective laser melting: Materials and applications, Applied Physics Reviews. 2 (2015) 041101. <https://doi.org/10.1063/1.4935926>.
- [6] Y. Liu, Y. Yang, S. Mai, D. Wang, C. Song, Investigation into spatter behavior during selective laser melting of AISI 316L stainless steel powder, Materials & Design. 87 (2015) 797–806. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.086>.
- [7] S. Pillot, Fusion laser sélective sur lit de poudres métalliques, Technique de l'Ingénieur (2016).
- [8] R. Li, Y. Shi, Z. Wang, L. Wang, J. Liu, W. Jiang, Densification behavior of gas and water atomized 316L stainless steel powder during selective laser melting, Applied Surface Science. 256 (2010) 4350–4356. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.030>.
- [9] M. Laleh, E. Sadeghi, R.I. Revilla, Q. Chao, N. Haghdadi, A.E. Hughes, W. Xu, I. De Graeve, M. Qian, I. Gibson, M.Y. Tan, Heat treatment for metal additive manufacturing, Progress in Materials Science. 133 (2023) 101051. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101051>.
- [10] I.A. Roberts, C.J. Wang, R. Esterlein, M. Stanford, D.J. Mynors, A three-dimensional finite element analysis of the temperature field during laser melting of metal powders in additive layer manufacturing, International Journal of Machine Tools and Manufacture. 49 (2009) 916–923. <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2009.07.004>.

- [11] AlMangour, Additive Manufacturing of High-Performance 316L Stainless Steel Nanocomposites via SLM, UCLA Electronic Theses and Dissertations, University of California (2017), <https://escholarship.org/uc/item/4jp76591>.
- [12] K.G. Prashanth, J. Eckert, Formation of metastable cellular microstructures in selective laser melted alloys, *Journal of Alloys and Compounds*. 707 (2017) 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.209>.
- [13] M. Markl, C. Körner, Multiscale Modeling of Powder Bed–Based Additive Manufacturing, *Annu. Rev. Mater. Res.* 46 (2016) 93–123. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-032158>.
- [14] J.W. Elmer, S.M. Allen, T.W. Eagar, Microstructural development during solidification of stainless steel alloys, *MTA*. 20 (1989) 2117–2131. <https://doi.org/10.1007/BF02650298>.
- [15] T. DebRoy, H.L. Wei, J.S. Zuback, T. Mukherjee, J.W. Elmer, J.O. Milewski, A.M. Beese, A. Wilson-Heid, A. De, W. Zhang, Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties, *Progress in Materials Science*. 92 (2018) 112–224. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.001>.
- [16] P. Ponnusamy, S.H. Masood, D. Ruan, S. Palanisamy, O.A. Mohamed, Statistical analysis of porosity of 17-4PH alloy processed by selective laser melting, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 220 (2017) 012001. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/220/1/012001>.
- [17] S. Patel, M. Vlasea, Melting modes in laser powder bed fusion, *Materialia*. 9 (2020) 100591. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100591>.
- [18] A. Aggarwal, S. Patel, A. Kumar, Selective Laser Melting of 316L Stainless Steel: Physics of Melting Mode Transition and Its Influence on Microstructural and Mechanical Behavior, *JOM*. 71 (2019) 1105–1116. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-3271-8>.
- [19] U.S. Bertoli, A.J. Wolfer, M.J. Matthews, J.-P.R. Delplanque, J.M. Schoenung, On the limitations of Volumetric Energy Density as a design parameter for Selective Laser Melting, *Materials & Design*. 113 (2017) 331–340. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.10.037>.

- [20] S. Das, Physical Aspects of Process Control in Selective Laser Sintering of Metals, *Adv. Eng. Mater.* 5 (2003) 701–711. <https://doi.org/10.1002/adem.200310099>.
- [21] H.J. Niu, I.T.H. Chang, Instability of scan tracks of selective laser sintering of high speed steel powder, *Scripta Materialia.* 41 (1999) 1229–1234. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(99\)00276-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00276-6).
- [22] N. Chaâbane, F. Schuster, *AMETIS - Advanced Manufacturing for Energy and Transportation International School*, EDP Sciences & Science Press (2021).
- [23] D.M. Stefanescu, R. Ruxanda, *Fundamentals of Solidification*, The University of Alabama (2004) 25..
- [24] S.R. Narasimharaju, W. Zeng, T.L. See, Z. Zhu, P. Scott, X. Jiang, S. Lou, A comprehensive review on laser powder bed fusion of steels: Processing, microstructure, defects and control methods, mechanical properties, current challenges and future trends, *Journal of Manufacturing Processes.* 75 (2022) 375–414. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.12.033>.
- [25] L. Sobotova, M. Badida, Laser marking as environment technology, *Open Engineering.* 7 (2017) 303–316. <https://doi.org/10.1515/eng-2017-0030>.
- [26] C. Hauser, T.H.C. Childs, K.W. Dalgarno, R.B. Eane, Atmospheric Control During Direct Selective Laser Sintering of Stainless Steel 314S powder., (1999) 8.
- [27] C. Pauzon, E. Hryha, P. Forêt, L. Nyborg, Effect of argon and nitrogen atmospheres on the properties of stainless steel 316 L parts produced by laser-powder bed fusion, *Materials & Design.* 179 (2019) 107873. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107873>.
- [28] A. Ladewig, G. Schlick, M. Fisser, V. Schulze, U. Glatzel, Influence of the shielding gas flow on the removal of process by-products in the selective laser melting process, *Additive Manufacturing.* 10 (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.01.004>.
- [29] A.T. Sutton, C.S. Kriewall, M.C. Leu, J.W. Newkirk, Powder characterisation techniques and effects of powder characteristics on part properties in powder-bed fusion processes, *Virtual and Physical Prototyping.* 12 (2017) 3–29. <https://doi.org/10.1080/17452759.2016.1250605>.

- [30] Y. Hedberg, M. Norell, P. Linhardt, H. Bergqvist, I.O. Wallinder, Influence of Surface Oxide Characteristics and Speciation on Corrosion, Electrochemical Properties and Metal Release of Atomized 316L Stainless Steel Powders, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 24.
- [31] M.Z. Gao, B. Ludwig, T.A. Palmer, Impact of atomization gas on characteristics of austenitic stainless steel powder feedstocks for additive manufacturing, *Powder Technology*. 383 (2021) 30–42. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.12.005>.
- [32] L.E. Murr, E. Martinez, J. Hernandez, S. Collins, K.N. Amato, S.M. Gaytan, P.W. Shindo, Microstructures and Properties of 17-4 PH Stainless Steel Fabricated by Selective Laser Melting, *Journal of Materials Research and Technology*. 1 (2012) 167–177. [https://doi.org/10.1016/S2238-7854\(12\)70029-7](https://doi.org/10.1016/S2238-7854(12)70029-7).
- [33] T. Starr, H. Rafi, B. Stucker, C.M. Scherzer, Controlling phase composition in selective laser melted stainless steels, 23rd Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium - An Additive Manufacturing Conference, SFF 2012. (2012) 439–446.
- [34] V.B. Vukkum, R.K. Gupta, Review on corrosion performance of laser powder-bed fusion printed 316L stainless steel: Effect of processing parameters, manufacturing defects, post-processing, feedstock, and microstructure, *Materials & Design*. 221 (2022) 110874. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110874>.
- [35] C.T. Schade, T.F. Murphy, C. Walton, Development of atomized powders for additive manufacturing, Hoeganaes Corporation, Cinnaminson, NJ (2014) 11.
- [36] D. Manfredi, F. Calignano, M. Krishnan, R. Canali, E. Ambrosio, E. Atzeni, From Powders to Dense Metal Parts: Characterization of a Commercial AlSiMg Alloy Processed through Direct Metal Laser Sintering, *Materials*. 6 (2013) 856–869. <https://doi.org/10.3390/ma6030856>.
- [37] S. Zhang, Q. Wei, G. Lin, X. Zhao, Y. Shi, Effects of Powder Characteristics on Selective Laser Melting of 316L Stainless Steel Powder, *Advanced Materials Research*. 189–193 (2011) 3664–3667. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.189-193.3664>.

- [38] K. Du, S. Li, S. Jie, X. Gao, Y. Yu, Effect of 316L stainless steel powder size distribution on selective laser melting process, *J. Phys.: Conf. Ser.* 1347 (2019) 012121. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1347/1/012121>.
- [39] N.P. Karapatis, G. Egger, Optimization of Powder Layer Density in Selective Laser Sintering, (1999) 10. https://www.researchgate.net/publication/47366269_Optimization_of_powder_layer_density_in_selective_laser_sintering
- [40] J. Hajnys, M. Pagac, J. Mesicek, J. Petru, F. Spalek, Research of 316L Metallic Powder for Use in SLM 3D Printing, *Advances in Materials Science.* 20 (2020) 5–15. <https://doi.org/10.2478/adms-2020-0001>.
- [41] S. Dietrich, M. Wunderer, A. Huissel, M.F. Zaeh, A New Approach for a Flexible Powder Production for Additive Manufacturing, *Procedia Manufacturing.* 6 (2016) 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2016.11.012>.
- [42] K.G. Prashanth, S. Scudino, T. Maity, J. Das, J. Eckert, Is the energy density a reliable parameter for materials synthesis by selective laser melting?, *Materials Research Letters.* 5 (2017) 386–390. <https://doi.org/10.1080/21663831.2017.1299808>.
- [43] A. Hiricoiu, E. Escobar, Predictive simulation for microstructure and porosity evaluation in SLM process, ANSYS, Forum Teratec (2019).
- [44] J.A. Cherry, H.M. Davies, S. Mehmood, N.P. Lavery, S.G.R. Brown, J. Sienz, Investigation into the effect of process parameters on microstructural and physical properties of 316L stainless steel parts by selective laser melting, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 76 (2015) 869–879. <https://doi.org/10.1007/s00170-014-6297-2>.
- [45] H. Choo, K.-L. Sham, J. Bohling, A. Ngo, X. Xiao, Y. Ren, P.J. Depond, M.J. Matthews, E. Garlea, Effect of laser power on defect, texture, and microstructure of a laser powder bed fusion processed 316L stainless steel, *Materials & Design.* 164 (2019) 107534. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.12.006>.
- [46] M.L. Montero-Sistiaga, M. Godino-Martinez, K. Boschmans, J.-P. Kruth, J. Van Humbeeck, K. Vanmeensel, Microstructure evolution of 316L produced

- by HP-SLM (high power selective laser melting), *Additive Manufacturing*. 23 (2018) 402–410. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.08.028>.
- [47] C. Kamath, B. El-dasher, G.F. Gallegos, W.E. King, A. Sisto, Density of additively-manufactured, 316L SS parts using laser powder-bed fusion at powers up to 400 W, *Int J Adv Manuf Technol*. 74 (2014) 65–78. <https://doi.org/10.1007/s00170-014-5954-9>.
- [48] M.J. Heiden, S.C. Jensen, J.R. Koepke, D.J. Saiz, S.M. Dickens, B.H. Jared, Process and feedstock driven microstructure for laser powder bed fusion of 316L stainless steel, *Materialia*. 21 (2022) 101356. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101356>.
- [49] J.P. Oliveira, A.D. LaLonde, J. Ma, Processing parameters in laser powder bed fusion metal additive manufacturing, *Materials & Design*. 193 (2020) 108762. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108762>.
- [50] Y. Bai, Y. Yang, D. Wang, M. Zhang, Influence mechanism of parameters process and mechanical properties evolution mechanism of maraging steel 300 by selective laser melting, *Materials Science and Engineering: A*. 703 (2017) 116–123. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.06.033>.
- [51] M. Yakout, M.A. Elbestawi, S.C. Veldhuis, Density and mechanical properties in selective laser melting of Invar 36 and stainless steel 316L, *Journal of Materials Processing Technology*. 266 (2019) 397–420. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.11.006>.
- [52] W.J. Sames, F.A. List, S. Pannala, R.R. Dehoff, S.S. Babu, The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing, *International Materials Reviews*. 61 (2016) 315–360. <https://doi.org/10.1080/09506608.2015.1116649>.
- [53] C.A. Biffi, J. Fiocchi, P. Bassani, D.S. Paolino, A. Tridello, G. Chiandussi, M. Rossetto, A. Tuissi, Microstructure and preliminary fatigue analysis on AlSi10Mg samples manufactured by SLM, *Procedia Structural Integrity*. 7 (2017) 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2017.11.060>.
- [54] P.-J. Cunat, *Aciers inoxydables - Mise en œuvre*, *Technique de l'Ingénieur* (2000) 29.
- [55] P. Soullignac, B. Bonnefois, E. Soutif, *Chaudronnerie en aciers inoxydables*, *Technique de l'ingénieur* (2007) 27.

- [56] C. Carboni, Influence de traitements mécaniques de surfaces (choc laser et grenailage...) sur la tenue en corrosion de l'acier inoxydable 316L, Université de Technologie Compiègne, (2002).
- [57] P. Fauvet, Corrosion issues in nuclear fuel reprocessing plants, in: Nuclear Corrosion Science and Engineering, Elsevier, 2012: pp. 679–728. <https://doi.org/10.1533/9780857095343.5.679>.
- [58] M. Mayuzumi, J. Ohta, K. Kako, E. Kawakami, Effect of Various Impurities on the Transpassive Corrosion of High-Purity Fe-18%Cr-14%Ni Alloys, CORROSION. 57 (2001) 889–897. <https://doi.org/10.5006/1.3290316>.
- [59] W.-C. Jiao, H.-B. Li, J. Dai, H. Feng, Z.-H. Jiang, T. Zhang, D.-K. Xu, H.-C. Zhu, S.-C. Zhang, Effect of partial replacement of carbon by nitrogen on intergranular corrosion behavior of high nitrogen martensitic stainless steels, Journal of Materials Science & Technology. 35 (2019) 2357–2364. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.06.004>.
- [60] H. Xu, F. Yu, C. Wang, W. Zhang, J. Li, W. Cao, Comparison of microstructure and property of high chromium bearing steel with and without nitrogen addition, J. Iron Steel Res. Int. 24 (2017) 206–213. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(17\)30029-8](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(17)30029-8).
- [61] J.-Y. Li, Y.-L. Chen, J.-H. Huo, Mechanism of improvement on strength and toughness of H13 die steel by nitrogen, Materials Science and Engineering: A. 640 (2015) 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.05.006>.
- [62] H. Feng, Z. Jiang, H. Li, P. Lu, S. Zhang, H. Zhu, B. Zhang, T. Zhang, D. Xu, Z. Chen, Influence of nitrogen on corrosion behaviour of high nitrogen martensitic stainless steels manufactured by pressurized metallurgy, Corrosion Science. 144 (2018) 288–300. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.09.002>.
- [63] H. Baba, T. Kodama, Y. Katada, Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels, Corrosion Science. 44 (2002) 2393–2407. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00040-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00040-9).
- [64] J. Dai, H. Feng, H.-B. Li, Z.-H. Jiang, H. Li, S.-C. Zhang, P. Zhou, T. Zhang, Nitrogen significantly enhances corrosion resistance of 316L stainless steel in

- thiosulfate-chloride solution, *Corrosion Science*. 174 (2020) 108792. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108792>.
- [65] J.-B. Lee, S.-I. Yoon, Effect of nitrogen alloying on the semiconducting properties of passive films and metastable pitting susceptibility of 316L and 316LN stainless steels, *Materials Chemistry and Physics*. 122 (2010) 194–199. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.02.033>.
- [66] D.W. Kim, Influence of nitrogen-induced grain refinement on mechanical properties of nitrogen alloyed type 316LN stainless steel, *Journal of Nuclear Materials*. 420 (2012) 473–478. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.11.001>.
- [67] A. Leicht, M. Rashidi, U. Klement, E. Hryha, Effect of process parameters on the microstructure, tensile strength and productivity of 316L parts produced by laser powder bed fusion, *Materials Characterization*. 159 (2020) 110016. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.110016>.
- [68] R.I. Revilla, M. Van Calster, M. Raes, G. Arroud, F. Andreatta, L. Pyl, P. Guillaume, I. De Graeve, Microstructure and corrosion behavior of 316L stainless steel prepared using different additive manufacturing methods: A comparative study bringing insights into the impact of microstructure on their passivity, *Corrosion Science*. 176 (2020) 108914. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108914>.
- [69] M. Godec, S. Zaefferer, B. Podgornik, M. Šinko, E. Tchernychova, Quantitative multiscale correlative microstructure analysis of additive manufacturing of stainless steel 316L processed by selective laser melting, *Materials Characterization*. 160 (2020) 110074. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.110074>.
- [70] M.H. Farshidianfar, A. Khajepour, A.P. Gerlich, Effect of real-time cooling rate on microstructure in Laser Additive Manufacturing, *Journal of Materials Processing Technology*. 231 (2016) 468–478. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.01.017>.
- [71] G.T. Gray, V. Livescu, P.A. Rigg, C.P. Trujillo, C.M. Cady, S.R. Chen, J.S. Carpenter, T.J. Lienert, S.J. Fensin, Structure/property (constitutive and spallation response) of additively manufactured 316L stainless steel, *Acta*

Materialia. 138 (2017) 140–149.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.07.045>.

- [72] V.Yu. Gertsman, K. Tangri, A study of grain boundary statistics in 304 and 316L stainless steels, *Philosophical Magazine A*. 64 (1991) 1319–1330.
<https://doi.org/10.1080/01418619108225351>.
- [73] M. Laleh, A.E. Hughes, W. Xu, I. Gibson, M.Y. Tan, Corrosion behaviour of additively manufactured type 316L stainless steel, in *Proceedings of the 2019 Australasian Conference on Corrosion & Prevention*, Australasian Corrosion Association, Kerrimuir, Vic., (2019) 10.
<http://hdl.handle.net/10536/DRO/DU:30132726>
- [74] J.H. Park, Y. Kang, Inclusions in Stainless Steels – A Review, *Steel Research Int.* 88 (2017) 1700130. <https://doi.org/10.1002/srin.201700130>.
- [75] S. Zheng, C. Li, Y. Qi, L. Chen, C. Chen, Mechanism of (Mg,Al,Ca)-oxide inclusion-induced pitting corrosion in 316L stainless steel exposed to sulphur environments containing chloride ion, *Corrosion Science*. 67 (2013) 20–31.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.044>.
- [76] P. Bajaj, A. Hariharan, A. Kini, P. Kürnsteiner, D. Raabe, E.A. Jäggle, Steels in additive manufacturing: A review of their microstructure and properties, *Materials Science and Engineering: A*. 772 (2020) 138633.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138633>.
- [77] H. Yu, J. Yang, J. Yin, Z. Wang, X. Zeng, Comparison on mechanical anisotropies of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy and 304 stainless steel, *Materials Science and Engineering: A*. 695 (2017) 92–100.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.04.031>.
- [78] E. Yasa, J.-P. Kruth, Microstructural investigation of Selective Laser Melting 316L stainless steel parts exposed to laser re-melting, *Procedia Engineering*. 19 (2011) 389–395. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.11.130>.
- [79] Y. Zhong, L. Liu, S. Wikman, D. Cui, Z. Shen, Intragranular cellular segregation network structure strengthening 316L stainless steel prepared by selective laser melting, *Journal of Nuclear Materials*. 470 (2016) 170–178.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.12.034>.

- [80] J. Suryawanshi, K.G. Prashanth, U. Ramamurty, Mechanical behavior of selective laser melted 316L stainless steel, *Materials Science and Engineering: A*. 696 (2017) 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.04.058>.
- [81] Y.M. Wang, T. Voisin, J.T. McKeown, J. Ye, N.P. Calta, Z. Li, Z. Zeng, Y. Zhang, W. Chen, T.T. Roehling, R.T. Ott, M.K. Santala, P.J. Depond, M.J. Matthews, A.V. Hamza, T. Zhu, Additively manufactured hierarchical stainless steels with high strength and ductility, *Nature Mater.* 17 (2018) 63–71. <https://doi.org/10.1038/nmat5021>.
- [82] F. Yan, W. Xiong, E. Faierson, Grain Structure Control of Additively Manufactured Metallic Materials, *Materials*. 10 (2017) 1260. <https://doi.org/10.3390/ma10111260>.
- [83] T. Voisin, J.-B. Forien, A. Perron, S. Aubry, N. Bertin, A. Samanta, A. Baker, Y.M. Wang, New insights on cellular structures strengthening mechanisms and thermal stability of an austenitic stainless steel fabricated by laser powder-bed-fusion, *Acta Materialia*. 203 (2021) 116476. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.11.018>.
- [84] A. Eliasu, A. Czekanski, S. Boakye-Yiadom, Effect of laser powder bed fusion parameters on the microstructural evolution and hardness of 316L stainless steel, *Int J Adv Manuf Technol*. 113 (2021) 2651–2669. <https://doi.org/10.1007/s00170-021-06818-9>.
- [85] O.O. Salman, C. Gammer, A.K. Chaubey, J. Eckert, S. Scudino, Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of 316L steel synthesized by selective laser melting, *Materials Science and Engineering: A*. 748 (2019) 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.01.110>.
- [86] Md. Shamsujjoha, S.R. Agnew, J.M. Fitz-Gerald, W.R. Moore, T.A. Newman, High Strength and Ductility of Additively Manufactured 316L Stainless Steel Explained, *Metall and Mat Trans A*. 49 (2018) 3011–3027. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4607-2>.
- [87] L. Liu, Q. Ding, Y. Zhong, J. Zou, J. Wu, Y.-L. Chiu, J. Li, Z. Zhang, Q. Yu, Z. Shen, Dislocation network in additive manufactured steel breaks strength–

- ductility trade-off, *Materials Today*. 21 (2018) 354–361. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.11.004>.
- [88] K. Saeidi, X. Gao, F. Lofaj, L. Kvetková, Z.J. Shen, Transformation of austenite to duplex austenite-ferrite assembly in annealed stainless steel 316L consolidated by laser melting, *Journal of Alloys and Compounds*. 633 (2015) 463–469. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.249>.
- [89] N. Haghdadi, M. Laleh, M. Moyle, S. Primig, Additive manufacturing of steels: a review of achievements and challenges, *Journal of Materials Science*. 56 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05109-0>.
- [90] B. Zhou, P. Xu, W. Li, Y. Liang, Y. Liang, Microstructure and Anisotropy of the Mechanical Properties of 316L Stainless Steel Fabricated by Selective Laser Melting, *Metals*. 11 (2021) 775. <https://doi.org/10.3390/met11050775>.
- [91] M. Bahshwan, C.W. Myant, T. Reddyhoff, M.-S. Pham, The role of microstructure on wear mechanisms and anisotropy of additively manufactured 316L stainless steel in dry sliding, *Materials & Design*. 196 (2020) 109076. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109076>.
- [92] S. Dryepondt, P. Nandwana, P. Fernandez-Zelaia, F. List, Microstructure and high temperature tensile properties of 316L fabricated by laser powder-bed fusion, *Additive Manufacturing*. 37 (2021) 101723. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101723>.
- [93] E. Tcharkhtchi-Gillard, Passivity and passivity breakdown of 304L stainless steel in hot and concentrated nitric acid, Thesis at University Pierre et Marie Curie (2014) 157. <https://theses.hal.science/tel-01020901>
- [94] A. Emery, Intergranular corrosion mechanism of stainless steel (304L, Uranus 65) in nitric media, Thesis at University PSL, Mines ParisTech (2020) 163. <https://hal.science/tel-03097345>
- [95] D. Feron, C. Richet, B. Bonin, Corrosion et altération des matériaux du nucléaire, CEA Saclay, Groupe Moniteur (2010) E-den, Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, CEA, 9782281113686. ffcea-01153155f
- [96] I. Bahtit, Comportement en corrosion d'un acier austénitique enrichi en silicium en milieu acide nitrique sous flux thermique, These de doctorat, Sorbonne université, (2023) <https://www.theses.fr/2023SORUS057>.

- [97] G. Okamoto, Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function, Science University of Tokyo, Corrosion Science, (1973) 19.
- [98] Landolt D, Passivité des métaux, Corrosion et Chimie de Surface Des Métaux (1993) 207–49.
- [99] J.W. Schultze, M.M. Lohrengel, Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research, *Electrochimica Acta*. 45 (2000) 2499–2513. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00347-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00347-9).
- [100] C.A.C. Sequeira, Some considerations on the background of passivity, *Corros. Prot. Mater.*, Vol. 29, N°4 (2010) 12.
- [101] F. Mott, A theory of the formation of protective oxide films on metals (1939) 3.
- [102] N. Cabrera, Theory of the oxidation of metals, *Rep. Prog. Phys.* (1949) 23.
- [103] F.P. Fehlner, N. F. Mott, Low-temperature oxidation, *Oxidation of Metals*, Vol. 2, No. 1 (1970) 41.
- [104] R.B. Rebak, X. Lou, Environmental Cracking and Irradiation Resistant Stainless Steels by Additive Manufacturing, 2018. <https://doi.org/10.2172/1431212>.
- [105] R.I. Revilla, J. Liang, S. Godet, I.D. Graeve, Local Corrosion Behavior of Additive Manufactured AlSiMg Alloy Assessed by SEM and SKPFM, *J. Electrochem. Soc.* (2017) 10. <https://doi.org/10.1149/2.0461702jes>
- [106] D.J. Sprouster, W. Streit Cunningham, G.P. Halada, H. Yan, A. Pattammattel, X. Huang, D. Olds, M. Tilton, Y.S. Chu, E. Dooryhee, G.P. Manogharan, J.R. Trelewicz, Dislocation microstructure and its influence on corrosion behavior in laser additively manufactured 316L stainless steel, *Additive Manufacturing*. 47 (2021) 102263. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102263>.
- [107] W.S.W. Harun, R.I.M. Asri, F.R.M. Romlay, S. Sharif, N.H.M. Jan, F. Tsumori, Surface characterisation and corrosion behaviour of oxide layer for SLMed-316L stainless steel, *Journal of Alloys and Compounds*. 748 (2018) 1044–1052. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.233>.
- [108] X. Lou, M. Song, P.W. Emigh, M.A. Othon, P.L. Andresen, On the stress corrosion crack growth behaviour in high temperature water of 316L stainless

- steel made by laser powder bed fusion additive manufacturing, *Corrosion Science*. 128 (2017) 140–153. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.09.017>.
- [109] M. Laleh, A.E. Hughes, S. Yang, J. Li, W. Xu, I. Gibson, M.Y. Tan, Two and three-dimensional characterisation of localised corrosion affected by lack-of-fusion pores in 316L stainless steel produced by selective laser melting, *Corrosion Science*. 165 (2020) 108394. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108394>.
- [110] G. Sander, J. Tan, P. Balan, O. Gharbi, D.R. Feenstra, L. Singer, S. Thomas, R.G. Kelly, J.R. Scully, N. Birbilis, Corrosion of Additively Manufactured Alloys: A Review, *CORROSION*. 74 (2018) 1318–1350. <https://doi.org/10.5006/2926>.
- [111] Leon, Avi & Aghion, Eli. (2017). Effect of surface roughness on corrosion fatigue performance of AlSi10Mg alloy produced by Selective Laser Melting (SLM). *Materials Characterization*. 131. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.06.029>
- [112] N. Dai, Distinction in corrosion resistance of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy on different planes, *Corrosion Science*. (2016) 8.
- [113] A. Hemmasian Ettefagh, S. Guo, Electrochemical behavior of AISI316L stainless steel parts produced by laser-based powder bed fusion process and the effect of post annealing process, *Additive Manufacturing*. 22 (2018) 153–156. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.05.014>.
- [114] Q. Chao, S. Thomas, N. Birbilis, P. Cizek, P.D. Hodgson, D. Fabijanic, The effect of post-processing heat treatment on the microstructure, residual stress and mechanical properties of selective laser melted 316L stainless steel, *Materials Science and Engineering: A*. 821 (2021) 141611. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141611>.
- [115] Y. Liu, Y. Yang, D. Wang, A study on the residual stress during selective laser melting (SLM) of metallic powder, *Int J Adv Manuf Technol*. 87 (2016) 647–656. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-8466-y>.
- [116] V. Cruz, Electrochemical studies on the effect of residual stress on the corrosion of 316L manufactured by selective laser melting, *Corrosion Science*. (2020) 9.

- [117] Rebecca F. Schaller, Ajit Mishra, Jeffrey M. Rodelas, Jason M. Taylor, Eric J. Schindelholz, The Role of Microstructure and Surface Finish on the Corrosion of Selective Laser Melted 304L, *J. Electrochem. Soc.* 165. (2018). <https://doi.org/10.1149/2.0431805jes>
- [118] K. Antony et S. Prasad Murugan, A Comparison of Corrosion Resistance of Stainless Steel Fabricated with Selective Laser Melting and Conventional Processing, *International Journal of ChemTech Research* (2014) 2632-2635. <https://www.researchgate.net/publication/284593764>.
- [119] F. Andreatta, A. Lanzutti, E. Vaglio, G. Totis, M. Sortino, L. Fedrizzi, Corrosion behaviour of 316L stainless steel manufactured by selective laser melting, *Materials and Corrosion.* 70 (2019) 1633–1645. <https://doi.org/10.1002/maco.201910792>.
- [120] Kale, Amol & Kim, Byung-Kyu & Kim, Dong-Ik & Castle, E.G. & Reece, M. & Choi, S.-H., An investigation of the corrosion behavior of 316L stainless steel fabricated by SLM and SPS techniques. *Materials Characterization.* 163. 110204. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110204>.
- [121] G. Sander, S. Thomas, V. Cruz, M. Jurg, N. Birbilis, X. Gao, M. Brameld, C.R. Hutchinson, On The Corrosion and Metastable Pitting Characteristics of 316L Stainless Steel Produced by Selective Laser Melting, *J. Electrochem. Soc.* (2017) 9. <https://doi.org/10.1149/2.0551706jes>
- [122] Z. Duan, C. Man, C. Dong, Z. Cui, D. Kong, L. wang, X. Wang, Pitting behavior of SLM 316L stainless steel exposed to chloride environments with different aggressiveness: Pitting mechanism induced by gas pores, *Corrosion Science.* 167 (2020) 108520. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108520>.
- [123] F. Yan, W. Xiong, E. Faierson, G.B. Olson, Characterization of nano-scale oxides in austenitic stainless steel processed by powder bed fusion, *Scripta Materialia.* 155 (2018) 104–108. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.06.011>.
- [124] M.J.K. Lodhi, K.M. Deen, M.C. Greenlee-Wacker, W. Haider, Additively manufactured 316L stainless steel with improved corrosion resistance and biological response for biomedical applications, *Additive Manufacturing.* 27 (2019) 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.02.005>.

- [125] R.I. Revilla, B. Wouters, F. Andreatta, A. Lanzutti, L. Fedrizzi, I. De Graeve, EIS comparative study and critical Equivalent Electrical Circuit (EEC) analysis of the native oxide layer of additive manufactured and wrought 316L stainless steel, *Corrosion Science*. 167 (2020) 108480. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108480>.
- [126] Majid Laleh, Anthony E. Hughes, Wei Xu, Pavel Cizek, Mike Yongjun Tan, Unanticipated drastic decline in pitting corrosion resistance of additively manufactured 316L stainless steel after high-temperature post-processing, *Corrosion Science*, Volume 165, (2020) 8. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108412>
- [127] D. Kong, Mechanical properties and corrosion behavior of selective laser melted 316L stainless steel after different heat treatment processes, *Journal of Materials Science*. (2019) 9.
- [128] Q. Chao, V. Cruz, S. Thomas, N. Birbilis, P. Collins, A. Taylor, P.D. Hodgson, D. Fabijanic, On the enhanced corrosion resistance of a selective laser melted austenitic stainless steel, *Scripta Materialia*. 141 (2017) 94–98. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.07.037>.
- [129] B. Laurent, Corrosion behavior of a silicon enriched austenitic stainless steel in hot and concentrated nitric acid media, Thesis at University PSL (2017) 275. <https://pastel.archivesouvertes.fr/tel-01793175>
- [130] B. Puga, F. Lomello, E. Boussac, A. Chniouel, A. Fouchereau, P. Laghoutaris, H. Maskrot, Influence of laser powder bed fusion processing parameters on corrosion behaviour of 316L stainless steel in nitric acid, *Metallurgical Research & Technology* 119 (5), 523 (2022) <https://doi.org/10.1051/metal/2022079>
- [131] E. Bardal, Corrosion and protection. London ; New York: Springer, (2004). <https://doi.org/10.1007/b97510>
- [132] B. Gwinner, M. Auroy, F. Balbaud-Célérier, P. Fauvet, N. Larabi-Gruet, P. Laghoutaris, R. Robin, Towards a reliable determination of the intergranular corrosion rate of austenitic stainless steel in oxidizing media, *Corrosion Science*. 107 (2016) 60–75. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.02.020>.

- [133] F.G. Wilson, Mechanism of Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steels—Literature Review, *British Corrosion Journal*, 1971.
- [134] D. Féron, La corrosion intergranulaire dans l'industrie nucléaire : Corrosion Intergranulaire (CIG) et Corrosion Sous Contrainte (CSC), Centre des Matériaux Pierre-Marie Fourt - Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, ARMINES (2019) 11.
- [135] TRUMPFtube, TRUMPF Additive Manufacturing: TruPrint 1000 - Compact and robust 3D printing, 2018. <https://www.youtube.com/watch?v=x5q8SEhYahY>.
- [136] J. Ruste, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, (2013) 24.
- [137] A. Mohammed, A. Abdullah, Scanning Electron Microscopy (SEM): A review, (2019). <https://www.researchgate.net/publication/330169176>
- [138] R. Zhang, B.D. Ulery, Synthetic Vaccine Characterization and Design, *J Bionosci.* 12 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1498>.
- [139] B.J. Inkson, Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, in: *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier, 2016: pp. 17–43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>.
- [140] D.V.S. Rao, K. Muraleedharan, C.J. Humphreys, TEM specimen preparation techniques, (2010).
- [141] L. Khalafi, M. Rafiee, Cyclic Voltammetry, in: 2017: pp. 3437–3478. <https://doi.org/10.1002/9781118468586.epoc4036/abstract>.
- [142] C. Cachet-Vivier, M. Keddou, V. Vivier, L.T. Yu, Development of cavity microelectrode devices and their uses in various research fields, *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 688 (2013) 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.09.011>.
- [143] S.M. Gateman, O. Gharbi, M. Turmine, V. Vivier, Measuring changes in wettability and surface area during micro droplet corrosion measurements, *Electrochimica Acta.* 399 (2021) 139402. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139402>.

- [144] C. Molena de Assis, T.H. Ho, H.G. de Melo, M. Keddad, M. Turmine, V. Vivier, Electrochemical Impedance Spectroscopy in a Droplet of Solution for the Investigation of Liquid/Solid Interface, *Anal. Chem.* 88 (2016) 12108–12115. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02795>.
- [145] A. Strondl, O. Lyckfeldt, H. Brodin, U. Ackelid, Characterization and Control of Powder Properties for Additive Manufacturing, *JOM.* 67 (2015) 549–554. <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1304-0>.
- [146] Y. Shi, Z. Li, H. Sun, S. Huang, F. Zeng, Effect of the properties of the polymer materials on the quality of selective laser sintering parts, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications.* 218 (2004) 247–252. <https://doi.org/10.1177/146442070421800308>.
- [147] N. Shamsaei, A. Yadollahi, L. Bian, S.M. Thompson, An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part II: Mechanical behavior, process parameter optimization and control, *Additive Manufacturing.* 8 (2015) 12–35. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2015.07.002>.
- [148] J.P. Kruth, L. Froyen, J. Van Vaerenbergh, P. Mercelis, M. Rombouts, B. Lauwers, Selective laser melting of iron-based powder, *Journal of Materials Processing Technology.* 149 (2004) 616–622. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2003.11.051>.
- [149] J. Zhou, Y. Zhang, J.K. Chen, Numerical simulation of laser irradiation to a randomly packed bimodal powder bed, *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 52 (2009) 3137–3146. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.01.028>.
- [150] M.J. Heiden, L.A. Deibler, J.M. Rodelas, J.R. Koepke, D.J. Tung, D.J. Saiz, B.H. Jared, Evolution of 316L stainless steel feedstock due to laser powder bed fusion process, *Additive Manufacturing.* 25 (2019) 84–103. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.019>.
- [151] B.M. Morrow, T.J. Lienert, C.M. Knapp, J.O. Sutton, M.J. Brand, R.M. Pacheco, V. Livescu, J.S. Carpenter, G.T. Gray, Impact of Defects in Powder Feedstock Materials on Microstructure of 304L and 316L Stainless Steel

- Produced by Additive Manufacturing, Metall and Mat Trans A. 49 (2018) 3637–3650. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4661-9>.
- [152] D. Riabov, M. Rashidi, E. Hryha, S. Bengtsson, Effect of the powder feedstock on the oxide dispersion strengthening of 316L stainless steel produced by laser powder bed fusion, *Materials Characterization*. 169 (2020) 110582. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110582>.
- [153] T. Kurzynowski, K. Gruber, W. Stopyra, B. Kuźnicka, E. Chlebus, Correlation between process parameters, microstructure and properties of 316 L stainless steel processed by selective laser melting, *Materials Science and Engineering: A*. 718 (2018) 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.01.103>.
- [154] W.E. King, H.D. Barth, V.M. Castillo, G.F. Gallegos, J.W. Gibbs, D.E. Hahn, C. Kamath, A.M. Rubenchik, Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed fusion additive manufacturing, *Journal of Materials Processing Technology*. 214 (2014) 2915–2925. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.06.005>.
- [155] A.F. Padilha, C.F. Tavares, M.A. Martorano, Delta Ferrite Formation in Austenitic Stainless Steel Castings, *MSF*. 730–732 (2012) 733–738. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.730-732.733>.
- [156] Q. Wang, S. Chen, L. Rong, δ -Ferrite Formation and Its Effect on the Mechanical Properties of Heavy-Section AISI 316 Stainless Steel Casting, *Metall Mater Trans A*. 51 (2020) 2998–3008. <https://doi.org/10.1007/s11661-020-05717-0>.
- [157] C. Burkhardt, M. Wendler, R. Lehnert, M. Hauser, P. Clausnitzer, O. Volkova, H. Biermann, A. Weidner, Fine-grained microstructure without texture obtained by electron beam powder bed fusion for AISI 304 L-based stainless steel, *Additive Manufacturing*. 69 (2023) 103539. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103539>.
- [158] L. Monier, M. Buttard, M. Veron, J.-J. Blandin, G. Martin, F. Villaret, Y. Shen, B. Yrieix, C. Ernould, J. Guyon, A. Despres, On the origin of grain refinement and twin boundaries in as-fabricated austenitic stainless steels produced by laser powder bed fusion, *Additive Manufacturing*. 61 (2023) 103351. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103351>.

- [159] J. Zhao, J. Hou, L. Chen, B. Dai, X. Xiong, L. Tan, K. Zhang, A. Huang, Evaluating impact performance of a selective laser melted 304L stainless steel with weak texture, *Materials Today Communications*. 25 (2020) 101299. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101299>.
- [160] Z. Zhu, W. Li, Q.B. Nguyen, X. An, W. Lu, Z. Li, F.L. Ng, S.M. Ling Nai, J. Wei, Enhanced strength–ductility synergy and transformation-induced plasticity of the selective laser melting fabricated 304L stainless steel, *Additive Manufacturing*. 35 (2020) 101300. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101300>.
- [161] D. Kong, C. Dong, S. Wei, X. Ni, L. Zhang, R. Li, L. Wang, C. Man, X. Li, About metastable cellular structure in additively manufactured austenitic stainless steels, *Additive Manufacturing*. 38 (2021) 101804. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101804>.
- [162] B. Li, B. Qian, Y. Xu, Z. Liu, J. Zhang, F. Xuan, Additive manufacturing of ultrafine-grained austenitic stainless steel matrix composite via vanadium carbide reinforcement addition and selective laser melting: Formation mechanism and strengthening effect, *Materials Science and Engineering: A*. 745 (2019) 495–508. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.01.008>.
- [163] V.B. Vukkum, J. Christudasjustus, A.A. Darwish, S.M. Storck, R.K. Gupta, Enhanced corrosion resistance of additively manufactured stainless steel by modification of feedstock, *Npj Mater Degrad*. 6 (2022) 2. <https://doi.org/10.1038/s41529-021-00215-z>.
- [164] M.V. Foguel, G.P. dos Santos, A.A.P. Ferreira, M. Magnani, M. Mascini, P. Skladal, A.V. Benedetti, H. Yamanaka, Comparison of Gold CD-R Types as Electrochemical Device and as Platform for Biosensors, *Journal of the Brazilian Chemical Society*. (2015). <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150308>.
- [165] W. Ma, Y.-L. Ying, L.-X. Qin, Z. Gu, H. Zhou, D.-W. Li, T.C. Sutherland, H.-Y. Chen, Y.-T. Long, Investigating electron-transfer processes using a biomimetic hybrid bilayer membrane system, *Nat Protoc*. 8 (2013) 439–450. <https://doi.org/10.1038/nprot.2013.007>.

- [166] J. Pellé, Rôle du Fe(III) sur les mécanismes de réduction de l'acide nitrique concentré sur un matériau inerte et sur acier inoxydable riche en Si, Thèse, Sorbonne Université, (2020).
- [167] E. Torralba, E. Laborda, A. Molina, C. Cachet-Vivier, S. Bastide, Insights into the Voltammetry of Cavity Microelectrodes Filled with Metal Powders: The Value of Square Wave Voltammetry, *ChemElectroChem*. 8 (2021) 735–744. <https://doi.org/10.1002/celec.202001586>.
- [168] G. Inzelt, A. Lewenstam, F. Scholz, eds., *Handbook of Reference Electrodes*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36188-3>.
- [169] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 176 (1984) 275–295. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80324-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80324-1).
- [170] M. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy (Second Edition)* (2017). <https://doi.org/10.1002/9781119363682>
- [171] M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B129. <https://doi.org/10.1149/1.2168377>.
- [172] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) C458. <https://doi.org/10.1149/1.3499565>.
- [173] M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, D.P. Riemer, E. White, A. Bunge, On the Use of the Power-Law Model for Interpreting Constant-Phase-Element Parameters, *Journal of the Brazilian Chemical Society*. (2014). <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140021>.
- [174] B. Lovreček, J. Sefaja, Semiconducting aspects of the passive layer on chromium, *Electrochimica Acta*, Vol. 17. (1972) 1151-1155. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(72\)90031-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(72)90031-X).

- [175] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 6218–6227. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065>.
- [176] M.E. Orazem, I. Frateur, B. Tribollet, V. Vivier, S. Marcelin, N. Pébère, A.L. Bunge, E.A. White, D.P. Riemer, M. Musiani, Dielectric Properties of Materials Showing Constant-Phase-Element (CPE) Impedance Response, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) C215–C225. <https://doi.org/10.1149/2.033306jes>.
- [177] Mengkun Tian, Jahnavi Desai Choundraj, Thomas Voisin, Y. Morris Wang, Josh Kacher, Discovering the nanoscale origins of localized corrosion in additive manufactured stainless steel 316L by liquid cell transmission electron microscopy, *Corrosion Science*, Vol. 208 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110659>.
- [178] P. Vasconcelos Borges Pinho, A. Chartier, D. Menut, A. Barbier, M.O.J.Y. Hunault, P. Ohresser, C. Marcelot, B. Warot-Fonrose, F. Miserque, J.-B. Moussy, Stoichiometry Driven Tuning of Physical Properties in Epitaxial Fe₃XcrxO₄ Thin Films, *SSRN Journal*. (2022). <https://doi.org/10.2139/ssrn.4254706>.
- [179] F. Balbaud-Célérier, N. Gruet, B. Gwinner, P. Laghoutaris, 8 - Corrosion behavior of stainless steels in nitric acid in the context of nuclear fuel reprocessing plants, in: S. Ritter (Ed.), *Nuclear Corrosion*, Woodhead Publishing, 2020: pp. 301–340. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823719-9.00008-1>.
- [180] P. Fauvet, F. Balbaud, R. Robin, Q.-T. Tran, A. Mugnier, D. Espinoux, Corrosion mechanisms of austenitic stainless steels in nitric media used in reprocessing plants, *Journal of Nuclear Materials*. 375 (2008) 52–64. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.10.017>.
- [181] M. Tomozawa, Y. Miyahara, K. Kako, Solute segregation on $\Sigma 3$ and random grain boundaries in type 316L stainless steel, *Materials Science and Engineering: A*. 578 (2013) 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.04.048>.

- [182] M. Li, W.-Y. Chen, X. Zhang, Effect of heat treatment on creep behavior of 316 L stainless steel manufactured by laser powder bed fusion, *Journal of Nuclear Materials*. 559 (2022) 153469. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153469>.
- [183] T. Ronneberg, C.M. Davies, P.A. Hooper, Revealing relationships between porosity, microstructure and mechanical properties of laser powder bed fusion 316L stainless steel through heat treatment, *Materials & Design*. 189 (2020) 108481. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108481>.
- [184] E. de Sonis, S. Dépinoy, P.-F. Giroux, H. Maskrot, L. Lemarquis, O. Hercher, F. Villaret, A.-F. Gourgues-Lorenzon, Dependency of recrystallization kinetics on the solidification microstructure of 316L stainless steel processed by laser powder bed fusion (LPBF), *Materials Characterization*. 194 (2022) 112370. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112370>.
- [185] N. Chen, G. Ma, W. Zhu, A. Godfrey, Z. Shen, G. Wu, X. Huang, Enhancement of an additive-manufactured austenitic stainless steel by post-manufacture heat-treatment, *Materials Science and Engineering: A*. 759 (2019) 65–69. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.04.111>.
- [186] H. Yin, M. Song, P. Deng, L. Li, B.C. Prorok, X. Lou, Thermal stability and microstructural evolution of additively manufactured 316L stainless steel by laser powder bed fusion at 500–800 °C, *Additive Manufacturing*. 41 (2021) 101981. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101981>.
- [187] D. Hamm, C.-O.A. Olsson, D. Landolt, Effect of chromium content and sweep rate on passive film growth on iron–chromium alloys studied by EQCM and XPS, *Corrosion Science*. 44 (2002) 1009–1025. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00126-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00126-3).
- [188] B. Diawara, Y.-A. Beh, P. Marcus, Nucleation and Growth of Oxide Layers on Stainless Steels (FeCr) Using a Virtual Oxide Layer Model, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 19299–19307. <https://doi.org/10.1021/jp909445x>.
- [189] M. Benoit, Modélisation de la cinétique de réduction de l'acide nitrique concentré sur acier inoxydable 304L, PhD Thesis, 2016. <http://www.theses.fr/2016PA066648>.

- [190] A. Zingales, G. Quartarone, G. Moretti, Sigma Phase Intergranular Corrosion Effects in Austenitic Welds Containing Ferrite, *Corrosion*. 41 (1985) 136–141. <https://doi.org/10.5006/1.3581982>.
- [191] L. El Hosry, N. Sok, R. Richa, L. Al Mashtoub, P. Cayot, E. Bou-Maroun, Sample Preparation and Analytical Techniques in the Determination of Trace Elements in Food: A Review, *Foods*. 12 (2023) 895. <https://doi.org/10.3390/foods12040895>.
- [192] N. Raval, R. Maheshwari, D. Kalyane, S.R. Youngren-Ortiz, M.B. Chougule, R.K. Tekade, Chapter 10 - Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development, in: R.K. Tekade (Ed.), *Basic Fundamentals of Drug Delivery*, Academic Press, 2019: pp. 369–400. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817909-3.00010-8>.
- [193] S. Padhi, A. Behera, Chapter 17 - Biosynthesis of Silver Nanoparticles: Synthesis, mechanism, and characterization, in: K.A. Abd-El Salam, R. Periakaruppan, S. Rajeshkumar (Eds.), *Agri-Waste and Microbes for Production of Sustainable Nanomaterials*, Elsevier, 2022: pp. 397–440. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823575-1.00008-1>.

RÉSUMÉ EN FRANÇAIS

Ces dernières années, la fabrication additive est devenue une source importante de créativité pour le développement de matériaux complexes qui défient l'utilisation de leurs homologues traditionnels. En fusion laser sur lit de poudre (L-PBF), les propriétés des matériaux sont largement influencées par les paramètres du procédé et les caractéristiques des matières premières. Ainsi, ce travail de thèse traite d'une part de l'influence des paramètres de fabrication additive (choix de deux matières premières différentes) sur le comportement à la corrosion de l'acier inoxydable 316L en milieu nitrique. De plus, l'effet de deux post-traitements thermiques (à 750 °C ou 1200 °C pendant 1 h) a été étudié. A partir de deux lots de poudres spécifiques, des différences significatives de microstructures et nanostructures sont obtenues. Il a en particulier été observé une triple structuration hiérarchique inattendue (grains faiblement colonnaires, grandes cellules de solidification et petites cellules internes) et un lien a été établi entre la réponse électrochimique de la poudre et celle de l'acier L-PBF. En milieu nitrique fortement oxydant, les aciers 316L L-PBF montrent une amélioration significative des performances en corrosion intergranulaire par rapport au 316L conventionnel. Ces différences de performance ne sont pas liées à une modification des propriétés de la couche d'oxyde en surface, mais sont induites par des différences de composition chimique aux joints de grains, en lien avec la vitesse de solidification rapide lors du procédé. De plus, les aciers 316L L-PBF contiennent typiquement des cellules de solidification qui forment des micro-couplages galvaniques initiant l'apparition d'une corrosion localisée. Pourtant, il a été montré que l'obtention d'une triple structuration hiérarchique (à partir d'une poudre spécifique) se traduit par la disparition de cette corrosion cellulaire. Lorsque des post-traitements thermiques sont appliqués aux aciers L-PBF, les propriétés microstructurales et en corrosion évoluent sensiblement. En effet, le traitement thermique à 750 °C pendant 1 h a fortement dégradé la tenue à la corrosion intergranulaire, tandis que le traitement thermique à 1200 °C pendant 1 h a montré une résistance accrue des joints de grains.

RÉSUMÉ EN ANGLAIS

In recent years, additive manufacturing has become a significant source of creativity for the development of complex materials which challenge the use of their traditional counterparts. With the laser powder bed fusion (L-PBF), material properties are widely influenced by the process parameters and the characteristics of the raw materials. This work deals with the influence of additive manufacturing parameters (choice of two different raw materials) on the corrosion behaviour of 316L stainless steel in nitric media. Moreover, the effect of two thermal post-treatments (750 °C or 1200 °C for 1 h) has been studied. From two specific powder batches, significant differences in microstructures and nanostructures are obtained. In particular, an unexpected hierarchical triple structuration was observed (small columnar grains, large solidification cells and small internal cells), and a link was established between the electrochemical response of the powder and L-PBF steels. In a strongly oxidizing nitric environment, 316L L-PBF steels show a significant improvement in intergranular corrosion resistance compared with wrought 316L. These performance differences are not related to a modification of the oxide layer properties on the surface, but are induced by differences in chemical composition at the grain boundaries, linked to the rapid solidification rate during the process. In addition, 316L L-PBF steels typically contain solidification cells which form galvanic micro-couplings initiating localized corrosion. However, it has been shown that the hierarchical triple structuration (starting from a specific powder) induces the elimination of this cellular corrosion. When thermal post-treatments are applied to L-PBF steels, microstructural and corrosion properties change significantly. Heat treatment at 750 °C for 1 h reduced intergranular corrosion resistance, while heat treatment at 1200 °C for 1 h enhanced the resistance of grain boundaries.