



HAL
open science

Compréhension des mécanismes de la corrosion localisée de l'acier Lean Duplex DX 2022 soudé - Identification des points faibles et amélioration du procédé

Verónica Scheiber

► To cite this version:

Verónica Scheiber. Compréhension des mécanismes de la corrosion localisée de l'acier Lean Duplex DX 2022 soudé - Identification des points faibles et amélioration du procédé. Chimie. Université Bourgogne Franche-Comté, 2022. Français. NNT : 2022UBFCK053 . tel-04562301

HAL Id: tel-04562301

<https://theses.hal.science/tel-04562301>

Submitted on 29 Apr 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.



THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE FRANCHE-
COMTE
Ecole doctorale n° 553
Carnot - Pasteur

Doctorat de spécialité : Chimie - Physique

présentée par **Veronica SCHEIBER**

pour obtenir le grade de **DOCTEUR**

Compréhension des mécanismes de la corrosion localisée de
l'acier inoxydable Lean Duplex DX 2202 soudé - Identification des
points faibles et amélioration du procédé

Soutenue le 21 septembre 2022

Devant le jury composé de :

Juan Creus, Professeur, Université de La Rochelle

Rapporteur

Muriel Véron, Professeur, Université de Grenoble Alpes

Rapporteur

Annick Hubin, Professeur, Vrije Universiteit Brussel

Présidente du jury

Florent Krajcarz, Dr Ingénieur, APERAM Centre de recherche (Isbergues)

Examineur

Pauline Huguenin, Dr Ingénieur, APERAM Centre de recherche (Isbergues)

Examinatrice

Vincent Vignal, Directeur de recherche CNRS, ICB (Dijon)

Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre la société APERAM STAINLESS STEEL à Isbergues et le laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB). La réussite d'un doctorat est toujours un travail d'équipe et d'un processus qui implique de nombreuses personnes. Ainsi, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué d'une façon ou d'une autre au succès de cette étude.

Dans un premier temps, je souhaiterais remercier APERAM STAINLESS STEEL FRANCE pour le financement du projet, ce qui m'a placée dans une situation confortable pour le mener à bien.

Je tiens ensuite à exprimer mon remerciement à mon directeur de thèse Vincent Vignal. Grâce à ses conseils, j'ai développé une appréciation plus profonde non seulement du quoi, mais aussi du comment et du pourquoi de la recherche. Chaque fois que j'avais des doutes ou des questions sur mon travail, il me donnait des conseils et m'encourageait à continuer.

J'adresse un énorme remerciement à Pauline Hugenin, Florent Krajcarz, Jérôme Bridel et Clément Boissy pour avoir codirigé ce travail de thèse et pour m'accueillir au Centre de Recherche Isbergues (CRI). Je souhaiterais vous remercier pour la confiance accordée, les discussions et le temps passé à transformer nos résultats en guidelines industrielles ou en résultats appliqués. Vos remarques pertinentes ayant soit une vision industrielle soit une vision scientifique au fil des réunions en présentiel et / ou en visioconférence ont toujours amené de nouvelles interrogations et ont ainsi amélioré l'ensemble du travail.

Je tiens tout d'abord à remercier M. Juan Creus et Mme. Muriel Véron d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Le regard critique et pertinent que vous avez porté sur l'ensemble de mon travail m'a apporté un éclairage enrichissant et m'a permis d'orienter ainsi ma réflexion et mon engagement dans de futurs projets. Je remercie également Mme. Annick Hubin d'avoir accepté de présider le jury de thèse. C'était un grand honneur de vous avoir dans le jury avec mes encadrants car vos points de vue respectifs et complémentaires ont permis de mettre en lumière la pluridisciplinarité de cette étude.

Je tiens à adresser mes remerciements à l'ensemble des personnes des plateformes techniques du laboratoire ICB et aux membres de l'équipe du CRI, pour leur partage des connaissances scientifiques et non-scientifiques, leurs conseils et leur soutien. De manière plus générale, je voudrais remercier les différentes personnes en dehors du laboratoire qui ont participé à mon travail de thèse

en obtenant certains résultats importants pour ce travail de thèse. Merci également aux gestionnaires pour leur bienveillance et leur réactivité.

Je tiens à remercier mes collègues du quotidien (La-Chance, Paulina, Anna, Julia et Julien), les doctorants, enseignants-chercheurs, stagiaires, personnels du laboratoire ICB, que ce soit pour les discussions scientifiques, les discussions non-scientifiques ou les amitiés qui sont nées.

Je souhaite remercier chaleureusement chacun de mes amis que j'ai rencontrés pendant ces années en France et aussi mes amis en Argentine. Votre amitié, votre sympathie et votre soutien nous ont permis de passer de bons moments.

Je souhaite remercier énormément ma famille (mes parents, mes sœurs et frère) pour leur patience, leur compréhension et leur soutien sans faille au cours de la thèse. Leur soutien m'a permis toujours de progresser tant en qualité de personne qu'en qualité de professionnelle. Merci infiniment. Enfin, je souhaite remercier aussi mon copain Ariel pour être toujours à mes côtés en physique et / ou en visioconférence pendant ces années.

INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE I : L'état de l'art	11
A. Acier inoxydables duplex	14
B. Procédé de soudage des aciers inoxydables duplex	19
C. Comportement en corrosion des aciers inoxydables duplex (Lean et standard)	47
CHAPITRE II : Procédures expérimentales	63
A. Matériau utilisé	66
B. Techniques de caractérisation	69
C. Préparation des échantillons et attaques métallographiques	88
CHAPITRE III : Relations Microstructure / Comportement en corrosion de la soudure –	97
Etudes sur la coupe transversale	
A. Caractérisations microstructurales de la soudure en coupe transversale	100
B. Caractérisation électrochimique du comportement et la sensibilité à la corrosion	124
par piqûres par zone de la coupe transversale de la soudure	
CHAPITRE IV : Comportement en corrosion de la soudure - Etudes de la surface décapée	135
HNO₃/HF	
A. Caractérisations microstructurales de la surface « endroit » décapée	138
B. Caractérisation électrochimique de la résistance à la corrosion par piqûres	
(par zone) de la surface endroit soudée décapée	150
CHAPITRE V : Comportement en corrosion de la soudure - Etudes de la surface décapée	161
HNO₃/HCl	
A. Caractérisations microstructurales de la surface « endroit » décapée	164
B. Caractérisation électrochimique de la résistance à la corrosion par piqûres	178
(par zone) de la surface endroit soudée décapée	
CHAPITRE VI : Relations Microstructure - Corrosion après simulation à l'aide du simulateur	191
Gleeble : études en coupe transversale	
A. Essais thermiques de type Gleeble et conditions expérimentales	194
B. Résistance à la corrosion par piqûres des échantillons traités thermiquement	215
à l'aide du simulateur Gleeble	
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	225
ANNEXES	230

INTRODUCTION GENERALE

La production d'aciers inoxydables de hautes performances mécaniques et de résistance à la corrosion, tout en maîtrisant le coût des éléments d'alliage a conduit au développement des aciers inoxydables duplex dits « économiques » ou « lean » en anglais. Une des nuances de cette famille est l'acier EN 1.4062 (LDSS 2202). Dans cet alliage, une partie de la teneur en nickel est remplacée par de l'azote, tandis que les teneurs en molybdène et en manganèse restent faibles. Cette nuance présente une microstructure biphasée (proche de 50 % ferrite et 50 % austénite) qui permet d'apporter de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion localisée, comparables à celles des nuances austénitiques de la série 300. Pour cette raison, l'acier LDSS 2202 est une excellente alternative aux aciers inoxydables austénitiques 304L et 316L pour un grand nombre d'applications industrielles, notamment dans le bâtiment et la construction, les systèmes de traitement d'eau potable et usées, le dessalement de l'eau de mer, le stockage de liquides divers, du pétrole et pétrochimique et l'industrie des pâtes et papiers.

Dans la plupart de ces applications industrielles, l'acier LDSS 2202 est soudé. Une des techniques de soudage la plus utilisée dans le cas des aciers inoxydables duplex de fines épaisseurs est le procédé TIG (Tungsten inert gas). Il consiste à assembler deux pièces à partir d'un arc électrique établi entre une électrode de tungstène (non-fusible) et le métal de base (MdB) en produisant la quantité de chaleur nécessaire pour fondre le métal et produire l'assemblage. Une protection gazeuse (généralement par gaz inerte) est utilisée pour stabiliser l'arc électrique tout en protégeant la soudure de l'oxydation. Pendant cette opération, il se produit une modification de la microstructure du MdB en raison des étapes de chauffage et de refroidissement. La soudure est alors composée de différentes zones : la zone fondue (ZF) et les différentes zones affectées thermiquement (ZAT). Chaque zone subit un traitement thermique différent lors du soudage, conduisant à des propriétés microstructurales différentes (fraction volumique de phases, répartition des éléments d'alliage, propreté inclusionnaire, nature des joints des grains, orientation cristallographique des grains et état de contraintes résiduelles, etc...). Toutes ces modifications peuvent avoir un effet important sur les mécanismes de corrosion localisée par piqûres des différentes zones de la soudure, aussi bien lors de la phase d'amorçage que lors de la phase de propagation. Pour cette raison, la zone soudée est identifiée comme étant un point clé à bien caractériser pour garantir la robustesse des installations.

Durant de nombreuses années, les propriétés de la microstructure et le comportement en corrosion localisée des aciers inoxydables 'lean' duplex non-soudés ont été étudiés afin d'optimiser leur performance dans les différentes applications industrielles et d'élargir leur champs d'utilisation. Toutefois, l'effet des modifications microstructurales et de surface générées par le soudage et la

résistance à la corrosion localisée de la ZF / ZAT des acier inoxydable 'lean' duplex a été relativement peu étudiée.

Dans la plupart des applications industrielles, la surface des aciers inoxydable duplex soudée est très souvent décapée chimiquement pour des raisons d'esthétisme et de durabilité (amélioration de la résistance à la corrosion, par exemple). En fonction des conditions opératoires, cette opération peut elle-même générer des imperfections (piqûres, joints de grains révélés, zones sur-décapées...) et modifier la rugosité de surface. La résistance à la corrosion par piqûres de la surface décapée peut être très différente de celle de surface brute de soudage et nécessite donc des études spécifiques. Dans la littérature, il existe très peu de travaux concernant la résistance à la corrosion de la surface de chacune des différentes zones constituant une soudure décapée. Les approches proposées jusqu'à présent sont à une échelle globale (c'est-à-dire sans distinguer les différentes zones).

L'objectif général de cette thèse est d'étudier le comportement en corrosion par piqûres d'un acier inoxydable duplex LDSS 2202 soudé puis décapé, en identifiant notamment les mécanismes de corrosion et les points faibles dans chacune des zone (ZF et ZAT). Pour atteindre cet objectif, une méthodologie en deux étapes a été développée. :

- La première étape a consisté à établir des liens entre la microstructure loin de la surface des différentes zones soudées et leur comportement en corrosion par piqûres, à partir de caractérisations métallurgiques et électrochimiques sur la coupe transversale polie.

- La deuxième étape a tout d'abord consisté à caractériser l'état de la surface décapée par deux différentes solutions : solution d'acides fluorhydrique et nitrique ($\text{HF} + \text{HNO}_3$) ou solution d'acides chlorhydrique et nitrique ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$) (nature physico-chimique des imperfections formées lors du décapage, rugosité...). Le comportement en corrosion des surfaces décapées a été ensuite analysé en considérant à la fois les liens entre la microstructure de la soudure et le comportement électrochimique établis lors de la première étape et la présence des imperfections liées au décapage. La présence éventuelle d'une sous-couche générée lors du procédé de soudage a été prise en compte dans l'analyse de certaine zone.

En complément à cette étude, une approche basée sur l'utilisation du simulateur Gleeble est proposée avec deux principaux objectifs :

- reproduire la microstructure de la ZAT-HT à l'échelle centimétrique (la ZAT-HT est très étroite dans la soudure, 300 μm environ) de manière à pouvoir élargir la gamme des techniques de caractérisation physico-chimiques et électrochimiques à appliquer.

- améliorer le comportement en corrosion par piqûres de la ZAT-HT des soudures en sélectionnant des cycles thermiques optimisés.

Le manuscrit est organisé en six chapitres décrits brièvement ci-dessous.

- Le **Chapitre I** est consacré à une synthèse bibliographique divisée en trois grandes parties. La première partie présente des généralités concernant les aciers inoxydables duplex, et plus particulièrement l'acier inoxydable 'lean' duplex EN 1.4062 (LDSS 2022). Dans une deuxième partie du chapitre, le procédé de soudage à l'arc électrique sous gaz tungstène (TIG) est décrit et les paramètres expérimentaux associés à cette technique sont discutés. La microstructure du métal de base (MdB) et des différentes zones de la soudure (zone fondue (ZF) et zone affectée thermiquement (ZAT)) sont également analysées à différentes échelles sur la base des données issues de la littérature. Dans une dernière partie du chapitre, les mécanismes de corrosion par piqûres sont décrits et les relations entre ces mécanismes et les paramètres microstructuraux sont discutés.

- Le **Chapitre II** présente les méthodologies appliquées lors de ce travail de thèse. Les matériaux utilisés (le MdB et la soudure) et la technique de soudage associée aux conditions expérimentales choisies sont tout d'abord décrites. Les méthodes et les techniques de caractérisation métallurgiques et électrochimiques sont ensuite présentées. Dans une dernière partie du chapitre, le protocole de préparation des échantillons (en coupe transversale polie et en surface décapée) et les attaques métallographiques utilisées sont détaillées.

- Le **Chapitre III** porte sur la caractérisation de la microstructure et du comportement électrochimique des différentes zones de la soudure et du MdB étudiés sur la coupe transversale après polissage mécanique. Le comportement électrochimique est étudié à différentes échelles, à l'aide d'une méthode d'impulsion de potentiel et de la technique de la microcellule électrochimique. Des liens sont établis entre la microstructure et leur comportement en corrosion, afin notamment de déterminer la nature des sites d'amorçage de piqûres.

- Le **Chapitre IV** présente le comportement en corrosion de la surface de la soudure, après décapage, en prenant en compte le rôle de la microstructure et de l'état de surface (défauts générés par le décapage). Dans ce chapitre, le décapage est réalisé dans une solution dite fluonitrique à base d'acides HNO₃ et HF couramment utilisée dans l'industrie. La microstructure et les défauts produits par le protocole de décapage (brossage mécanique + décapage chimique dans une solution de HNO₃ + HF) dans les différentes zones de la soudure sont tout d'abord caractérisés. La résistance à la corrosion localisée par piqûres de la surface décapée des différentes zones de la soudure est ensuite étudiée au

moyen de la méthode pulsée et d'observations de surfaces post-mortem. Les liens entre la microstructure, la nature des défauts et le comportement en corrosion sont discutés.

- Le **Chapitre V** présente une approche similaire à celle décrite dans le chapitre précédent, mais en utilisant une solution de décapage à base de l'acide chlorhydrique développée dans le cadre de ce travail dont le principal intérêt est l'absence d'HF.

- Le **Chapitre VI** présente une approche basée sur l'utilisation du simulateur Gleeble. Trois cycles thermiques ont été choisis pour étudier l'influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure et le comportement en corrosion par piqûres. Les résultats obtenus ont ensuite été comparés à ceux obtenus sur le MdB et la ZAT-HT.

Des conclusions générales et des perspectives sont présentées à la fin du manuscrit.

Chapitre I : **L'état de l'art**

Résumé du chapitre

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique divisée en trois grandes parties. La première partie présente des généralités concernant les aciers inoxydables duplex, et plus particulièrement l'acier inoxydable duplex 1.4062 (LDSS 2022), qui fait partie de la sous-famille des 'lean duplex' caractérisé par leur faible teneur en Ni. Dans une deuxième partie du chapitre, la technique de soudage à l'arc au gaz inerte au tungstène (TIG) est décrite et paramètres expérimentaux associés à cette technique sont discutés. La microstructure du métal de base (MdB) et des différentes zones de la soudure (la zone fondue (ZF) et la zone affectée thermiquement (ZAT)) est également analysée à différentes échelles sur la base des données issues de la littérature. Dans une dernière partie du chapitre, les mécanismes de corrosion par piqûres sont décrits et les relations entre ces mécanismes et les paramètres microstructuraux sont discutés.

A. ACIER INOXYDABLE DUPLEX

Les aciers inoxydables duplex ou austéno-ferritiques sont des alliages caractérisés par une microstructure biphasée composée d'environ les mêmes proportions de ferrite (cubique centrée, cc) et d'austénite (cubique face centrée, cfc) (50 : 50). Cette microstructure obtenue grâce à une composition chimique et des traitements thermomécaniques spécifiques, permet à ces alliages d'offrir une combinaison d'excellentes propriétés mécaniques et une très bonne résistance à la corrosion comparée aux aciers inoxydables monophasés (ferritiques et austénitiques).

A.1 Evolution historique des aciers inoxydables duplex

La première mention des aciers inoxydables duplex date de 1927, quand Bain et Griffiths¹ ont publié les résultats de leur travail de recherche sur le diagramme Fe-Cr-Ni en démontrant l'existence d'une microstructure biphasée (ferrite/austénite). La première génération d'aciers inoxydables duplex a été produite entre les années 1930 et 1950 en Suède et en France. Même si ces nuances avaient une excellente résistance à la corrosion, leurs propriétés mécaniques étaient affectées par les fluctuations dans la concentration en S, O et C (non contrôlée)^{2,3}.

Entre les années 1960 et 1970, il s'est produit un épuisement en nickel et une augmentation de la demande des aciers inoxydables duplex liée à la croissance de l'activité pétrolière off-shore. Face à ces problèmes, les techniques de production de ces alliages ont été considérablement améliorées avec l'introduction des pratiques de décarburation sous vide et à l'argon (en anglais, Vacuum Oxygen Decarburisation (VOD) et Argon Oxygen Decarburisation (AOD))^{3,4}. Ces techniques ont permis de contrôler soigneusement la composition chimique des aciers inoxydables duplex, notamment de l'azote, afin d'obtenir une microstructure biphasée stable avec d'excellentes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion. La concordance de ces trois propriétés est à l'origine de la deuxième génération des aciers inoxydables duplex, tableau 1.

La génération la plus récente d'aciers inoxydables duplex (tableau 1) sont les aciers inoxydables 'lean duplex',⁴ qui ont été développés afin d'obtenir un alliage avec les mêmes (voire supérieures) propriétés mécaniques et la même résistance à la corrosion que les aciers inoxydables duplex de la deuxième génération ou les nuances austénitiques standards, à un prix économique. En parallèle de nuances dotées d'une excellente résistance à la corrosion ont été développées pour les applications les plus sévères : les superduplex et les hyperduplex, avec des teneurs en nickel et surtout en molybdène plus élevées.

Tableau 1. Composition chimique des aciers inoxydables duplex (% massique)^{5,6}.

Nuances Duplex de la première génération										
Nuances		Eléments d'alliage								PREN
N° UNS	N° EN	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	W	
S32900	1.4460	0,08	23,0 - 28,0	2,5 - 5,0	1,0 - 2,0	-	1	-	-	32
S31500	1.4424	0,03	18,0 - 19,0	4,3 - 5,2	2,5 - 3,0	0,05 - 0,1	-	-	-	28,2
S32404		0,03	20,5 - 22,5	5,5 - 8,5	2,0 - 3,0	0,2	2	1,0 - 2,0	-	30,4
Nuances Duplex de la deuxième génération										
Aciers inoxydables lean duplex (LDSS)										
S32001	1.4482	0,03	19,5 - 21,5	1,0 - 3,0	0,6	0,05 - 0,17	4,0 - 6,0	1	-	22,1
S32101	1.4162	0,04	21,0 - 22,0	1,35 - 1,7	0,1 - 0,8	0,20 - 0,25	4,0 - 6,0	0,1 - 0,8	-	26
S32202	1.4062	0,03	21,5 - 24,0	1,0 - 2,8	0,45	0,18 - 0,26	2	-	-	26,2
S82011		0,03	20,5 - 23,5	1,0 - 2,0	0,1 - 1,0	0,15 - 0,27	2,0 - 3,0	0,5	-	26
S32304	1.4362	0,03	21,5 - 24,5	3,0 - 5,5	0,05 - 0,6	0,05 - 0,20	2,5	0,05-0,60	-	25,1
	1.4655	0,03	22,0 - 24,0	3,5 - 5,5	0,1 - 0,6	0,05 - 0,20	2	1,0 - 3,0	-	25,6
S32002		0,03	19,5 - 22,5	3,0 - 4,0	1,5 - 2,0	0,14 - 0,20	2	-	-	30,3
Aciers inoxydables duplex standard (DX) ≈ 22% Cr										
S31803		0,03	21,0 - 23,0	4,5 - 6,5	2,5 - 3,5	0,08 - 0,20	2	-	-	34
S32205		0,03	22,0 - 23,0	4,5 - 6,5	3,0 - 3,5	0,14 - 0,20	2	-	-	35,7
S82441	1,466	0,03	23,0 - 25,0	3,0 - 4,5	1,0 - 2,0	0,20 - 0,30	2,5 - 4,0	0,1 - 0,8	-	33

Aciers inoxydables duplex (DX) ≈ 25% Cr										
S31200		0,03	24,0 - 26,0	5,5 - 6,5	1,2 - 2,0	0,14 - 0,20	2	-	-	34
S31260		0,03	24,0 - 26,0	5,5 - 7,5	2,5 - 3,5	0,10 - 0,30	1	0,2 - 0,8	0,1-0,5	38
S32506		0,03	24,0 - 26,0	5,5 - 7,2	3,0 - 3,5	0,08 - 0,20	1	-	0,05 -0,30	38,6
S32520	1.4507	0,03	24,0 - 26,0	5,5 - 8,0	3,0 - 4,0	0,20 - 0,35	1,5	0,5 - 2,0	-	38,6
S32550	1.4507	0,04	24,0 - 27,0	4,5 - 6,5	2,9 - 3,9	0,10 - 0,25	1,5	1,5 - 2,5	-	35,5
S32950		0,03	26,0 - 29,0	3,5 - 5,2	1,0 - 2,5	0,15 - 0,35	2	-	-	37
Aciers inoxydables superduplex (SDX)										
S32750	1.4410	0,03	24,0 - 26,0	6,0 - 8,0	3,0 - 5,0	0,24 - 0,32	1,2	0,5	-	42,5
S32760	1.4501	0,03	24,0 - 26,0	6,0 - 8,0	3,0 - 4,0	0,20 - 0,30	1	0,5 - 1,0	0,5 - 1,0	42,3
S32808		0,03	27,0 - 27,9	7,0 - 8,2	0,8 - 1,2	0,30 - 0,40	1,1	-	2,1 - 2,5	36,4
S32906	1.4477	0,03	28,0 - 30,0	5,8 - 7,5	1,5 - 2,6	0,30 - 0,40	0,8 - 1,5	0,8	-	42,2
S39274		0,03	24,0 - 26,0	6,8 - 8,0	2,5 - 3,5	0,24 - 0,32	1	0,2 - 0,8	1,5 - 2,5	39,7
S39277		0,025	24,0 - 26,0	6,5 - 8,0	3,0 - 4,0	0,23 - 0,33	0,8	1,2 - 2,0	0,8 - 1,2	42,2
	1.4477	0,03	28,0 - 30,0	5,8 - 7,5	1,5 - 2,6	0,30 - 0,40	0,8 - 1,5	≤ 0,8	-	41
Aciers inoxydables hyperduplex (HDX)										
S32707		0,03	26,0 - 29,0	5,5 - 9,5	4,0 - 5,0	0,30 - 0,50	1,5	1	-	49,2
S33707		0,03	29,0 - 33,0	6,0 - 9,0	3,0 - 5,0	0,40 - 0,60	1,5	1	-	51,6

A.2 Le classement des aciers inoxydables duplex

Les aciers inoxydables duplex peuvent être classés en fonction de l'index appelé « nombre équivalent à la résistance par piqûres » (en anglais, Pitting resistance equivalent number (PREN)). Cet index permet d'estimer la résistance à la corrosion par piqûres des aciers inoxydables sous forme de solution solide (c'est-à-dire sans tenir compte des hétérogénéités métallurgiques) en considérant leur composition chimique, principalement la teneur en chrome, en molybdène et en azote qui sont les principaux éléments responsables de la résistance à la corrosion par piqûres. Plusieurs formules ont été développées⁷, Lorenz et Medawar^{2,8} ont défini le PREN par la formule empirique ci-dessous, qui correspond à une des plus utilisées :

$$PREN = \% Cr + 3,3\% Mo + (16 \text{ ou } 30)\% N \quad (\% \text{ massique}) \quad (1)$$

Sous certaines hypothèses, ce paramètre permet de comparer qualitativement la résistance à la corrosion par piqûres des différentes nuances d'aciers inoxydables à partir de leur composition chimique. Dans cette analyse, on ne prend pas en compte :

- la microstructure de l'alliage (présence de précipités, phases, inclusions),
- la teneur des autres éléments d'alliage tels que le Ni, V, Si et W⁹,
- l'état de contraintes,
- l'état de surface,
- la température,
- le pH,
- la concentration en chlorures^{10,11}.

En général, plus la valeur du PREN est élevée, plus l'alliage est résistant à la corrosion localisée par piqûres dans un milieu neutre chloruré. Soit en fonction de leur composition chimique⁹, soit en fonction de la valeur du PREN, les différentes nuances des aciers inoxydables duplex peuvent être classées en quatre catégories montrées ci-dessous (figure 1).

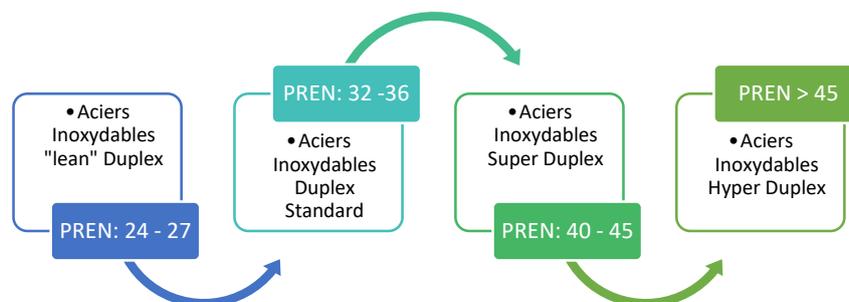


Figure 1. La classification des aciers inoxydables duplex en fonction du nombre équivalent à la résistance par piqûres (PREN).

A.2.1 Acier inoxydable lean duplex : LDSS 2202 (1.4062)

Les fortes fluctuations des prix du nickel et du molybdène représentent un grand problème à la production des aciers inoxydables duplex standard et des aciers inoxydables austénitiques. Dans le cadre de ce contexte, les aciers inoxydables dit 'lean duplex' (en anglais, Lean Duplex Stainless Steel) ont été créés comme une solution pour remplacer les nuances des aciers inoxydables austénitiques standards telles que, 304L et 316L dans l'industrie en assurant une bonne résistance à la corrosion localisée et des propriétés mécaniques supérieures, à un coût économique. Dans cette famille d'aciers inoxydables duplex, une grande proportion des teneurs en nickel et en molybdène sont remplacées par une augmentation de la teneur en azote, en manganèse et parfois en chrome¹², en assurant toujours une microstructure biphasée.

Cette thèse se focalisent sur l'acier inoxydable lean duplex 1.4062 / UNS S32202 (LDSS 2202) notamment sur le lien entre les propriétés de la microstructure et la résistance à la corrosion par piqûres d'une soudure réalisée à l'aide de la technique de soudage à l'arc au gaz inerte au tungstène (TIG).

Parmi les différentes applications industrielles, la nuance LDSS 2202 est utilisée dans l'industrie automobile, alimentaire, pharmaceutique, du pétrole et pétrochimique, les systèmes d'eau potable et d'évacuation d'eau, la dessalement de l'eau de mer^{13,14,15}, la construction et de la pâte et papier^{6,16,13,17,18,19}.

La composition chimique nominale de cette nuance est présentée dans le tableau 1 (ligne en verte). La teneur en chrome varie entre 21,5 et 24 % massique, ce qui est plus élevé que les aciers inoxydables austénitiques standards, ce qui lui permet d'avoir une bonne résistance à la corrosion localisée. La teneur en nickel varie entre 1 et 2 % massique. Celle-ci a été optimisée en augmentant la teneur en azote, sans affecter la résistance à la corrosion caverneuse et la ténacité. La teneur en azote a été déterminée afin d'assurer la stabilité des proportions quasiment égales de ferrite et d'austénite après avoir subi un recuit adéquat entre 980 °C et 1100 °C. La faible teneur en molybdène lui permet d'avoir un coût en élément d'alliage stable. Par ailleurs, cet alliage a une teneur en manganèse plus faible que 2% massique pour éviter la formation des inclusions (MnS et MnS mixte) qui affectent son comportement en corrosion par piqûres et réduisent sa résistance à la corrosion uniforme^{17,16}.

Grâce à sa microstructure stable à température ambiante et sa teneur en azote, sa limite d'élasticité est deux fois plus élevée que la limite d'élasticité de l'acier 304L. En effet, P. Boillot *et al.*¹⁷

ont obtenu une valeur de la limite d'élasticité égal ou supérieure à 450 MPa $\sigma_{0,2\%}$ pour le LDSS 2202 tandis que pour l'acier 304L la valeur obtenue est de 200 MPa.

Les informations concernant les propriétés de la microstructure et le comportement en corrosion localisée par piqûres de l'acier inoxydable 'lean duplex' LDSS 2202 non-soudé sont très limitées dans la littérature^{16,17,18-23,24,25,26}. Aucun travail n'a été publié dans la littérature sur les changements microstructuraux en raison du procédé de soudage et sur le comportement en corrosion par piqûres de cette nuance soudée. Pour cette raison, la base bibliographique de cette thèse repose sur des résultats obtenus sur des soudures d'autres nuances d'aciers inoxydables lean duplex et duplex standard.

En ce qui concerne le comportement en corrosion localisée d'une soudure TIG de l'acier inoxydable 'lean duplex' LDSS 2202, le seul article publié dans la littérature étudie la corrosion caverneuse dans les soudures à l'arc électrique au tungstène au gaz inerte (en anglais, Tungsten Inert Gas, TIG) des différentes nuances des aciers inoxydables 'lean duplex' et austénitiques, parmi eux la nuance LDSS 2202 en conditions de laboratoire et en service en conformité avec la norme ASTM G48. Les résultats montrent que le LDSS 2202 est une bonne alternative pour remplacer les aciers inoxydables austénitiques 304L et 316L dans un milieu aqueux avec une concentration de chlorures faible (applications de traitement de l'eau)²⁷.

B. PROCEDE DE SOUDAGE DES ACIERS INOXYDABLES DUPLEX

Le soudage est une méthode de fabrication qui est très utilisée dans différents domaines de l'industrie. Le principe de ce procédé consiste à assembler deux ou plusieurs parties métalliques en les fusionnant par l'effet de la chaleur, de la pression ou de la combinaison de ces deux variables. Un des objectifs primordiaux est que la soudure obtenue ait les mêmes propriétés mécaniques et la même résistance à la corrosion que le métal de base (MdB). Les techniques de soudage les plus couramment utilisées sur les aciers inoxydables duplex sont celles dans lesquelles le joint est produit par fusion du métal, soit le MdB, soit un métal d'apport.

Pendant le procédé de soudage des aciers inoxydables duplex, les fractions volumiques des phases (austénite et ferrite) sont modifiées. En parallèle, la précipitation de phases secondaires et de composés intermétalliques tels que les carbures, les nitrures, la phase σ ... peut survenir. Ces variations dans la microstructure des aciers inoxydables duplex sont susceptibles d'affecter directement les propriétés mécaniques (telles que la réduction de la ténacité et de la résistance mécanique) et la résistance à la corrosion localisée par piqûres.

Dans le cadre de cette thèse, la technique de soudage étudiée est le soudage à l'arc électrique au tungstène au gaz inerte (en anglais, Tungsten inert gas (TIG) ou Gas Tungsten Arc Welding (GTAW)) sans métal d'apport. Dans le paragraphe suivant, les caractéristiques techniques de ce procédé sont décrites et les raisons pour lesquelles il a été retenu dans cette thèse sont discutées.

B.1 Le soudage à l'arc électrique sous gaz tungstène

La technique de soudage TIG consiste à rassembler deux pièces métalliques à partir d'un arc électrique établi entre l'électrode de tungstène et le métal de base (MdB) en produisant la quantité de chaleur nécessaire pour fondre le métal²⁸, figure 2. L'électrode de tungstène est non-consommable, celle-ci peut être composée de tungstène pur ou d'un alliage de tungstène²⁹. En outre, une des caractéristiques du soudage TIG est la présence d'une atmosphère protectrice qui entoure la zone de la soudure afin de stabiliser l'arc électrique et d'empêcher la contamination et l'oxydation du bain de fusion, en obtenant comme résultat une soudure de bonne qualité³⁰. Par ailleurs, la technique de soudage TIG assure une faible formation de laitier pendant le soudage, ce qui élimine les sites sensibles à la corrosion localisée^{4,31}.

La fiabilité, la qualité et les propriétés des soudures TIG sont supérieures à celles obtenues par les autres techniques de soudage à l'arc électrique, ce qui fait du soudage TIG l'une des techniques les plus utilisées dans l'industrie pour souder les aciers inoxydables duplex^{32,33,34,35}. Par ailleurs, le soudage TIG permet de souder tôles/tubes/pièces minces d'une épaisseur jusqu'à environ 7 mm. La soudure peut être réalisée en mode monopasse ou multipasses^{36,37}. Si la soudure est réalisée en mode multipasses, la température d'inter-passe (température à laquelle se réchauffe la soudure entre chaque passe) ne doit pas être supérieure à 150 °C afin de ne pas réduire la résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques du joint en raison de la précipitation de phases secondaires et les composants intermétalliques, et le grossissement des grains^{38,30}.

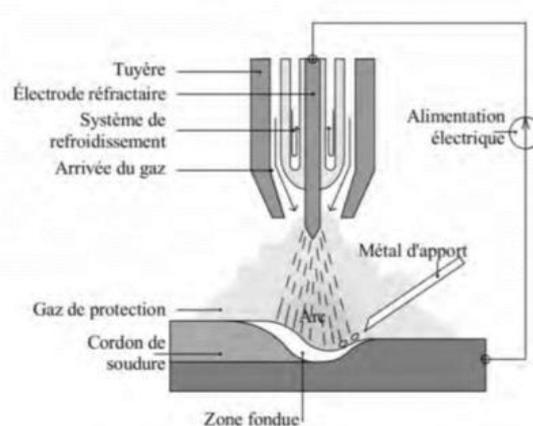


Figure 2. Diagramme schématique de la technique de soudage TIG³⁹.

B.1.1 Gaz de protection endroit

L'atmosphère protectrice représente un élément important dans le procédé de soudage TIG. Parmi les différents gaz de protection utilisés, on peut citer l'argon pur (Ar), le mélange Ar + (2 - 5) % hélium (He) (% volumique) qui présente un caractère légèrement réducteur et qui empêche la formation d'une couche d'oxydes sur la surface de la soudure. La présence d'hydrogène (H₂) dans le gaz de protection produit un arc électrique plus chaud et étroit permettant de réaliser le soudage à une vitesse plus élevée. La teneur en H₂ ne doit pas toutefois pas être trop élevée afin d'éviter la fragilisation de la soudure⁴⁰.

En outre, l'He ou le mélange (Ar + He) où la présence du He augmente la température de l'arc électrique en permettant d'effectuer le soudage avec une vitesse élevée et d'avoir une pénétration de la soudure plus large et profonde. Les points négatifs de l'utilisation de l'He sont le coût élevé et la difficulté d'établir l'arc électrique car le taux d'ionisation de l'arc est faible en présence de cet élément.

L'atmosphère protectrice du soudage TIG peut contenir aussi de l'azote (N₂) en remplaçant entre (2 - 5) % volumique de la teneur en Ar^{33,41}. Ce mélange gazeux protège la surface de la soudure, mais aussi réduit la perte de l'azote présent dans l'alliage pendant les procédés de fusion et de solidification du métal fondu²⁸, en favorisant fortement la formation de la phase austénitique en surface et en profondeur de la soudure. Tant Westin *et al.*³⁷ que Brytan *et al.*³² ont détecté une résistance à la corrosion supérieure quand le gaz de protection est enrichi en N₂ ou en He en raison de l'augmentation de la proportion de la phase austénitique dans la soudure en surface et en volume^{42,43}.

Dans les différentes applications industrielles où les aciers inoxydables lean duplex tels que 1.4062 (LDSS 2202), 1.4162 (LDSS 2101) et 1.4362 (LDSS 2304) sont soudés, il est recommandé d'utiliser le gaz de protection de composition chimique Ar + 2 % N₂ + (10 - 30) % He (% volumique). Ce gaz de protection a été utilisé pour souder les échantillons étudiés dans cette thèse.

Pour obtenir une soudure avec des propriétés mécaniques et une résistance à la corrosion localisée plus élevées, une atmosphère protectrice est appliquée sur la surface envers de la soudure (100 % N₂ ou 90 % N₂ + 10 % H₂)⁴. Westin *et al.*³⁷ ont démontré que lorsque la surface envers de la surface de l'acier inoxydable lean duplex 1.4162 (LDSS 2101) est protégé par 90 % N₂ + 10 % H₂ pendant le soudage TIG, la résistance à la corrosion par piqûres de la ZF augmente en raison de la formation d'une couche d'austénite ($\approx 20 \mu\text{m}$) en extrême surface.

B.1.2 Energie d'apport

Un paramètre qui affecte de manière importante la proportion de phases (ferrite et austénite) des soudures des aciers inoxydables duplex est la quantité de chaleur apportée^{38,42,43,44}. Celle-ci doit être suffisamment élevée pour obtenir la pleine pénétration, favoriser la formation d'austénite, empêcher la précipitation de phases indésirables et réduire les contraintes résiduelles liées à l'expansion de la ZF et la zone affectée thermiquement à haute température (ZAT-HT), tout en conservant des bonnes propriétés mécaniques et une excellente résistance à la corrosion par piqûres^{38,45}. En ce qui concerne l'acier inoxydable lean duplex 1.4362 (LDSS 2304), il est recommandé que l'énergie d'apport soit comprise entre 0,5 et 2,5 kJ/mm⁴⁶. Cette gamme des valeurs de l'énergie d'apport est appliquée pour souder tous les nuances des aciers inoxydables lean duplex et standard.

En outre, Souza *et al.*⁴⁴ ont analysé l'impact de la quantité d'apport sur une soudure TIG de l'acier inoxydable lean duplex 1.4362 (LDSS 2304) soudé avec une énergie d'apport égale à 2,5 kJ/mm et à 1,4 kJ/mm. Ils ont démontré que la soudure réalisée avec l'énergie d'apport la plus élevée présente le taux d'austénite le plus élevée, une densité de Cr₂N plus faible et une zone affectée thermiquement plus large. La résistance à la corrosion par piqûres de la soudure obtenue avec un apport d'énergie plus élevé sont supérieures à celles de la soudure soudée avec une quantité de chaleur plus faible.

B.1.2.1 Vitesse de refroidissement

La vitesse de refroidissement est inversement proportionnelle à la quantité de chaleur apportée. Une vitesse de refroidissement lente favorise la formation et la croissance de la phase austénitique (dans ZF et ZAT-HT, en profondeur et en surface) en conservant une microstructure biphasée. Par ailleurs, les autres éléments d'alliage (sauf l'azote) tels que le chrome et le molybdène, ont le temps de diffuser dans la ferrite (homogénéisation de la matrice) et, par conséquent, la résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques de la phase ferritique sont supérieures⁴⁷. Par contre, une vitesse de refroidissement élevée empêche la formation de l'austénite en favorisant un taux élevé de ferrite et la précipitation de nitrures du type CrN et/ou Cr₂N^{48,49}.

La vitesse de refroidissement de la soudure est déterminée par les propriétés physiques du métal à souder, l'efficacité du procédé de soudage et l'épaisseur de la pièce à souder³⁸. En effet, un apport d'énergie élevé et des tôles minces entraînent une vitesse de refroidissement plus lente. Par conséquent, les paramètres de soudage tels que la quantité d'énergie apportée, la composition du gaz de protection, ... doivent être ajustés pour garantir une vitesse de refroidissement suffisamment faible pour transformer une quantité adéquate de ferrite en austénite, et suffisamment élevée pour éviter

la précipitation de phases secondaires et composants intermétalliques⁴⁹. Par ailleurs, la combinaison entre une bonne proportion d'azote dans le gaz de protection et la quantité de chaleur apportée promeut donc une augmentation du taux d'austénite en surface et en profondeur dans les soudures des aciers inoxydables lean duplex.

L'inconvénient d'une vitesse de refroidissement très lente est l'augmentation du taux de précipitation des nitrures de chrome (CrN, Cr₂N) susceptibles d'affecter négativement le comportement mécanique et en corrosion de l'alliage^{50,51,48}. La précipitation des nitrures de chrome (CrN, Cr₂N) est favorisée par une faible solubilité de l'azote dans la phase ferritique à basse température^{50,47}. Pour les soudures obtenues dans ces conditions, une solution recommandée mais coûteuse pour dissoudre les nitrures et augmenter le taux d'austénite consiste à réaliser un traitement thermique post-soudage entre 1025 °C et 1050 °C après le procédé de soudage⁴⁷.

B.1.3 Métal d'apport

Le métal fondu lors du soudage peut être le MdB dans le cas d'un « soudage en mode autogène » ou une combinaison du métal de base et d'un métal d'apport dans le cas d'un « soudage en mode hétérogène ». Pour assurer des bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion de la ZF, la composition chimique du métal d'apport doit favoriser la formation de l'austénite^{52,28,47}. Dans le cas des aciers inoxydables lean duplex, il est recommandé d'utiliser un métal d'apport riche en Ni (2 - 4) % massique et en azote^{36,33}. La teneur en ces deux éléments d'alliage doit être plus élevée que celles du le MdB⁴². En revanche, le métal d'apport doit avoir une teneur en phosphore, soufre et carbone plus basse que le MdB afin d'éviter la formation des précipités³⁸. Dans le cadre de cette thèse, la soudure a été réalisée en mode autogène, c'est-à-dire, sans métal d'apport.

B.2 Microstructure du MdB et des soudures des aciers inoxydables 'lean duplex'

B.2.1 Microstructure du MdB

Le MdB, sous la forme de produit plat, présente une microstructure biphasée composée en proportions quasiment égales de ferrite (cubique centrée, ccc) et d'austénite (cubique face centrée, cfc). La figure 3 montre la microstructure typique du MdB laminé. Cette microstructure lamellaire est obtenue lors des opérations de laminage à chaud (entre 900 °C et 1200 °C) et à froid (< 100 °C). L'alternance de nappes de ferrite et d'austénite se produit parce que l'énergie d'interface α/γ est inférieure aux énergies des joints de grains (JdG) α/α et γ/γ^2 . La concentration en éléments d'alliage doit être correctement équilibrée afin d'assurer que les fractions volumiques des phases ferritique et

austénitique soient similaires et que les deux phases aient une résistance à la corrosion et une résistance mécanique appropriées.

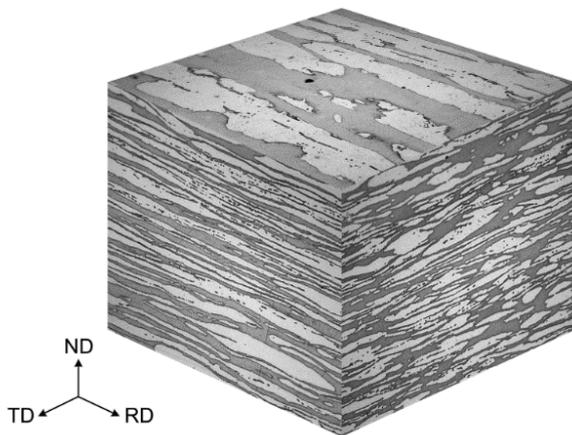


Figure 3. Micrographie optique en 3D d'un acier inoxydable duplex laminé. La phase en gris foncée correspond à la ferrite et la phase en gris clair correspond à l'austénite¹⁴⁹.

B.2.2 Microstructure de la soudure d'un acier inoxydable 'lean duplex' (en coupe)

La figure 4 (a-d) montre la microstructure en coupe transversale après l'attaque électrolytique dans une solution de 40 % NaOH %vol. d'une soudure de l'acier inoxydable lean duplex LDSS 2001 effectuée à l'aide de la technique TIG en mode autogène. La soudure proprement dite comprend différentes zones : la zone fondue (ZF), la zone affectée thermiquement à haute température (ZAT-HT), la zone affectée thermiquement à basse température (ZAT-BT) et le MdB.

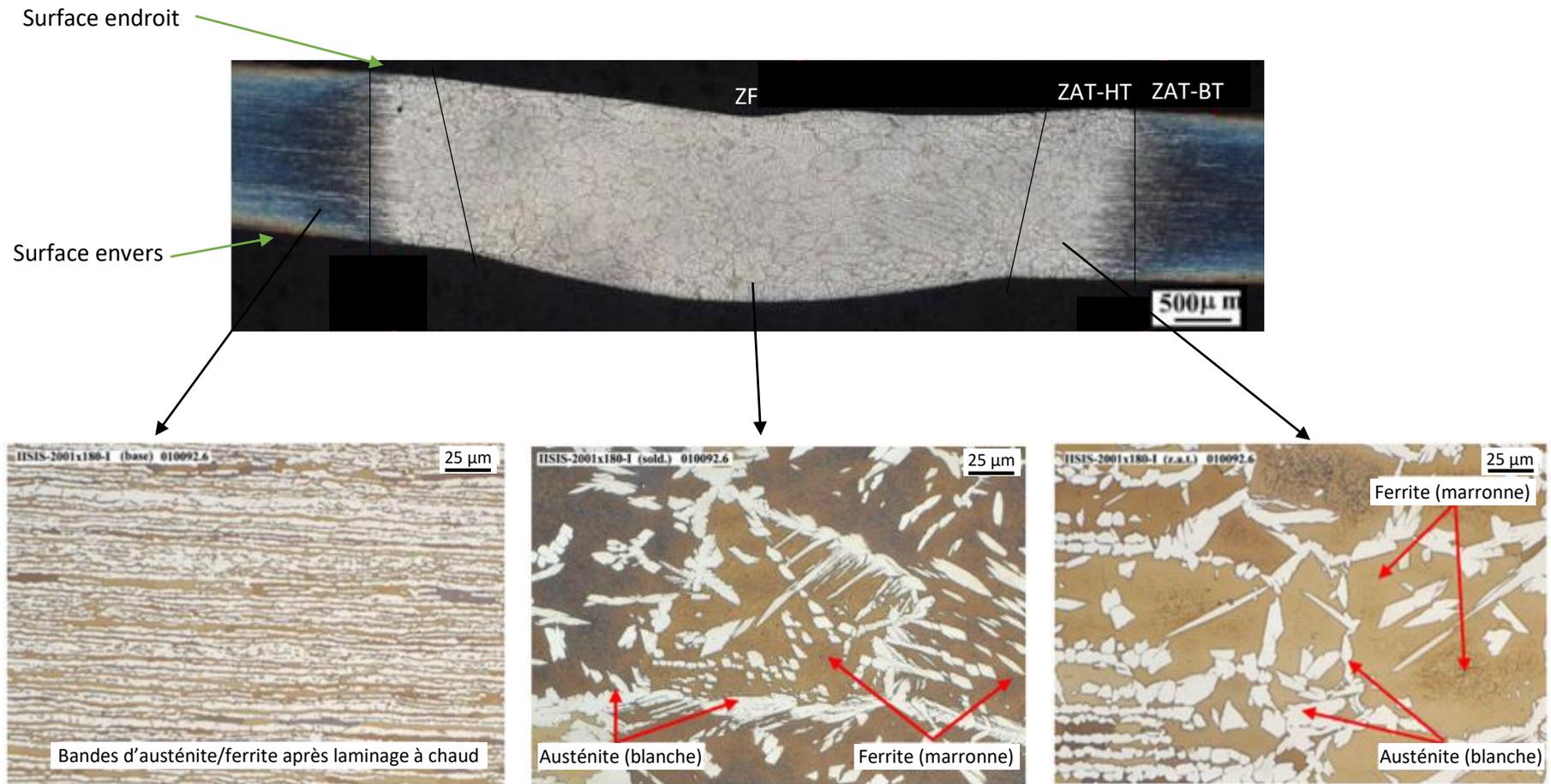


Figure 4. Micrographie optique d'une soudure TIG autogène de l'acier inoxydable lean duplex LDSS 2001 en coupe transversale après l'attaque électrolytique dans une solution aqueuse de 40 % NaOH (% volumique)⁵³.

B.2.2.1 Zone fondue (ZF)

Cette zone est la seule partie de la soudure qui fond complètement lors du procédé de soudage et, ensuite, se résolidifie. Comme le montre la figure 5, la microstructure de la ZF est très différente de la microstructure initiale du MdB (figure 3). Celle-ci est déterminée par la composition chimique et la vitesse de refroidissement. La séquence de transformation de phases qui se produit dans la ZF des aciers inoxydables duplex consiste en quatre étapes :

Liquide → Liquide + Ferrite → Ferrite → Ferrite + Austénite

A la fin de la solidification, la ZF de tous les aciers inoxydables duplex présente une microstructure entièrement ferritique. La transformation partielle de la ferrite en austénite à partir de la température A_5 (= température délimitant le domaine monophasé ferritique du domaine biphasé ferrite + austénite) est très similaire à celle de la ZAT-HT. Ces mécanismes de transformation de phase à l'état solide seront donc détaillés dans la section suivante dévolue à la ZAT-HT.

La composition chimique de la ZF dépend de celle du MdB et des conditions de soudage appliquées. La répartition des éléments d'alliage dans la ZF (figure 6), pour un soudage réalisé avec une basse énergie, où les vitesses de refroidissement sont relativement rapides, la teneur des éléments substitutifs (Cr, Ni, Mo, ...) sont quasiment égales dans les deux phases (austénite et ferrite). L'azote qui contrôlent les transformations de phases est fortement concentrés dans l'austénite. A l'inverse, si la quantité d'énergie apportée est élevée, les taux de refroidissement sont plus lents et la transformation de l'austénite est principalement contrôlée par diffusion avec une répartition ultérieure des éléments de substitution en solution solide⁴.

La ZF peut avoir la même composition chimique que le MdB si le procédé de soudage est réalisé en mode autogène ou si le métal d'apport est le même que le MdB (dit soudure homogène). La ZF peut avoir une composition chimique différente par rapport au MdB si le métal d'apport employé présente une composition chimique différente à celle du MdB, appelée soudure hétérogène⁴⁰.

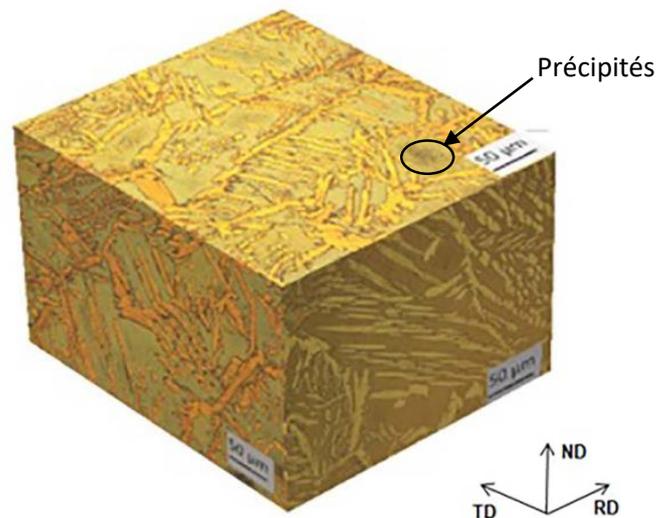


Figure 5. Micrographie 3D de la microstructure de la ZF de l'acier inoxydable lean duplex 1.4362 (LDSS 2403) soudé par la technique TIG, révélé par l'attaque métallographique colorée Behara⁵⁴ (phase jaune : austénite ; phase marron et bleue claire : ferrite).

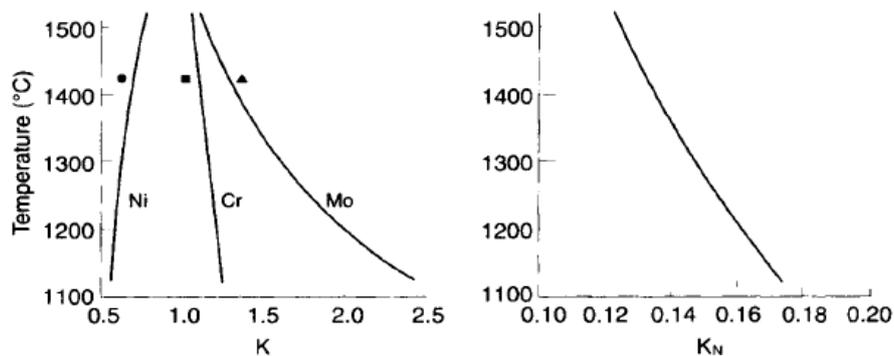


Figure 6. Coefficient de partage (K) des éléments d'alliage dans la ZF : (a) Cr, Ni, Mo et (b) N⁴.

B.2.2.2 Zone affectée thermiquement (ZAT)

La ZAT est la zone de la soudure adjacente à la ZF qui est chauffée à une température inférieure à la température de solidus pendant le procédé de soudage, pour une période de temps très courte. La ZAT reste toujours à l'état solide. Ensuite, cette zone est refroidie jusqu'à la température ambiante (≈ 23 °C).

En fonction de la température atteinte pendant le procédé de soudage, la ZAT est divisée en deux parties : la zone affectée thermiquement à haute température (ZAT-HT) et la zone affectée thermiquement à basse température (ZAT-BT). Il y a généralement une zone de transition entre les

deux. Dans chaque zone, il se produit une transformation de phases différente en fonction de l'intervalle de températures atteint, figure 7. La gamme de températures atteinte par la ZAT-HT est entre le solidus et 1000 °C tandis que la ZAT-BT est chauffée entre 1000 °C et 650 °C^{55,56}. Cette dernière présente un taux d'austénite légèrement supérieur au MdB sans modification majeure de la microstructure lamellaire (figure 8). Par ailleurs, dans la ZAT-BT des aciers inoxydables duplex standards et lean duplex, aucune précipitation des phases secondaires ou des composants intermétalliques ne se produit pas^{4,57}. Des phénomènes de dimensionnement des contraintes résiduelles, de recristallisation ou restauration peuvent y avoir lieu^{55,57}.

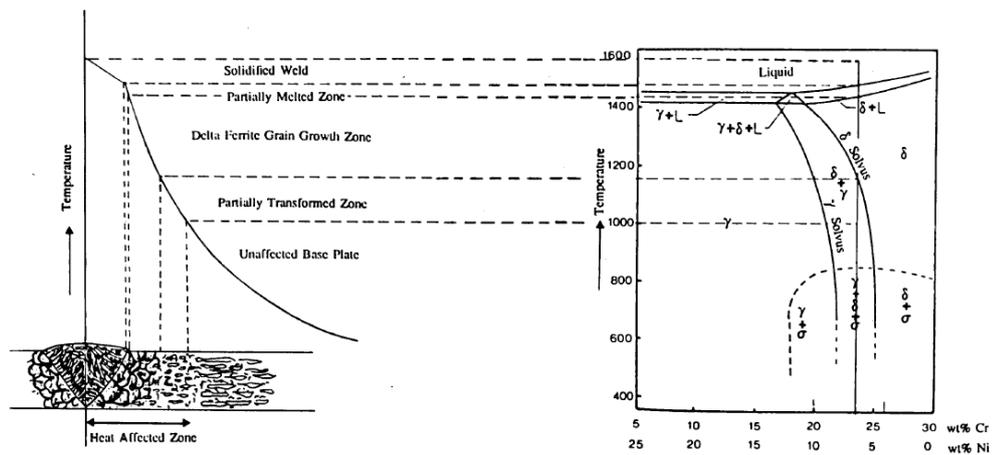


Figure 7. Diagramme schématisé qui montre les transformations de phases produites dans les différentes zones d'une soudure d'une seule passe, classées en fonction de la température locale maximale atteinte⁵⁸.

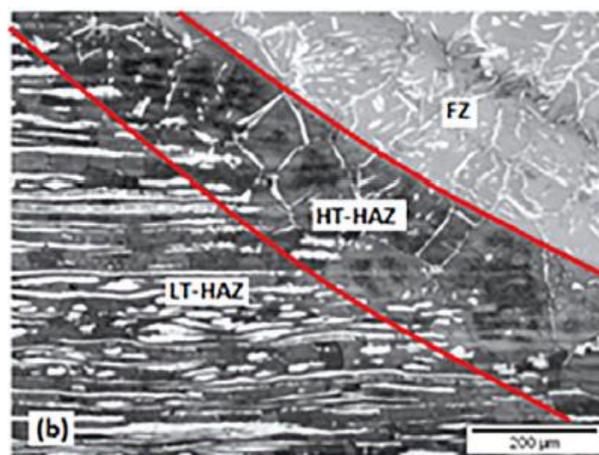


Figure 8. Micrographie optique de la ZAT-BT de l'acier inoxydable lean duplex 1.4362 (LDSS 2304) soudé après l'attaque métallographique dans la solution Behara⁴⁴.

La ZAT-HT est caractérisée par une perte de la structure lamellaire. Ainsi, pendant les premières étapes de chauffage et pendant la période d'exposition à la température maximale, la phase austénitique est :

- soit entièrement transformée en ferrite lorsque la température dépasse la température A_5 (typiquement entre 1300°C et 1400°C pour les aciers inoxydables duplex). Cette dissolution est suivie d'une forte croissance des grains ferritiques.
- soit partiellement dissoute quand la température maximale reste inférieure à A_5 : concrètement, cette zone apparaît comme une zone de transition avec quelques lamelles d'austénite résiduelle et un début de croissance des grains ferritiques.

Ensuite, lors de l'étape de refroidissement (entre A_5 et 1000 °C), l'austénite allotromorphe germe et croît aux JdG ferritiques, accompagnée de la formation d'aiguille d'austénite dites de Widmanstätten. Des petits ilots d'austénite sont également visibles au centre des grains de ferrite, mais il pourrait s'agir d'aiguille de Widmanstätten dont l'axe est normal au plan de coupe. La microstructure finale de la ZAT-HT est donc constituée d'une matrice ferritique avec une phase austénitique allotromorphe aux JdG ferritiques, d'aiguilles de Widmanstätten et l'austénite intragranulaire^{31,43} (figure 9). Cette microstructure est le résultat de la combinaison de l'équilibre thermodynamique, de la température maximale atteinte, de la durée du palier à cette température et de la vitesse de refroidissement entre A_5 et 800 °C. Si la vitesse de refroidissement est très élevée, les grains de ferrite sont gros, le taux d'austénite est inférieur à 50 % et la densité des précipités dans la matrice ferritique est très élevée.

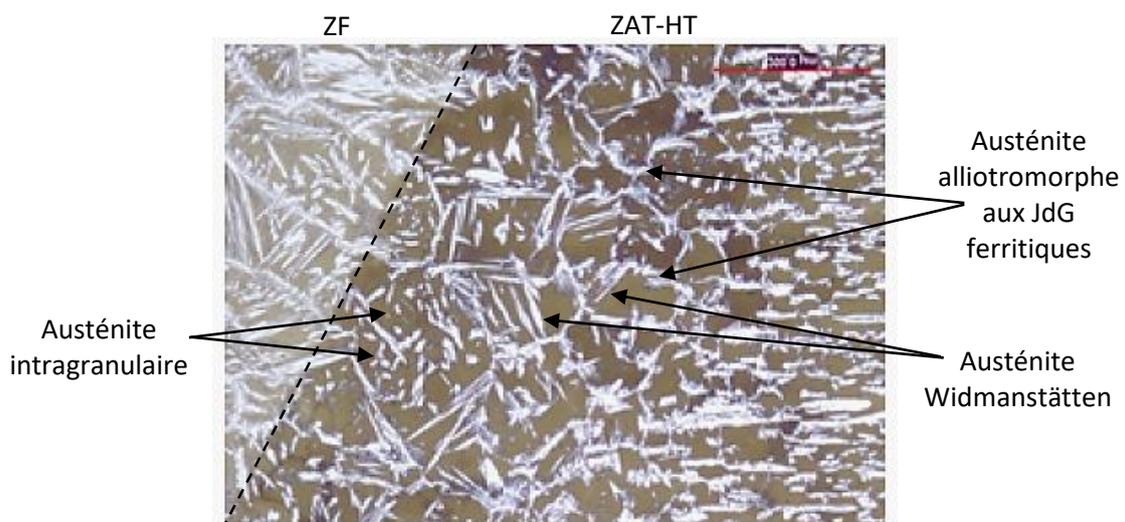


Figure 9. Micrographie optique de la ZAT-HT de l'acier inoxydable lean duplex 1.4062 (LDSS 2202) soudé⁵⁹.

En considérant la combinaison des paramètres du procédé de soudage et de la composition chimique des aciers inoxydables duplex, dans la ZAT-HT, il peut se produire différents types de réactions métallurgiques à l'état solide telles que la recristallisation, la croissance des grains, les transformations de phase, la dissolution ou la formation de précipités, l'apparition de contraintes résiduelles et la relaxation de contraintes⁴³.

La largeur de la ZAT-HT varie en fonction des conditions de l'opération du soudage et la composition chimique du MdB⁵⁵. Ces dimensions font que la caractérisation exhaustive et l'interprétation pertinente des propriétés de la microstructure, des propriétés mécaniques et de la résistance à la corrosion sont compliquées. Afin de créer une ZAT-HT suffisamment large, uniforme et représentative de la vraie ZAT-HT (figure 10), cette zone peut être simulée thermomécaniquement sur des échantillons du MdB en faisant varier certaines conditions de soudage par le simulateur Gleeble⁵⁵, figure 11. Cet équipement chauffe l'échantillon par effet Joule et le refroidit par convection, sous une atmosphère contrôlée⁶⁰.

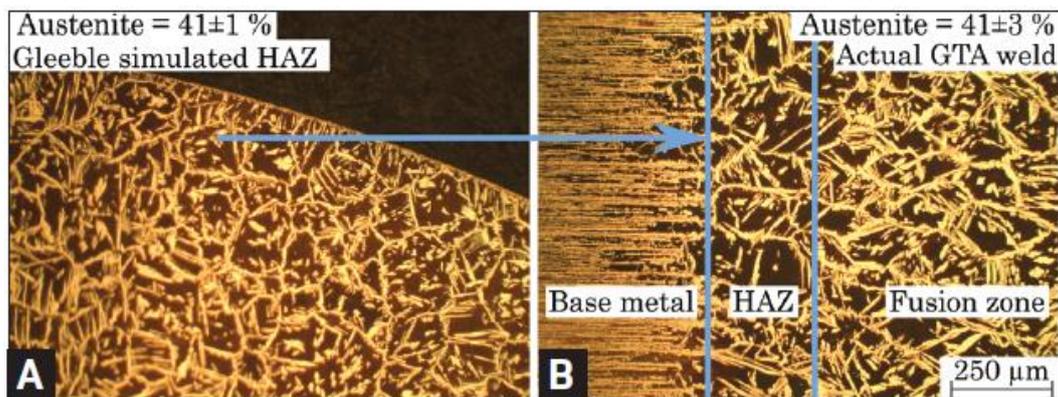


Figure 10. Comparaison de la microstructure de : (A) la ZAT-HT simulée à l'aide du simulateur thermomécanique Gleeble et (B) de la ZAT-HT d'une soudure réelles soudées par la technique TIG de l'acier inoxydable duplex 1.4462 (DX 2205) avec approximativement les mêmes vitesses de refroidissement (les images ont été prises avec le même grossissement)⁶¹.

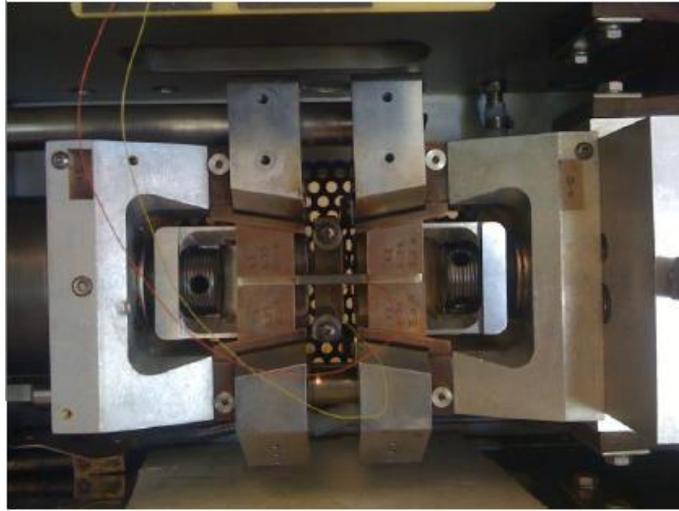


Figure 11. Image du simulateur thermomécanique Gleeble⁶².

B.2.2 Microstructure en surface des soudures en acier inoxydable 'lean duplex'

Pendant le procédé de soudage, il se forme une couche d'oxydes sur la surface endroit et sur la surface envers de la soudure (de la ZF et la ZAT), figures 12 (a) et (b). Cette couche est constituée d'oxydes thermiques qui se forment par un processus de diffusion^{63,64}. La présence de cette couche d'oxydes affecte la résistance à la corrosion localisée de la soudure. La diminution de la résistance à la corrosion dépend de la composition chimique, de l'épaisseur, de la microstructure, de l'homogénéité et de la distribution de la teneur en Cr⁶³. Ces variables sont déterminées par la composition du MdB ou métal d'apport, la température maximale et la teneur en oxygène du gaz de protection endroit et envers⁶⁴.

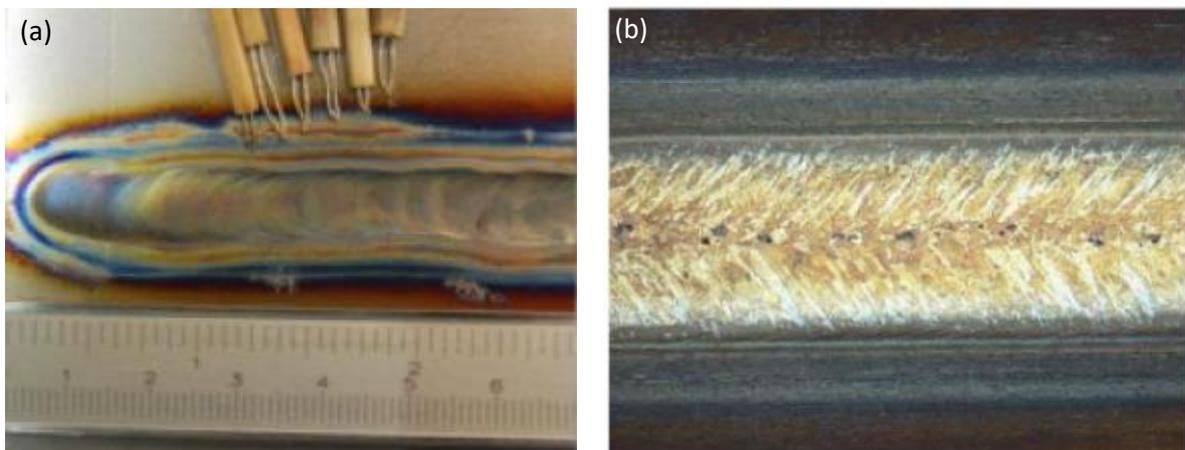


Figure 12. Micrographie de la surface oxydée d'une soudure TIG de : (a) la surface envers de l'acier inoxydable superduplex 1.4410 (SDSS 2507)⁶⁵ et (b) la surface endroit de l'acier inoxydable 'lean duplex' 1.4162 (LDSS 2101)⁵⁵.

Tant à la surface endroit qu'à la surface envers de la soudure, la couche d'oxydes présente une gamme de couleurs différentes, figure 12. Dans la littérature^{66,67}, il a été suggéré que la couleur de la couche d'oxyde dépendrait de la température atteinte (en prenant en compte des mesurés réalisées à l'aide de thermocouples). Les valeurs obtenues sont listées dans le tableau 4. La couleur de ces oxydes ne donne pas d'indication sur la résistance à la corrosion localisée, mais plutôt sur l'épaisseur de la couche oxydée.

Tableau 4. Relation entre la température atteinte lors de l'opération du soudage et la couleur des oxydes formés à la surface de la ZAT⁶⁵.

Couleur	Température [°C]
Bleu foncé	960
Bleu	870
Pourpre	770
Pourpre/brun	680
Brun	580
Jaune foncé	480
Jaune paille	380
Jaune pâle	290

Certains travaux de recherche ont montré que la formation de cette couche d'oxydes entraîne l'apparition d'une sous-couche appauvrie en chrome^{64, 66, 67}, en raison de la diffusion du chrome du cœur de la soudure vers la couche d'oxyde superficielle. La présence de cette sous-couche réduit la résistance à la corrosion de la soudure. Certains auteurs n'ont pas observé de sous-couche déchromée sous la couche d'oxydes^{64,65}.

Westin *et al.*⁶⁴ ont analysé l'impact de la composition chimique du MdB et du gaz de protection sur la formation de la couche d'oxydes formée sur les soudures autogènes TIG des aciers inoxydables lean duplex 1.4162 (LDSS 2101) et 1.4362 (LDSS 2304). Ils suggèrent que la formation de la couche oxydée se produit par l'évaporation et la redéposition du manganèse, figure 13. Par ailleurs, la présence de l'azote dans le gaz de protection augmente la valeur de la température maximale atteinte en favorisant l'évaporation du manganèse. La couche d'oxyde est alors plus épaisse que quand le gaz de protection contient seulement de l'argon pur.

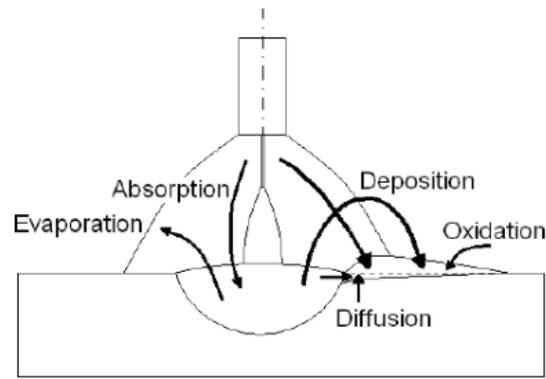


Figure 13. Voies de transport impliquées pendant la formation de la couche d'oxydes sur la surface endroit d'une soudure TIG de l'acier inoxydable LDX 2101⁶⁴.

Si la soudure est protégée uniquement avec de l'argon, la couche d'oxydes formée sur le LDSS 2101 ou sur le LDSS 2304 est composée notamment d'oxydes de manganèse et de chrome, figure 14. Lorsque les aciers inoxydables lean duplex sont soudés avec un gaz de protection ($\text{Ar} + \text{N}_2$), la couche d'oxydes est plus épaisse et la présence de l'azote favorise la formation des oxynitrides, figure 15. Par ailleurs, il a été démontré que l'acier inoxydable lean duplex 1.4162 (LDSS 2101) qui contient plus de manganèse et d'azote que l'acier inoxydable lean duplex 1.4362 (LDSS 2304) est recouvert d'une couche d'oxydes plus épaisse. Dans les deux cas, aucune sous-couche appauvrie en chrome n'a été détectée⁶⁴.

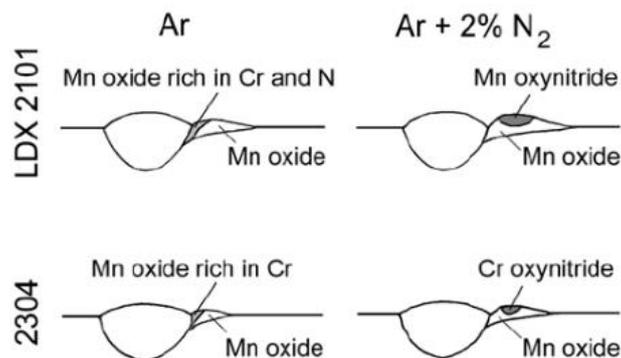


Figure 14. Formation de la couche d'oxydes sur la surface des soudures des aciers inoxydables duplex 'lean duplex' 1.4162 (LDSS 2101) et 1.4362 (LDSS 2304)⁶⁴.

Pour empêcher la formation de la couche d'oxydes, les surfaces endroit et envers de la soudure sont protégées avec un gaz de protection contenant des gaz inertes (généralement de l'Ar ou de l'He) et éventuellement de l'azote⁴⁷. En outre, la présence d'azote dans l'atmosphère protectrice de la

soudure évite l'évaporation de l'azote présent dans la ZF^{69,70}. Après soudage, la soudure est décapée mécaniquement, chimiquement ou en deux étapes comprenant les deux types de décapage afin d'assurer la résistance à la corrosion localisée enlevant la couche d'oxydes³². Le décapage en deux étapes, un premier nettoyage mécaniquement et un deuxième chimiquement donnent les meilleurs résultats³⁷.

Pour obtenir une soudure avec une résistance à la corrosion supérieure, une atmosphère protectrice est appliquée sur la surface envers de la soudure. Westin *et al.*³⁷ ont démontré que si les surfaces endroit et envers de la surface de l'acier inoxydable lean duplex 1.4162 (LDSS 2101) sont protégées par 90 % N₂ + 10 % H₂ pendant le soudage TIG autogène, la résistance à la corrosion par piqûres de la ZF et de la ZAT-HT augmente en raison de la formation d'une couche d'austénite d'environ 20 µm d'épaisseur, figure 15 (a - c). Par ailleurs, l'augmentation du taux d'austénite permet d'obtenir une couche d'oxydes superficielle plus homogène, continue et résistante sur la surface de la soudure³².

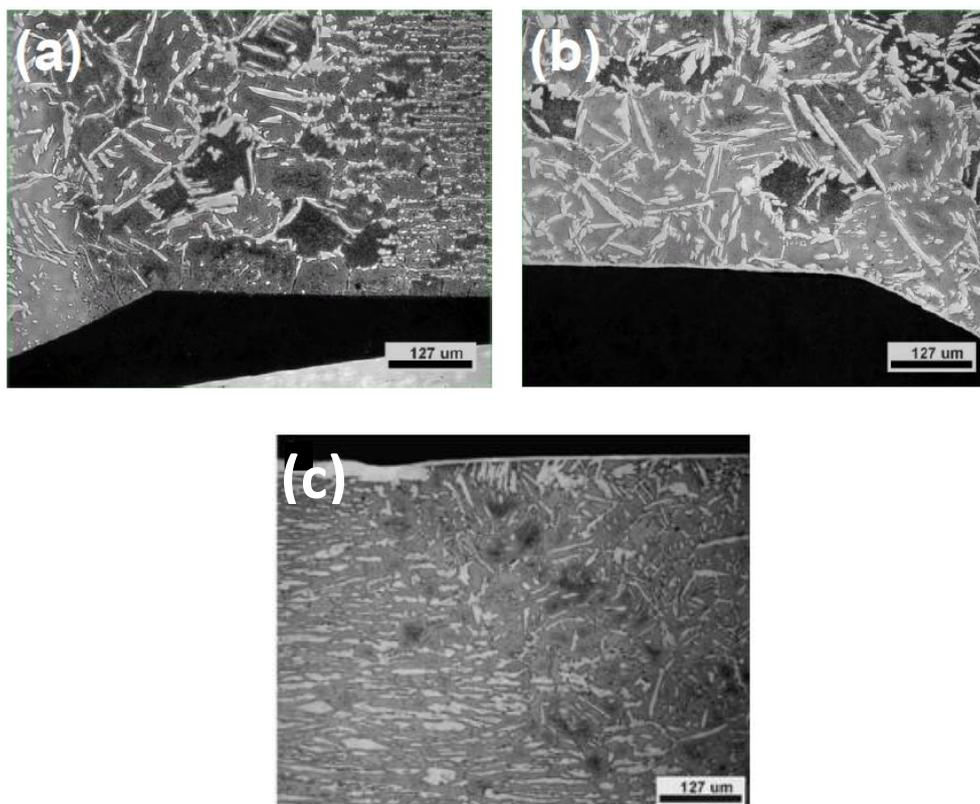


Figure 15. Soudure TIG autogène de l'acier inoxydable 'lean duplex' LDSS 2101 soudé avec (a) un gaz de protection envers contenant de l'Ar pur montrant une proportion élevée de ferrite en surface, (b) un gaz de protection contenant de 90 % N₂ + 10 % H₂ donnant un équilibre de phase uniforme et une couche protectrice d'austénite à la surface (b) envers et (c) endroit^{37,71}.

B.2.3 Propreté inclusionnaire et état de précipitation dans les soudures des aciers inoxydables 'lean duplex'

Inclusions

Les inclusions sont des composés chimiques constitués d'éléments métalliques et non-métalliques^{72,73}. Celles-ci sont des composés stables formés ou ajoutés dans l'acier liquide avant la solidification⁷⁴.

Une certaine quantité d'inclusions de composition chimique bien définie permettent d'améliorer les propriétés en conditions de service de l'acier inoxydable duplex telles que des sulfures et oxydes plastiques à haute température⁷⁴. Néanmoins, la présence des inclusions, en général, présente un effet nuisible sur les propriétés des aciers inoxydables duplex telles que^{75,76} la résistance mécanique, la ductilité, la fatigue, la soudabilité, l'aspect esthétique de la surface et la corrosion. Pour réduire l'impact des inclusions, leur composition chimique, leur distribution et leur taille maximale sont contrôlées pendant la production des aciers inoxydables duplex afin d'obtenir un acier 'propre' avec les propriétés souhaitées.

Les inclusions peuvent être classées en deux catégories en fonction de leur origine^{73,75,77,78} :

- Endogène : ces types d'inclusions précipitent dans le métal liquide en raison du procédé de désoxydation (réaction entre les produits de désoxydation et l'oxygène dissous dans l'acier fondu) et de désulfuration pendant le refroidissement et la solidification telles que oxydes d'aluminium, oxydes de silicium, oxydes de manganèse, sulfures, nitrures d'aluminium.
- Exogène : ces types d'inclusions ont pour origine des sources externes au bain métallique. En effet, les inclusions exogènes sont le résultat des interactions chimique et mécaniques entre l'acier liquide et l'environnement telles que, des fragments réfractaires, des laitiers, du sable... comme la silice (SiO₂) Ce type d'inclusions affectent l'usinabilité, les propriétés mécaniques, la finition de surface et la corrosion en raison de leur grande taille et leur emplacement près de la surface.

Comme montre la figure 16, d'après la composition chimique et la structure cristalline des inclusions, les inclusions présentent différents comportements rhéologiques pendant le laminage à chaud de l'acier inoxydable duplex⁷⁴.

Dans les cas des soudures à l'arc électrique, quelques particules d'oxydes sont formées lors du procédé de soudage en raison de la pollution avec l'oxygène de l'atmosphère parfois présent malgré

l'utilisation d'un gaz de protection. La faible solubilité de l'oxygène dans le bain du métal fondu et la réaction de ce composant avec les éléments d'alliage présents dans la ZF produisent la formation d'inclusions d'oxydes. Celles-ci sont finement dispersées dans la ZF avec tailles et sous formes très diverses⁷⁹.

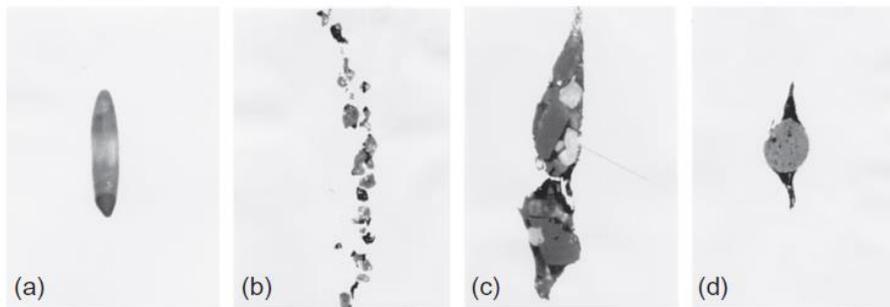


Figure 16. Différents types d'inclusions d'oxydes dans l'acier laminé à chaud : (a) inclusion allongée ductile, (b) inclusions fragiles-cassées, (c) inclusion complexe fragile-ductile, et (d) inclusion non-déformée avec des "queues" de sulfure déformées. L'échelle des figures varie de quelques microns à quelques dizaines de microns⁷⁵.

Phases secondaires et composants intermétalliques

Pendant le refroidissement de la ZF et la ZAT-HT des aciers inoxydables duplex, il se produit le phénomène de précipitation de phases secondaires et de composants intermétalliques dans l'intervalle de températures compris entre 1300 °C et 500 °C, comme montre la figure 17 (rectangle vert). La présence de ces phases peut avoir un effet sur les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion localisée de la soudure.

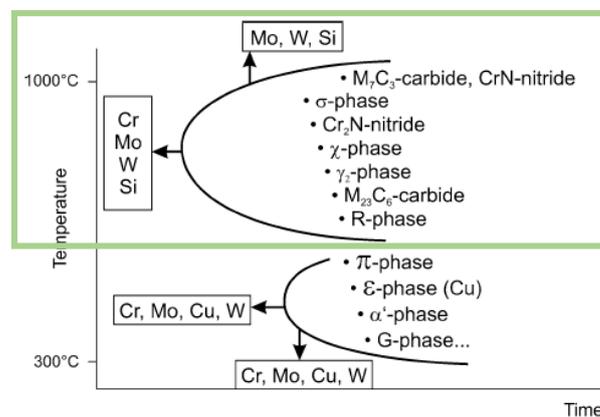


Figure 17. Diagramme de précipitation des aciers inoxydables duplex⁸

Lorsque la limite de la solubilité d'une phase métallique, en fonction de la température, est dépassée en raison d'une teneur très élevée d'un élément d'alliage, une seconde phase (phase secondaire) se forme. Par conséquent, une interface est créée entre les deux phases et celle-ci interfère dans le glissement des dislocations durcissant ainsi la première phase. La phase continue est connue comme la matrice tandis que la nouvelle phase en faibles quantités est appelée **précipité**.

Nitrures ($\text{Cr}_2\text{N}/\text{CrN}$)

Pendant les premières étapes du refroidissement de la ZF et la ZAT-HT des aciers inoxydables duplex, la transformation de l'austénite dans la matrice ferritique s'accompagne d'une forte diminution de la limite de solubilité en azote de la ferrite :

- l'azote situé à proximité immédiate de l'austénite va y diffuser, entraînant une diminution rapide de la concentration en azote dans la ferrite,
- l'azote situé à une distance trop élevée de l'austénite, ne peut pas s'échapper de la ferrite, entraînant un phénomène de sursaturation de la ferrite en azote. Ce phénomène de sursaturation sera d'autant plus important que le refroidissement est rapide. Il existe alors une force motrice suffisamment élevée pour y précipiter des nitrures de chrome (Cr_2N ou CrN), figure 18 (a), malgré les fortes vitesses de refroidissement rencontrées lors du soudage,
- parmi les facteurs qui affectent la précipitation de ces précipités sont la composition chimique de l'alliage, la vitesse de refroidissement et la taille de grain ferritique^{52,37}. La germination des nitrures se produit préférentiellement dans les zones contenant des dislocations, des inclusions, des JdG ferrite/ferrite, des interfaces ferrite/austénite⁵² et des sous-joints de grains ferritiques⁸⁰, dans une gamme de températures allant de 1300 °C à 700 °C³⁸. Ce type de précipité (Cr_2N) a été révélé à l'aide de la méthode réactivation électrochimique potentiocinétique double boucle (en anglais, Double-loop electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR))²³ et observé à l'aide du microscope électronique à transmission (MET)⁸¹ dans le métal de base traité thermiquement. D'après la littérature, les nitrures du type Cr_2N dans les aciers inoxydables duplex soudés ont une structure cristalline trigonale⁵², hexagonale^{8, 82} ou tétragonale⁸⁰.

Un autre type de nitrures observé dans les aciers inoxydables lean duplex sont les CrN qui précipitent quand l'alliage est chauffé à températures très élevées et, ensuite, trempé très rapidement, comme lors des cycles thermiques vus par la ZF et la ZATHT^{8,80,83}. *Shi et al.* ont observé des précipités CrN dans la ZAT-HT de l'acier inoxydable lean duplex 1.4162 (LDSS 2101) soudé par une modification de la technique TIG (en anglais, Deep penetration tungsten inert gas (DP-TIG))⁸⁴. A 1200 °C et au-delà, la solubilité de l'azote est très élevée dans la ferrite et, par conséquent, la concentration

est si élevée qu'il ne reste pas en solution solide même si l'acier inoxydable lean duplex est trempé à l'eau⁸.

Les CrN précipitent avant les Cr₂N (phase plus stable), consommant une quantité d'azote qui ne plus être utilisée pour la formation des Cr₂N ou des grains d'austénite. En effet, l'énergie d'activation nécessaire pour germer les CrN est faible car sa structure cristalline est cubique comme la ferrite. C'est ainsi une phase cohérente avec la matrice ferritique. Par contre, les Cr₂N ont une énergie d'activation plus élevée parce que leur structure cristalline est hexagonale ou trigonale (phase incohérente par rapport à la matrice)^{8, 82}. Liao *et al.*⁸⁰ ont détecté la présence de CrN avec une densité élevée dans une ZAT-HT simulée de l'acier inoxydable duplex EN 1.4460 à l'aide du simulateur thermomécanique Gleeble. Ceux-ci ont toujours été observés dans des zones adjacentes aux Cr₂N. A la différence des Cr₂N qui ont une morphologie en bâtonnet, les CrN ont la forme de plaquettes fines, films ou disques très fins^{8,80}. En plus du Cr et N⁸, les CrN et les Cr₂N peuvent contenir du Fe, V, Ti et Mo^{80,85}. Le Ti et le Nb augmentent la stabilité des CrN, tandis que le V et le Cr celle des Cr₂N⁸⁶. La précipitation (germination et croissance) des nitrures (CrN et Cr₂N) peut provoquer la formation d'une zone appauvrie en Cr autour de ces derniers^{28, 87}, figure 18.

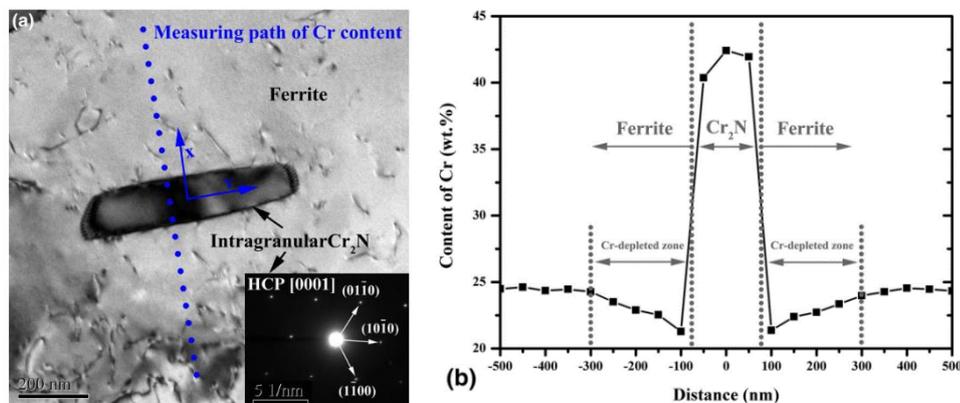


Figure 18. Caractérisation de Cr₂N par MET dans l'acier inoxydable duplex 1.4462 (DX2205)
(a) Micrographie et cliché de diffraction (b) Profil linéaire de la teneur en Cr⁸⁷.

La précipitation des nitrures peut être limitée avec une énergie d'apport élevée qui augmente le temps laissée à la diffusion des éléments d'alliage et / ou avec un métal d'apport riche en éléments γ -gène afin d'augmenter le taux d'austénite^{37,88}. Ainsi, Liao *et al.* ont observé qu'en diminuant la vitesse de refroidissement de la soudure, la densité de CrN/Cr₂N est faible⁸⁰.

Autour des Cr_2N qui précipitent en grande densité à l'intérieur de la phase ferritique, il a été détecté la présence de nitrures de titane⁵⁵. Westin *et al.*⁶⁴ ont observé des nitrures de titane et carbonitrures de titane avec deux compositions chimiques différentes ((Ti,Cr,Mn)(C,N)) dans ZAT-HT de l'acier inoxydable lean duplex LDSS 2101 simulée à l'aide du simulateur Gleeble en faisant varier la vitesse de refroidissement. Ces nitrures sont plus gros que les Cr_2N et leur densité est plus faible. Autour des ((Ti,Cr,Mn)(C,N)), les Cr_2N ne précipitent pas en raison de l'appauvrissement en éléments d'alliage consommés par leur précipitation⁵⁵.

Carbures

Les aciers inoxydables duplex de la deuxième génération et les plus récemment développés ont une teneur en C $\leq 0,03$ % massique afin de réduire la formation des carbures du type M_{23}C_6 et diminuer ainsi la sensibilité à la corrosion intragranulaire provoquée par l'éventuelle présence d'une zone appauvrie en chrome formée autour des carbures. Dans les aciers inoxydables duplex, le carbure le plus observé est M_{23}C_6 avec une structure cristalline cubique face centrée (cfc) et pouvant contenir du Fe, V, Mn, Si, Mo et Ni. Ce type de carbure précipite entre 1000 °C et 550 °C, à l'interface ferrite/austénite^{89,90} et sur les dislocations à l'intérieur de la ferrite⁸. Dans le cas des aciers inoxydables duplex soudés, quelques carbures ont été observés sur les JdG dans la ZAT-HT de l'acier inoxydable lean duplex 1.4162 (LDSS 2101)⁹¹ et l'acier inoxydable duplex standard 1.4462 (DX 2205)⁵⁵.

Composés intermétalliques : phase sigma

Les phases intermétalliques sont des composés constitués de deux éléments métalliques ou plus produisant une nouvelle phase avec une composition chimique, une structure cristalline et des propriétés différentes par rapport à la matrice. En général, ces composés présentent une structure ordonnée et ils peuvent être stœchiométriques ou non stœchiométriques. Les premiers ont une composition chimique fixe tandis que les deuxièmes présentent une gamme de compositions chimiques⁹².

Un composé intermétallique qui a été observé dans les soudures des aciers inoxydables duplex est la phase sigma. Cette phase non magnétique est riche en Cr, Fe et parfois en Mo. Celle-ci présente une structure cristalline tétragonale complexe^{3,93}. La formation de la phase σ est favorisée par des teneurs élevées des éléments α -gènes, principalement le Mo, le Cr et le Si. En outre, la phase sigma précipite entre 570 °C et 1000 °C, avec une cinétique de précipitation maximale entre 800 °C et 850 °C^{40,94,95}. Les sites de germination préférentiels de la phase σ sont les JdG, l'interface ferrite/austénite⁹⁶, les joints de macles incohérents et les dislocations⁹⁷ et ensuite elle croit vers l'intérieur de la phase ferritique⁹⁶. La présence de ce composé intermétallique dans les aciers inoxydables duplex a un effet

négatif sur la ductilité, la ténacité, la soudabilité et la résistance à la corrosion^{3,94,97,98}. Ces inconvénients peuvent être liés à la formation d'une zone appauvrie en les éléments d'alliage (Cr, Mo, N et C) autour de la phase σ ⁸⁵.

En ce qui concerne les soudures des aciers inoxydables 'lean duplex', la phase σ ne précipite pas en dépit d'une teneur en Cr à priori favorable, du fait d'une teneur en Mo très faible dans le MdB.

B.2.4 Eléments d'alliage

Dans la suite du paragraphe, l'effet des différents éléments d'alliage sur la microstructure, les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion des aciers inoxydables duplex sont présentés et discutés.

La transformation de phases liée au procédé de soudage est très sensible à la composition chimique du MdB (soudure autogène) ou du métal d'apport (soudure hétérogène). En effet, des variations dans la composition chimique de l'alliage peuvent avoir un impact significatif sur la proportion de phases 50/50 (ferrite et austénite) dans les différentes zones de la soudure^{55,47}.

Chrome (Cr)

Le Cr en solution solide de substitution promeut la formation de la ferrite (élément α -gène). La présence du Cr dans la composition chimique des aciers inoxydable duplex favorise la formation d'un film passif stable en élargissant le palier passif de la courbe de polarisation (figure 19). Cet élément d'alliage permet à l'alliage d'avoir une résistance à la corrosion uniforme et localisée (par piqûre et caverneuse) élevée⁴⁶. En effet, le Cr augmente la valeur du potentiel de piqûre, de la température critique de corrosion par piqûres (CPT), de la température critique de corrosion caverneuse (CCT) et diminue la vitesse de propagation des piqûres.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, le Cr augmente la résistance à la traction, la résistance à la fatigue et la dureté de la soudure des aciers inoxydables duplex⁴⁰. La teneur en Cr est limitée entre (30 - 32) % massique afin d'éviter la formation de précipités (tels que les nitrures et les carbures) et les composés intermétalliques (comme la phase sigma (σ)) pendant le traitement thermique ou le procédé de soudage, et de conserver la ductilité, la ténacité et la résistance à la corrosion de l'alliage^{40,36,99}.

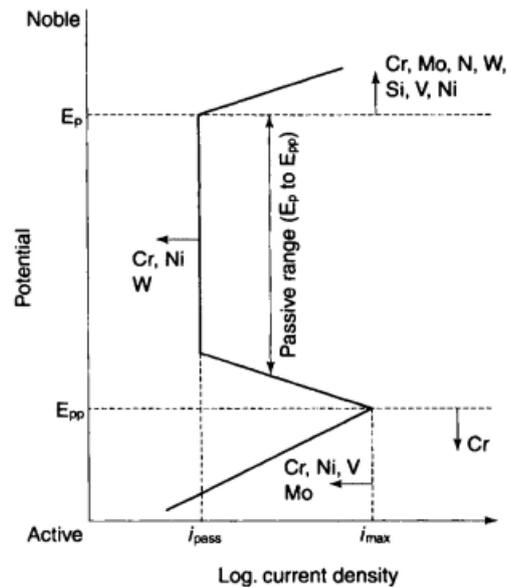


Figure 19. Diagramme schématique des effets qui produisent les éléments d'alliages sur la courbe de polarisation des aciers inoxydables duplex⁴⁶.

Molybdène (Mo)

Cet élément d'alliage présente une structure cristalline cubique centré (cc) qui promeut la formation de la ferrite (élément α -gène). Le Mo augmente la résistance à la corrosion localisée (par piqûres et par caverne) des aciers inoxydables duplex en milieux chlorurés acides ou neutres^{4,10,11} de la même manière que le Cr^{46,100}, figure 17. En effet, le Mo ralentit la vitesse de corrosion par piqûres en formant une couche protectrice au fond de la piqûre en repassivant cette surface^{4,11}.

En outre, la teneur en Mo dans la composition chimique des aciers inoxydables duplex ne doit pas être inférieure à 3 % massique pour assurer une bonne résistance à la corrosion caverneuse dans l'eau de mer à haute température^{4,55}. Cependant, en termes de propriétés mécaniques, les aciers inoxydables duplex ne doivent pas contenir plus du 4 % massique de Mo car une teneur supérieure favorise la précipitation des phases intermétalliques pendant le traitement thermique ou le procédé de soudage en réduisant la ductilité et la ténacité de l'alliage^{4,55,101}.

Nickel (Ni)

Le Ni est un agent fortement γ -gène qui permet de conserver l'équilibre entre les phases austénite/ferrite et la redistribution des autres éléments d'alliage dans les soudures des aciers inoxydables duplex^{43,45,101}. Par ailleurs, cet élément d'alliage ne promeut pas la formation de phases secondaires et de précipités dans les soudures de ces alliages. La teneur optimale de Ni dans les aciers

inoxydables duplex est déterminé selon la teneur en Cr et en Mo afin d'avoir une microstructure biphasée¹⁰².

Dans le cas des soudures en aciers inoxydables lean duplex, afin d'améliorer la résistance à la corrosion localisée¹⁰² et les propriétés mécaniques de la ZF telles que la ténacité, la ductilité en augmentant le taux d'austénite, ceux-ci sont soudés avec un métal d'apport avec une teneur en Ni plus élevée que celle du MdB. A titre d'exemple, la figure 18 montre la soudure de l'acier inoxydable lean duplex 1.4162 (LDSS 2101) soudé utilisant métaux d'apports avec différentes teneurs en Ni¹⁰³. En outre, l'augmentation du pourcentage du Nickel diminue la vitesse de propagation des fissures dans les soudures des aciers inoxydables duplex¹⁰⁴.

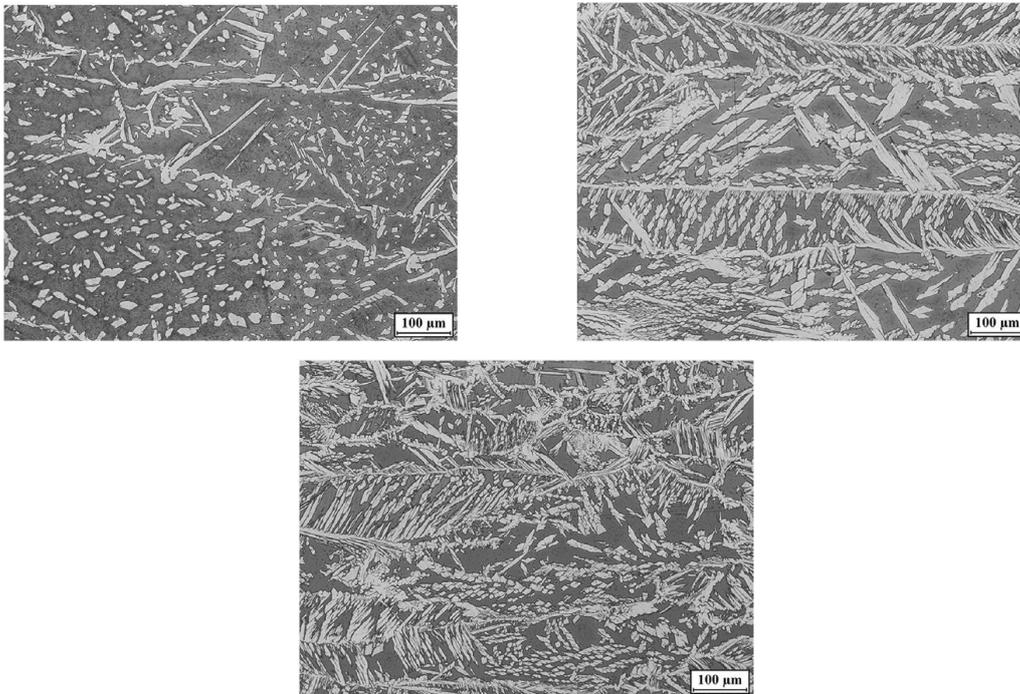


Figure 20. Microstructure des trois soudures de l'acier 1.4162 (LDX 2101) avec différentes teneurs en nickel, après l'attaque métallographique dans la solution Behara II : (a) 1,3% Ni, (b) 5% Ni et (c) 6% Ni (% massique)¹⁰³.

Manganèse (Mn)

Cet élément d'alliage est γ -gène. L'ajout du Mn dans la composition nominale des aciers inoxydables duplex a comme principal objectif de diminuer la teneur en Ni nécessaire à l'équilibrage de la nuance, et par conséquent, stabiliser, si ce n'est diminué le coût des éléments d'alliage³².

En outre, l'ajout du Mn augmente la solubilité de l'azote dans la solution solide du fer, ce qui entraîne une bonne résistance à la corrosion par piqûres et une phase austénitique plus stable^{4,105,106}. Yang *et al.* ont analysé le rapport Mn/N en faisant varier la quantité d'énergie d'apport dans une soudure d'un acier inoxydable duplex. L'augmentation du rapport Mn/N en combinaison avec une énergie d'apport élevée promeut la croissance de l'austénite de Widmanstätten et aux JdG ferritiques et empêche la précipitation des Cr₂N dans la ZAT-HT¹⁰⁶.

Une teneur élevée en Mn en présence du S favorise la formation de inclusions telles que les MnS. Leur présence diminue la résistance à la corrosion par piqûres des aciers inoxydables duplex car ces inclusions agissent comme sites d'amorçage des piqûres^{4,107}. Par ailleurs, une proportion élevée de Mn favorise la formation de (Mn,Cr)_xO_y qui agissent comme sites d'amorçage des piqûres dans les aciers inoxydables lean duplex¹⁰⁵. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, le Mn augmente la résistance à l'abrasion, à l'usure des surfaces et à la traction sans affecter la ductilité de l'acier inoxydable duplex^{4,105}.

Carbone (C)

Dans la solution solide des aciers inoxydables duplex, les atomes de C se placent dans les sites interstitiels en durcissant l'alliage. Cet élément d'alliage stabilise la formation de l'austénite, dit γ -gène. Dans les aciers inoxydables duplex, sa teneur est inférieure à 0,03 % massique afin d'éviter la formation de carbures de Cr qui peuvent agir comme sites d'amorçage des piqûres et promoteurs de la corrosion intergranulaire^{4,40,101}.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques des aciers inoxydables duplex, les teneurs en carbone entre 0,01 et 0,08 % massique augmentent leur ductilité et leur ténacité tandis que les pourcentages massiques entre 0,3 et 0,5 % améliorent la résistance à l'usure des surfaces⁸⁶.

Azote (N)

L'azote est un élément interstitiel qui favorise fortement la formation de la phase austénitique (élément γ -gène) pour conserver les proportions optimales dans la ZF et la ZAT-HT des aciers inoxydables duplex^{4,85,108}. Pour ces alliages, la teneur en azote varie entre 0,08 et 0,35 % massique. La présence du Mn et du Cr dans la composition de l'acier inoxydable duplex augmente la solubilité de l'azote dans l'austénite, tandis que le Ni diminue sa limite de solubilité⁸⁶.

La figure 21 montre les limites de solubilité de l'azote dans l'austénite et la ferrite en fonction de la température. La solubilité de l'azote dans la ferrite est quasiment deux ordres de grandeur plus faibles. C'est pour cette raison que les nitrures se forment dans cette phase^{8,40}. En effet, quand la ferrite est sursaturée en azote lors d'un refroidissement rapide de la ZF et de la ZAT-HT (en partant de 1350 °C), la précipitation de CrN et Cr₂N se produit. En outre, l'azote peut empêcher la formation des phases intermétalliques (comme la phase σ) en contrôlant la partition des éléments entre les phases⁴.

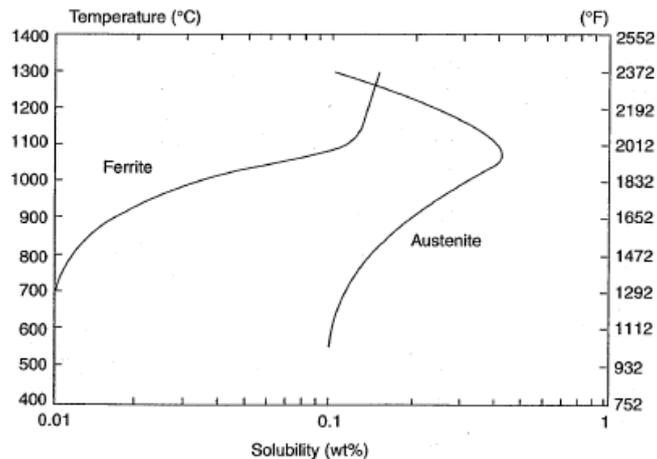


Figure 21. Solubilité de l'azote dans la ferrite et l'austénite⁴.

Dans la littérature, il a été démontré qu'une augmentation de la teneur en azote des aciers inoxydables duplex augmente la température à laquelle l'austénite commence à germer dans la ZF, en favorisant la précipitation de l'austénite intragranulaire. Par conséquent, la présence de l'austénite intragranulaire permet à l'azote de parcourir des distances plus courtes à des températures plus basses que le solvus de la ferrite en donnant comme résultat une diminution de la densité des précipités dans la ferrite et un taux d'austénite élevé⁴⁰. Par ailleurs, une zone exempte de précipités est observée à l'interphase austénite/ferrite où l'azote a suffisamment le temps de diffuser de la ferrite vers l'austénite¹⁰⁹.

En termes de résistance à la corrosion, l'addition d'azote dans la composition nominale du MdB augmente la résistance à la corrosion par piqûres en décalant la valeur du potentiel de piqûres (E_p) vers les valeurs les plus nobles et, par conséquent, la région de passivité est élargie^{4,110}. Par ailleurs, l'azote présent en solution solide dans les aciers inoxydables duplex augmente les valeurs de la CPT, la CCT et le E_p .

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, l'ajout d'azote provoque un durcissement par solution solide et augmente la résistance mécanique à basse température⁴⁰, la ductilité et la ténacité des aciers inoxydables duplex^{4,101,85,108,111}. L'effet bénéfique de l'azote sur les propriétés mécaniques serait liée à l'augmentation de la probabilité de maillage de l'austénite par réduction de l'énergie de faute d'empilement⁸².

Autres éléments

En plus des principaux éléments d'alliage discutés précédemment, le MdB contient du silicium et de l'aluminium en teneurs très faibles. Le silicium est un élément α -gène. Dans les aciers inoxydables duplex, la teneur de Si varie entre 0,3 et 0,6 (% massique). Une teneur en Si dépassant 1 % massique favorise la précipitation de la phase σ ^{4,40}.

L'ajout de l'aluminium dans les aciers inoxydables duplex favorise la formation de la ferrite et produit le durcissement de l'alliage par précipitation⁴⁰. Il est également ajouté en faible quantité pour désoxyder le métal lors de l'élaboration.

En conclusion, la distribution des éléments d'alliage dans les différentes zones de la soudure, qui dépend de la composition du MdB et des paramètres expérimentaux appliquées lors de l'opération de soudage, aura un impact significatif sur la proportion de phases (ferrite, austénite et précipités), sur les propriétés mécaniques et sur le comportement en corrosion des différentes zones de la soudure.

B.2.3 Etat de contraintes résiduelles dans la soudure d'un acier inoxydable 'lean duplex'

Le procédé de soudage produit deux types de contraintes résiduelles, par traction et par compression, dans les différentes zones de la soudure qui sont montrées dans la figure 22. Les contraintes résiduelles produites par le soudage ont deux origines : thermique et par transformation allotropiques⁷⁹.

L'état de contraintes généré est constitué de contraintes à différentes échelles^{112, 113} :

σ_I : macrocontrainte résiduelle ou de type I (à l'échelle de quelques millimètres) produit par les variations des volumes des zones (ZF et ZAT-HT) pendant le soudage et les différences de vitesse de refroidissement en surface et au cœur de la soudure (contraintes de compression en surface et de traction au cœur de la soudure).

σ_{II} : microcontraintes résiduelles à l'échelle des grains, pour accommoder les incompatibilités locales liées aux contraintes géométriques (interphases, JdG...). Elles peuvent être d'origine élastique, thermique ou plastique¹¹²

σ_{III} : microcontraintes résiduelles ou intragranulaires qui se produisent à l'échelle atomique ou sous-grain.

La distribution des contraintes résiduelles dans une soudure représente un système complexe déterminé par différentes variables listées ci-dessous¹¹⁴ :

- l'état de contraintes résiduelles dans les pièces à soudées avant le procédé de soudage.
- les propriétés de la ZF et le MdB (composition chimique, microstructure, physiques...)
- la géométrie des pièces à assembler
- les contraintes appliquées sur les pièces à souder pendant le procédé de soudage par les accessoires externes tels que les gabarits de soudage, des dispositifs d'alignement locaux, par le système de fixation du soudage ou pointage à d'autres composants de la structure.
- la technique de soudage (conditions de soudage, préparation de la soudure, le nombre de passes, ...)
- les contraintes générées ou relâchées par les opérations réalisées après le procédé de soudage (traitement thermiques, sollicitations mécaniques en conditions de service, ...).

En considérant ces différents facteurs et les différentes échelles concernées, l'analyse de l'état de contraintes résiduelles d'une soudure d'un acier inoxydable duplex est vite très complexe.

La quantité d'énergie apportée affecte de manière importante l'état des contraintes résiduelles d'une soudure de l'acier inoxydable lean duplex 1.4162 (LDSS 2101)⁴². Par ailleurs, dans la littérature, il a été publié l'analyse de l'état de contraintes résiduelles d'une soudure TIG de l'acier inoxydable duplex 1.4462 (DX 2205) par la méthode $\sin^2\psi$. Cet article suggère que les contraintes résiduelles de la ferrite et l'austénite dans les directions longitudinales et transversales de la soudure sont déterminées par les conditions de refroidissement et les propriétés physiques et mécaniques des phases¹¹⁵.

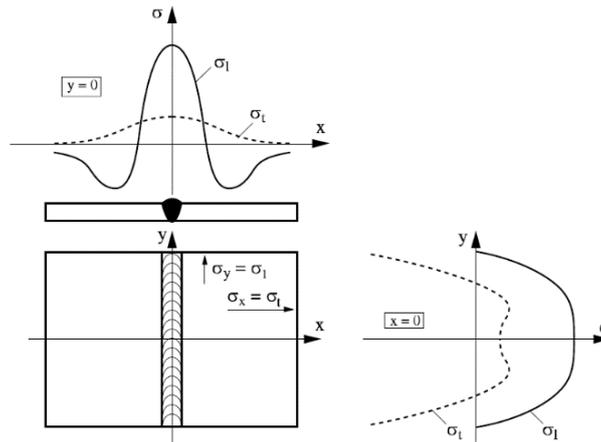


Figure 22. Distributions (a) longitudinale et (b) transversale par rapport au sens du soudage des contraintes résiduelles du type I dans une soudure⁷⁹.

C. COMPORTEMENT EN CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES DUPLEX (LEAN ET STANDARD) : MDB ET SOUDURES

Une couche composée d'oxydes et d'hydroxydes se forme spontanément à la surface des aciers inoxydables duplex lorsqu'ils sont mis en contact avec un milieu aqueux ou avec l'air. Cette couche appelée « film passif » est à l'origine de la bonne résistance à la corrosion des aciers inoxydables duplex car elle agit comme une barrière protectrice entre la surface de la matrice métallique et le milieu corrosif^{116,117}. Elle ralentit la cinétique de dissolution/oxydation de la matrice métallique. Le caractère protecteur et la stabilité du film passif dépendent des variables liées à la microstructure (figure 23) telles que les éléments d'alliage, la proportion de phases, les phases secondaires présentes et les zones appauvries autour de celles-ci, et les inclusions. En outre, les contraintes résiduelles issues des traitements thermiques subis et le glissement actif des dislocations dans les structures déformées peuvent perturber cette couche d'oxydes superficielle^{46,93}.

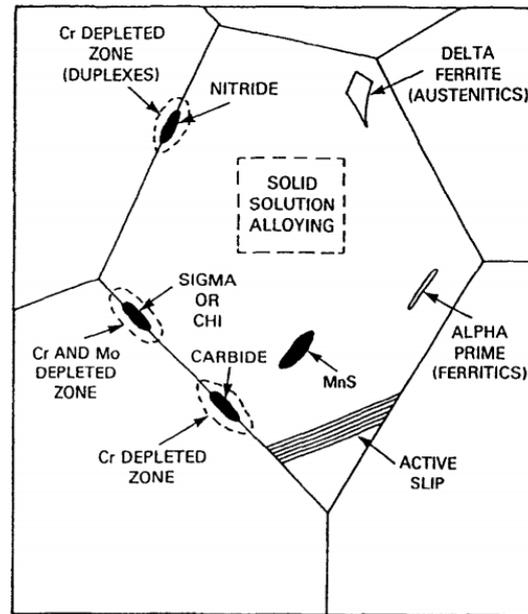


Figure 23. Diagramme schématisé des variables métallurgiques affectant la passivité de l'acier inoxydable⁴⁶.

L'ensemble de paramètres de soudage est susceptible d'agir sur la microstructure résultante : quantité d'énergie apportée, vitesse de refroidissement, composition du gaz de protection de même que la composition chimique du métal d'apport, la formation d'une couche d'oxydes superficielle associée éventuellement à une sous-couche appauvrie en Cr³⁷, figure 24, la redistribution des éléments d'alliage lors du refroidissement, ... L'ensemble de ces éléments contribue à la modification de la microstructure du MdB et est ainsi susceptible de modifier la résistance à la corrosion.

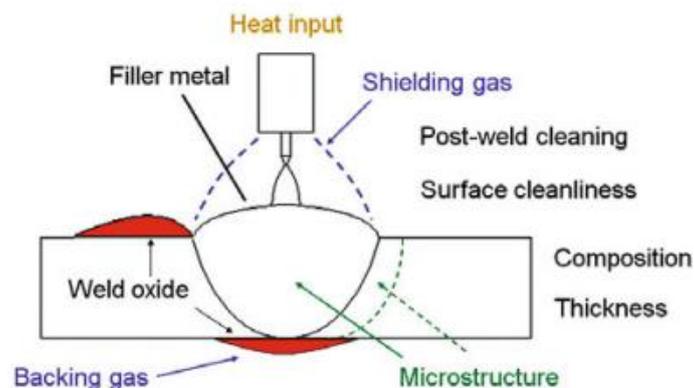


Figure 24. Facteurs qui affectent la résistance à la corrosion localisée d'une soudure des aciers inoxydables duplex en général⁵⁵.

Pour éliminer la couche d'oxydes, on réalise un nettoyage de la surface. La nature (mécanique, chimique ou électrochimique) du procédé de nettoyage de la soudure après le soudage influe sur le caractère protecteur du film passif. En effet, la résistance à la corrosion par piqûres peut être localement altérée par des rayures, un meulage grossier, des ondulations et une contamination étrangère (fer, cuivre, zinc, laiton, carbone, etc.).

Les défauts et irrégularités en surface provoqués par le soudage peuvent agir comme des sites potentiels où la corrosion localisée se développe tels que les porosités, les fissures d'extrémité, les fissures à chaud, les vortex, les laitiers résiduels, de pénétration incomplète, de manque de fusion et les inclusions métalliques et non métalliques³⁷.

En ce qui concerne le milieu aqueux, les variables qui impactent sur la performance du film passif sont le potentiel appliqué, la concentration des agents corrosifs tels que chlorures et sulfates^{118,119}, le pH, la température^{120,119} et les contraintes appliquées. Parmi les différents types de corrosion, ceux-ci qui se produisent dans les soudures des aciers inoxydables lean duplex soudés sont : la corrosion localisée par piqûres et caverneuse, la corrosion galvanique et la corrosion intergranulaire.

C.1 Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est une forme de corrosion localisée où certains sites de la surface s'oxydent de manière préférentielle en entraînant la formation des cavités, tandis que la majeure partie de la surface n'est pas affectée^{121,122,123}.

Dans le domaine des aciers inoxydables lean duplex soudés et le MdB, ce type de corrosion commence par la rupture du film passif ou est liée à la présence d'une discontinuité du film passif (en présence d'inclusions, par exemple). Le phénomène de piqûration est souvent associé aux inclusions de différentes natures^{124,125}, ou aux précipités (carbures ($M_{23}C_6$), nitrures (CrN , Cr_2N)) autour desquels existe une zone appauvrie en un/des élément(s) d'alliage, notamment le Cr. Ces micro-défauts induisent peut être de microcellules galvaniques¹⁰⁷.

En outre, les hétérogénéités des propriétés du film passif à l'aplomb des JdG du substrat et des dislocations¹²⁴, ou liées à une rugosité élevée^{126,127} peuvent être des sites d'amorçage de piqûres. La rupture du film passif est un phénomène complexe qui a été largement étudié. Parmi les différentes théories développées dans la littérature, les quatre les plus importantes sur lesquelles se basent les différents mécanismes sont : le modèle de pénétration des ions, le modèle d'absorption des ions, le modèle de la rupture du film et le modèle de défaut ponctuel^{121,122,128}.

Les variables qui influencent la piqûration sont la composition chimique et le pouvoir oxydant de la solution électrolytique, la température, le pH, la composition chimique de l'alliage, l'état de surface (finition et présence de défauts) et la pollution, l'effet du traitement thermique et de l'écaillage à froid^{121,122}. La corrosion par piqûres des aciers inoxydables duplex se produit principalement en milieux neutres ou acides chlorurés, celle-ci peut se développer aussi en présence d'halogénures ou de certaines espèces sulfurées^{121,122}.

Les piqûres peuvent se propager et aboutir différentes morphologies comme le montre la figure 25. Le rapport largeur des piqûres / profondeur est un paramètre important. Il peut notamment jouer un rôle important sur l'apparition de piqûres stables. Dans la littérature, l'évolution de ce paramètre a été analysé en fonction du potentiel appliqué, de la concentration de l'électrolyte et de la température¹²⁹.

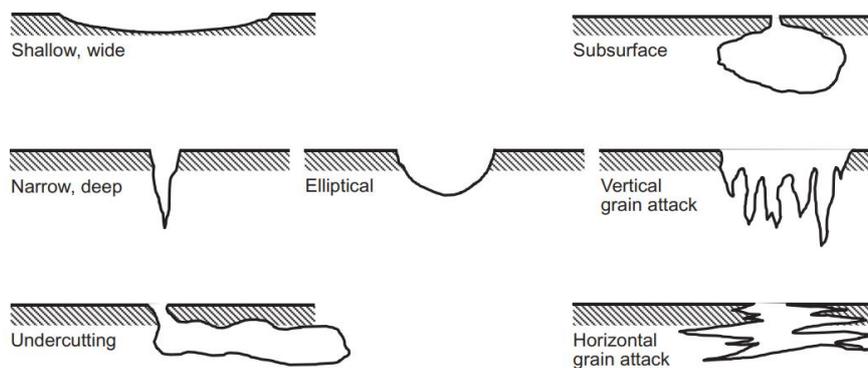


Figure 25. Diagramme schématique des différentes morphologies des piqûres¹³⁰.

Le mécanisme de corrosion par piqûres se décompose en trois étapes : l'amorçage, la croissance métastable et éventuellement, suivant les conditions physico-chimiques dans la piqûre, la croissance stable¹³¹. Les piqûres métastables s'amorcent, se propagent pendant une période donnée, puis se repassive. La repassivation des piqûres dépend de différents facteurs tels que la composition de l'acier inoxydable duplex, le pH, la concentration des chlorures,...^{124,128}. En revanche, les piqûres stables se propagent indéfiniment¹¹⁶. La propagation des piqûres stables est une étape irréversible¹³⁰.

Comme mentionné dans le premier paragraphe, la présence de précipités ou d'inclusions peuvent agir comme sites d'amorçage des piqûres. La figure 26 montre les mécanismes possibles d'amorçage des piqûres à l'aplomb des inclusions et/ou des précipités. Dans la première situation l'inclusion/précipité est soluble dans la solution et la matrice métallique est passivée. Le deuxième cas

consiste en une inclusion de composition chimique mixte où seulement une partie de celle-ci est soluble. Tant pour le premier cas que pour le deuxième la particule agit comme l'anode et la matrice métallique autour de celle-ci est la cathode. En revanche dans le troisième situation, l'inclusion/précipité agit comme la cathode et la matrice se dissout préférentiellement. Ce phénomène peut être provoqué par une différence de composition chimique, pour un état de déformation de la matrice à l'interface ou pour un effet catalytique des produits de corrosion qui sont formés à l'interface. Le dernier schéma représente le cas où à l'interphase entre l'inclusion et la matrice métallique se produit la corrosion cavernueuse et, en conséquence, la particule se décolle¹³².

PHENOMENON	MECHANISM	
	Inclusion	Adjacent Matrix
I)  Inclusions dissolves	Unstable	Unreactive or protected
II)  Inclusion dissolves selectively	Component phases unstable	Unreactive or protected
III)  Matrix (adjacent) dissolves	Cathodic site	Unstable
IV)  Disbonding at interface	Unreactive in bulk solution but dissolves within the crevice	

Figure 26. Diagramme schématique des possibles mécanisme d'amorçage des piqûres aux inclusions et précipités¹³².

Si la quantité d'azote ajoutée pendant le soudage TIG est très élevée (soit par le gaz de protection soit pour le métal d'apport) et la vitesse de refroidissement est très élevée, la ferrite est sursaturée en azote et, par conséquent, les nitrures précipitent dans la ZF et la ZAT-HT. La formation de ce type de précipités entraîne la présence des zones locales appauvries en chrome et en azote, qui peuvent réduire de manière significative la résistance à la corrosion dans la matrice ferritique environnante, devenant ainsi des sites préférentiels pour l'amorçage de piqûres⁵⁰.

Les résultats publiés sur le comportement en corrosion des soudures dont la surface est décapée se focalisent sur l'impact de la composition du gaz de protection ou le gaz à l'inverse sur la résistance à la corrosion localisée par piqûres^{37, 133, 134, 135, 136}. Aucun travail de recherche sur le comportement en corrosion de la surface décapée des soudures des aciers inoxydables lean duplex ou

duplex standards en fonction de la zone de la soudure la plus sensible à la corrosion par piqûres n'a été publié.

En ce qui concerne l'analyse de la résistance à la corrosion des soudures des aciers inoxydables duplex (toutes les familles) en coupe transversale, les travaux publiés dans la littérature l'analysent en termes de la quantité d'énergie apportée lors du procédé de soudage^{32, 42, 44, 48, 50, 137, 138, 139, 140, 141}. Un nombre limité d'articles publiés dans la littérature analyse la résistance à la corrosion par piqûres des différentes zones de la soudure (ZF, ZAT-HT et ZAT-BT)^{34, 44, 57, 142, 143} en soudures en aciers inoxydables duplex (toutes familles confondues). Aucun article n'a été publié sur le comportement en corrosion localisée d'une soudure de l'acier inoxydable lean duplex EN 1.4062 (LDSS 2202).

C.2.1 Température critique de corrosion par piqûres

Le concept de la température critique de corrosion par piqûres (en anglais, critical pitting temperature, CPT) a été définie par Brigham and Tozer^{144,145}. Durant plusieurs décennies, elle a été largement appliquée à l'échelle globale. Plus récemment, la CPT en conformité avec la méthode ASTM G150 a été utilisée à l'échelle locale afin de déterminer les mécanismes de corrosion par piqûres et identifier les points faibles dans les aciers inoxydables duplex¹⁴⁶.

Cette méthode est utilisée aussi dans le domaine industriel, généralement comme complément du PREN, pour estimer la résistance à la corrosion par piqûres des aciers inoxydables duplex (MdB). Dans ce cas, la méthode de la température critique de corrosion par piqûres est réalisée en conformité avec la norme ASTM G48¹⁴⁷ méthode E sur la base d'un essai d'immersion dans une solution de 6 % FeCl₃ + 1 % HCl (% massique) ou en accord avec la norme ASTM G150¹⁴⁸ qui permet de déterminer par essai électrochimique la température à partir de laquelle s'amorce une piqûre stable lorsqu'un échantillon est dans une solution de 1 M de NaCl et est soumis à un potentiel imposé (couramment 700 mV/ECS). Plus la valeur de la CPT est élevée, plus l'acier inoxydable duplex est résistant à la corrosion localisée par piqûres. Ce paramètre permet d'évaluer les effets des éléments d'alliage, du traitement thermique et la finition de la surface (rugosité) sur la résistance à la corrosion par piqûres¹⁴⁷.

La CPT est également déterminée sur des soudures des aciers inoxydables duplex afin d'étudier l'impact de la composition de gaz de protection endroit et envers sur la résistance à la corrosion par piqûres ou l'effet du décapage. A titre d'exemple, la figure 27 montre les valeurs de la CPT obtenues conformément à la norme ASTM G 150 sur la surface envers décapée des soudures et sur le MdB

choisis. Deux type de gaz de protection endroit et envers ont été utilisés : 100% Ar et 90% N₂ + 10 % H₂ (% volumique). Pour les soudures des aciers inoxydables lean duplex et standards a été utilisé comme métal d'apport un fil ISO 22 9 3 N L et pour l'acier inoxydable super duplex a été utilisé un fil ISO 25 9 4 N L³⁷. Pour toutes les nuances duplex considérées, les CPT à l'état brut du soudage sont inférieurs à celles obtenues après décapage dans les cas de soudures réalisées avec de l'Ar comme gaz de protection. Le même effet bénéfique du décapage est mis en évidence pour des soudures réalisées avec le couple de gaz de protection Ar₂ + 2 % N₂ et 90 % N₂ + 10 % H₂. Pour cette raison, le décapage après soudage est toujours recommandé lorsque le risque de corrosion est considéré. Par ailleurs, les CPT obtenues avec le couple de gaz Ar₂ + 2% N₂ et 90% N₂ + 10% H₂ sont supérieures à celles obtenues avec 100 % Ar en endroit et en envers. Comme mentionné précédemment (paragraphe B.2.2), Westin³⁷ a identifié la présence d'une sous-couche dans la surface envers d'une soudure TIG de la nuance LDSS 2101 qui a été soudé avec le gaz de protection 90 % N₂ + 10 % H₂. Elle propose que cette sous-couche augmente la résistance à la corrosion par piqûres de cette surface de la soudure. L'utilisation d'azote dans les gaz de protection sans décapage ultérieur permet d'obtenir des valeurs de CPT équivalentes voir supérieures à celles obtenues pour les soudures réalisées avec de l'Ar en gaz de protection suivi d'un décapage. Le choix des gaz de protection pourra donc être considéré comme un levier plus important que le décapage pour améliorer la résistance à la corrosion par piqûres d'une soudure.

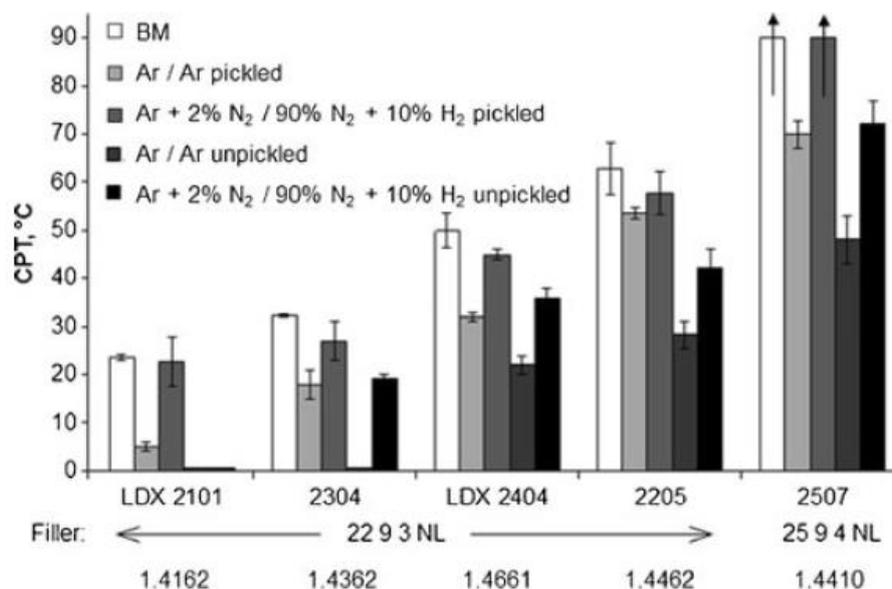


Figure 27. Valeurs de la température critique de piqûration (CPT) déterminées conformément à la norme ASTM G 150, sur de la surface envers décapée et non-décapée des échantillons soudés avec la technique TIG et le MdB de 1 mm d'épaisseur avec différentes compositions des gaz de protection endroit et envers³⁷.

CONCLUSION DU CHAPITRE

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique concernant les aciers inoxydables duplex, plus particulièrement l'acier inoxydable lean duplex EN 1.4062 (LDSS 2022), la technique de soudage à l'arc électrique au tungstène au gaz inerte (TIG) et les conditions expérimentales associées, la microstructure du MdB et des différentes zones de la soudure (ZF et ZAT) et leur comportement en corrosion.

D'après les travaux publiés, la microstructure du MdB est relativement bien connue en termes de composition chimique, de proportion de phases, de propreté inclusionnaire, d'état de précipitation après traitements thermiques, de désorientations cristallographiques et du film passif (surtout la composition chimique). L'état mécanique (contraintes résiduelles, densité de dislocations,) a été moins bien caractérisé. En ce qui concerne le comportement en corrosion par piqûres, il existe plusieurs études décrivant l'influence de la préparation de surface (et donc de l'écaillage superficielle), de la présence de Cr_2N ou de grains ferritiques à l'échelle micronique sur la valeur de différents paramètres électrochimiques (CPT, courbes de polarisation et courant dans le domaine passif à l'échelle locale, PPT et DL-EPR à l'échelle globale). Aucune étude n'a été publiée sur les défauts des différentes natures produit lors du décapage de la surface du MdB.

Sur la base de l'analyse bibliographique présentée dans les paragraphes précédents, il apparaît que la microstructure des différentes zones de l'acier inoxydable lean duplex LDSS 2022 soudé a été peu étudiée. Il existe quelques travaux concernant d'autres nuances dites « économiques », mais leur composition varie sensiblement par rapport à celle du LDSS 2022. Il en est de même pour le comportement en corrosion par piqûres qui est peu étudié. En ce qui concerne le comportement en corrosion localisée d'une soudure TIG de l'acier inoxydable lean duplex LDSS 2022, un seul article publié compare la résistance à la corrosion par caverne de la surface des soudures TIG des différentes nuances des aciers inoxydables lean duplex et austénitiques, parmi eux la nuance LDSS 2022 en conditions de laboratoire et en service en conformité avec la norme ASTM G48.

Aucun travail dans la littérature a été publié sur la microstructure simulée à l'aide du simulateur thermomécanique Gleeble de la ZAT-HT d'une soudure de la nuance LDSS 2022. La majorité des travaux partent sur la base que ce type de simulateur permet de simuler la ZAT-HT des soudures des aciers inoxydables duplex mais ne comparent pas la microstructure et le comportement en corrosion de la ZAT-HT simulée avec ceux d'une vraie ZAT-HT. Par conséquent, il est nécessaire de confirmer la fiabilité de ce type de simulateur en comparant la ZAT-HT simulée et la vraie ZAT-HT en termes de microstructure et comportement en corrosion par piqûres afin d'obtenir les cycles

thermiques et les conditions les plus proche des conditions réelles de soudures et de comprendre mieux le rôle de la microstructure soudée sur le comportement en corrosion par piqûres.

D'après l'état de l'art présenté précédemment, il paraît important de mener une étude pour établir les liens entre la microstructure, les imperfections produites par décapage et le comportement en corrosion par piqûres de la nuance LDSS 2202 soudée pour optimiser la durabilité des pièces en service et pour améliorer les conditions de soudage et de décape.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. E.C. Bain, W. E. G. Introduction to the iron–chromium–nickel alloys. *Trans. AIME* **75**, 166–213 (1927).
2. Padilha, A. F., Plaut, R. L. & Rios, P. R. Stainless steel heat treatment. *Steel Heat Treat. Metall. Technol.* 695–739 (2006) doi:10.1081/e-eisa-120053057.
3. da Cunha Rocha, A., Pedroza da Rocha Santos, A. & Ribeiro Pereira, G. Phase Transformations in Duplex Stainless Steel: An Assessment by In Situ X-Ray Diffraction. *Stainl. Steels Alloy.* 1–14 (2019) doi:10.5772/intechopen.81128.
4. Robert N. Gunn. *Duplex Stainless Steels, Microstructure, properties and applications.* (1997).
5. Imoa. *Guide pratique pour le travail des aciers inoxydables duplex.* (2011).
6. Ramesh, A., Kumar, V., Anuj & Khanna, P. Weldability of duplex stainless steels- A review. *E3S Web Conf.* **309**, 01076 (2021).
7. Knyazeva, M. & Pohl, M. Duplex Steels: Part I: Genesis, Formation, Structure. *Metallogr. Microstruct. Anal.* **2**, 113–121 (2013).
8. Knyazeva, M. & Pohl, M. Duplex Steels. Part II: Carbides and Nitrides. *Metallogr. Microstruct. Anal.* **2**, 343–351 (2013).
9. Kang, D. W. & Lee, H. W. Study of pitting resistance of duplex stainless steel weldment depending on the Si content. *Int. J. Electrochem. Sci.* **9**, 5864–5876 (2014).
10. Zhang, L. *et al.* Effect of aging on the corrosion resistance of 2101 lean duplex stainless steel. *Mater. Charact.* **60**, 1522–1528 (2009).
11. Mesquita, T. J. *et al.* Lean duplex stainless steels-The role of molybdenum in pitting corrosion of concrete reinforcement studied with industrial and laboratory castings. *Mater. Chem. Phys.* **132**, 967–972 (2012).
12. Liljas, M., Johansson, P., Liu, H.-P. & Olsson, C.-O. A. Development of a Lean Duplex Stainless Steel. *Steel Res. Int.* **79**, 466–473 (2008).
13. Boillot, P. & Peultier, J. Use of stainless steels in the industry: Recent and future developments. *Procedia Eng.* **83**, 309–321 (2014).
14. Snis, M. & Olsson, J. Reduce costs for storage and distribution of desalted water - use duplex stainless steel. *Desalination* **223**, 476–486 (2008).
15. Peultier, J. News Trends in Selection of Metallic Material for Desalination Industry.
16. Peultier, J., Jacques, S. & Baudu, V. Lean Duplex UR2202: An alternative to 304L with increased corrosion resistance and mechanical properties. *Rev. Metall. Cah. D'Informations Tech.* **106**, 214–219 (2009).
17. R, A. M., Plate, S. & Abstract, I. I. Abstract. **32202**, 1–11 (2009).
18. Fânica, A. & Passot, G. Lean duplex UR2202: How to keep in the welds the excellent mechanical properties of the base metal? *Rev. Metall. Cah. D'Informations Tech.* **106**, 264–269 (2009).
19. Esteves, L., Cardoso, M. & de Freitas Cunha Lins, V. Corrosion behavior of duplex and lean duplex stainless steels in pulp mill. *Mater. Res.* **21**, 1–9 (2018).
20. Ruel, F., Tite, D., Gaugain, A., Saedlou, S. & Wolski, K. On the depassivation mechanism of lean duplex stainless steels and the influence of the partitioning of the alloying elements. *Corrosion* **70**, 636–642 (2014).
21. Eguchi, K., Burnett, T. L. & Engelberg, D. L. X-Ray tomographic characterisation of pitting corrosion in lean duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **165**, 108406 (2020).
22. David, C. *et al.* Effect of grain size on the anodic dissolution of lean duplex UNS S32202 austenitic-ferritic stainless steel. *Corrosion* **75**, 1450–1460 (2019).
23. Kauss, N., Heyn, A., Halle, T. & Rosemann, P. Detection of sensitisation on aged lean duplex stainless steel with different electrochemical methods. *Electrochim. Acta* **317**, 17–24 (2019).
24. Cazottes, S. *et al.* Effect of cold rolling on phase separation in 2202 lean duplex stainless steel. *Materialia* **14**, 100854 (2020).
25. Kane, S. N., Mishra, A. & Dutta, A. K. Preface: International Conference on Recent Trends in Physics (ICRTP 2016). *J. Phys. Conf. Ser.* **755**, (2016).

26. Nilsson, J. O., Chai, G. and Kivisäkk, U. Recent development of stainless steels, Proceedings of the Sixth European Stainless steel Conference. *Methods* 585–590 (2008).
27. Larché, N., Emo, B., Allion, A., Johansson, E. & Thierry, D. Localized corrosion of (lean) duplex stainless steels in immersion units of urban wastewater treatment plants. *Mater. Corros.* **72**, 1338–1349 (2021).
28. Han, Y. *et al.* Microstructure and Corrosion Studies on Different Zones of Super Duplex Stainless Steel UNS S32750 Weldment. *Front. Mater.* **7**, 1–15 (2020).
29. Outline, C. Welding and Joining Processes – IspatGuru. 147–170 (2012) doi:10.1016/B978-0-12-391916-8.00015-7.
30. Paulraj, P. & Garg, R. Effect of welding parameters on mechanical properties of GTAW of UNS S31803 and UNS S32750 weldments. *Manuf. Rev.* **2**, (2015).
31. Sathiya, P., Aravindan, S., Soundararajan, R. & Noorul Haq, A. Effect of shielding gases on mechanical and metallurgical properties of duplex stainless-steel welds. *J. Mater. Sci.* **44**, 114–121 (2009).
32. Brytan, Z., Niagaj, J. & Reiman. Corrosion studies using potentiodynamic and EIS electrochemical techniques of welded lean duplex stainless steel UNS S82441. *Appl. Surf. Sci.* **388**, 160–168 (2016).
33. Zhang, Z. *et al.* Effects of nitrogen in shielding gas on microstructure evolution and localized corrosion behavior of duplex stainless steel welding joint. *Appl. Surf. Sci.* **404**, 110–128 (2017).
34. Zhang, Z., Jing, H., Xu, L., Han, Y. & Zhao, L. Investigation on microstructure evolution and properties of duplex stainless steel joint multi-pass welded by using different methods. *Mater. Des.* **109**, 670–685 (2016).
35. Chern, T. S., Tseng, K. H. & Tsai, H. L. Study of the characteristics of duplex stainless steel activated tungsten inert gas welds. *Mater. Des.* **32**, 255–263 (2011).
36. Ferro, P. & Nilsson, J. O. *Welding metallurgy of stainless steels. Handbook of Welding: Processes, Control and Simulation* (2021). doi:10.22486/iwj.v2i2.150282.
37. Westin, E. M., Johansson, M. M. & Pettersson, R. F. A. Effect of nitrogen-containing shielding and backing gas on the pitting corrosion resistance of welded lean duplex stainless steel LDX 2101® (EN 1.4162, UNS S32101). *Weld. World* **57**, 467–476 (2013).
38. Verma, J. & Taiwade, R. V. Effect of welding processes and conditions on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steel weldments—A review. *J. Manuf. Process.* **25**, 134–152 (2017).
39. Stadler, M. Etude expérimentale du mouvement hydrodynamique d'un bain métallique et de sa production de vapeurs sur une configuration de soudage TIG. (2016).
40. Welding metallurgy and weldability of stainless steels. *Choice Reviews Online* vol. 43 43-2230-43–2230 (2005).
41. Taban, E., Kaluc, E. & Aykan, T. S. Effect of the purging gas on properties of 304H GTA welds. *Weld. J.* **93**, (2014).
42. Ouali, N. *et al.* Effect of Heat Input on Microstructure, Residual Stress, and Corrosion Resistance of UNS 32101 Lean Duplex Stainless Steel Weld Joints. *J. Mater. Eng. Perform.* **28**, 4252–4264 (2019).
43. Westin, E. M. *Welds in the Lean Duplex Stainless steel LDX 2102. Effect of the microstructure and Weld Oxides on Corrosion Properties.* (2008).
44. Souza, C. S. *et al.* Effect of heat input on the corrosion resistance of the cold worked 2304 lean duplex stainless steel GMAW welded joint. *Mater. Corros.* **70**, 409–418 (2019).
45. Muthupandi, V., Bala Srinivasan, P., Seshadri, S. K. & Sundaresan, S. Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds. *Mater. Sci. Eng. A* **358**, 9–16 (2003).
46. Sedriks, A. J. Effects of Alloy Composition and Microstructure on the Passivity of Stainless Steels. *Corrosion* **42**, 376–389 (1986).
47. Kolenič, F., Kovac, L. & Drimal, D. Effect of laser welding conditions on austenite/ferrite ratio in duplex stainless steel 2507 welds. *Weld. World* **55**, 19–25 (2011).

48. Da Fonseca, G. S., Barbosa, L. O. R., Ferreira, E. A., Xavier, C. R. & De Castro, J. A. Microstructural, mechanical, and electrochemical analysis of duplex and superduplex stainless steels welded with the autogenous TIG process using different Heat Input. *Metals (Basel)*. **7**, (2017).
49. Chen, L., Tan, H., Wang, Z., Li, J. & Jiang, Y. Influence of cooling rate on microstructure evolution and pitting corrosion resistance in the simulated heat-affected zone of 2304 duplex stainless steels. *Corros. Sci.* **58**, 168–174 (2012).
50. Chehuan, T., Dreilich, V., de Assis, K. S., de Sousa, F. V. V. & Mattos, O. R. Influence of multipass pulsed gas metal arc welding on corrosion behaviour of a duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **86**, 268–274 (2014).
51. Sadeghian, M., Shamanian, M. & Shafyei, A. Effect of heat input on microstructure and mechanical properties of dissimilar joints between super duplex stainless steel and high strength low alloy steel. *Mater. Des.* **60**, 678–684 (2014).
52. Ramirez, A. J., Lippold, J. C. & Brandi, S. D. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **34 A**, 1575–1597 (2003).
53. Varbai, B. & Májlínger, K. Physical and theoretical modeling of the nitrogen content of duplex stainless steel weld metal: Shielding gas composition and heat input effects. *Metals (Basel)*. **9**, (2019).
54. Betini, E. G. *et al.* Effect of nitrogen addition to shielding gas on cooling rates and in the microstructure of thin sheets of duplex stainless steel welded by pulsed gas tungsten arc welding process. *Mater. Res.* **22**, (2019).
55. Westin, E. M. E. *Microstructure and properties of welds in the lean duplex stainless steel LDX 2101. Doctoral Thesis* (2010).
56. Brandi, S. D. Some aspects of weldability and jointability of duplex stainless steels. *Mater. Sci. Forum* **426–432**, 4063–4068 (2003).
57. Zhang, Z. *et al.* Influence of microstructure and elemental partitioning on pitting corrosion resistance of duplex stainless steel welding joints. *Appl. Surf. Sci.* **394**, 297–314 (2017).
58. Atamert, S. & King, J. E. Super duplex stainless steels Part 1 Heat affected zone microstructures. *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)* **8**, 896–912 (1992).
59. Department, C. R. A. R. Duplex Stainless Steels Welding Guidelines. (2019).
60. Ramirez, A. J. L. Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis duplex. 265 (2001).
61. Varbai, B. *et al.* Weldability of Duplex Stainless Steels-Thermal Cycle and Nitrogen Effects. *Weld. J.* **98**, 78-S-87-S (2019).
62. Bridel, J., Saedlou, S., Gaugain, A. & Kulinski, T. Weldability and weld properties of Aperam DX 2202 (1.4062). in *Duplex World Seminar & Summit* 1–21 (2016).
63. Turner, S. & Robinson, F. P. A. Effect of the surface oxides produced during welding on the corrosion resistance of stainless steels. *Corrosion* **45**, 710–716 (1989).
64. Westin, E. M., Olsson, C. O. A. & Hertzman, S. Weld oxide formation on lean duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **50**, 2620–2634 (2008).
65. European Commission. *Guidelines for use of welded stainless steel in corrosive environments (JOINOX)*. (2018).
66. von Moltke, T., Pitsorius, P. & Sandenbergh, R. F. The influence of heat-tinted surface layers on the corrosion resistance of stainless steels. *Infacon* **6**, 2, 185–195 (1992).
67. Somervuori, M. E. *et al.* Characterisation and corrosion of spot welds of austenitic stainless steels. *Mater. Corros.* **55**, 421–436 (2004).
68. Johansson, M. M., Westin, E. M., Oliver, J. & Pettersson, R. F. A. Localized corrosion resistance of welded austenitic and lean duplex stainless steels. *Weld. World* **55**, 19–27 (2011).
69. Hosseini, V. A., Wessman, S., Hurtig, K. & Karlsson, L. Nitrogen loss and effects on microstructure in multipass TIG welding of a super duplex stainless steel. *Mater. Des.* **98**, 88–97 (2016).
70. Hertzman, S. & Wessman, S. Experimental and theoretical study of nitrogen flux in stainless

- steel TIG welds. *Mater. Sci. Forum* **318**, 579–590 (1999).
71. Westin, E. M. & Hertzman, S. Element distribution in lean duplex stainless steel welds. *Weld. World* **58**, 143–160 (2014).
 72. Precht, H. & Preston, T. *Continuous casting of steel slabs*. SAE Technical Papers vol. 3 (1968).
 73. Zerst, U., Madia, M., Klinger, C., Bettge, D. & Murakami, Y. Defects as a root cause of fatigue failure of metallic components. II: Non-metallic inclusions. *Eng. Fail. Anal.* **98**, 228–239 (2019).
 74. Gatellier, C., Gaye, H. & Lehmann, J. Origine des inclusions dans les aciers peu alliés. *Rev. Métallurgie* **92**, 541–554 (1995).
 75. Holappa, L. & Wijk, O. *Inclusion Engineering. Treatise on Process Metallurgy* vol. 3 (Elsevier Ltd., 2014).
 76. Atkinson, H. V. & Shi, G. Characterization of inclusions in clean steels: A review including the statistics of extremes methods. *Prog. Mater. Sci.* **48**, 457–520 (2003).
 77. Zhang, L. & Thomas, B. G. State of the art in the control of inclusions during steel ingot casting. *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* **37**, 733–761 (2006).
 78. Campbell, J. *The fracture of liquids. The Mechanisms of Metallurgical Failure* (2020). doi:10.1016/b978-0-12-822411-3.00001-0.
 79. Régis Blondeau. *Metallurgy and Mechanics of Welding*. (2007).
 80. Liao, J. Nitride precipitation in weld HAZs of a duplex stainless steel. *ISIJ Int.* **41**, 460–467 (2001).
 81. Erasmus-Vignal, P., Vignal, V., Saedlou, S. & Krajcarz, F. Corrosion behaviour of sites containing (Cr, Fe)₂N particles in thermally aged duplex stainless steel studied using capillary techniques, atomic force microscopy and potentiostatic pulse testing method. *Corros. Sci.* **99**, 194–204 (2015).
 82. Hertzman, S. & Charles, J. On the effect of nitrogen on duplex stainless steels. *Rev. Metall. Cah. D'Informations Tech.* **108**, 413–425 (2011).
 83. Hertzman, S. The influence of nitrogen on microstructure and properties of highly alloyed stainless steel welds. *ISIJ Int.* **41**, 580–589 (2001).
 84. Shi, Y., Cui, S., Zhu, T., Gu, S. & Shen, X. Microstructure and intergranular corrosion behavior of HAZ in DP-TIG welded DSS joints. *J. Mater. Process. Technol.* **256**, 254–261 (2018).
 85. Hsieh, C.-C. & Wu, W. Overview of Intermetallic Sigma () Phase Precipitation in Stainless Steels. *ISRN Metallurgy* vol. 2012 1–16 (2012).
 86. Maetz, J. Évolution de la microstructure d ' un acier inoxydable lean duplex lors du vieillissement To cite this version : Évolution de la microstructure d ' un acier inoxydable lean duplex lors du vieillissement. (2014).
 87. Zhang, Z. *et al.* Investigation on Microstructure and Impact Toughness of Different Zones in Duplex Stainless Steel Welding Joint. *J. Mater. Eng. Perform.* **26**, 134–150 (2017).
 88. Ogawa, T. & Koseki, T. Effect of composition profiles on metallurgy and corrosion behavior of duplex stainless steel weld metals. *Weld. J.* **68**, 181 (1989).
 89. Nilsson, J. O. & Liu, P. Aging at 400-600°C of submerged arc welds of 22Cr-3Mo-8Ni duplex stainless steel and its effect on toughness and microstructure. *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)* **7**, 853–862 (1991).
 90. Cheng, W., Yang, Y. & Wu, M. The precipitation of M₂₃C₆ carbide in the austenite of an Mn-Al steel.
 91. Westin, E. M., Keehan, E., Ström, M. & Von Brömssen, B. Laser welding of a lean duplex stainless steel. *26th Int. Congr. Appl. Lasers Electro-Optics, ICALEO 2007 - Congr. Proc.* (2007) doi:10.2351/1.5061087.
 92. G., G. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. (2007).
 93. Chan, K. W. & Tjong, S. C. Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels. *Materials (Basel)*. **7**, 5268–5304 (2014).
 94. Watthée-Delmotte, M. & Poirier, J. Pierre Jean Jouve et Henry Bauchau : les voix de l'altérité. **311**, 220 (2006).
 95. Kim, J. S. Effects of tungsten on corrosion and kinetics of sigma phase formation of 25% chromium duplex stainless steels. *Corrosion* **55**, 512–521 (1999).

96. Marques, I. J., De Albuquerque Vicente, A., Tenório, J. A. S. & De Abreu Santos, T. F. Double kinetics of intermetallic phase precipitation in UNS S32205 duplex stainless steels submitted to isothermal heat treatment. *Mater. Res.* **20**, 152–158 (2017).
97. Michalska, J. & Sozanska, M. Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205.pdf. *Materials Characterization* 355 (2006).
98. Sorensen, C. D. & Nelson, T. W. Sigma phase formation in friction stirring of iron-nickel-chromium alloys. *ASM Proc. Int. Conf. Trends Weld. Res.* **2005**, 441–446 (2005).
99. Wen, S., Lundin, C. & Batten, G. Metallurgical Evaluation of Cast Duplex Stainless Steels and Their Weldments. *US Dep. Energy* **1**, 221 (2005).
100. Tian, H., Cheng, X., Wang, Y., Dong, C. & Li, X. Effect of Mo on interaction between α/γ phases of duplex stainless steel. *Electrochimica Acta* vol. 267 255–268 (2018).
101. Davison, R. M. Welding of duplex stainless steels. *Eng. Pulping Environ. Conf. 2007, TAPPI* **3**, 2144–2163 (2007).
102. Potgieter, J. H., Olubambi, P. A., Cornish, L., Machio, C. N. & Sherif, E. S. M. Influence of nickel additions on the corrosion behaviour of low nitrogen 22% Cr series duplex stainless steels. *Corros. Sci.* **50**, 2572–2579 (2008).
103. Pilhagen, J. & Sandström, R. Influence of nickel on the toughness of lean duplex stainless steel welds. *Mater. Sci. Eng. A* **602**, 49–57 (2014).
104. Távara, S. A., Chapetti, M. D., Otegui, J. L. & Manfredi, C. Influence of nickel on the susceptibility to corrosion fatigue of duplex stainless steel welds. *Int. J. Fatigue* **23**, 619–626 (2001).
105. Toor, I. ul H., Hyun, P. J. & Kwon, H. S. Development of high Mn-N duplex stainless steel for automobile structural components. *Corros. Sci.* **50**, 404–410 (2008).
106. Yang, Y. & Pan, X. Effect of Mn/N ratio on microstructure and mechanical behavior of simulated welding heat affected zone in 22% Cr lean duplex stainless steel. *Mater. Sci. Eng. A* **835**, 142676 (2022).
107. Zhang, B. & Ma, X. L. A review—Pitting corrosion initiation investigated by TEM. *J. Mater. Sci. Technol.* **35**, 1455–1465 (2019).
108. Vinoth Jebaraj, A., Ajaykumar, L., Deepak, C. R. & Aditya, K. V. V. Weldability, machinability and surfacing of commercial duplex stainless steel AISI2205 for marine applications – A recent review. *J. Adv. Res.* **8**, 183–199 (2017).
109. 0000-Welding Metallurgy Of Stainless Steel-002.pdf.
110. OSOZAWA, K. The Effect of Nitrogen on the Corrosion Resistance of Stainless Steels. *熱処理* **36**, 206–212 (1996).
111. Keskitalo, M., Mäntyjärvi, K., Sundqvist, J., Powell, J. & Kaplan, A. F. H. Laser welding of duplex stainless steel with nitrogen as shielding gas. *J. Mater. Process. Technol.* **216**, 381–384 (2015).
112. Wan, Y. *et al.* Distribution and formation mechanism of residual stress in duplex stainless steel weld joint by neutron diffraction and electron backscatter diffraction. *Mater. Des.* **181**, (2019).
113. Nasir, N. S. M., Razab, M. K. A. A., Mamat, S. & Ahmad, M. I. Review on Welding Residual Stress. *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* **11**, 6166–6175 (2016).
114. Leggatt, R. H. Residual stresses in welded structures. *Int. J. Press. Vessel. Pip.* **85**, 144–151 (2008).
115. Monin, V. I., Lopes, R. T., Assis, J. T. De, Friburgo, N. & Janeiro, R. De. after Welding of Duplex Stainless Steel Plates. *Mater. Res.* **17**, 64–69 (2014).
116. Laycock, N. J. & Newman, R. C. Localised dissolution kinetics, salt films and pitting potentials. *Corros. Sci.* **39**, 1771–1790 (1997).
117. Gasmeyer, U. Production of stainless steel. *MPT. Metall. plant Technol.* **12**, 1–7 (1989).
118. Jafarzadeh, S., Chen, Z., Zhao, J. & Bobaru, F. Pitting, lacy covers, and pit merger in stainless steel: 3D peridynamic models. *Corros. Sci.* **150**, 17–31 (2019).
119. Dastgerdi, A. A., Brenna, A., Ormellese, M., Pedefferri, M. P. & Bolzoni, F. Experimental design to study the influence of temperature, pH, and chloride concentration on the pitting and crevice corrosion of UNS S30403 stainless steel. *Corros. Sci.* **159**, 108160 (2019).
120. Olsson, C. O. A. & Landolt, D. Passive films on stainless steels - Chemistry, structure and growth.

- Electrochim. Acta* **48**, 1093–1104 (2003).
121. Cunat, J.-P. Aciers inoxydables, Propriétés. Résistance à la corrosion. *Tech. l'Ingénieur, Trait. matériaux métalliques* 31 (2008).
 122. Corrosion, O. F. s OF CORROSION : MATERIALS AND.
 123. Suess, S. J. Recognition and analysis of corrosion failure mechanisms. *3rd Int. Conf. Comput. Commun. Control Technol. CCCT 2005, Proc.* **3**, 206–212 (2005).
 124. Frankel, G. S. Pitting Corrosion of Metals: A Review of the Critical Factors. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2186–2198 (1998).
 125. Manning, P. E., Duquette, D. J. & Savage, W. F. Effect of Test Method and Surface Condition on Pitting Potential of Single and Duplex Phase 304L Stainless Steel. *Corrosion* vol. 35 151–157 (1979).
 126. Burstein, G. T. & Vines, S. P. Repetitive Nucleation of Corrosion Pits on Stainless Steel and the Effects of Surface Roughness. *J. Electrochem. Soc.* **148**, B504 (2001).
 127. Burstein, G. T. & Pistorius, P. C. Surface roughness and the metastable pitting of stainless steel in chloride solutions. *Corrosion* **51**, 380–385 (1995).
 128. Soltis, J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials - Review. *Corros. Sci.* **90**, 5–22 (2015).
 129. Ernst, P. & Newman, R. C. Pit growth studies in stainless steel foils. I. Introduction and pit growth kinetics. *Corros. Sci.* **44**, 927–941 (2002).
 130. Boehni, H. *Pitting and Crevice Corrosion. Brown Boveri Symposia Series* (1984). doi:10.1016/b978-0-444-62722-3.00007-0.
 131. Li, L., Li, X., Dong, C. & Huang, Y. Computational simulation of metastable pitting of stainless steel. *Electrochim. Acta* **54**, 6389–6395 (2009).
 132. Ives, M. B. Metallography of pitting corrosion. *Mater. Charact.* **28**, 257–270 (1992).
 133. Materials, W. & Works, P. NACE CORROSION 2000, Paper 00630 The Effect of Post Weld Surface Treatments on the Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steel Welds in Sea Water R Francis and G R Warburton Weir Materials and Foundries Park Works. 1–14 (2000).
 134. Pettersson, R. & Johansson, M. Paper No. 2697.
 135. Kristian Eriksen; Roy Johnsen; Stian Hauger. Welding of CRA with Insufficient Purging Gas Impact on Mechanical Properties and Corrosion Resistance. *NACE Corros.* (2021).
 136. Sales, A. M., Westin, E. M. & Colegrove, P. Effect of nitrogen in backing gas on duplex root weld properties of heavy-walled pipe. *Weld. World* **60**, 877–882 (2016).
 137. Varbai, B., Pickle, T. & Májlínger, K. Effect of heat input and role of nitrogen on the phase evolution of 2205 duplex stainless steel weldment. *Int. J. Press. Vessel. Pip.* **176**, 103952 (2019).
 138. Han, L. *et al.* Influence of heat input on microstructure, hardness and pitting corrosion of weld metal in duplex stainless steel welded by keyhole-TIG. *Mater. Charact.* **175**, (2021).
 139. Kim, H. J., Jeon, S. H., Kim, S. T. & Park, Y. S. Influence of the shielding gas composition on the passive film and erosion corrosion of tube-to-tube sheet welds of hyper duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **91**, 140–150 (2015).
 140. Shi, Y., Cui, S., Zhu, T., Gu, S. & Shen, X. Microstructure and intergranular corrosion behavior of HAZ in DP-TIG welded DSS joints. *J. Mater. Process. Technol.* **256**, 254–261 (2018).
 141. Mohammed, G. R., Ishak, M., Aqida, S. N. & Abdulhadi, H. A. Effects of heat input on microstructure, corrosion and mechanical characteristics of welded austenitic and duplex stainless steels: A review. *Metals (Basel)*. **7**, (2017).
 142. Souza, C. S. *et al.* Effect of the prior cold work on the corrosion resistance of lean duplex stainless steel welded by GMAW process. *Mater. Corros.* **69**, 1548–1559 (2018).
 143. Hou, Y., Nakamori, Y., Kadoi, K., Inoue, H. & Baba, H. Initiation mechanism of pitting corrosion in weld heat affected zone of duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **201**, 110278 (2022).
 144. Tozer, R. J. B. E. W. Temperature as a pitting criterion. *Corrosion* **29**, 33–36 (1973).
 145. Brigham, R. J. & Tozer, E. W. EFFECT OF ALLOYING ADDITIONS ON THE PITTING RESISTANCE OF 18% Cr AUSTENITIC STAINLESS STEEL. *Corrosion* vol. 30 161–166 (1974).
 146. Vignal, V., Ba, D., Zhang, H., Herbst, F. & Le Manchet, S. Influence of the grain orientation spread

- on the pitting corrosion resistance of duplex stainless steels using electron backscatter diffraction and critical pitting temperature test at the microscale. *Corros. Sci.* **68**, 275–278 (2013).
147. ASTM. G48 Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless. *ASTM International* **11**, 1–11 (2020).
 148. ASTM Norma G 150. Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels. *Astm G 150* **99**, 1–13 (2004).
 149. Holländer Pettersson, N. *Precipitation in Advanced Stainless Steels. Thesis* (2018).

Chapitre II : **Procédures expérimentales**

Résumé du chapitre

Dans une première partie de ce chapitre, les matériaux utilisés ((MdB) et soudure) et la technique de soudage associée aux conditions expérimentales choisies seront décrits. Dans une deuxième partie du chapitre, les techniques de caractérisation utilisées seront présentées. Celles-ci ont été classées selon la nature des informations obtenues : chimique et cristallographique, mécanique, topographique de surface et électrochimique. Concernant les essais électrochimiques, un effort important a été apporté au développement de l'essai par impulsion de potentiels en définissant notamment des conditions expérimentales optimales pour analyser la résistance à la corrosion par piqûres de chaque zone de la soudure du LDSS 2202, en faisant un lien avec leur microstructure et avec l'état de la surface décapée. Dans une dernière partie du chapitre, la préparation des échantillons (coupe transversale polie et surfaces décapées) et les attaques métallographiques utilisées seront détaillées.

A. MATERIAU UTILISE

A.1 Métal de base (MdB)

L'alliage retenu pour cette étude est l'**acier inoxydable 1.4062 (LDSS 2202)**, dit lean duplex élaboré par la société APERAM. Les échantillons sont extraits de tôles dont l'épaisseur est d'environ 1,3 mm. La finition de surface industrielle finale (finition 2B) est le résultat d'une succession d'opérations : laminage à froid, suivi d'un recuit dans un intervalle de température entre 1000 °C et 1050 °C, d'un décapage et d'un skin passé (étape de laminage à froid léger qui permet d'améliorer les conditions finales de la tôle, telles que la planéité, l'épaisseur, la rugosité et la brillance). Les valeurs de la microrugosité et de la macrorugosité (ondulation) en surface sont respectivement $S_a = 0,15 \mu\text{m}$ et $S_a = 0,51 \mu\text{m}$ (figure 1 (a)). Comme indiqué dans le paragraphe B.3.1, la longueur de coupure est égale à 0,08 mm. Cet alliage présente une microstructure biphasée composée en proportion quasiment égale des phases ferrite et austénite (51 %ferrite, 49% austénite, proportions de phases déterminées à l'aide de la technique MEB-EC/EBSD). La figure 1(b) montre une micrographie optique de la microstructure de l'alliage après l'attaque métallographique avec la solution Beraha (0,36 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 22 ml HCl et 100 ml eau distillée).

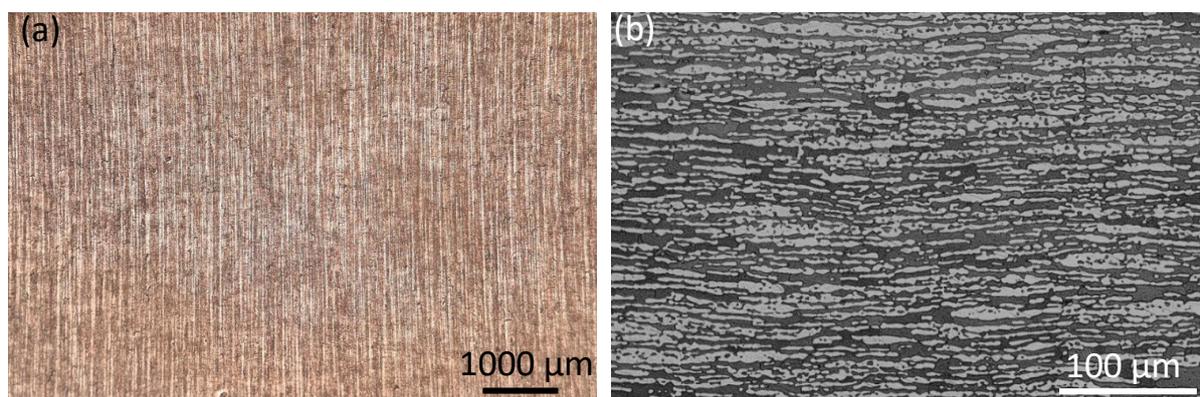


Figure 1. (a) Micrographie optique du MdB en surface avec la finition 2B et (b) Micrographie optique de la microstructure biphasée du LDSS 2202 en coupe transversale polie après l'attaque métallographique Beraha (phase plus foncée : ferrite ; phase plus claire : austénite).

La composition chimique nominale du MdB utilisée dans cette étude est présentée dans le tableau 1. Les teneurs en Cr, Ni, Si, Mo, Mn, Cu, Nb, Ti, V, P, Co et Sn ont été déterminées par la technique de spectrométrie de fluorescence $X^{1,2}$. Elle permet de quantifier les teneurs dans une gamme de concentrations allant de 0,1 ppm à 100 % massique.

- Gaz de protection sur la surface envers (% volumique) [L/min] : 100 % N₂
- Energie d'apport [kJ/cm] 1,50

Le gaz de protection de la surface endroit de la soudure correspond au mélange commercial habituel et est recommandé pour le soudage des aciers inoxydables duplex. Le gaz à l'envers contient seulement de l'azote pur afin d'éviter l'évaporation de l'azote présente dans le MdB et le procédé de décapage ultérieur⁷. La figure 2 montre la température maximale atteinte du cordon de soudure jusqu'à environ 15 cm de part et d'autre de ce cordon.

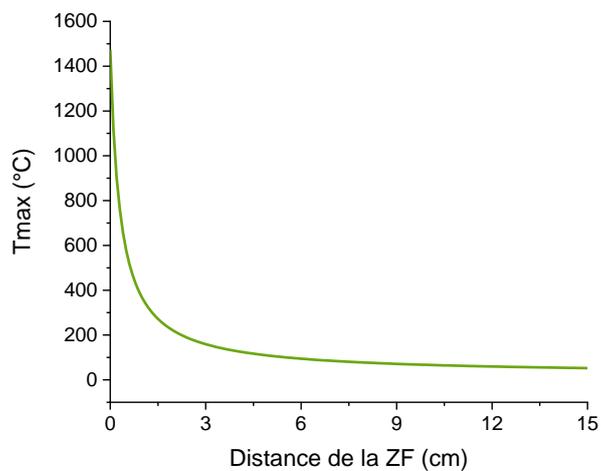


Figure 2. Température maximale atteinte par le cordon en fonction de la distance à la zone fondue (données issues d'une opération instrumentée de soudage).

La soudure se décompose en trois zones ayant suivi différents traitements thermiques (figure 3) : la zone fondue (ZF) dont la largeur est d'environ 5,7 mm (sur la surface endroit), la zone affectée thermiquement à haute température (ZAT-HT) dont la largeur est comprise entre 350 et 400 μm et la zone affectée thermiquement à basse température (ZAT-BT, largeur de 11 mm). La microstructure et le comportement en corrosion de ces trois zones seront étudiés dans les prochains chapitres. Par ailleurs, la soudure présente deux faces : la surface endroit et la surface envers (figure 3). La surface endroit d'une soudure est la face qui se trouve du côté de la torche lors de l'opération de soudage, par opposition à la face envers.

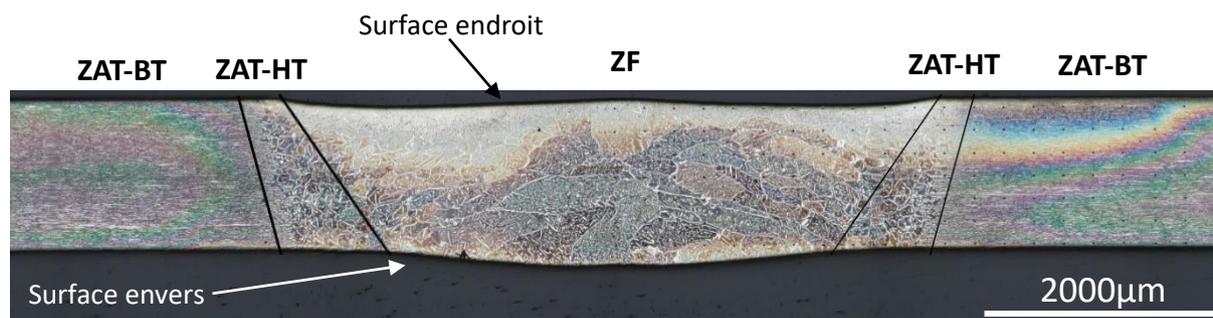


Figure 3. Micrographie optique de la soudure après attaque métallographique avec la solution Beraha sur laquelle sont indiquées les zones constitutives de la soudure.

A.3 Echantillons traités thermiquement à l'aide du simulateur Gleeble

La ZAT-HT a été simulée à l'aide d'un simulateur thermomécanique Gleeble 3500 de DSI sous une atmosphère contrôlée. Des échantillons de dimensions (30 x 130 x 1,3) mm³ ont été chauffés par effet Joule au-dessus de la température de ferritisation (≈ 1350 °C), puis refroidis à différentes vitesses (en utilisant le refroidissement à l'air, à l'hélium et/ou une trempe à l'eau) jusqu'à la température ambiante. La température a été mesurée par une paire des thermocouples du type S non-magnétiques en Pt soudés au centre de l'échantillon.

Les simulations de la ZAT-HT à la Gleeble ont été réalisées chez APERAM. Ces simulations ont été réalisées afin d'étudier l'impact de la vitesse de refroidissement en termes de proportion de phases, de composition chimique et de précipitation des phases secondaires sur le comportement en corrosion de la ZAT-HT. Les modèles de refroidissement de soudures réelles de type Rykaline 2D et 3D ont été appliqués dans les simulations⁸.

B. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

B.1 Microscopie optique classique et 3D

Les observations 2D par microscopie optique ont été réalisées à l'aide d'un microscope métallographique Nikon Eclipse LV 100 - S32 disposant des objectifs suivants : x2,5, x5, x10, x20 et x50. Ces observations ont été notamment réalisées après les différentes préparations de surface (en tant que contrôle) et après les essais PPT (comme données d'entrée des analyses d'images).

Les observations 3D par microscopie optique ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique numérique (Olympus DSX500) équipé des objectifs x5, x20 et x50 et d'un zoom optique jusqu'à x13. Ces observations concernent :

- les surfaces soudées avant et après le procédé de décapage pour analyser la topographie et l'état de surface.
- les surfaces décapées après les essais PPT afin d'analyser la morphologie des piqûres et leurs sites d'amorçage.
- les coupes transversales polies après les essais PPT afin d'analyser les morphologies des piqûres (en surface et en profondeur).

B.2 Caractérisations chimiques et cristallographiques

B.2.1 Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-EC)

Les observations de surface de l'échelle mésoscopique à l'échelle submicronique ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage à effet de champ (en anglais, Field emission gun-Scanning electron microscope (FEG-SEM)) de type JEOL JSM 7600F. Les analyses chimiques de surface ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre par dispersion d'énergie (EDS, Oxford X-max 80 mm² SDD détecteur) couplé au MEB-EC.

Le principe de fonctionnement de cet appareil est détaillé dans les références^{9,10,11}. Le MEB-EC permet d'effectuer des observations/analyses à de très faibles tensions d'accélération (0,02 à 5 kV) et de minimiser l'effet de charge. Dans ces conditions, les échantillons sensibles aux faisceaux d'électrons sont peu (ou pas) affectés. En revanche, à basse tension, la pollution présente sur la surface analysée peut affecter la qualité de l'image. Il est donc nécessaire d'optimiser les opérations de préparation de la surface.

Un certain nombre de recommandations doit être pris en compte pour obtenir des micrographies MEB-EC de bonne qualité. Parmi celles-ci, on peut citer :

- plus la tension d'accélération est élevée, plus la résolution spatiale obtenue est élevée. En effet, une tension d'accélération élevée entraîne une réduction des aberrations de la lentille. Ces conditions permettent de réduire le diamètre de la sonde et d'améliorer la résolution spatiale. En revanche, si la tension d'accélération est trop élevée, les électrons pénètrent profondément dans l'échantillon (figure 4 (a) et (b)). L'information obtenue n'est plus surfacique, mais plutôt volumique,
- plus la distance de travail est réduite, plus la résolution spatiale obtenue est élevée. La valeur minimale de la distance de travail varie en fonction de l'énergie du faisceau,

- le diamètre du faisceau doit être aussi petit que possible pour une résolution spatiale maximale. Par ailleurs, le courant d'émission (énergie du faisceau) doit être aussi grand que possible pour obtenir une bonne qualité d'image et une analyse par rayons X optimale,
- pour obtenir une image avec un bon contraste et un rapport signal/bruit élevé, un courant de sonde minimal est nécessaire.

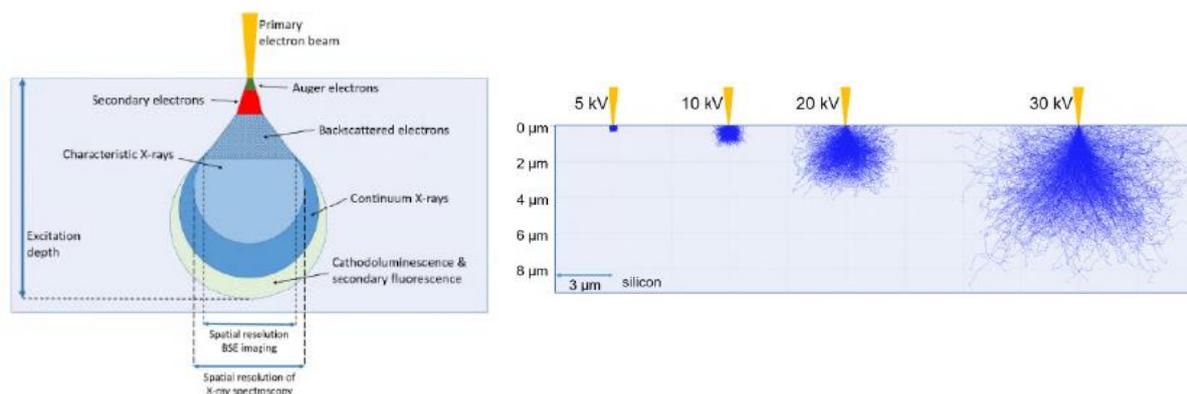


Figure 4. (a) Diagramme schématisant des différents volumes d'interaction et des profondeurs de signal résultantes qui sont capables de quitter l'échantillon¹². (b) L'influence de la tension d'accélération sur la taille du volume d'interaction dans un échantillon solide : à une tension de 30 kV, les électrons peuvent se déplacer jusqu'à 8 μm dans le matériau, tandis que le volume d'interaction à 5 kV est limitée à 400 nm¹².

Dans le cadre de cette thèse, les échantillons ont été analysés à l'aide d'un microscope JEOL JSM 7600F équipé :

- d'un **détecteur des électrons secondaires (en anglais, secondary electrons, SE)**. Le principe de fonctionnement est décrit dans les références^{13, 14}. Ce détecteur permet principalement de caractériser la topographie de la surface des échantillons (morphologie des piqûres après essais de corrosion, topographie des surfaces décapées...).
- d'un **détecteur des électrons rétrodiffusés (backscattered electrons, BSE)**. Le principe de fonctionnement est décrit dans les références^{13, 14}. Ce détecteur est sensible aux variations du numéro atomique des éléments chimiques. Il a ainsi permis de repérer les changements locaux de composition chimique (notamment dans les différentes zones de la soudure, ou après décapage).

B.2.2 Spectroscopie par dispersion d'énergie (EDS) couplée au MEB-EC

Le principe de fonctionnement de la **spectroscopie par dispersion d'énergie** (EDS) est décrit dans les références^{15,16}. Ce détecteur reçoit les rayons X de chaque point de la surface balayée par le faisceau incident d'électrons. Comme l'énergie diffusée par les rayons X est caractéristique de chaque élément chimique, elle fournit des informations analytiques qualitatives ou semi-quantitatives sur des analyses ponctuelles (pointés), sur des profils linéaires ou sur des cartographies 2D.

Cet équipement couplé au MEB-EC a notamment permis de déterminer semi-quantitativement (dans des conditions dites standards : tension d'accélération = 15 kV), la composition chimique moyenne des deux phases (ferrite et austénite) dans les différentes zones, des inclusions, des précipités et des zones oxydées après décapage...

Les analyses MEB-EC/EDS ont permis de déterminer la **population des particules micrométriques** dans chaque zone des échantillons soudés. Cette analyse inclusionnaire consiste en la caractérisation de la morphologie, de la taille, de la distribution et de la composition chimique d'un grand nombre de particules non métalliques. Une telle analyse demande un temps d'analyse très long. Dans le cadre de cette thèse, elle a donc été réalisée de manière automatique (chez APERAM) et exhaustive à l'aide du logiciel INCA-Feature. Ce dernier détecte la présence d'une particule à partir du contraste noir et blanc (particule / matrice) généré par la différence dans les numéros atomiques (les éléments avec un numéro atomique faible apparaissent plus foncés et les éléments avec un numéro atomique plus élevé sont plus brillants dans le mode rétrodiffusé). Les analyses ont été réalisées à $\frac{1}{4}$ de la surface endroit de la soudure, la taille de la surface analysée de la ZF est de $0,92 \text{ mm}^2$, de la ZAT-HT $0,22 \text{ mm}^2$ et de la ZAT-BT est de $3,9 \text{ mm}^2$. La surface des champs analysés est de $5,98.10^{-3} \mu\text{m}^2$. Le grossissement choisi ($\times 1200$) permet de détecter les petites particules comme les nitrures d'aluminium (AlN). Dans ces conditions, la résolution minimale de l'analyse est égale à $0,09 \mu\text{m}$. Les particules sont répertoriées comme suit (% massiques) :

Afin de ne pas comptabiliser les problèmes de netteté associés soit à la finition de la surface soit au microscope utilisé, dans le seuillage des données brutes obtenus ont été considéré uniquement les particules détectées avec une largeur et une longueur supérieur à $0,4 \mu\text{m}$.

- si %Cr > 27% : Nitrure ou Carbure de Cr (enrichissement en Cr arbitraire nettement supérieur à la matrice (22 - 23%),
- si % N > 0%, si % Ti > 0%, Al = 0 % et B = 0 % (présence d'azote et de titane) : Nitrures de titane (TiN),

- si %N > 0%, si % Al > 0%, si % Ti = 0% et si B = 0% (présence d'azote et d'aluminium et absence de bore) : Nitrures d'aluminium (AlN)
- si % N > 0%, si Ti = 0 %, si Al = 0% et B > 0% (présence d'azote mais ni Ti ni Al) : Niture de bore (BN),
- si % N > 0%, si Ti = 0 %, si Al = 0% et B = 0% (présence d'azote (mais ni Ti ni Al) avec parfois du bore) : Nitrures non-identifiés,
- si %O > 0%, si B = 0% et si N = 0% : inclusion d'oxydes sans BN à proximité entrant dans la poire d'interaction,
- si Fe + Cr + Mn + Ni + Si + C > 99% : Matrice (ajouts éléments de la matrice avec %Cr < 27%).
- le reste : autres (particules qui n'entrent pas dans aucune catégorie).

Le dépouillement des données obtenues par INCA-Feature a été réalisé à l'aide du logiciel Excel¹⁷.

Par ailleurs, les cartographies 2D (en coupe transversale proche de la surface) ont permis d'analyser qualitativement la distribution des principaux éléments de la sous-couche (peau) vers le cœur de l'alliage.

Des analyses MEB-EC/EDS ont été également réalisées dans des conditions non standards de manière à identifier (sans toutefois en évaluer la teneur) les éléments constituant les nano-précipités présents dans certaines zones de la soudure. La taille de la poire d'interaction (figure 3) a été réduite en minimisant la tension d'accélération (valeur de 5 kV). Ces observations ont été par la suite complétées par des analyses MET-EC de lames minces contenant ces nano-précipités.

B.2.3 Microsonde à spectroscopie X (Microsonde de Castaing) couplée au MEB-EC

Le principe de fonctionnement de la microsonde électronique de Castaing (en anglais, electron probe microanalyser, EMPA) est décrit dans la référence¹⁸. Cette technique d'analyse chimique permet de quantifier la teneur des éléments compris entre le bore et l'uranium par comparaison à des étalons de référence. Contrairement à la technique MEB-EC/EDS, la teneur en éléments dits mineurs (C, N, S, ...) est quantifiée semi-quantitativement. Il convient néanmoins d'apporter un soin particulier à la préparation de l'échantillon pour ces éléments. La sensibilité de détection de la microsonde de Castaing pour l'azote est proche de 0,1 % massique.

Cette technique a donc permis (en complément aux analyses MEB-EC/EDS) de déterminer la composition chimique des phases présentes dans chaque zone (en incluant les éléments mineurs). Dans le cadre de cette thèse, les analyses ont été réalisées à l'aide de l'équipement Cameca SX50, avec

une tension d'accélération de 15 keV et un courant réglé de 900 nA (mode de sonde ponctuelle). La durée des mesures a été de 35 s pour la quantification de la teneur en azote et de 10 s pour le Cr, Ni, Mo, Mn, Si et Fe. Dans les différentes zones de la soudure (ZF, ZAT-HT, ZAT-BT) ont été réalisés 10 pointés par phase (austénite et ferrite) et dans le MdB et les échantillons traités thermiquement à l'aide du simulateur Gleeble ont été effectués 5 pointés par phase.

B.2.5 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) couplé au MEB-EC

La diffraction des électrons rétrodiffusés (en anglais, Electron backscatter diffraction, EBSD) est basée sur l'analyse des clichés de Kikuchi obtenus par la diffraction des électrons dans les grains cristallographiques de l'échantillon (figure 5). L'EBSD permet de déterminer la microtexture et de quantifier certains paramètres microstructuraux : taux de phases, nature des JdG et des interphases, morphologie et taille des grains, orientations et désorientations locales des grains, et les dislocations géométriquement nécessaires. Le principe de fonctionnement de cette technique est décrit dans les références^{19, 20, 21, 22}.

Le MEB-EC utilisé est un JEOL JSM 7600F disposant d'une caméra haute sensibilité TSL-EDAX du type OIM XM4 et du logiciel d'acquisition OIM Data collection. Les conditions d'acquisition ont été les suivantes : tension d'accélération de 20 kV, intensité du faisceau de 1,36 nA, distance de travail entre 17 mm et 19 mm, maillage hexagonale et grossissement de x100. Entre 7 et 10 bandes de Kikuchi ont été toujours considérées pour indexer les clichés. On peut souligner que la taille des cartographies a été adaptée en fonction de celle de la zone étudiée et la taille des grains dans cette zone (tableau 2).

Le pas de mesure a été systématiquement adapté en fonction de la taille de la cartographie, de la taille des grains. Il est égal à 2 μm pour les cartographies les plus larges (associée à une grande taille de grains, ZF et la ZAT-HT). Par contre, il est égal à 0,2 μm pour les cartographies les plus fines avec une petite taille de grain (ZAT-BT et MdB). Dans toutes les analyses, les JdG sont définis comme ayant une désorientation supérieure ou égale à 5°. Un grain a été défini comme une région complètement entourée par les limites définies précédemment (> 5°).

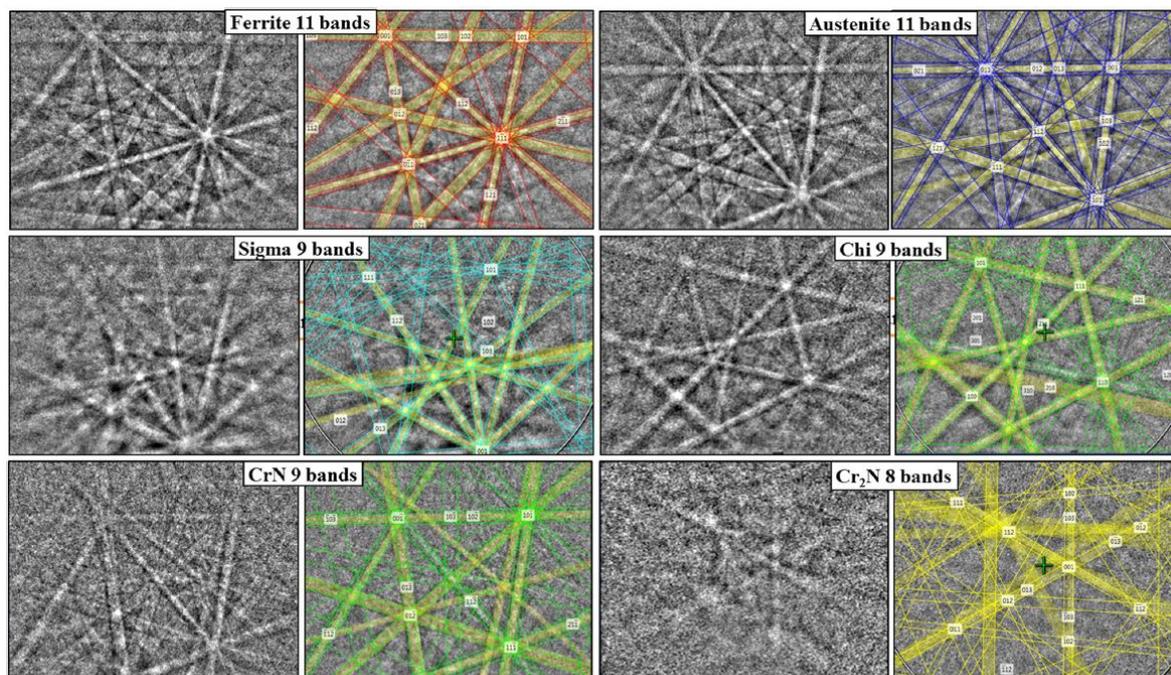


Figure 5. Bandes de diffraction de Kikuchi indexées de toutes les phases présentes dans l'acier inoxydable duplex standard 2205 vieilli pour 5h à 750°C²³.

Tableau 2. Surface des zones de la soudure sur lesquelles ont été réalisées les analyses MEB-EC/EBSD.

Zone	Surface analysée (μm^2)
ZF	3282 x 1077
ZAT-HT	1234 x 1143
ZAT-BT	200 x 200
MdB	400 x 400

B.2.6 Microscopie électronique en transmission à effet de champ (MET-EC)

Les lames minces analysées à l'aide du MET-EC ont été préparées par la technique « lift out » du faisceau d'ions focalisés (en anglais, Focus Ion Beam (FIB^{24, 25, 26, 27, 28})). La figure 6 montre la lame mince extraite de la ZAT-HT. Les lames minces ont été préparées à la plateforme MIMENTO de Besançon en sous-traitance.

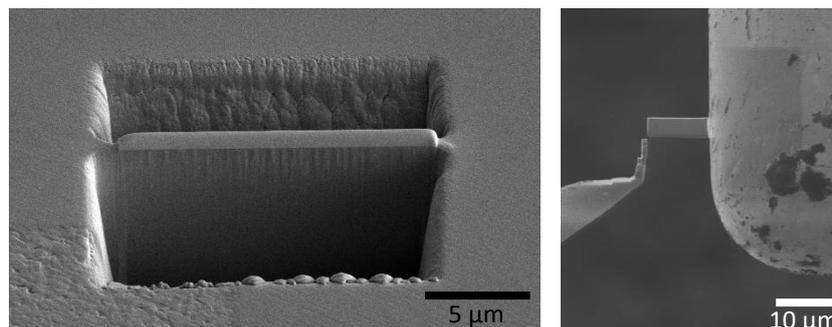


Figure 6. Micrographie MEB-EC de la lame mince usinée par FIB à l'intérieur d'un grain ferritique de la ZAT-HT.

Les lames minces ont été analysées avec un MET-EC de JEOL (modèle JEM-2100) qui est équipé d'un canon à cathode en LaB_6 . Le principe de fonctionnement et la configuration du MET-EC sont décrits dans la littérature¹⁶. La tension d'accélération des électrons est de 200 kV. Ce MET-EC a été utilisé pour réaliser de l'imagerie conventionnelle en champ clair afin de caractériser la morphologie et la taille des précipités. L'information sur la structure cristalline de précipités a été obtenue en mode diffraction, plus précisément en mode diffraction en sélection d'aire (en anglais, Selected Area Diffraction).

Par ailleurs, le MET-EC a été utilisé en mode balayage (en anglais, Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM). Le faisceau est focalisé sur une sonde avec un diamètre de l'ordre du nanomètre et balaie l'échantillon point par point. L'image se forme en phase avec le balayage.

Les analyses de la composition chimique ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de rayon X à dispersion d'énergie (EDS) de Bruker (modèle Xflash 5030 T). Cet équipement a permis de déterminer semi-quantitativement en mode ponctuel (pointé) et le long de profils linéaires la composition chimique des précipités et de la matrice adjacente.

B.2.7 Diffraction de rayons X (DRX)

Les analyses par DRX permettent d'acquérir différents paramètres cristallographiques identiques (taux de phases par exemple) ou différents (contraintes résiduelles) de ceux obtenus par

EBSD. Les deux approches sont donc complémentaires et leur utilisation combinée permet d'avoir une analyse cristallographique complète des échantillons.

La proportion de phases dans l'alliage a été évaluée à partir de la méthode de Rietveld²⁹ qui consiste à ajuster un profil calculé théoriquement au cliché de diffraction expérimental. Les clichés de diffraction expérimentaux dans la ZF et la ZAT-HT ont été obtenus avec un diffractomètre avancé Bruker D8 A25 DV couplé avec un détecteur Lynxeye XE (40 kV et 40 mA, rayonnement monochromatique du Cu $K_{\alpha 1}$, $40^\circ < 2\theta < 180^\circ$). Un échantillonnage tous les $0,02^\circ$ (taille de pas) est réalisé avec un temps de 2 s par pas. En outre, les analyses ont été réalisées en mode fixe, en variant la taille de la surface analysée.

La présence de la ferrite formée dans la surface de la ZF et dans la sous-couche superficielle de la ZAT-HT lors du procédé de soudage a été étudiée par des analyses DRX locales sur un échantillon en coupe ($40^\circ < 2\theta < 120^\circ$, échantillonnage tous les $0,02^\circ$ (taille de pas), 5 s par pas). Afin de maintenir la taille de la surface irradiée constante, les clichés de diffraction ont été obtenus en mode variable, c'est à dire en faisant varier le diamètre du faisceau (entre 1,7 et 4,2 μm).

Pour déterminer l'état de contraintes résiduelles des phases présentes dans la ZF et la ZAT-HT (austénite et ferrite), les mesures DRX réalisées ont été traitées par la méthode dite des $\sin^2 \psi$ ³⁰. Plusieurs hypothèses sont considérées dans les calculs théoriques :

- matériaux homogènes, macroscopiquement isotropes et sans une texture marquée (sans une orientation de grains préférentielle),
- matériaux avec grains petits par rapport au volume de diffraction, ainsi le volume diffractant représente alors un échantillonnage satisfaisant du polycristal,
- le gradient du champ de contrainte dans l'épaisseur de mesure ou de composition n'est pas sensible à l'échelle du volume diffractant,
- localement la surface analysée doit être plane.

Les contraintes résiduelles sont générées par une déformation partielle et localisée pendant le cycle thermique du soudage et par la contraction empêchée des zones de la soudure pendant le refroidissement. Des gradients de contraintes similaires aux gradients de température sont produits dans l'alliage adjacent à la soudure. La littérature³¹ suggère que l'application d'un serrage rigide pendant le soudage entraîne des contraintes résiduelles encore plus élevées. Les analyses ont été effectuées sur le diffractomètre Inel CPS 210 en utilisant le rayonnement monogrammatique du Co

$K_{\alpha 1}$. Les conditions des diffractions sont montrées dans le tableau 3. Les résultats de ces analyses sont présentés dans l'Annexe 3 et discutés dans les chapitres suivants.

Tableau 3. Conditions de diffraction pour la détermination des contraintes résiduelles.

Cathode de Co	Collimateur	Plans	Oscillations	Temps d'acquisition
$\lambda_{\alpha} = 0,179 \text{ nm}$	500 μm	311 (γ) – 211 (α)	$\pm 5^\circ$	600 s

B.3 Caractérisation de la topographie de surface

B.3.1 Rugosité

Dans le cadre de l'analyse de l'impact de la topographie de surface sur le comportement en corrosion localisée, des mesures de rugosité ont été réalisées sur les surfaces décapées des échantillons soudés. Des cartographies 3D ont été obtenues à l'aide d'un profilomètre à stylet (Dektak 6M, Veeco). Le stylet est en diamant et de forme conique (angle de 45°), avec un diamètre égal à 2 μm à son extrémité. La résolution verticale est de 0,01 $\mu\text{m}/\text{pt}$ tandis que la résolution horizontale est de 2 $\mu\text{m}/\text{pt}$. La gamme appliquée est de 65,5 μm en mode pics et vallées. La taille de la cartographie 3D a été définie en fonction de la taille de la zone de la soudure analysée (tableau 4).

Les cartographies 3D ont été traitées à l'aide du logiciel Vision64. A partir de ce traitement, des valeurs numériques de l'ondulation (ou macrorugosité) et de la microrugosité ont été calculées numériquement. Pour calculer ces deux paramètres un filtre de régression Gaussien de passe bas du type régulier et d'ordre 0 avec un cut-off de grande longueur d'onde égal à 0,08 mm. Les paramètres suivants sont considérés : la Hauteur moyenne arithmétique (**Sa**), la Hauteur maximale du profil (**Sz**) et l'Asymétrie (**Ssk**).

Tableau 4. Surface des zones de la soudure sur lesquelles ont été réalisés les profils de rugosité 3D.

	Zone	Surface analysée (μm^2)
ZF	Milieu	620 x 500
	Partie basse	600 x 500
	Vers la transition avec la ZAT-HT	600 x 500
	ZAT-HT	360 x 500
	ZAT-BT	500 x 500
	MdB	500 x 500

B.4 Caractérisation mécanique par mesure de dureté Vickers

La dureté Vickers a été mesurée dans chaque zone de la soudure (ZF, ZAT-HT et ZAT-BT) et dans le MdB, en utilisant des coupes transversales polies miroir (suspension diamantée 1 μm). L'équipement utilisé est un micro-duromètre Buehler micromet 5114 couplé au logiciel OmniMet HMS 3.1.8. L'indenteur Vickers a une pointe de forme pyramidale normalisée en diamant, d'une base carrée et d'angle au sommet entre faces égal à 136° . La valeur de la dureté Vickers est calculée en mesurant les diagonales de l'empreinte réalisée lors de l'essai, selon la formule³²:

$$HV = \frac{1854,4 L}{d^2}$$

où L est la charge appliquée en gf et d est la valeur moyenne des diagonales de l'empreinte en μm . La soudure et le MdB ont été préalablement polis à l'aide d'une polisseuse vibratoire (suspension de silice colloïdale, poids de 400 g sur les échantillons) pendant 2 heures. La charge appliquée lors des essais de dureté est de 500 g. Le temps de stabilisation de 10 secondes. Dans ces conditions, la taille de l'empreinte est d'environ 65 μm en utilisant un objectif avec un grossissement de x10. Les mesures ont été réalisées de manière non-automatique.

B.5 Caractérisation des films passifs

Le film passif formé dans chaque zone de la soudure après préparation de surface a été caractérisé par deux méthodes d'analyse de surface : la spectroscopie électronique Auger (AES) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Pour ces deux méthodes, les analyses ont été faites à l'échelle globale en considérant la ferrite et l'austénite.

Les mesures AES ont été effectuées à l'aide d'un instrument PHI 5000 Versaprobe, avec un diamètre de faisceau d'électrons de 200 μm . Les profils en profondeur ont été réalisés en utilisant des ions argon de 500 eV avec une vitesse de pulvérisation de 2 nm/min. Cette vitesse de pulvérisation a été mesurée sur un oxyde thermique SiO_2 pur. Les pics analysés sont O (510 eV), C (275 eV), Fe (600 eV), Cr (531 eV), Ni (849 eV), N (380 eV) et Mo (184 eV). Les données acquises en mode direct ont été dérivées pour la mesure des intensités, puis traitées avec le logiciel Multipak.

Les spectres XPS ont été obtenus avec un équipement Versaprobe PHI 5000 en mode global. La taille du faisceau de rayonnement X monochromatique Al K1 α a un diamètre d'environ 200 μm

(avec une puissance de 50 W) avec une énergie de 1486,7 eV. L'analyse des données obtenues a été réalisée avec le logiciel CasaXPS.

Tous les résultats issus des analyses (en coupe transversale polie et en surface décapée) sont présentés dans l'Annexe 3 et discutés dans les chapitres suivants.

B.6. Comportement électrochimique des différentes zones de la soudure

B.6.1 Méthodes appliquées à l'échelle macroscopique

B.6.1.1 Essai par impulsion de potentiels

La méthode pulsée appelée « essai par impulsion de potentiels », en anglais Potentiostatic Pulse Technique (PPT)³³, permet de caractériser d'une manière rapide l'amorçage et les premières étapes de propagation des piqûres en générant un grand nombre de petites piqûres. A partir de ce type d'analyses il est possible d'estimer une densité globale de piqûres, une surface moyenne de piqûre (à l'ouverture) et une distribution en tailles des piqûres.

Cette méthode a déjà été appliquée aux aciers inoxydables. Gao J. et al.³⁴ ont démontré que la taille de piqûres peut être contrôlée en ajustant les valeurs du potentiel. Vignal et al.³⁵ ont mis en œuvre le PPT afin d'analyser le comportement en corrosion par piqûres des différentes zones d'une pièce soudée en AISI 304L. Li et al.³⁶ ont déterminé la nature des sites d'amorçage des piqûres dans la nuance LDSS 2101 préalablement subie un traitement thermique de longue durée (300 h et 700 h)³⁷, et ils ont déterminé le mécanisme de propagation des piqûres dans les premières étapes de croissance.

Au cours d'un cycle de l'essai PPT, deux potentiels sont successivement appliqués (E_1 et E_2), figure 7. Le potentiel E_1 doit se situer en deçà du potentiel de repassivation de la courbe de polarisation aller-retour de manière à repasser les piqûres et ainsi limiter leur taille, figure 7. Le temps d'application de ce potentiel doit être suffisamment long pour que les conditions physico-chimiques à proximité des piqûres correspondent à celles rencontrées au cœur de la solution aqueuse. Le potentiel E_2 appliqué doit se situer dans le domaine actif de la courbe de polarisation aller-retour (par exemple, au-delà du potentiel de piqûres) de manière d'amorcer des piqûres. Le temps d'application de ce potentiel doit être suffisamment court pour que les piqûres soient petites, mais suffisamment long pour que les piqûres soient visibles au grossissement choisi.

Dans la littérature, il existe très peu d'articles décrivant l'utilisation de la méthode PPT aux aciers inoxydables duplex^{36,38}. Il n'existe aucun travail publié dans le cas des aciers inoxydables duplex

soudés. Pourtant, cette méthode pourrait apporter des informations très pertinentes pour la compréhension des mécanismes de corrosion par piqûres de ces soudures et de proposer des liens entre amorçage / propagation des piqûres et paramètres microstructuraux. Dans ce contexte, un effort très important a été apporté au développement de l'essai PPT appliqué aux soudures d'aciers inoxydables lean duplex, notamment dans la définition des conditions optimales d'amorçage d'un grand nombre de petites piqûres et dans le traitement des images obtenues. Un effort a été aussi apporté dans la définition de la nature des sites précurseurs en fonction des conditions expérimentales choisies. La résistance à la corrosion des aciers inoxydables duplex dépend d'un grand nombre de facteurs microstructuraux, et en particulier de la présence d'inclusions et de précipités qui ont une influence significative sur la résistance à la corrosion par piqûres^{33,39,40}.

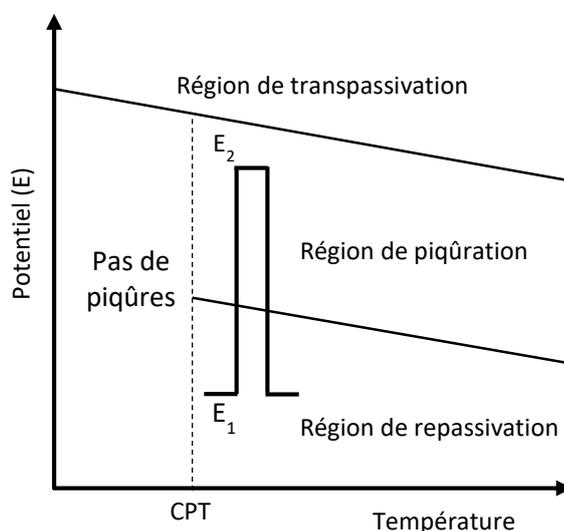


Figure 7. Diagramme schématisant des conditions expérimentales choisies pour l'essai PPT⁴¹.

La concentration en NaCl choisie est égale à 0,5 M NaCl, avec un pH ajusté à 3 en ajoutant de l'acide chlorhydrique (HCl). La solution a été légèrement acidifiée de manière à augmenter l'agressivité de l'électrolyte. Par ailleurs, une série d'essais préliminaires a été réalisée de manière à optimiser les paramètres de l'essai PPT et à obtenir des informations qui puissent être traitées correctement (taille de piqûres optimale). D'après Sun *et al.*⁴¹, la température de l'électrolyte à choisir pour atteindre des conditions optimales de l'essai PPT doit correspondre à une valeur légèrement supérieure à la température critique de piqûration (CPT) du MdB, figure 7. La figure 8⁴² montre les courbes expérimentales de la densité de courant en fonction de la température qui permettent de définir la valeur de CPT du MdB (LDSS 2202) telle que définie par la norme ASTM G150. Dans notre cas, la température appliquée est égale à la CPT définie précédemment (c'est-à-dire des valeurs entre 28 et

32 °C) à laquelle on ajoute (d'après⁴¹) un petit incrément de 5 °C, correspondant alors à une température de 35 °C.

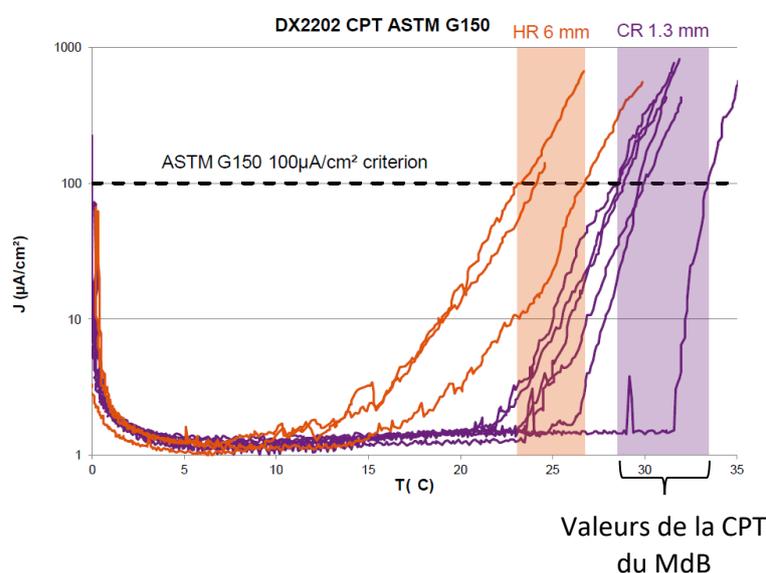


Figure 8. Courbes densité de courant vs température du MdB (LDSS 2202, 1.4062) d'après la norme ASTM G150 (potentiel appliqué égal à 700 mV vs ECS, solution de 1 M NaCl désaérée, vitesse de balayage de 1 °C / min)⁴².

Les deux valeurs de potentiel (E_1 et E_2) ont été choisies comme expliqué précédemment dans ce paragraphe. Les paramètres appliqués pendant l'essai pulsé PPT ainsi que la température de la solution aqueuse sont reportés dans le tableau 5. Afin d'augmenter le nombre de piqûres impliquées dans l'analyse statistique et de vérifier la reproductibilité des résultats, les essais PPT ont tous été réalisés deux fois.

Tableau 5. Conditions expérimentales des essais de PPT.

E_1 (V)	t_1 (s)	E_2 (V)	t_2 (s)	Nombre de cycles	Température (°C)	pH
-0,6	2	1	5	10	35	3

Les conditions choisies pour réaliser les essais PPT ont permis d'avoir systématiquement des densités et morphologies de piqûres permettant de réaliser une analyse statistique. Néanmoins, ces

conditions sont très sévères par rapport aux conditions que peuvent rencontrer le MdB et les soudures en service ^{43,44,45}.

Les essais PPT ont été réalisés dans une cellule classique à trois électrodes à l'aide d'un potentiostat/galvanostat VersaSTAT MC (Princeton Applied Research) et du logiciel VersaStudio (figure 9). L'électrode de référence utilisée est une électrode de référence à la calomel saturée (ECS) et la contre électrode est une grille de Pt (4,5 cm x 4,5 cm).

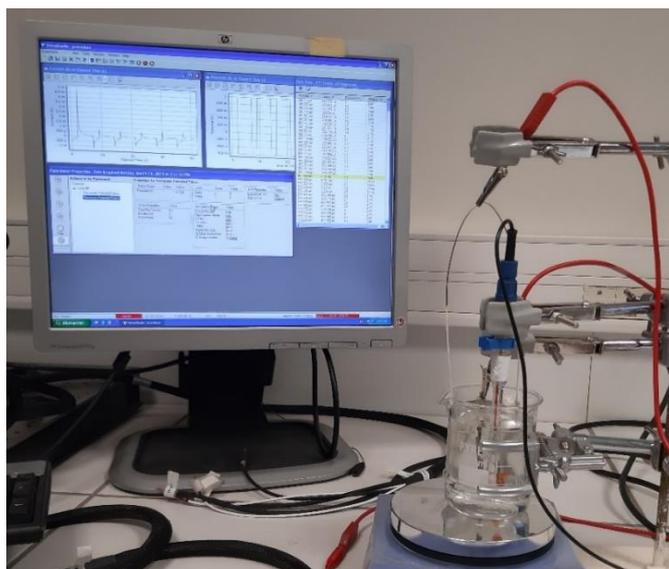


Figure 9. Mise en place de la cellule électrochimique pour réaliser les essais PPT.

Les données de sortie de l'essai PPT sont (i) les évolutions de la densité de courant et du potentiel en fonction du temps et (ii) des images optiques de la surface des échantillons prises à l'aide du microscope optique 3D avec un grossissement de x5 pour les coupes transversales polie et à l'aide d'un microscope optique avec un grossissement de x10 pour les surfaces décapées. Grâce à la symétrie de la soudure, seulement une moitié de l'échantillon a été analysée. Avant de choisir une des deux moitiés de la soudure, un balayage sur la surface de la coupe après l'essai PPT a été réalisé à l'aide du microscope optique pour confirmer que les deux côtés présentent le même comportement en corrosion.

Les images optiques ont été traitées afin d'obtenir les données nécessaires pour réaliser l'analyse statistique. Le traitement des images se fait en quatre étapes, comme l'illustre la figure 10 :

- Etape 1 (figure 10(a)) : Enregistrement de l'image et optimisation des contrastes (logiciel Photoshop).

- Etape 2 (figure 10(b)) : Seuillage des images sur deux niveaux de couleur pour obtenir une image binaire (logiciel Image J, Noir = surface des piqûres, Blanc = surface environnante)
- Etape 3 (figure 10(c)) : Sélection des zones seuillées en noir. Les zones seuillées qui sont localisées sur les bords de la zone analysée ne sont pas considérées dans l'analyse.
- Etape 4 (figure 10(d)) : quantification du nombre de piqûres, de leur position et de leur superficie à l'aide d'Image J. Au cours de cette étape, une valeur minimale de la superficie des piqûres égale à $20 \mu\text{m}^2$ (soit un diamètre équivalent de $5 \mu\text{m}$) (égale à $13,23 \text{ px}^2$) est considérée en dessous de laquelle les piqûres ne sont pas considérées.

Les résultats quantitatifs des essais PPT se présentent alors sous forme d'histogrammes représentant la superficie moyenne des piqûres et la densité globale de piqûres en fonction de la zone analysée. La densité globale de piqûres a été calculée en divisant le nombre total de piqûres par zone par la surface totale de la zone correspondante (la taille de la surface analysée de chaque zone de la soudure est présentée dans le paragraphe C, figure 14).

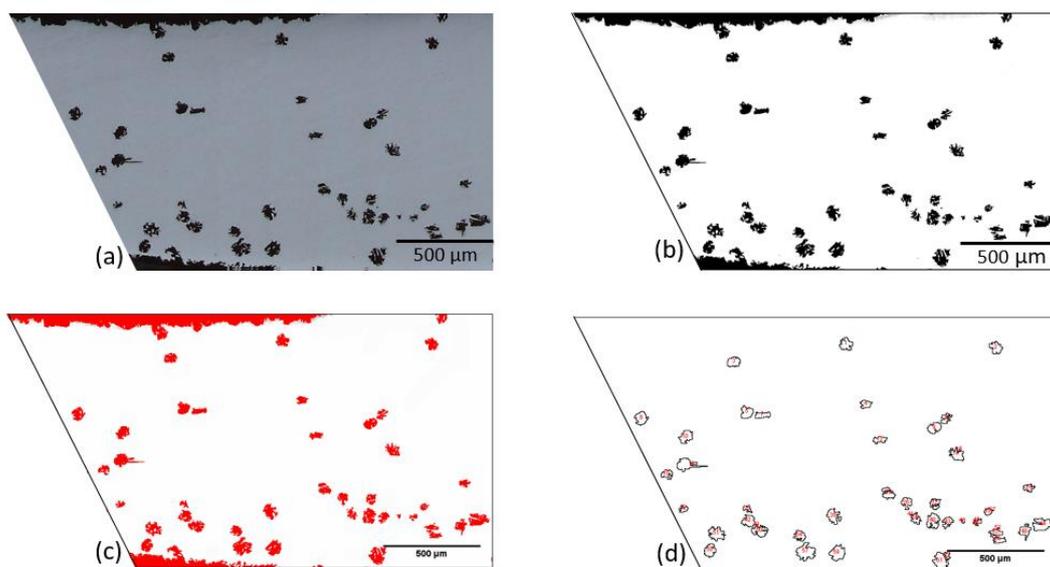


Figure 9. Traitement d'images effectué sur les micrographies prises après l'essai de PPT à 70°C de la ZF de l'échantillon HE : (a) micrographie prise au MO 3D ; (b) seuillage des images (images en noir et blanc) ; (c) Sélection des surfaces seuillées en noir (piqûres) ; (d) Détermination des grandeurs numériques prises en compte dans le calcul statistique.

B.6.1.2 Méthode de la réactivation électrochimique potentiocinétique double boucle

Cette méthode électrochimique (appelée Double-loop electrochemical potentiokinetic réactivation (DL-EPR) en anglais) consiste à tracer une courbe de polarisation cyclique (figure 10) composée d'une courbe d'activation (balayage en potentiels de la région cathodique vers la région anodique) et d'une courbe de réactivation (balayage en potentiels de la région anodique vers la région cathodique) notamment pour analyser la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'échantillon. Au cours du deuxième balayage les aciers inoxydables sensibilisés présentent une forte densité de courant en raison de la rupture du film passif dans les régions appauvries en chrome près des précipités riches en Cr. Le critère pris en compte pour évaluer la sensibilisation à la corrosion intergranulaire est le degré de sensibilisation (en anglais, Degree of sensitisation (DOS)) défini comme le rapport entre les pics de densité de courant des deux courbes (aller et retour, figure 10) ⁴⁶. En général, plus le degré de sensibilisation est élevé, plus le matériau est sensible à la corrosion intergranulaire.

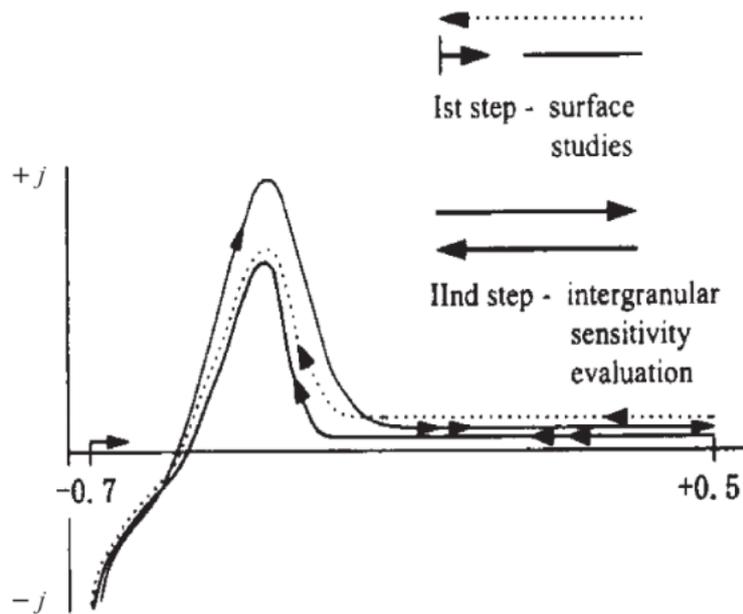


Figure 10. Diagramme schématique de la courbe de polarisation cyclique de la méthode DL-EPR⁴⁷.

Même si cette méthode électrochimique est généralement utilisée pour étudier la sensibilité à la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables duplex et des soudures d'un acier inoxydable duplex⁴⁸, elle a été également appliquée à d'autres problématiques: corrosion localisée (piqûre et caverneuse), corrosion sous contrainte et corrosion knife-line dans les soudures ⁴⁹. La DL-EPR permet

d'analyser la présence de phases secondaires et de particules intermétalliques dans les aciers inoxydables duplex en raison de la décomposition de la ferrite^{47,49,50}.

Dans le cadre de cette thèse, la méthode DL-EPR a été utilisée de manière à révéler la présence d'éventuels précipités (Cr_2N , par exemple) dans les zones des soudures ou dans les échantillons traités thermiquement à l'aide du simulateur thermomécanique Gleeble. Les conditions opératoires ont été définies en se basant sur les travaux de la littérature^{49,51,52,53,54}. Les essais de la DL-EPR ont été réalisés dans une cellule classique à trois électrodes à l'aide d'un potentiostat/galvanostat VersaSTAT MC (Princeton Applied Research) et du logiciel VersaStudio. L'électrode de référence utilisée est une électrode de référence à la calomel saturée (ECS) et la contre électrode est une grille de Pt (4,5 cm x 4,5 cm). Le milieu électrolytique est une solution aqueuse aérée 0,1 M H_2SO_4 + 0,4 M Na_2SO_4 + 1000 ppm KSCN de pH \approx 1, à température ambiante (\approx 23 °C). La gamme de potentiels balayée est comprise entre -0,6 et 0,3 (V vs ECS), comme dans le cas de l'acier inoxydable « lean duplex » 1.4162 (DX 2101)⁵³, avec une vitesse de balayage de 2,5 mV/s. L'équipement utilisé, la composition de la solution, la température de l'essai et la finition de la surface des échantillons analysés sont en accord avec la norme ISO 12732 :2006⁵⁵ basée sur la méthode la DL-EPR. Cette norme est utilisée dans les domaines industriels comme un indice pour identifier la sensibilité à la corrosion intergranulaire, à la corrosion par piqûres et à la corrosion sous contrainte des aciers inoxydables. Contrairement aux conditions appliquées dans cette thèse, la norme ISO 12732 :2006 recommande que la gamme de potentiel appliqué doit être entre -0,4 et 0,3 (V vs ECS) avec une vitesse de balayage de 1,67 mV/s et laisser l'échantillon au potentiel libre entre 1 et 2 minute avant d'appliquer le potentiel pour le stabiliser.

B.6.2 Méthode appliquée à l'échelle micro et sous-microscopique

Les essais électrochimiques à l'échelle locale ont été réalisés à l'aide de la technique de la microcellule électrochimique^{56,57,58}. Cette technique est basée sur la miniaturisation de la cellule électrochimique à trois électrodes afin de limiter la surface de l'échantillon en contact avec l'électrolyte et ainsi de caractériser le comportement de différentes zones à l'échelle de la (micro)structure (figure 11). La qualité du joint en silicone (figure 12) et la forme du capillaire en pointe conditionnent fortement la validité de la mesure expérimentale^{56,59}. En respectant quelques précautions, toutes les méthodes électrochimiques peuvent être réalisées avec cette technique.

Il existe différentes configurations de la technique de la microcellule électrochimique (figure 13). Elles ont permis d'élargir les possibilités de mesures, notamment du pH au cours de l'essai. Toutes ces configurations ont été utilisées pour étudier le comportement de sites contenant des inclusions,

des particules, des phases, des gradients de déformation... et de proposer des grandeurs électrochimiques caractérisant tous ces types de sites ^{56,57,60}.

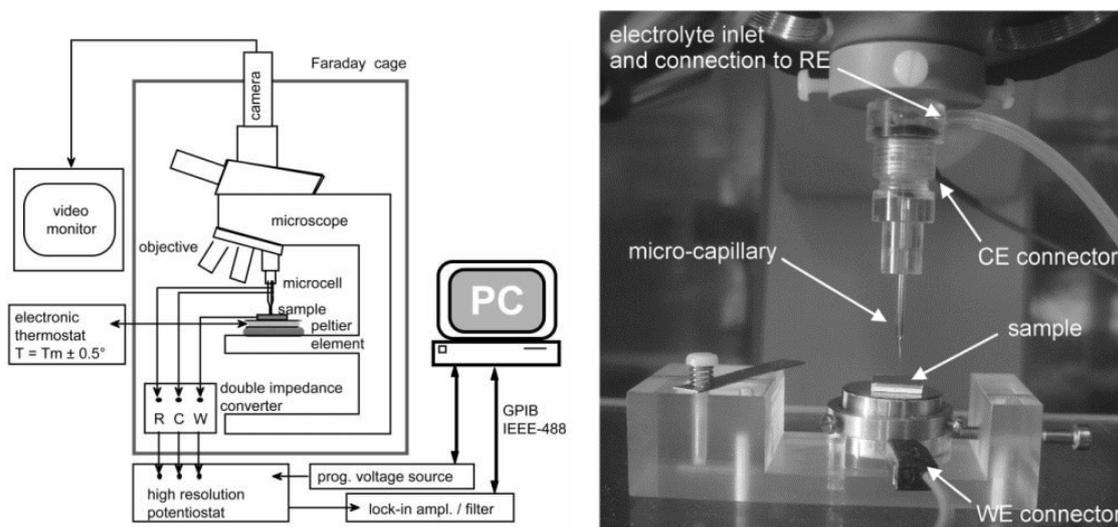


Figure 11. Montage/configuration de la microcellule électrochimique ^{56,58}.

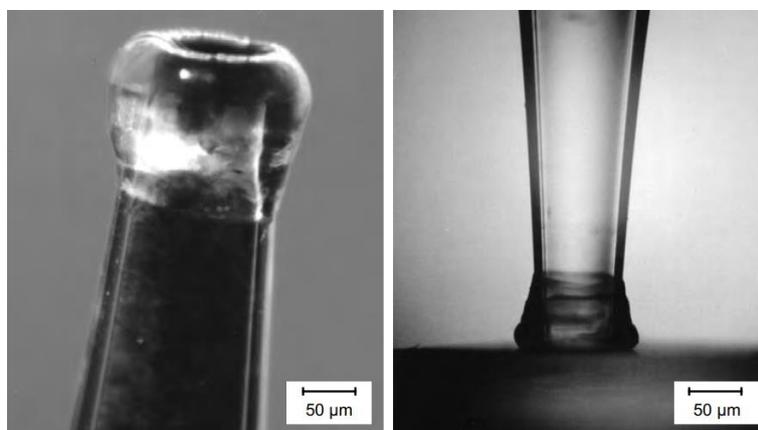


Figure 12. Micrographie d'un microcapillaire de 100 µm de diamètre. (a) La pointe arrondie de l'enrobage en silicone et (b) l'enrobage en silicone déformé afin d'éviter les fuites et la formation des cavernes sur la surface de l'échantillon ⁶⁰.

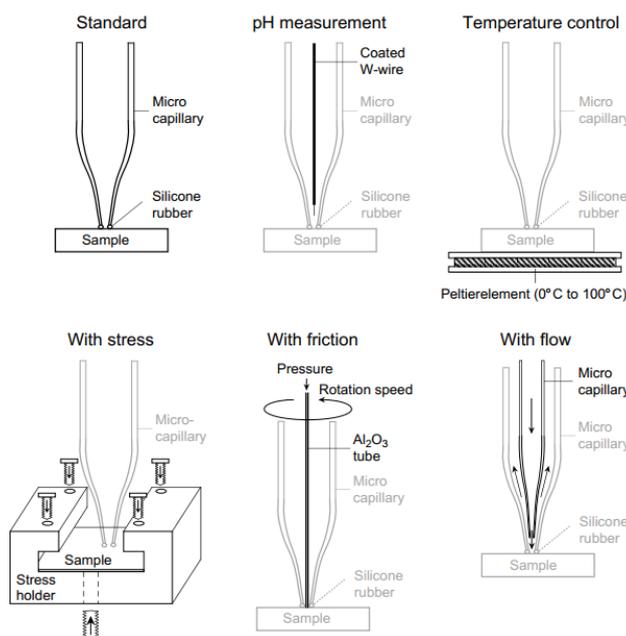


Figure 13. Possibles modifications appliquées sur la microcellule électrochimique⁶⁰.

Dans ce travail de thèse, la technique de la microcellule a été utilisée afin de déterminer le comportement individuel des zones des soudures. Ces résultats ont permis de discuter des mécanismes d'amorçage des piqûres (à partir des points faibles) et de l'existence de possibles couplages galvaniques entre sites. Elle a été appliquée sur la coupe transversale polie, et sur les surfaces décapées. Les essais ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat/galvanostat PGSTAT 128N AUTOLAB contrôlé par le logiciel NOVA. La solution électrolytique utilisée est la même que celle des essais PPT (0,5 M NaCl à pH = 3, acidifié avec HCl). Les essais locaux ont été réalisés à température ambiante (23 °C) ou à 35 °C. Pour réaliser les mesures en température (35 °C), un dispositif de chauffage par effet Peltier a été placé sous l'échantillon (figure 13). La température atteinte à la surface a été vérifiée à l'aide d'un thermocouple.

C. PREPARATION DES ECHANTILLONS ET ATTAQUES METALLOGRAPHIQUES

Deux types d'échantillons ont été testés : le MdB extrait d'une tôle non soudée et la soudure proprement dite comprenant la zone fondue (ZF) et les zones affectées thermiquement (ZAT-HT et ZAT-BT), figure 14. Les différentes zones de la soudure ont été définies à partir des changements microstructuraux et de la variation de la dureté provoqués par le procédé de soudage. Les limites de la ZF et la ZAT-HT sont bien définies. En revanche, la fin exacte de la ZAT-BT n'a pas été définie. Sur la

base des analyses microstructurales et de l'homogénéité des résultats en corrosion par piqûres, elle s'étendrait sur à minima 11370 μm soit une distance supérieure à celle à priori envisagée. Il est nécessaire de réaliser des caractérisations plus fines, notamment concernant de l'état mécanique afin de pouvoir l'établir. L'étude de cette thèse est focalisée notamment sur la microstructure et le comportement en corrosion par piqûres de la ZF et la ZAT-HT.

Le MdB et la soudure ont été étudiés en coupe transversale polie (figure 14) et en surface décapée (figure 15). La surface de la soudure décapée correspond à la face endroit.

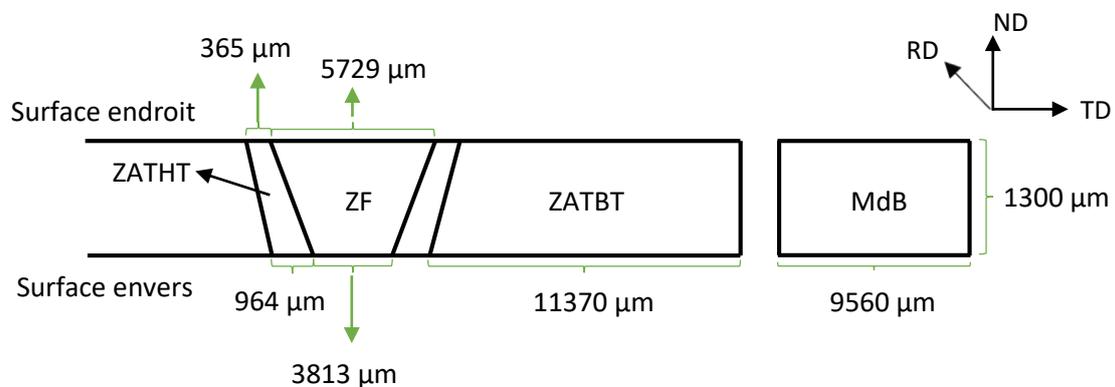


Figure 14. Echantillon en coupe transversale : dimensions des différentes zones qui font partie de la soudure.

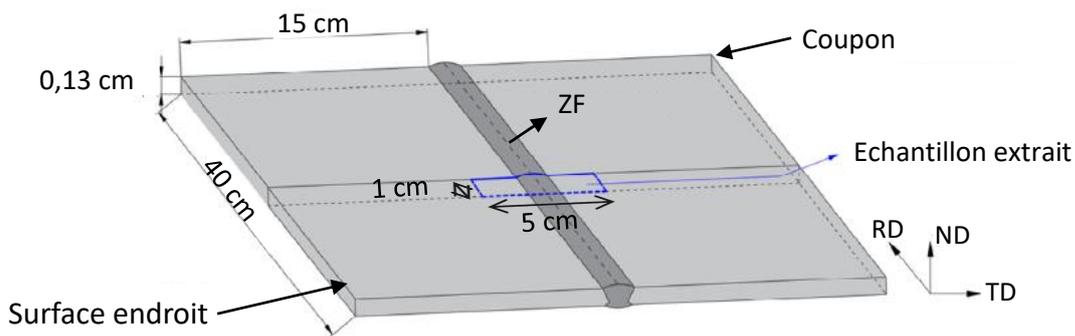


Figure 15. Echantillon extrait de la surface décapée de la soudure⁶¹. (TD : transversale direction, ND : normale direction et RD : direction de laminage)

C.1 Echantillons en coupe transversale

La soudure, le MdB et les échantillons traités thermiquement à l'aide du simulateur thermomécanique Gleeble ont été découpés de manière transversale, c'est-à-dire perpendiculairement à la direction de laminage (dimensions : 50 × 10 × 1,3) mm³ avec une tronçonneuse de précision MECATOME T210 Presi, enrobés dans une résine époxy à froid (MA2+, Prési) et polis mécaniquement avec des papiers émeri SiC de différentes granulométries (de #1200 à #4000) et des suspensions diamantées (6, 3 et 1 µm) à l'aide d'une polisseuse MetaServ 250 (Buehler). Après polissage, les coupes transversales ont été rincées à l'éthanol dans un bain à ultrasons pour 3 minutes.

Pour les observations par MEB-EC en modes « électrons secondaires » et « électrons rétrodiffusés » et pour les analyses MEB-EC/EDS, les échantillons ont subi un polissage vibratoire (VIBROMET™ 2 de Buehler) pendant 3h30. Après polissage, les échantillons ont été rincés à l'éthanol sous l'ultrasons pendant 3 minutes.

Afin d'avoir une bonne finition de surface avant les analyses MEB-EC/EBSD et notamment d'éliminer l'écrouissage lié au polissage mécanique, les échantillons ont subi un polissage ionique aux faisceaux d'ions argon à 80° avec une tension de 6 kV, pendant 10 minutes.

C.2 Echantillons en surface décapée

Deux types de solution de décapage ont été considérées : une solution utilisée sur sites industriels contenant du HF et une solution développée en laboratoire. Dans le premier cas, les échantillons sont au préalable brossés de manière à enlever les oxydes peu adhérents et à fragiliser la couche d'oxydes adhérente. Dans le deuxième cas, l'objectif est d'utiliser une solution sans HF qui permette de dissoudre les oxydes et les contaminants de surface, sans sur-décapage ou amorcer des piqûres et en limitant la dissolution préférentielle d'une phase par rapport à l'autre. Les deux protocoles de décapage sont décrits ci-dessous :

- Décapage dit « industriel » : les échantillons ont été décapés en deux étapes. La première étape comprend un brossage mécanique avec une ponceuse perceuse équipée d'une brosse en acier inoxydable. La deuxième étape consiste en un décapage chimique dans une solution de 20% HNO₃ + 5% HF (% volumique) à 60 °C dans un bain thermostatique, pour une période de temps de 5 minutes. Après décapage les échantillons ont été rincés à l'eau distillée, puis à l'acétone à l'aide d'une pipette et séchés à l'air comprimé. Ensuite, avant des caractérisations microstructurales et des essais électrochimiques, les échantillons ont été rincés à l'éthanol sous ultrasons pendant 3 minutes.

- Décapage dit « Laboratoire » : les échantillons ont été décapés dans une solution 20% HNO₃ + 10% HCl (% volumique) à 80 °C (bain thermostatique) pour un temps de 5 minutes. Cette opération s'est effectuée dans un bain à l'ultrason. Après décapage, les échantillons ont été rincés à l'eau distillée à l'aide d'une pipette, puis à l'éthanol sous ultrasons pendant 3 minutes.

C.3 Attaques métallographiques

C.3.1 Attaque avec la solution Beraha

Pour mesurer le taux de phases ferritique, l'attaque métallographique colorée avec la solution Beraha⁶² (0,36 g K₂S₂O₅, 22 ml HCl et 100 ml eau distillée) a été réalisée sur les échantillons soudés et les échantillons traités thermiquement à l'aide du simulateur Gleeble. Cette attaque permet en effet de générer un très bon contraste entre la ferrite et l'austénite sans marquer excessivement les joints d'interphases. La détermination des proportions des phases a été effectuée d'après le protocole établi par APERAM qui se rapproche de celui décrite dans la norme ASTM E1245-03 (2016) « *Standard practice for determining the inclusion or second-phase constituent content of metals by automatic image analysis* », même si la ferrite d'un acier inoxydable duplex ne peut, en toute rigueur, être considérée comme une « second phase ». La procédure consiste en deux étapes : a) l'attaque métallographique et b) la traitement d'images optique (par le microscope optique Olympus GX71 à l'aide d'un objectif avec un grossissement de x50) à l'aide du logiciel Stream Essentials. La quantification des phases a été réalisée à APERAM.

C.3.2 Attaque avec la soude NaOH

L'attaque électrolytique NaOH ou électrosoude a comme objectif de créer un bon contraste entre les phases : la ferrite devient marronne ou bleue et l'austénite reste blanche. Cette technique facilite la caractérisation de la microstructure par le microscope tant optique qu'électronique. En outre, cette attaque permet de révéler les nitrures de chrome dans les acier inoxydables « lean duplex » de type LDSS 2202 et LDSS 2304.

Dans le cadre de cette thèse, l'attaque électrolytique dans une solution aqueuse de NaOH 20 % volumique à température ambiante et au potentiel 2 V pendant environ 15 s a été réalisée sur l'ensemble des échantillons (les échantillons soudés, le MdB et les échantillons traités thermiquement avec le simulateur Gleeble) en coupe transversale polie et en surface décapée.

C.3.3 Attaque avec l'acide oxalique

Une attaque électrolytique dans une solution aqueuse de 10 % massique d'acide oxalique permet de révéler les précipités Cr_2N à l'intérieur des grains ferritiques, aux JdG ferrite - ferrite et à l'interphase ferrite / austénite⁶³. Dans la littérature, il a été démontré que l'acide oxalique permet de caractériser la présence des nitrures de chrome intragranulaires en révélant une densité élevée de petites piqûres dans la phase ferritique où les Cr_2N ont été observés, dans les nuances UNS S32750, UNS S32760 et UNS S 31803⁶⁴.

Dans l'étude de cette thèse, l'attaque électrolytique à l'acide oxalique a été réalisée sur la ZF et la ZAT-HT en coupe polie afin d'analyser la présence des Cr_2N à température ambiante et au potentiel de 6 V, pendant 20 secondes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Reading, F. X-Ray Absorption Fine Structure X-Ray Fluorescence and Emission. *Transform* 408–418 (1995).
2. Kramar, U. *X-ray fluorescence spectrometers. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (Elsevier Inc., 2016). doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.05068-X.
3. Internationale, N. INTERNATIONALE iTeh STANDARD PREVIEW iTeh STANDARD PREVIEW. **1989**, (1989).
4. Moore, G. L. *Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*. (1989).
5. Internationale, N. & Preview, T. S. INTERNATIONALE fusion sous gaz inerte (Méthode pratique) iTeh STANDARD PREVIEW iTeh STANDARD PREVIEW. **1999**, (1999).
6. Steel, D. S. DX2202.
7. Westin, E. M., Olsson, C. O. A. & Hertzman, S. Weld oxide formation on lean duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **50**, 2620–2634 (2008).
8. Régis Blondeau. *Metallurgy and Mechanics of Welding*. (2007).
9. Brodusch, N., Demers, H. & Gauvin, R. *Field emission scanning electron microscopy: New perspectives for materials characterization. Field emission scanning electron microscopy: New perspectives for materials characterization* (2018).
10. Sharma, S. K., Verma, D. S., Khan, L. U., Kumar, S. & Khan, S. B. *Handbook of Materials Characterization. Handbook of Materials Characterization* (2018). doi:10.1007/978-3-319-92955-2.
11. Abd Mutalib, M., Rahman, M. A., Othman, M. H. D., Ismail, A. F. & Jaafar, J. *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. Membrane Characterization* (Elsevier B.V., 2017). doi:10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7.
12. Fakult, D. N. A Universal Scanning Electron Microscope : Precise Nanofabrication for Plasmonics and Correlative Analysis for Materials Science Ein universelles Rasterelektronenmikroskop : Präzise Nanofabrikation für Plasmonik und korrelative Analyse für Materialwissens.
13. Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L. & Joy, D. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.* 1–40 (2007) doi:10.1007/978-0-387-39620-0_1.
14. Bergström, J. *Experimental Characterization Techniques. Mechanics of Solid Polymers* (2015). doi:10.1016/b978-0-323-31150-2.00002-9.
15. Irigoyen Otamendi, J. Fabrication and Characterization of Multilayered Assemblies based on Polyelectrolytes and Hybrid Systems with Carbon Nanomaterials for Applications in Nanofiltration and as Smart Surfaces. (2016).
16. DAISUKE Shindo, T. O. *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*. (2013).
17. Tachel, S. Quantification de la précipitation dans des soudures de DX2202 au MEB avec le logiciel Feature. (2020).
18. Llovet, X., Moy, A., Pinard, P. T. & Fournelle, J. H. Reprint of: Electron probe microanalysis: A review of recent developments and applications in materials science and engineering. *Prog. Mater. Sci.* **120**, (2021).
19. Maitland, T. & Sitzman, S. (EBSD) Technique and Materials Characterization Examples. 41–76.
20. Wilkinson, A. J. & Britton, T. Ben. Strains, planes, and EBSD in materials science. *Mater. Today* **15**, 366–376 (2012).
21. Humphreys, F. J. Grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction. *J. Mater. Sci.* **36**, 3833–3854 (2001).
22. Randle, V. Electron backscatter diffraction: Strategies for reliable data acquisition and processing. *Mater. Charact.* **60**, 913–922 (2009).
23. Örnek, C. & Engelberg, D. L. Correlative EBSD and SKPFM characterisation of microstructure development to assist determination of corrosion propensity in grade 2205 duplex stainless steel. *J. Mater. Sci.* **51**, 1931–1948 (2016).

24. Giannuzzi, L. A. & Stevie, F. A. A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation 10_1016-S0968-4328(99)00005-0 Micron ScienceDirect_com. *Micron* **30**, 197–204 (1999).
25. Sugiyama, M. & Sigesato, G. A review of focused ion beam technology and its applications in transmission electron microscopy. *J. Electron Microsc. (Tokyo)*. **53**, 527–536 (2004).
26. Wirth, R. Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chem. Geol.* **261**, 217–229 (2009).
27. Langford, R. M. & Petford-Long, A. K. Preparation of transmission electron microscopy cross-section specimens using focused ion beam milling. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **19**, 2186–2193 (2001).
28. Munroe, P. R. The application of focused ion beam microscopy in the material sciences. *Mater. Charact.* **60**, 2–13 (2009).
29. Morawiec, M. & Grajcar, A. Some aspects of the determination of retained austenite using the Rietveld refinement. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* **80**, 11–17 (2017).
30. Johansson, J. *Residual stresses and fatigue in a duplex stainless steel. Science And Technology* (1999).
31. Singh, R. Stresses, Shrinkage and Distortion in Weldments. *Appl. Weld. Eng.* 175–190 (2012) doi:10.1016/b978-0-12-391916-8.00017-0.
32. Buehler. Buehler® SumMet™. 9–25 (2013).
33. Sun, Y. *et al.* Application of potentiostatic pulse technique and statistical analysis in evaluating pitting resistance of aged 317L stainless steel. *Materials and Corrosion* (2018) doi:10.1002/maco.201810622.
34. Gao, J., Jiang, Y., Deng, B., Ge, Z. & Li, J. Determination of pitting initiation of duplex stainless steel using potentiostatic pulse technique. *Electrochimica Acta* vol. 55 4837–4844 (2010).
35. Vignal, V., Richoux, V., Suzon, E., Thiébaud, S. & Tabaleiv, K. The use of potentiostatic pulse testing to study the corrosion behavior of welded stainless steels in sodium chloride solution. *Mater. Des.* **88**, 186–195 (2015).
36. Li, X., Guo, L., Han, D., Li, J. & Jiang, Y. In situ observation of surface electrochemical activities of lean duplex stainless steel LDX 2101. *Steel Res. Int.* **84**, 155–162 (2013).
37. Annergren, I., Zou, F. & Thierry, D. Application of localized electrochemical techniques to study kinetics of initiation and propagation during pit growth. *Electrochim. Acta* **44**, 4383–4393 (1999).
38. Gao, J., Jiang, Y., Deng, B., Ge, Z. & Li, J. Determination of pitting initiation of duplex stainless steel using potentiostatic pulse technique. *Electrochim. Acta* **55**, 4837–4844 (2010).
39. Zheng, J. *et al.* Effects of inclusions on the resistance to pitting corrosion of S32205 duplex stainless steel. *Mater. Corros.* **69**, 572–579 (2018).
40. Li, J., Li, G., Liang, W., Han, P. & Wang, H. Effect of Aging on Precipitation Behavior and Pitting Corrosion Resistance of SAF2906 Super Duplex Stainless Steel. *J. Mater. Eng. Perform.* **26**, 4533–4543 (2017).
41. Sun, Y. *et al.* Application of potentiostatic pulse technique and statistical analysis in evaluating pitting resistance of aged 317L stainless steel. *Mater. Corros.* **71**, 900–908 (2020).
42. Bridel, J., Saedlou, S., Gaugain, A. & Kulinski, T. Weldability and weld properties of Aperam DX 2202 (1.4062). in *Duplex World Seminar & Summit* 1–21 (2016).
43. Larché, N., Emo, B., Allion, A., Johansson, E. & Thierry, D. Localized corrosion of (lean) duplex stainless steels in immersion units of urban wastewater treatment plants. *Mater. Corros.* **72**, 1338–1349 (2021).
44. Boillot, P. & Peultier, J. Use of stainless steels in the industry: Recent and future developments. *Procedia Eng.* **83**, 309–321 (2014).
45. R, A. M., Plate, S. & Abstract, I. I. Abstract. **32202**, 1–11 (2009).

46. Chan, K. W. & Tjong, S. C. Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels. *Materials (Basel)*. **7**, 5268–5304 (2014).
47. Číhal, V., Lasek, S., Blahetová, M., Kalabisová, E. & Krhutová, Z. Trends in the electrochemical polarization potentiodynamic reactivation method - EPR. *Chem. Biochem. Eng. Q.* **21**, 47–54 (2007).
48. Chehuan, T., Dreilich, V., de Assis, K. S., de Sousa, F. V. V. & Mattos, O. R. Influence of multipass pulsed gas metal arc welding on corrosion behaviour of a duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **86**, 268–274 (2014).
49. Acciari, H. A., Guastaldi, A. C. & Brett, C. M. A. On the development of the electrochemical potentiokinetic method. *Electrochim. Acta* **46**, 3867–3877 (2001).
50. Rahimi, S., Engelberg, D. L. & Marrow, T. J. A new approach for DL-EPR testing of thermo-mechanically processed austenitic stainless steel. *Corros. Sci.* **53**, 4213–4222 (2011).
51. Amadou, T., Braham, C. & Sidhom, H. Double loop electrochemical potentiokinetic reactivation test optimization in checking of duplex stainless steel intergranular corrosion susceptibility. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **35 A**, 3499–3513 (2004).
52. Majidi, A. P. & Streicher, M. A. Double Loop Reactivation Method for Detecting Sensitization in Aisi 304 Stainless Steels. *Corrosion* **40**, 584–593 (1984).
53. Deng, B. *et al.* Application of the modified electrochemical potentiodynamic reactivation method to detect susceptibility to intergranular corrosion of a newly developed lean duplex stainless steel LDX2101. *Corros. Sci.* **52**, 969–977 (2010).
54. Sidhom, H., Amadou, T. & Braham, C. Evaluation by the double loop electrochemical potentiokinetic reactivation test of aged ferritic stainless steel intergranular corrosion susceptibility. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **41**, 3136–3150 (2010).
55. *ISO 12732: 2006 - Corrosion of metals and alloys - Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Číhal's method)*. (2006).
56. Andreatta, F. & Fedrizzi, L. The use of the electrochemical micro-cell for the investigation of corrosion phenomena. *Electrochim. Acta* **203**, 337–349 (2016).
57. Bohni, H. Böhni-2000-Micro-electrochemica.pdf. 80–86 (2000).
58. Suter, T. & Böhni, H. Local electrochemical methods to study corrosion processes on a molecular level. *Zair. to Kankyo/ Corros. Eng.* **50**, 349–363 (2001).
59. Krawiec, H., Vignal, V. & Akid, R. Numerical modelling of the electrochemical behaviour of 316L stainless steel based upon static and dynamic experimental microcapillary-based techniques. *Electrochim. Acta* **53**, 5252–5259 (2008).
60. MARCUS, Philippe; MANSFELD, F. B. *Analytical Methods In Corrosion Science and Engineering*. (CRC Press, 2005).
61. ISO 17757. INTERNATIONAL STANDARD iTeh STANDARD iTeh STANDARD PREVIEW. *Int. Organ. Stand.* **10406–1:20**, 3–6 (2019).
62. Beraha, E. and B. S. *Color metallography*. (1977).
63. Simmons, J. W., Atteridge, D. G. & Rawers, J. C. Sensitization of high-nitrogen austenitic stainless steels by dichromium nitride precipitation. *Corrosion* **50**, 491–501 (1994).
64. Iversen, T. H. Intragranular Chromium Nitride Precipitates in Duplex and Superduplex Stainless Steel. *Thesis* (2012).

**Chapitre III : Relations
Microstructure /
Comportement en corrosion
de la soudure - Etudes sur la
coupe transversale**

Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, la microstructure des différentes zones de la soudure et du MdB est caractérisée à différentes échelles sur la coupe transversale. On s'intéresse notamment au taux et à la composition des phases, aux propriétés cristallographiques des grains, à la propreté inclusionnaire et à l'état de précipitation (densité et composition chimique), et aux contraintes résiduelles. Dans une deuxième partie, le comportement électrochimique et la résistance à la corrosion par piqûres de la soudure sont étudiés en appliquant une méthode pulsée et la technique de la microcellule électrochimique, couplée à des observations de surface post-mortem. Des liens sont ensuite établis entre la microstructure des différentes zones et leur comportement en corrosion. La nature des sites d'amorçage des piqûres est notamment discutée.

A. CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES DE LA SOUDURE EN COUPE TRANSVERSALE

Cette étude en coupe est entreprise afin d'établir des liens entre la microstructure des différentes zones (ZF, ZAT-HT, ZAT-BT et MdB) et leur comportement en corrosion par piqûres. La coupe transversale a été polie jusqu'à la suspension diamantée 1 μm afin de s'affranchir de la présence de défauts ou d'hétérogénéités métallurgiques et physico-chimiques générées lors du soudage / décapage.

Cette première partie du chapitre présente les résultats des analyses microstructurales réalisées à différentes échelles. Elles ont permis de caractériser :

- à l'échelle de la soudure : le taux de phases dans chaque zone,
- à l'échelle des phases dans chaque zone : la composition chimique, la propreté inclusionnaire, les contraintes résiduelles et la microdureté ont également été analysées à l'échelle des phases,
- à l'échelle des grains dans chaque phase de chaque zone : la taille et l'orientation cristallographique des grains et le type de JdG présents.

A.1 Taux de phases dans les différentes zones de la soudure

La proportion des phases dans l'acier inoxydable lean duplex 1.4062 (LDSS 2202) (MdB) est reportée dans le tableau 1. Cette proportion, qui est proche de 50/50, est modifiée dans la soudure en raison du cycle thermique généré par l'opération de soudage. Cette variation du taux de phases dans la ZF, la ZAT-HT et la ZAT-BT a été analysée par trois méthodes différentes : la méthode de Rietvelt basée sur la DRX, le traitement d'images de la surface après attaque métallographique dans la solution Beraha (figure 1 (a)) et l'analyse des cartographies obtenues par MEB-EC/EBSD (figure 1 (b)). Les résultats issus de ces trois méthodes sont rassemblés dans le tableau 1. Une valeur moyenne du taux de ferrite (erreur = écart-type) est également calculée à partir des trois valeurs obtenues.

Les valeurs du taux de phases données par traitement d'images (après attaque métallographique) et par MEB-EC/EBSD sont très proches (quelques % d'écart seulement). Des écarts importants (de l'ordre de 7 à 10%) sont visibles entre les deux séries de résultats discutées précédemment et la DRX. Cette dernière technique semble donc donner des résultats moins fiables. La principale raison à cet écart est certainement liée à la présence d'une texture cristallographique et de contraintes résiduelles dans les phases qui rend plus difficile l'analyse des diffractogrammes DRX par la méthode de Rietvelt.

Ces résultats montrent que le taux de ferrite dans la ZAT-BT est légèrement supérieur à celui du MdB. Par contre, le taux de ferrite dans la ZF et la ZAT-HT est nettement supérieur à celui du MdB. Les zones se classent de la manière suivante (par ordre décroissant du taux de ferrite) :

$$\text{ZF} > \text{ZAT-HT} > \text{ZAT-BT} > \text{MdB.}$$

Tableau 1. Taux de phases (MdB et zones de la soudure) obtenus par différentes techniques (fraction volumique).

Zones	Techniques	Taux de ferrite
MdB	MEB-EC/EBSD	51,4
ZF	DRX	79,1 ± 2
	Traitement d'images	69,8
	MEB-EC/EBSD	71
	MOYENNE	73,3 ± 5,1
ZATHT	DRX	58,7 ± 2
	Traitement d'images	69,8
	MEB-EC/EBSD	71
	MOYENNE	66,5 ± 6,8
ZATBT	DRX	66,8 ± 2
	Traitement d'images	58,2
	MEB-EC/EBSD	55
	MOYENNE	60 ± 6,1

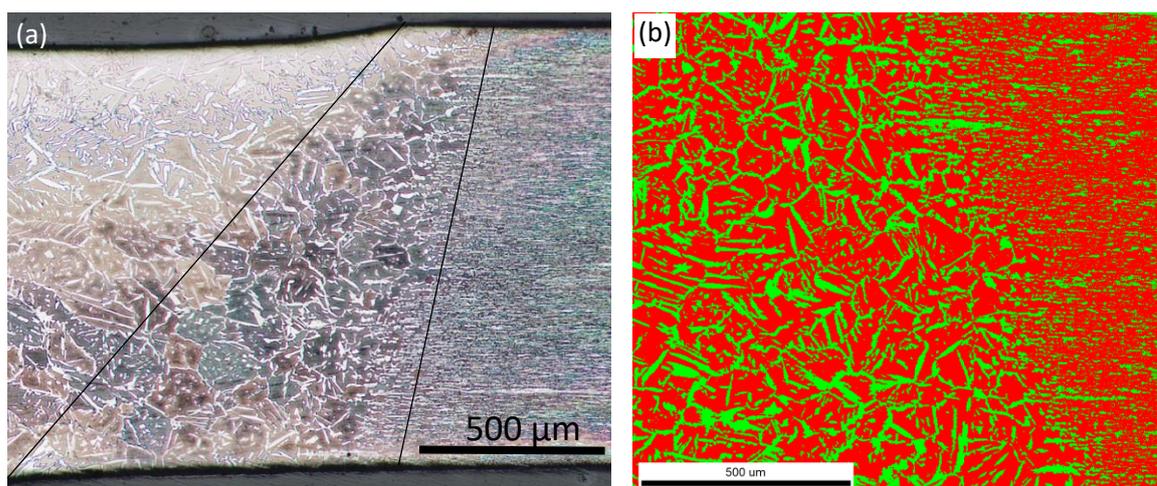


Figure 1. (a) Micrographie optique de la ZAT-HT après Beraha (0,36 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ + 22 ml HCl dans 100 ml d'eau distillée) sur laquelle a été faite la détermination du taux de phases (austénite et ferrite) et (b) détermination du taux de phases par la technique MEB-EC/EBSD (rouge : ferrite et vert : austénite).

A.2 Composition chimique des phases dans les différentes zones de la soudure

Les tableaux 2 à 5 montrent la distribution des éléments d'alliage en solution solide dans les deux phases (ferrite et austénite) des différentes zones de la soudure et du MdB. Ces résultats ont été obtenus à l'aide de la microsonde de Castaing. Dans le MdB (tableau 2), comme attendu, la teneur en chrome (élément alphagène) est plus élevée dans la ferrite que dans l'austénite. L'écart entre les deux phases est de l'ordre de deux points (~2 % mass). La teneur en chrome de la ferrite est légèrement surestimée si on considère la teneur en chrome de la composition nominale. Cette légère surestimation (de l'ordre 1% massique) pourrait être lié au fait que le chrome est l'élément le plus léger parmi les principaux éléments d'alliage analysés (Cr, Fe, et Ni). En revanche, l'austénite est plus riche en nickel (élément gammagène) avec une différence de l'ordre d'un point (écart ~1 %mass.). L'azote qui est également un élément gammagène n'est détecté que dans l'austénite. En effet, la teneur en azote en solution solide dans la phase ferritique est inférieure à la limite de détection de la microsonde de Castaing. Pour rappel, la limite de détection de l'azote (élément léger) est proche de 0,1 % mass. Dans la ZAT-BT (tableau 3), on retrouve les mêmes évolutions que précédemment (chrome principalement dans la ferrite et nickel principalement dans l'austénite). Les écarts sont similaires à ceux dans le MdB. L'azote n'est toujours détecté que dans l'austénite.

Dans la ZAT-HT et la ZF (tableaux 4 et 5), les écarts entre les teneurs en éléments d'alliage dans les deux phases (hors mis l'azote) sont très faibles (et donc pas considérés comme significatifs). On peut donc considérer que les deux phases ont la même composition chimique. En effet, à la température maximale que subit la ZF et la ZAT-HT, ces deux zones présentent une matrice entièrement ferritique, ainsi donc, leur composition chimique s'homogénéise. La seule différence réside systématiquement dans la teneur en azote (uniquement détecté dans l'austénite). Cette variation est une conséquence du cycle thermique rapide associé au soudage. En effet, la vitesse de refroidissement de la soudure est très élevée ce qui ne laisse pas le temps nécessaire aux éléments d'alliages pour diffuser de la ferrite vers l'austénite. Dans ces conditions, seulement l'azote a le temps suffisant pour diffuser car celui présente un coefficient de diffusion de quatre ordre de grandeur plus élevé que les autres éléments d'alliage tels que, le chrome¹.

Quel que soit la zone considérée, les compositions chimiques obtenues conduisent à une valeur du PREN (formule donné dans la section A.2 du chapitre 1) plus élevée dans l'austénite que dans la ferrite. L'écart entre les valeurs du PREN des deux phases augmente du MdB vers la ZF, figure 2.

On peut donc remarquer que l'écart entre les valeurs de PREN des deux phases est très marqué dans la ZAT-HT et la ZF (lié à la distribution de l'azote).

Tableau 2. Composition chimique par phase du **MdB** analysée par la microsonde de Castaing.

Phase	N		Si		Cr		Mn		Fe		Ni		Mo		PREN
	Moyenne	Ecart type													
Ferrite	ND	0,00	0,43	0,01	25,54	0,06	1,27	0,02	69,57	0,50	1,94	0,02	0,27	0,00	26,4
Austénite	0,37	0,04	0,34	0,00	23,28	0,10	1,47	0,02	70,81	0,55	3,10	0,04	0,17	0,00	29,7

Tableau 3. Composition chimique par phase de la **ZAT-BT** analysée par la microsonde de Castaing.

Phase	N		Si		Cr		Mn		Fe		Ni		Mo		PREN
	Moyenne	Ecart type													
Ferrite	ND	0,00	0,44	0,01	25,68	0,22	1,27	0,02	69,33	0,45	1,93	0,03	0,28	0,02	26,6
Austénite	0,42	0,02	0,35	0,01	23,49	0,30	1,47	0,01	70,35	0,53	3,04	0,13	0,17	0,01	30,8

Tableau 4. Composition chimique par phase de la **ZAT-HT** analysée par la microsonde de Castaing.

Phase	N		Si		Cr		Mn		Fe		Ni		Mo		PREN
	Moyenne	Ecart type													
Ferrite	< 0,1	0,01	0,44	0,01	23,01	0,14	1,3	0,03	72,48	0,14	2,48	0,12	0,23	0,01	24,1
Austénite	0,52	0,03	0,42	0,01	22,63	0,16	1,34	0,02	72,21	0,21	2,68	0,03	0,21	0,01	31,6

Tableau 5. Composition chimique par phase de la **ZF** analysée par la microsonde de Castaing.

Phase	N		Si		Cr		Mn		Fe		Ni		Mo		PREN
	Moyenne	Ecart type													
Ferrite	< 0,1	0,01	0,43	0,02	22,84	0,26	1,31	0,04	72,6	0,43	2,58	0,13	0,22	0,01	24,0
Austénite	0,54	0,05	0,42	0,01	22,56	0,22	1,32	0,05	72,31	0,38	2,64	0,12	0,22	0,01	32,0

ND : non-défect

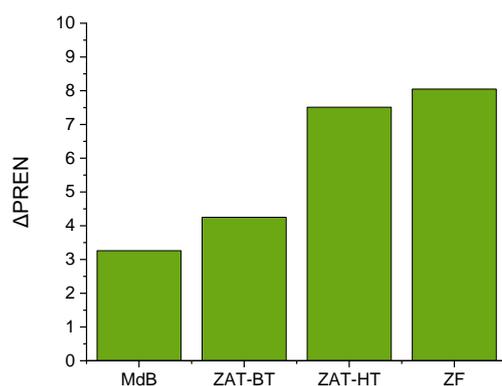


Figure 2. L'écart entre les valeurs du PREN des deux phases (austénite et ferrite) dans les différentes zones de la soudure et le MdB.

A.3 Taille et orientation cristallographique des grains dans les phases des différentes zones de la soudure

La superficie des grains a été déterminée à l'aide de la technique MEB-EC/EBSD. Les valeurs sont reportées dans le tableau 6. La superficie des grains de ferrite augmente en partant du MdB jusqu'à la ZF. En ce qui concerne les grains austénitiques, on retrouve des valeurs comparables dans la ZF et la ZAT-HT, et également dans la ZAT-BT et le MdB. Les écarts-type calculés pour toutes les zones sont très élevées, indiquant la présence de grains de tailles très différentes.

Tableau 6. Superficie des grains dans le MdB et dans les différentes zones de la soudure déterminée par MEB-EC/EBSD.

Echantillons	Zones	Phases	Superficie des grains [μm^2]
Soudure	ZF	Austénite	472 ± 805
		Ferrite	$89 \pm 77 (x 10^3)$
	ZAT-HT	Austénite	515 ± 647
		Ferrite	$7,2 \pm 7,8 (x 10^3)$
	ZAT-BT	Austénite	7 ± 6
		Ferrite	82 ± 89
MdB		Austénite	12 ± 6
		Ferrite	50 ± 17

L'orientation cristallographique et les désorientations locales des grains dans les phases des différentes zones ont été quantifiées à partir de la technique MEB-EC/EBSD (figures 3 à 6). Les trois figures de pôle du MdB (figure 3) sont très proches de celles de la ZAT-BT (qui subit un traitement thermique à basse température, figure 4). Les figures de pôle de la ZF sont très différentes de celles du MdB et de la ZAT-BT. Elles sont relativement complexes (figure 6), suggérant la probable présence de plusieurs composantes de texture. Les figures de pôle de la ZAT-HT (figure 5) sont plus proches de celles du MdB et ZAT-BT que de celles de la ZF, indiquant que des changements d'orientations relativement peu marqués se sont produits.

D'après la littérature^{2,3}, la cartographie de distribution de la désorientation locale moyenne (en anglais, Local Average Desorientation (LAM) ou Kernel Average Misorientation (KAM)) permet d'estimer (de manière très qualitative) le degré de déformation local suivant un code de couleur, les couleurs allant du bleu au rouge indiquant le minimum au maximum. Le KAM augmente avec l'écroutissage car l'accumulation de dislocations crée des désorientations à l'intérieur du grain. Pour le calcul du KAM, la désorientation cristalline moyenne d'un pixel donné par rapport à ses deuxièmes voisins les plus proches a été considérée.

Les cartographies du KAM montrent clairement que les différentes zones de la soudure présentent une valeur de KAM plus faible que le MdB. Pour la ZF, la fusion du métal effaçant la microstructure initiale, l'état de déformation dépend uniquement des contraintes générées par les transformations de phases (solidification et transformation de Widmanstätten) et éventuellement des contraintes macroscopiques générées par la contraction de la plaque soudée lors du refroidissement. La ZAT-BT présente également un degré de déformation très faible, ce qui représente la différence majeure par rapport au MdB. Le degré de déformation de la ZAT-HT est également bien plus faible que celui du MdB, même si quelques grains plus déformés sont visibles dans la ZAT-HT à petits grains. Dans la ZAT-HT à gros grains, les aiguilles d'austénite présentent un degré de déformation plus élevé que les grains de ferrite. La littérature suggère en effet que le procédé de soudage provoque un adoucissement de ces deux zones. Il se produit en effet de phénomènes de restauration et/ou de recristallisation de chacune des phases lors du passage à haute température. Ces phénomènes sont exacerbés par la déformation du MdB et éventuellement par la formation de contraintes résiduelles dans la plaque soudée.

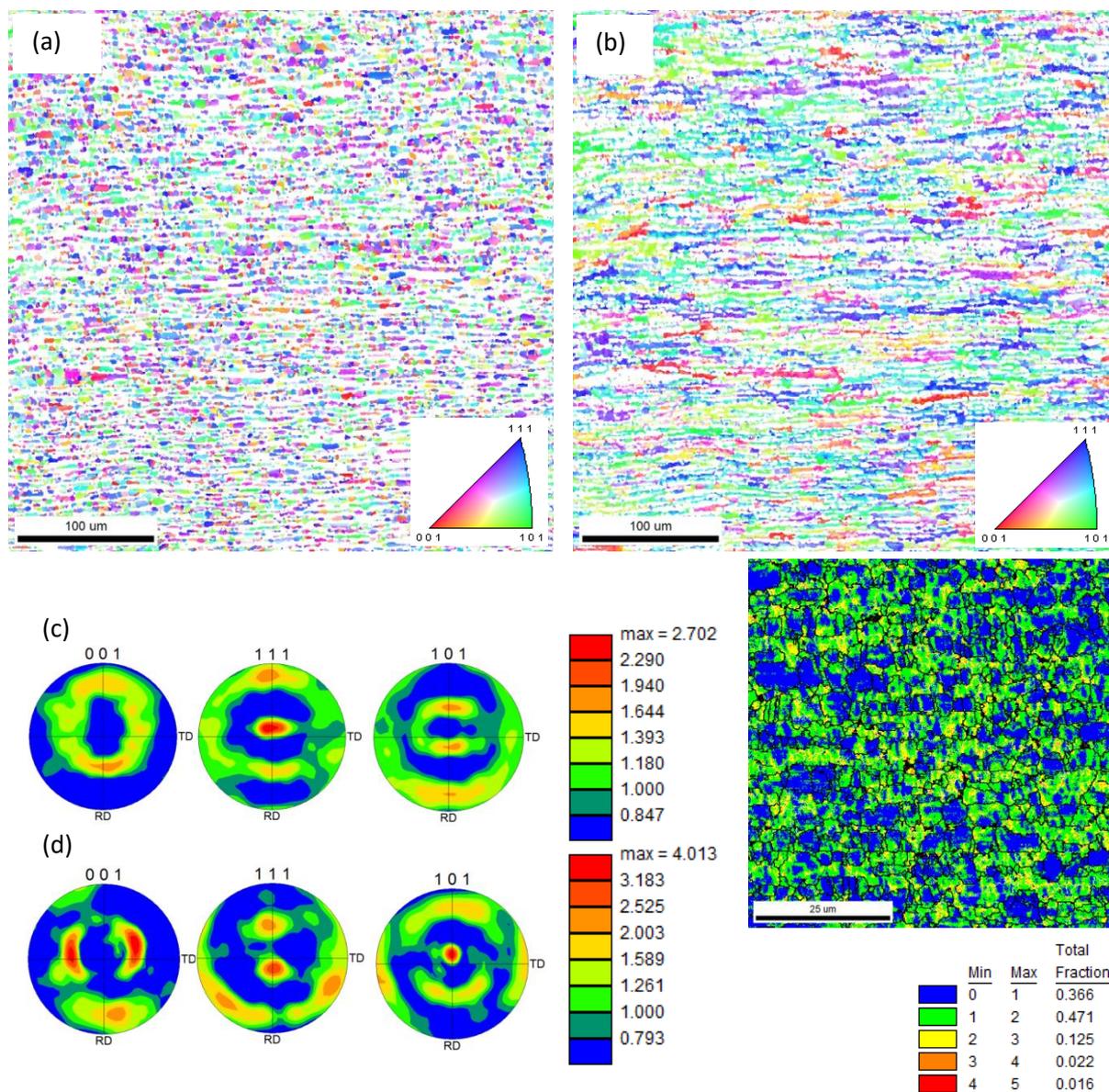


Figure 3. Analyse cristallographique dans le MdB : Figures de pole inverse (a) = austénite et (b) = ferrite), figures de pole (c) = austénite et (d) = ferrite) et (e) cartographie KAM.

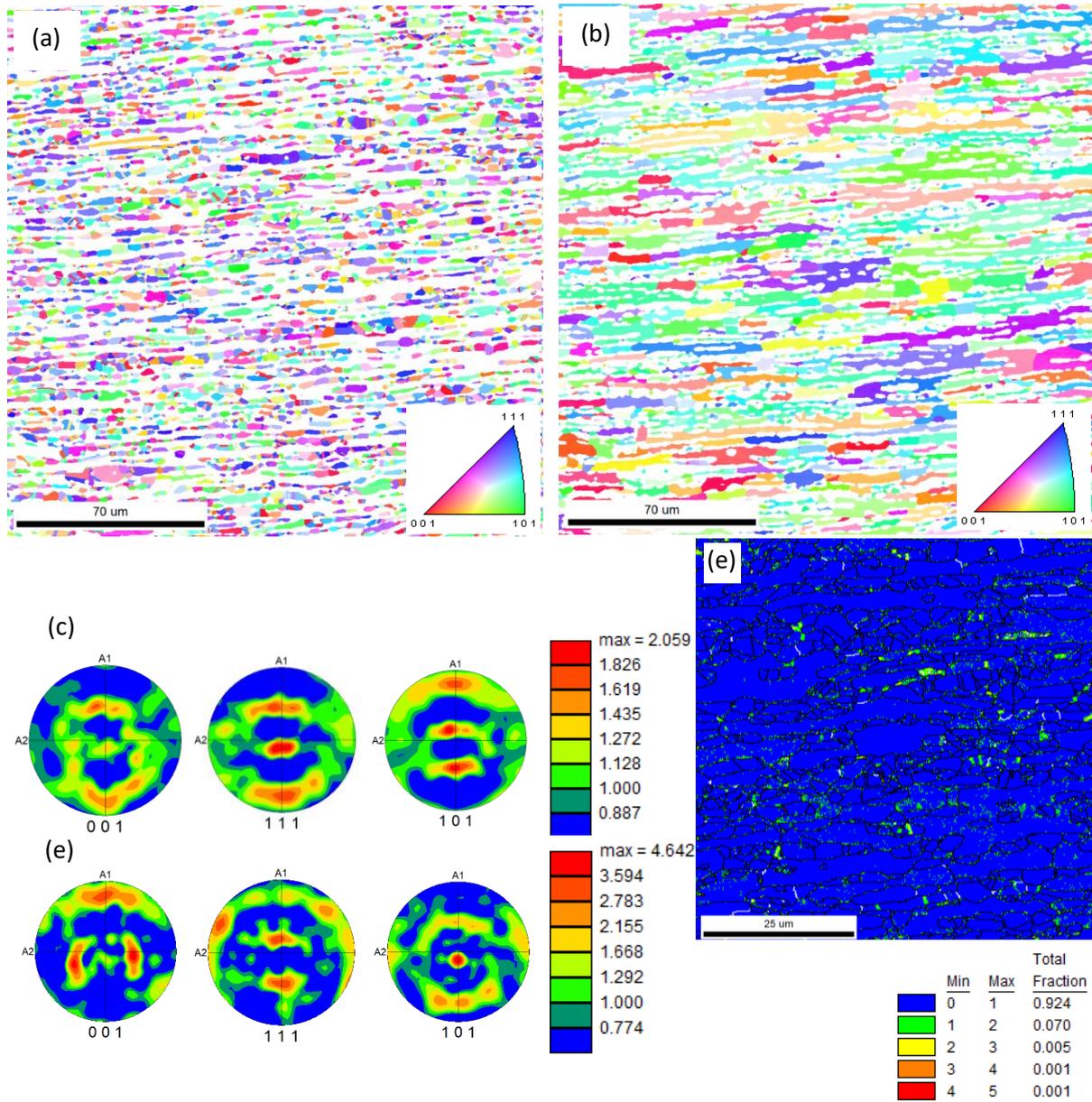


Figure 4. Analyse cristallographique dans la ZAT-BT : Figures de pôle inverse (a) = austénite et (b) = ferrite), figures de pôle (c) = austénite et (d) = ferrite) et (e) cartographie KAM.

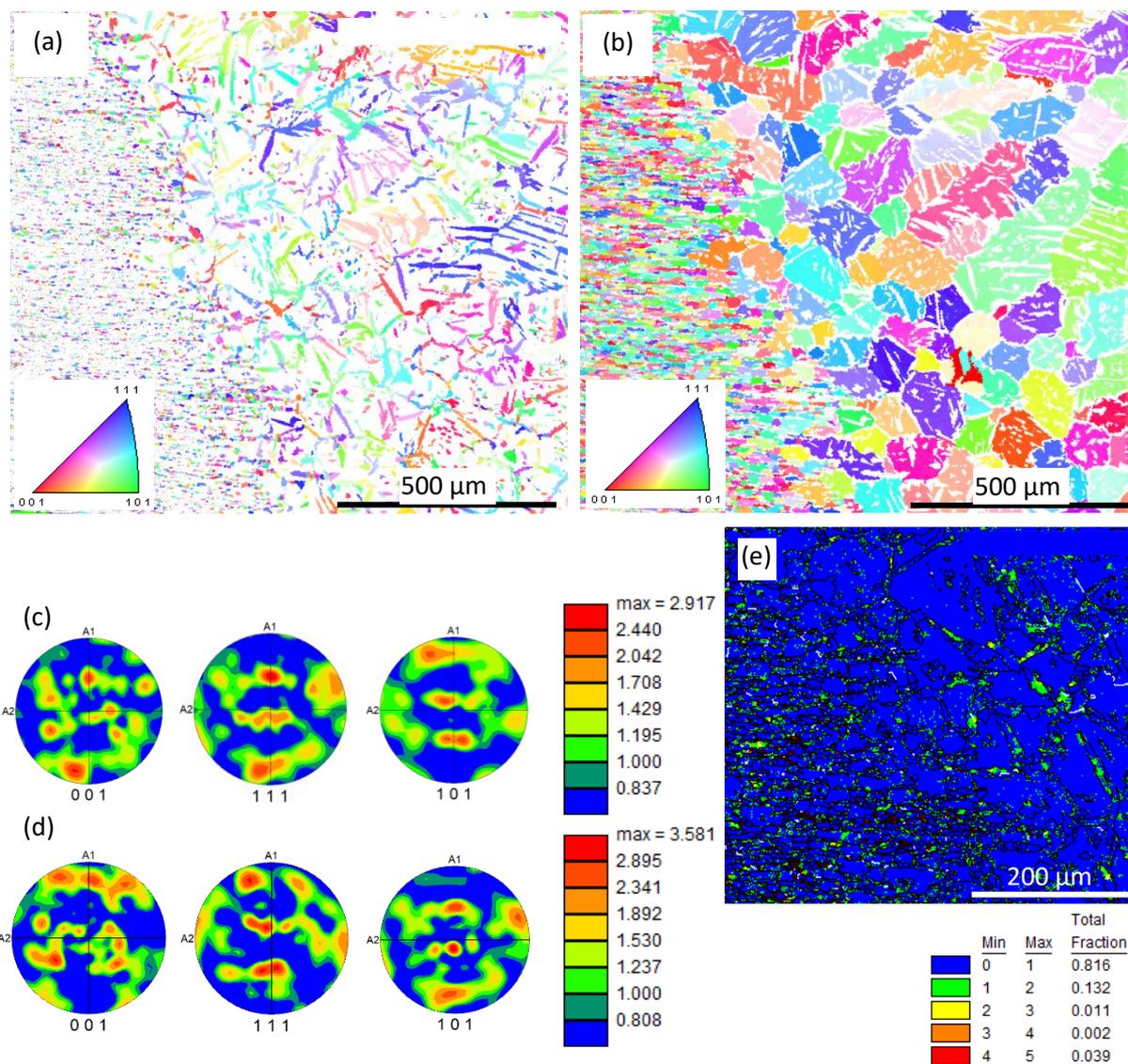


Figure 5. Analyse cristallographique dans la ZAT-HT : Figures de pôle inverse (a) = austénite et (b) = ferrite), figures de pôle (c) = austénite et (d) = ferrite) et (e) cartographie KAM.

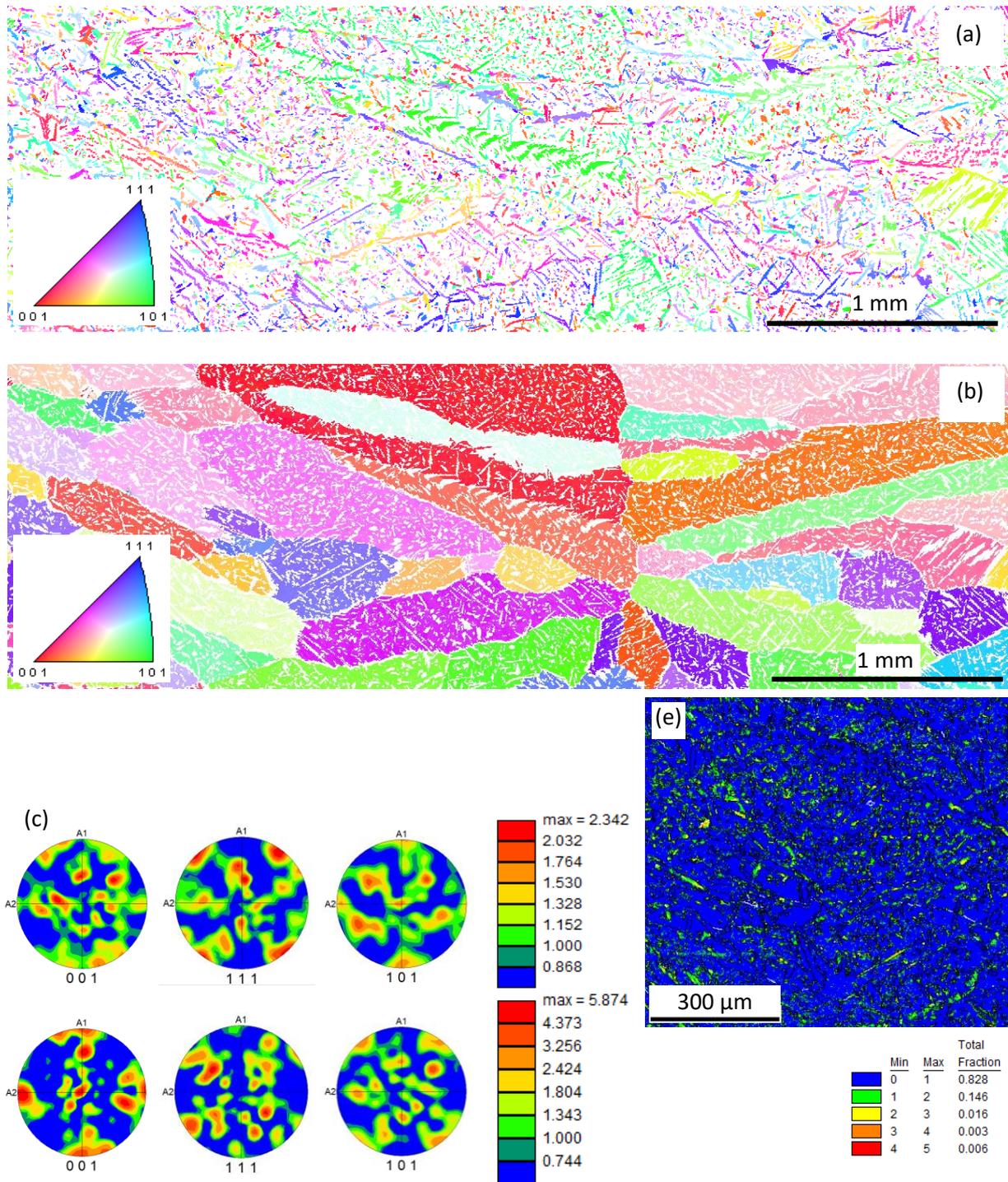


Figure 6. Analyse cristallographique dans la ZF : Figures de pôle inverse (a) = austénite et (b) = ferrite), figures de pôle (c) = austénite et (d) = ferrite) et (e) cartographie KAM.

A.4 Caractérisation des joints de grains dans les phases des différentes zones de la soudure

Les joints de grains (JdG) peuvent être classés en fonction de leur angle de désorientation (noté θ) en JdG faiblement désorientés ($5^\circ \leq \theta < 15^\circ$) et JdG fortement désorientés ($\theta \geq 15^\circ$). Dans le MdB, il y a prédominance des JdG faiblement désorientés dans la ferrite alors qu'il y a prédominance des JdG fortement désorientés dans l'austénite (avec une densité élevée de JdG de type $\Sigma 3$ ($\theta = 60^\circ$)), figure 7 (a1-a2).

Dans la ferrite de toutes les zones de la soudure (ZAT-BT, ZAT-HT et ZF), la distribution des angles de désorientation est relativement uniforme (même si les fortes désorientations semblent prépondérantes dans la ZAT-HT), figure 7 (b1, c1, d1). Dans l'austénite de toutes les zones de la soudure, on retrouve une distribution des angles de désorientation comparable à celle du MdB, et notamment une densité très élevée en JdG de type $\Sigma 3$ ($\theta = 60^\circ$), figure 7 (b2, c2, d2). Pour les deux phases, il n'y a donc pas d'évolution significative de ce paramètre d'une zone à l'autre.

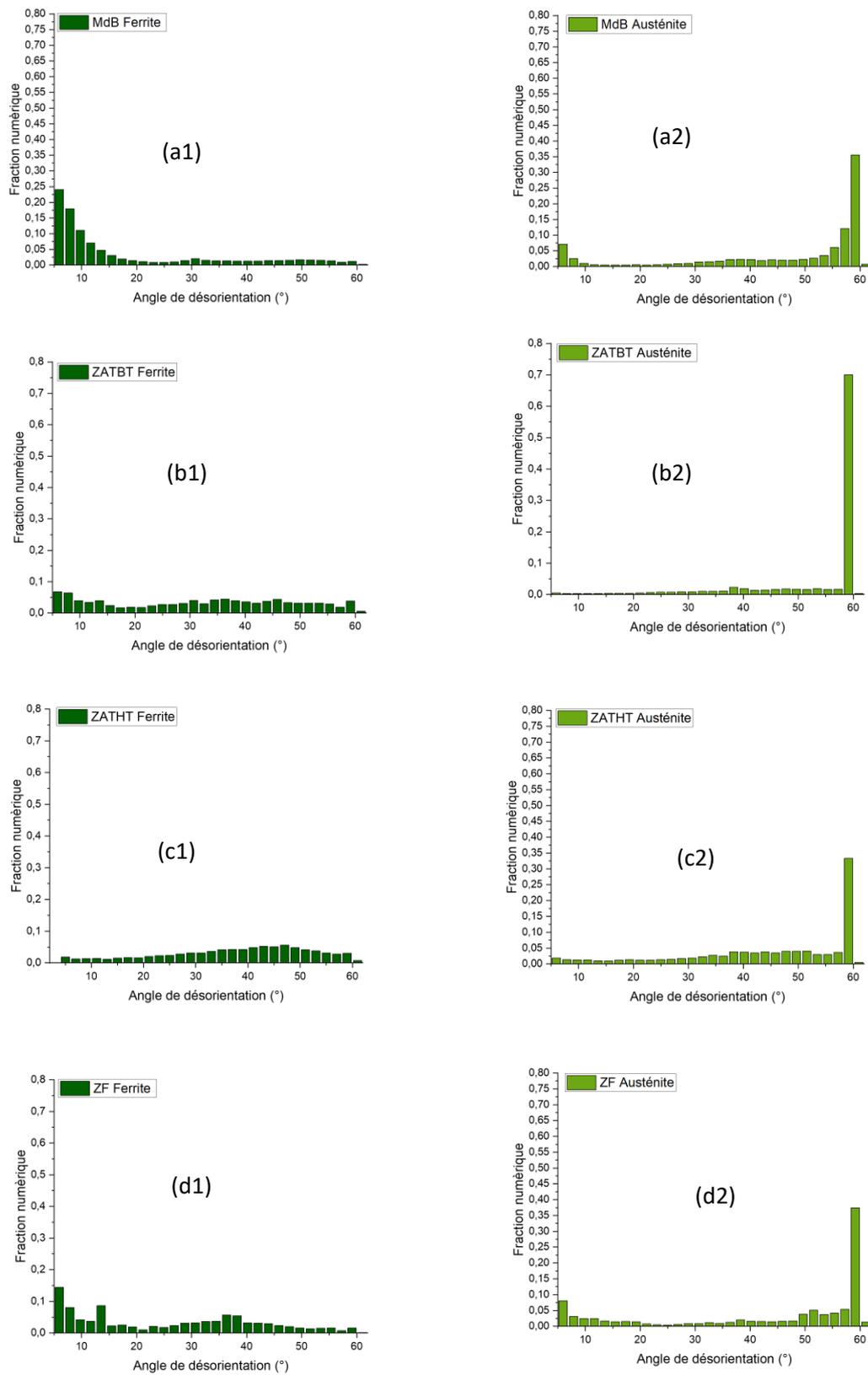


Figure 7. Désorientations des JdG dans : (a) MdB, (b) ZAT-BT, (c) ZAT-HT et (d) ZF (1= ferrite et 2 = austénite).

A.5 Analyses de la propreté inclusionnaire et de l'état de précipitation

A.5.1 Analyses des inclusions à l'échelle microscopique dans toutes les zones de la soudure et le MdB

Les inclusions non métalliques (INM) sont des particules incorporées dans l'acier inoxydable au cours du processus de fabrication⁵. Ces particules peuvent avoir des natures chimiques variées. Favoriser un type d'inclusion plutôt qu'un autre peut conférer à l'acier inoxydable duplex des propriétés mécaniques différentes, telles que l'aptitude au formage, la ténacité, l'usinabilité et la résistance à la corrosion. Les INM peuvent être des oxydes, des sulfures, des silicates, des nitrures et d'autres composés chimiques non métalliques. En outre, les INM peuvent être pures ou de composition mixte. La présence des INM dans les aciers inoxydables duplex (toutes les sous-familles) peuvent affecter la résistance à la corrosion par piqûres en agissant comme potentiels sites d'amorçage des piqûres. Pour cette raison, la propreté inclusionnaire des zones de la soudure (ZF, ZAT-HT et ZAT-BT) et du MdB a été tout d'abord analysée l'aide de la technique MEB-EC/EDS et du logiciel FEATURE.

Les figures 8 et 9 (a-f) montrent que la ZF ne contient que des inclusions d'oxydes. Elles sont isolées dans les deux phases (pas de chapelets). Ces inclusions peuvent être pures (un seul composé présent tels que, CaO, MgO, Al₂O₃,) ou mixtes (plusieurs composés présents tels que AlCaO, AlTiO, AlMgO), figure 10 (a - b). Certaines inclusions contiennent une très faible quantité de Ti et V. Ces oxydes présents dans la ZF peuvent avoir trois natures différentes :

- les inclusions d'oxydes formées lors du procédé de fabrication de l'acier inoxydable duplex qui ne se fonderaient pas pendant le procédé de soudage,
- les inclusions d'oxydes qui se forment lors du procédé de soudage en raison d'une éventuelle entrée d'oxygène d'atmosphère protectrice de la soudure dans le bain fondu, malgré de l'utilisation du gaz de protection. La faible solubilité de l'oxygène dans le bain du métal fondu et la réaction de ce composant avec les éléments d'alliage présents dans la ZF produisent la formation de particules d'oxydes dans le volume de la ZF. Celles-ci sont finement dispersées dans la ZF avec des tailles et sous des formes très diverses⁶,
- les oxydes formés à l'état solide pendant l'étape de refroidissement dans la surface de la soudure. Ceux-ci font partie de la couche superficielle oxydée de la soudure (tels que les oxydes de Fe, Cr, Mn, ...) et sont les responsables de la coloration de la surface soudée.

Dans la ZAT-HT (figures 9 (a-e)), les particules micrométriques correspondent principalement à des inclusions d'oxydes, des nitrures de bore (BN) et des nitrures non-identifiés. Les observations MEB-EC complémentaires à l'analyse FEATURE montrent que les BN sont présents dans les deux phases (austénite et ferrite), de manière isolée, en petits groupes ou à côté d'un oxyde. Dans la ZAT-

BT, la quasi-totalité des particules correspond à des particules de BN et de nitrures non-identifiés, figures 9 (d) et (f).

Le MdB présente la densité la plus élevée en nitrures (BN et nitrures non-identifiés) (par rapport aux zones de la soudure) et une densité faible en inclusions d'oxydes mixte et CaO (figure 8) montrées dans la figure 10 (c-d). En effet, la propreté inclusionnaire de la ZAT-BT et du MdB sont similaires.

Environ un vingt pourcent de la totalité des inclusions d'oxydes (comprenant toutes les zones de la soudure) détectées à l'aide des analyses MEB-EC/EDS et FEATURE correspondent aux inclusions d'oxydes contenant du Ca.

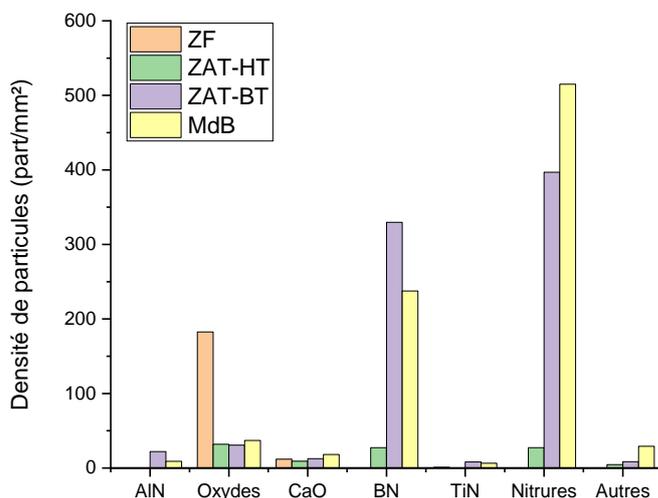


Figure 8. Histogramme de la densité des particules micrométriques par zones de la soudure (ZF, ZAT-HT et ZAT-BT) et le MdB.

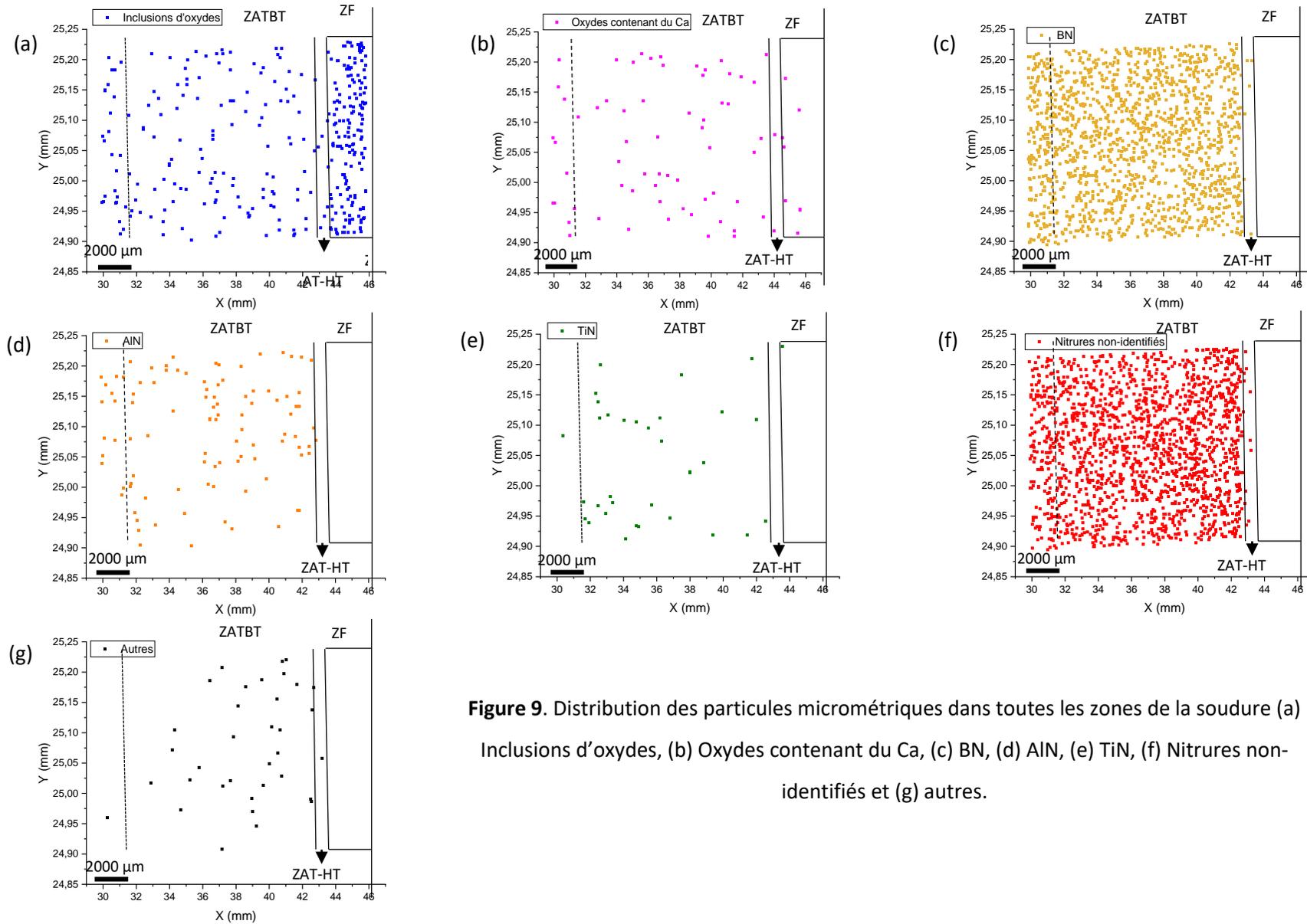


Figure 9. Distribution des particules micrométriques dans toutes les zones de la soudure (a) Inclusions d'oxydes, (b) Oxydes contenant du Ca, (c) BN, (d) AlN, (e) TiN, (f) Nitrures non-identifiés et (g) autres.

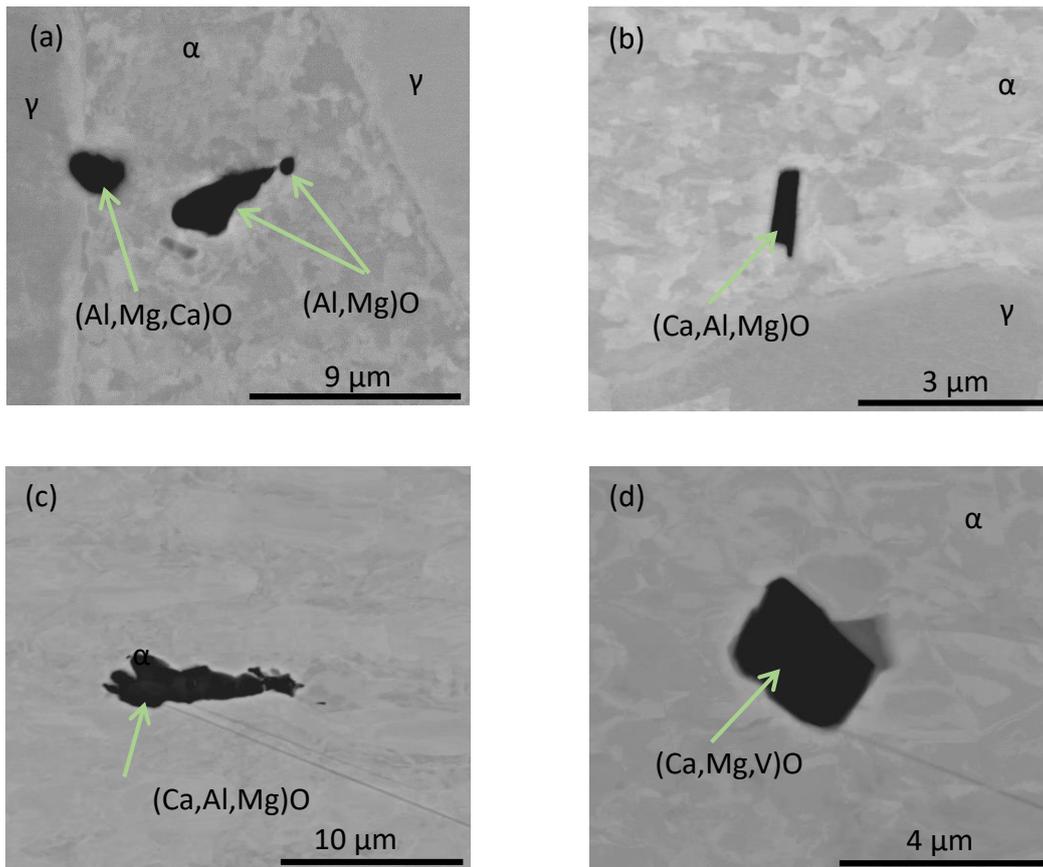


Figure 10. Inclusions d'oxydes analysées par MEB-EC/EDS dans : (a-b) ZF et (c-d) MdB.

A.5.2 Analyses des précipités à l'échelle sub-micronique dans toutes les zones

Après polissage mécanique ou attaque métallographique, il est très difficile de localiser d'éventuels nano-précipités dans les zones de la soudure. La méthode DL-EPR, qui est couramment appliquée aux aciers inoxydables pour étudier leur comportement en corrosion intergranulaire^{7,8,9}, a alors été utilisée pour révéler la présence de nano-précipités dans les différentes zones (ZF, ZAT-HT et ZATBT) de la soudure. Cet essai permet de dissoudre les zones appauvries en chrome autour des nano-précipités ou de dissoudre préférentiellement la matrice ferritique de manière homogène en laissant les nano-précipités exposés en surface. Les résultats issus des essais DL-EPR et la discussion concernant le comportement électrochimique des phases austénitique et ferritique sont présentés dans l'Annexe 2. Dans la suite de ce paragraphe, on se focalisera uniquement sur l'apport de la DL-EPR pour l'étude de l'état de précipitation.

La figure 11 (a-b) montre des images optiques de la coupe transversale polie de la ZAT-HT et de la ZF après l'essai DL-EPR. Une attaque localisée s'est produite dans la phase ferritique des deux

zones (repérées par des cercles), suggérant la présence de particules comme sites précurseurs de cette attaque. Ces observations optiques montrent aussi que la ferrite proche de l'interface avec l'austénite reste homogène après l'essai DL-EPR (repérées par des flèches sur la figure 11 (a-b)), suggérant qu'il n'y a pas de précipités à ces endroits. La présence de ces zones exemptes de précipités a déjà été montrée dans la littérature¹⁰ sur l'acier inoxydable duplex standard 1.4462 (DX 2205) après soudage par TIG (même type de soudage que dans le cas présent). Il en est de même de certains sites au cœur de la ferrite (notés 1 sur la figure 11(a)). Dans ces sites, l'azote se retrouvant en sursaturation lors du refroidissement rapide a eu le temps nécessaire pour diffuser vers les grains d'austénite situés à proximité immédiate. La teneur en azote serait alors trop faible dans cette ferrite pour la germination de nitrures de chrome sous forme de nanoprecipités.

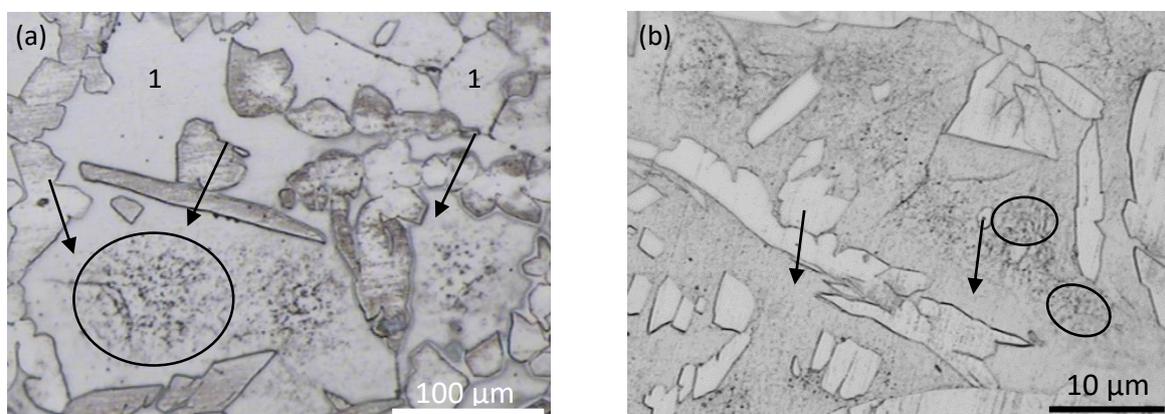


Figure 11. Images optiques de la surface de la (a) ZAT-HT et (b) ZF après l'essai DL-EPR.

Pour confirmer ces hypothèses, une analyse approfondie des différentes zones de la soudure a été menée après l'essai DL-EPR, à l'aide du MEB-EC/EDS et MET-EC/EDS aux échelles sub-micronique et nanométrique.

A.5.3 Analyses des précipités à l'échelle nanométrique dans la ZF

Les observations MEB-EC de la ZF montrent la présence de nombreux nano-précipités dans la ferrite. Aucun nano-précipité n'est détecté dans l'austénite. Ils sont présents à l'intérieur des grains ferritiques (figure 12 (a-b)) ou le long des joints de grains ferritiques (figure 12(c)). Ces nano-précipités ont la forme de plaquettes très fines, avec une longueur comprise entre 100 et 300 nm et une largeur inférieure à 10 nm. En raison de ces dimensions, il n'a pas été possible de déterminer la composition chimique des nano-précipités par MEB-EC/EDS. On peut souligner que la matrice adjacente aux précipités n'est pas dissoute après l'essai DL-EPR, suggérant qu'il n'y a pas eu d'appauvrissement

significatif en chrome au proche voisinage des nano-précipités. Les analyses de cette zone à l'échelle nanométrique à l'aide du MET-EC/EDS sont en cours pour valider ces résultats.

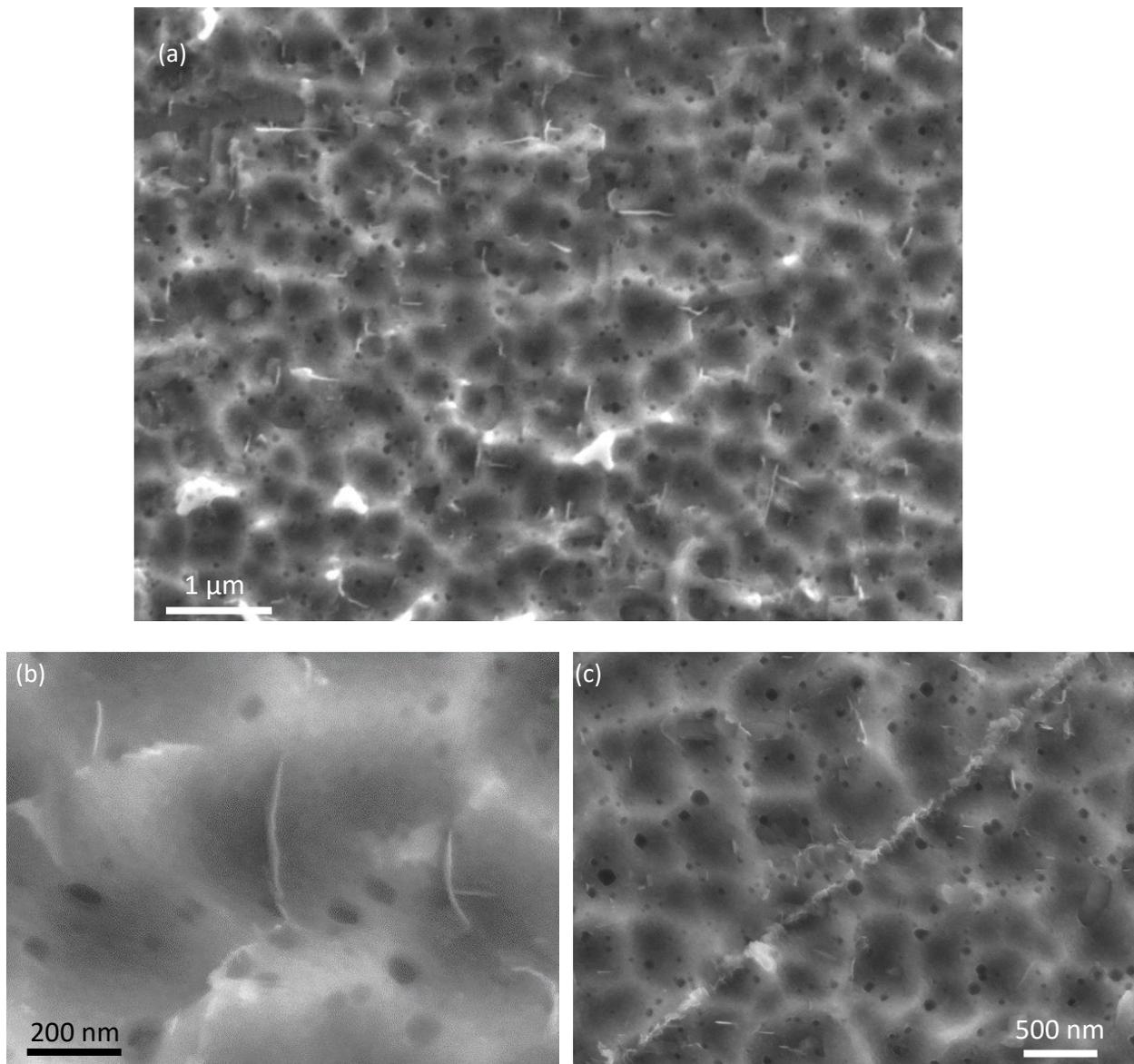


Figure 12. Micrographies MEB-EC (a-c) des précipités dans la ZF de la soudure après l'essai DL-EPR.

A.5.4 Analyses des précipités à l'échelle nanométrique dans la ZAT-HT

Les observations MEB-EC montrent également la présence de nombreux nano-précipités dans la ferrite de la ZAT-HT (et aucun dans l'austénite), figure 13(a). D'après la taille, la morphologie et la localisation, deux types de nano-précipités semblent être présents (de type 1 sur la figure 13(b) et de type 2 sur la figure 13(c)).

Les nano-précipités de type 1 sont principalement au sein des grains ferritiques. Ces nano-précipités sont sous la forme de bâtonnets, avec une longueur comprise entre 300 et 400 nm et une largeur d'environ 100 nm. Des analyses MEB-EC/EDS ont été réalisées sur ces précipités, tableau 7. En comparant qualitativement ces résultats à ceux obtenus dans la matrice environnante, on constate qu'ils sont enrichis en chrome et qu'ils contiennent de l'azote, renforçant à nouveau l'hypothèse de la présence de nitrures de chrome.

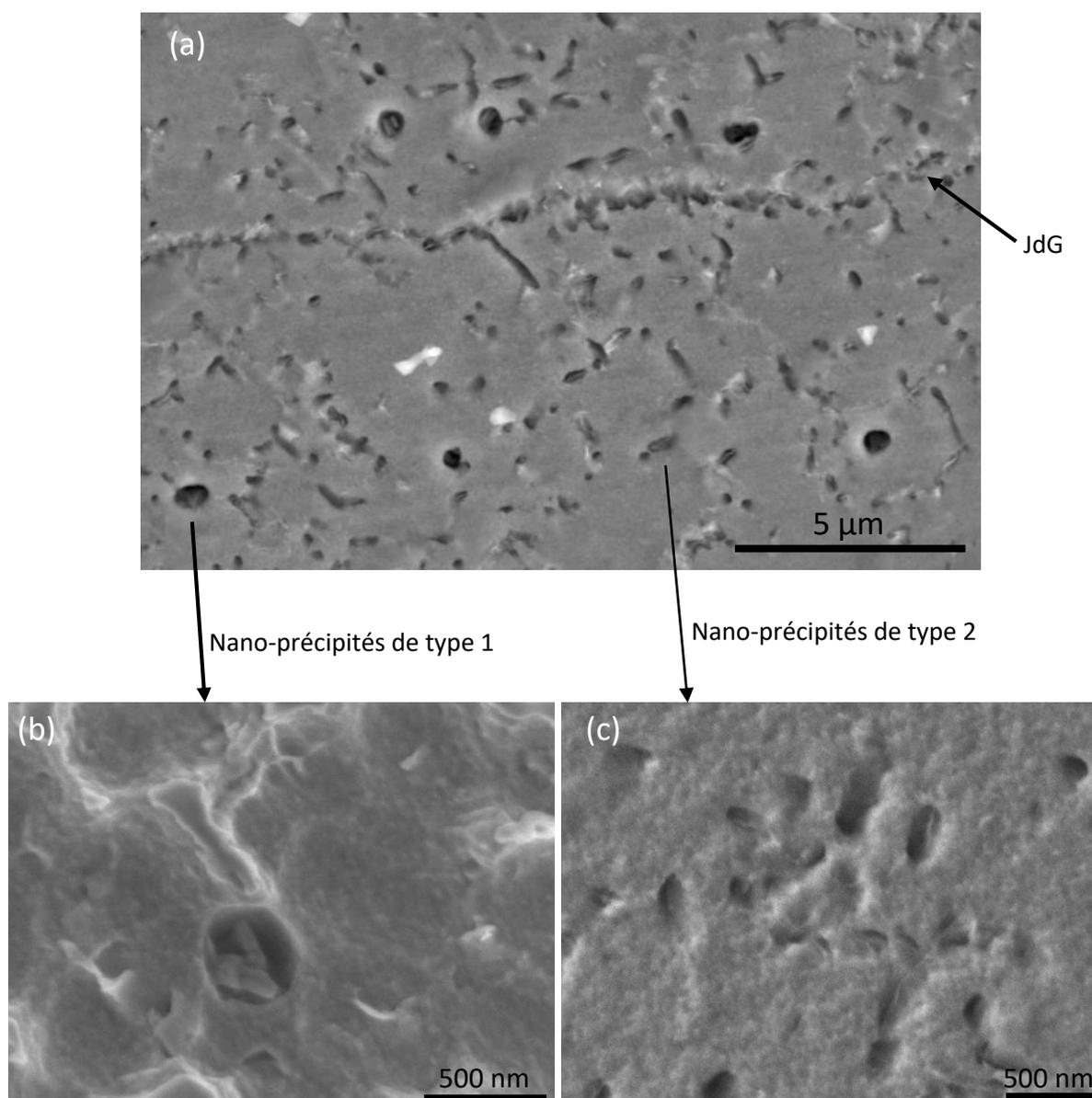


Figure 13. Micrographies MEB-EC (a-c) des nano-précipités dans la ZAT-HT de la soudure après l'essai DL-EPR.

Les nano-précipités de type 2 sont beaucoup plus nombreux (figure 12(a)). Ils sont similaires à ceux observés dans la ZF et sont aussi localisés dans les grains ferritiques et le long des JdG ferritiques. Ces nano-précipités sont sous la forme de plaquettes très fines, avec une longueur comprise entre 100 et 300 nm et une largeur inférieure à 10 nm. En raison de ces dimensions, il n'a pas été possible de déterminer la composition chimique des nano-précipités par MEB-EC/EDS. Plusieurs nano-précipités de type 2 ont pu être analysés par MET-EC/EDS et les compositions chimiques sont reportées dans le tableau 8. Des teneurs très élevées en chrome et azote sont trouvées, confirmant la présence de nitrures de chrome.

Tableau 7. Composition (MEB-EC/EDS, %mass.) des nano-précipités de type 1 dans la ZAT-HT (ND : non-déecté).

	C	N	O	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Précipité	1	0,9	2,0	0,3	0,7	28,4	1,0	63	1,9	0,8
Matrice (ferrite)	1,3	ND	1,8	0,4	0,2	22,9	1,2	69,2	2,4	0,5

Tableau 8. Composition chimique par MET-EC/EDS des nano-précipités de type 2 présents dans la ferrite de la ZAT-HT (% massique).

Précipités	N	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
1	3,1	0,4	0,7	55,7	1,0	37,4	1,4	0,3
2	5,0	0,3	1,0	80,2	0,6	12,1	0,3	0,5
3	4,6	0,2	0,7	58,6	1,3	32,9	1,4	0,3
4	8,4	0,2	0,9	68,7	0,8	19,9	0,9	0,2

Contrairement à la ZF, la matrice autour de tous les nano-précipités (types 1 et 2) est préférentiellement dissoute (figure 13(a-c)), suggérant la présence d'une zone déchromée. L'existence d'une zone déchromée au voisinage des précipités de type 2 (figure 14 (a-b)) a été confirmée par des profils MET-EC/EDS (figure 14(c)). La différence dans la teneur en chrome entre la matrice au cœur du grain et la matrice entourant le nanoprecipité est de l'ordre de 10% atomique.

Les relations d'orientation des nano-précipités avec la matrice ont été analysées à l'aide des motifs de diffraction de zones sélectionnées (en anglais, Selected area diffraction measurements (SADM) en utilisant un MET-EC. D'après les motif de diffraction d'un nano-précipité et de la matrice ferritique (figure 15), les relations d'orientation de $(001)Cr_2N//{(110)\alpha}$, $(110)Cr_2N//{(110)\alpha}$ et

$(112)\text{Cr}_2\text{N}/(010)\alpha$ ont été trouvés. Ceci montre que l'interface entre Cr_2N et la matrice est cohérente. Les nano-précipités présentent une structure cristalline hexagonale compacte. Dans la littérature^{11,12}, il a été démontré que les précipités Cr_2N présentes dans la ZAT-HT des soudures des aciers inoxydables super duplex et aciers inoxydables lean duplex sont du type hexagonal. Par ailleurs, il a été montré¹³ que les précipités Cr_2N formés dans la même nuance (LDSS 2202) après un traitement thermique court présentent une structure cristalline hexagonale compacte.

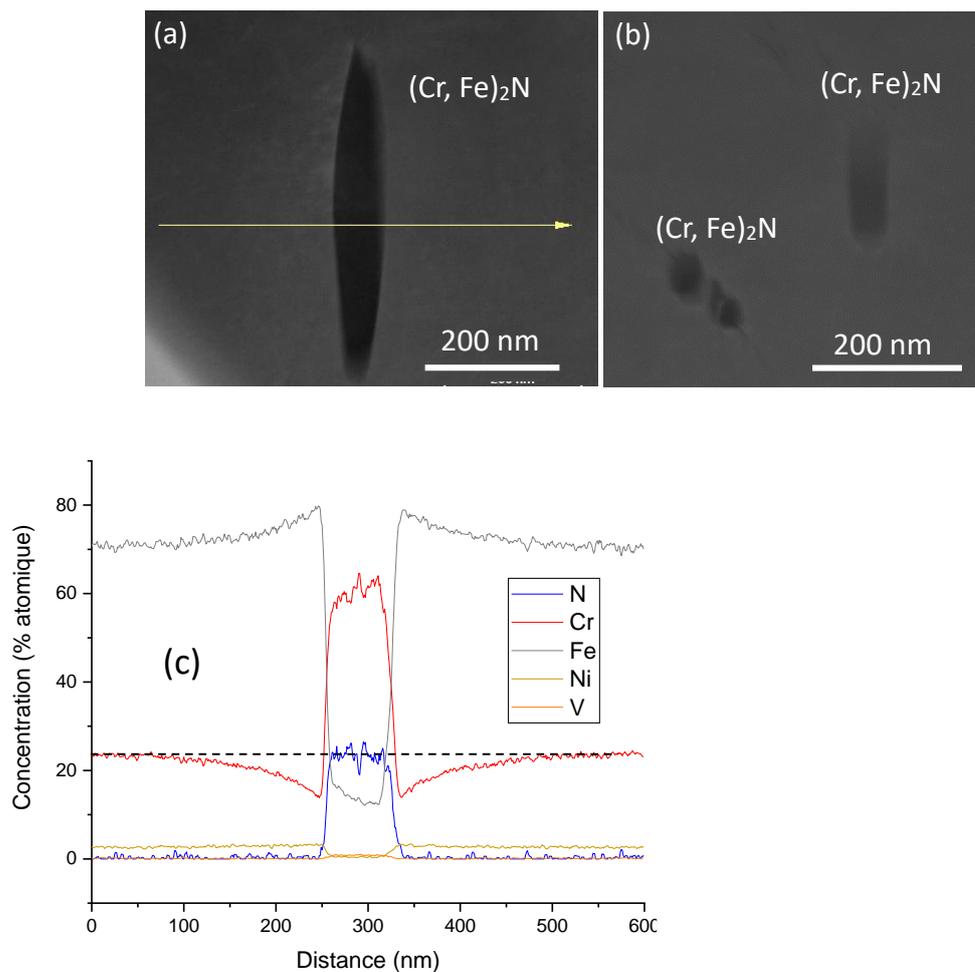


Figure 14. (a-b) Micrographies MET-EC de nano-précipités de type 2 présents dans la ferrite de la ZAT-HT. (c) Profils de concentration des éléments d'alliage le long de la flèche indiquée en jaune (déterminée par MET-EC/EDS avec un pas de 1nm).

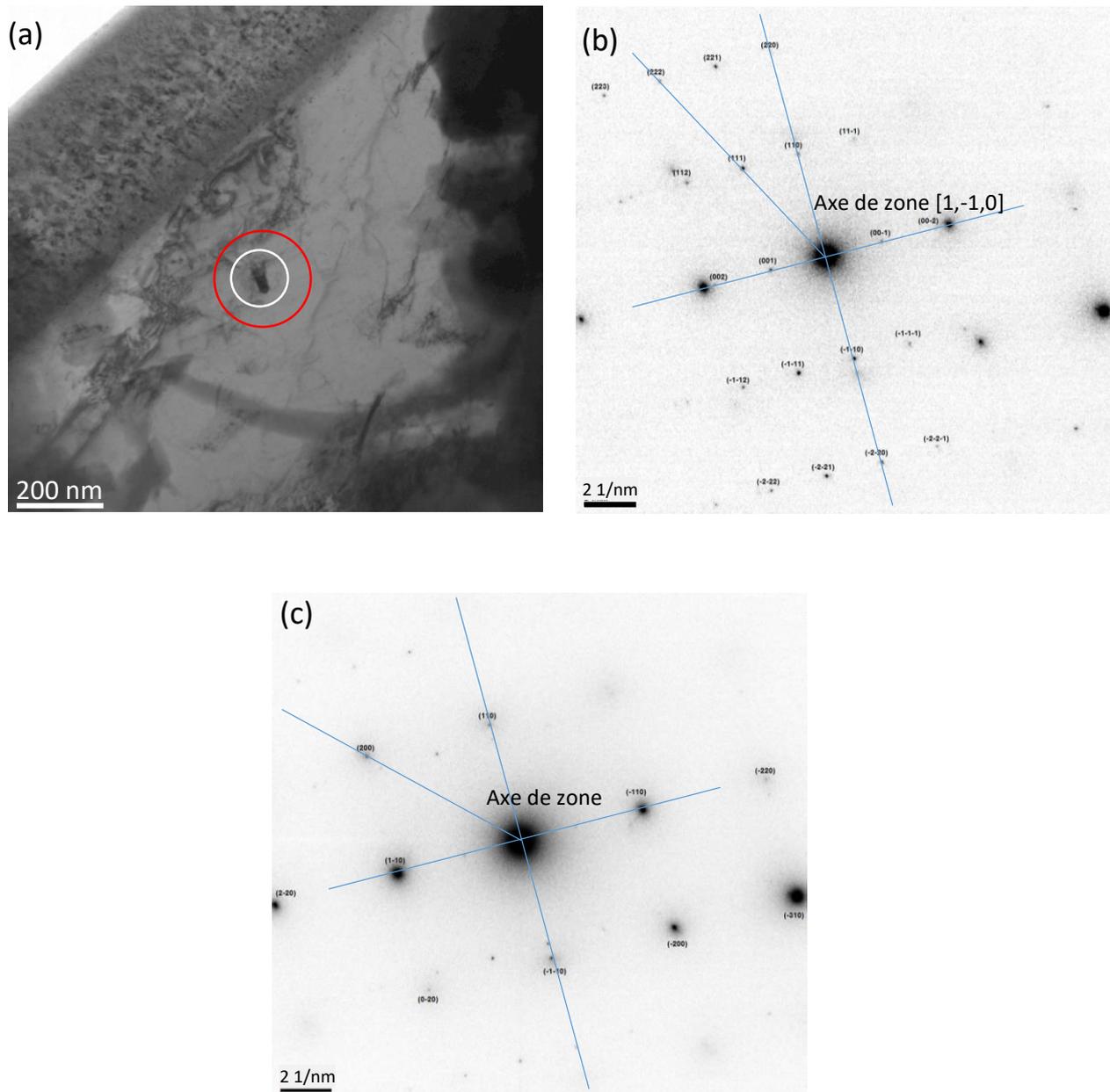


Figure 15. Micrographie MET-EC d'un nano-précipité Cr_2N dans la ZAT-HT. (b) Motifs de diffraction des zones sélectionnées obtenus dans le nano-précipité et (c) dans la matrice ferritique. Les cercle représentent les zone irradiées (blanc : nano-précipité et rouge : matrice ferritique)

Comme dans la ZF, il existe une zone dans la ferrite proche de l'interface avec l'austénite ne contenant pas (ou très peu) de nano-précipités, figure 16 (a-b). Comme évoqué ci-dessus, l'azote présent à cet endroit a eu le temps nécessaire pour diffuser vers les grains d'austénite et n'a pas précipité dans la ferrite sous forme de nano-précipités.

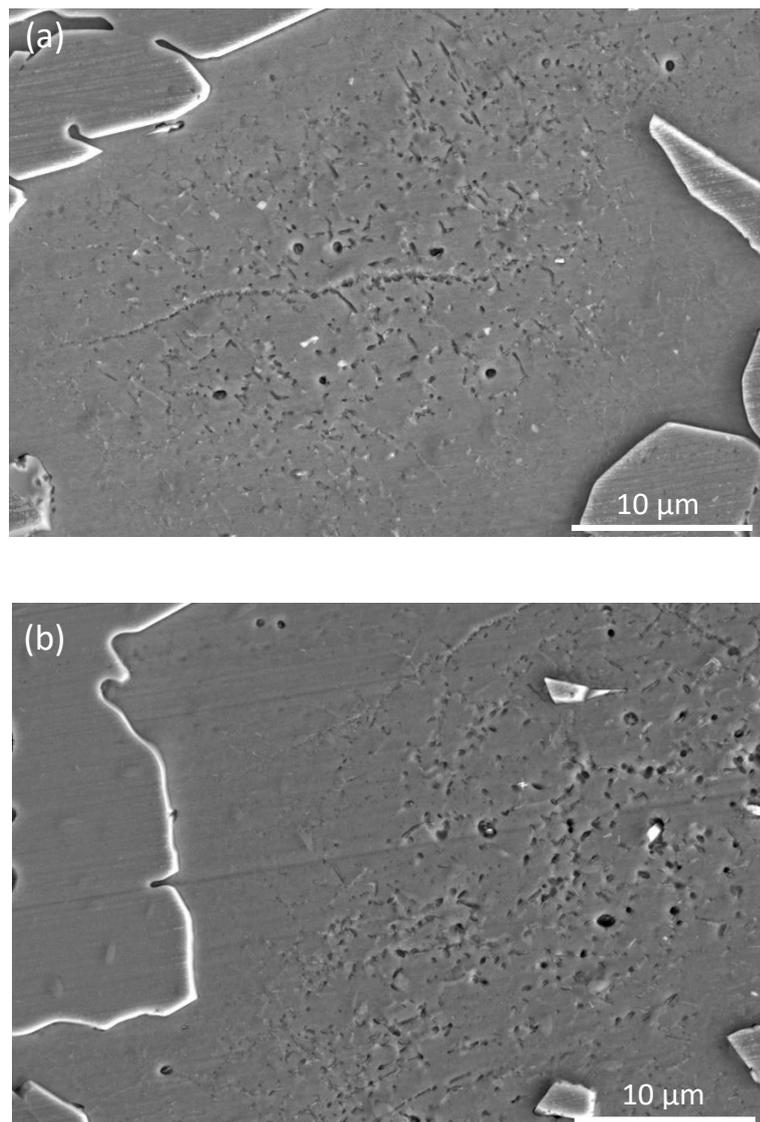


Figure 16. (a-b) Images MEB des zones proches des interfaces austénite / ferrite ne contenant pas de précipités.

A.5.3 Analyses des précipités à l'échelle nanométrique dans la ZAT-BT

Comme mentionné dans le chapitre 1 (section B.1.3.1), la ZAT-BT est chauffée entre 950 °C et 650 °C et refroidit à une vitesse très rapide. Elle présente donc une microstructure similaire à celle du MdB. Par ailleurs, aucun nano-précipité n'a été détecté dans cette zone car la ferrite n'a pas été sursaturée en azote.

A.6 Contraintes résiduelles et microdureté dans les phases des différentes zones de la soudure

L'état de contraintes résiduelles généré par le procédé de soudage a été analysé par phase (ferrite, austénite) dans la ZF et la ZAT-HT, à l'aide de la méthode $\sin^2\psi$ basée sur la DRX. Deux valeurs ont été proposées, dans la direction axiale et dans la direction orthoradiale. Les résultats obtenus sont présentés dans l'Annexe 3. Dans les deux phases des deux zones (ZF et ZAT-HT), ces résultats ne sont pas exploitables en raison de la présence de gros grains et / ou d'un matériau texturé (conduisant à une forte dispersion des points dans les graphes 2θ en fonction de $\sin^2\psi$).

A.7 Microdureté dans les phases des différentes zones de la soudure

Les résultats des mesures de microdureté par la méthode Vickers sont montrés dans la figure 17. Les valeurs de microdureté dans les différentes zones de la soudure (ZF, ZAT-HT et ZAT-BT) sont légèrement inférieures à celles du MdB (échantillon qui jamais a été en contact avec le procédé de soudage). Cet effet d'adoucissement est lié à plusieurs facteurs : recristallisation et/ou restauration des grains (ZAT-BT), augmentation de la taille de grains et augmentation du taux de ferrite dans les zones de la soudure (ZF et ZAT-HT).

Les mesures de dureté obtenues sont cohérentes avec les cartographies de KAM (section A.3, figures 3(e), 4(e), 5(e) et 6(e)) indiquant que toutes les zones de la soudure présentent un degré de déformation plus faible que celui du MdB.

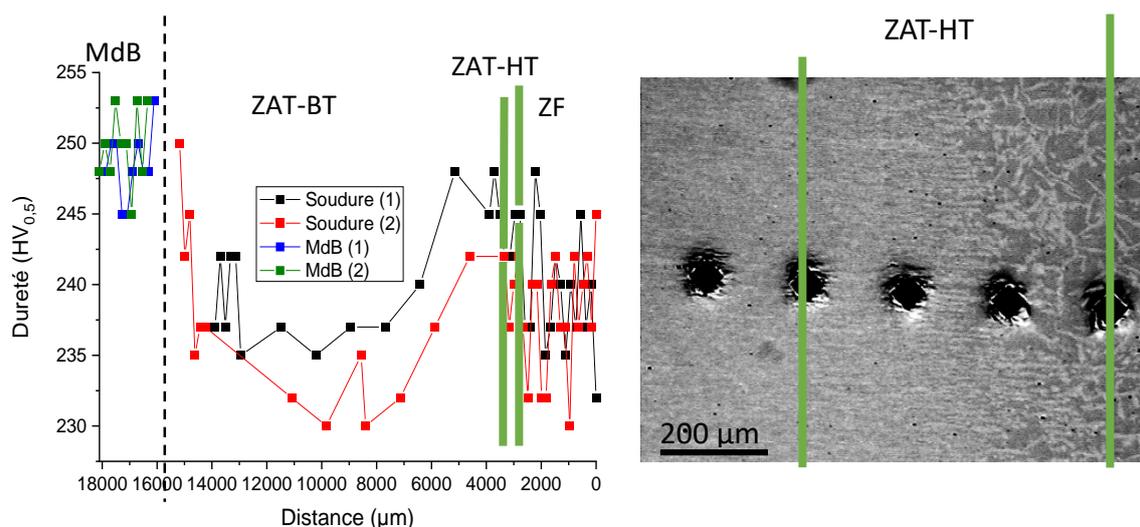


Figure 17. Evolution de la microdureté sur une coupe transversale de la soudure.

A.7 Analyses des propriétés physico-chimiques du film natif dans les différentes zones

Le film passif natif formé dans les différentes zones de la soudure a été caractérisé par AES et XPS (composition et épaisseur). Les résultats sont présentés dans l'Annexe 4. Il apparaît que les principaux paramètres permettant d'évaluer le caractère protecteur du film passif natif (comme l'épaisseur, les rapports Cr/Fe et oxydes/hydroxydes) varient peu d'une zone à l'autre. Les propriétés physico-chimiques du film passif natif ne sont pas un paramètre d'ordre suffisant expliquant les différences observées dans le comportement en corrosion par piqûres des zones.

B. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DU COMPORTEMENT ET LA SENSIBILITE A LA CORROSION PAR PIQURES PAR ZONE DE LA COUPE TRANSVERSALE DE LA SOUDURE

Cette deuxième partie du chapitre présente le comportement en corrosion des différentes zones de la soudure et du MdB. Les résultats des essais PPT et les courbes locales de polarisation sont analysés en tenant compte de la microstructure de chaque zone. Des hypothèses sur la nature des sites précurseurs des piqûres sont alors proposées.

B.1 Sensibilité à la corrosion par piqûres des différentes zones dans 0.5M NaCl (pH = 3) à 35 °C

Les paramètres sélectionnés pour l'essai PPT sont $E_1 = -0,6$ V vs ECS pendant 2 secondes et $E_2 = 1$ V vs ECS pendant 5 secondes, avec un nombre de cycles égal à 10. La figure 18 (a-b) montre la densité globale de piqûres et la superficie moyenne des piqûres issues de l'analyse statistique dans chaque zone. La densité globale de piqûres a été calculée en divisant le nombre total de piqûres par zone par la surface totale de la zone correspondante.

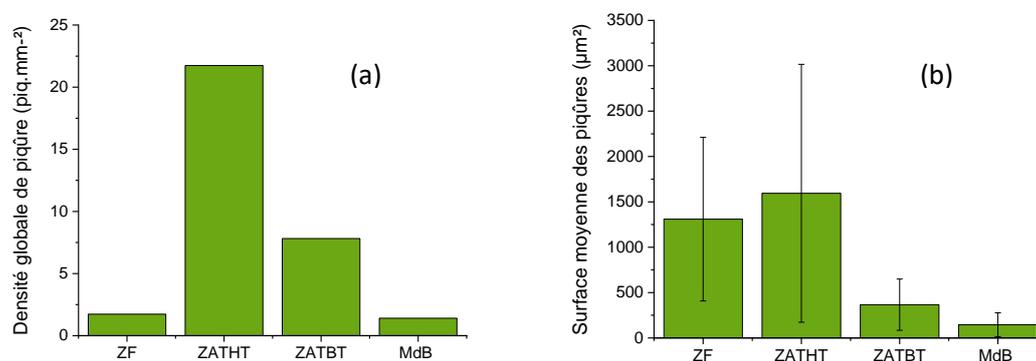


Figure 18. Histogrammes obtenus à partir de l'analyse statistique de l'essai PPT à 35°C : (a) densité globale de piqûres et (b) superficie moyenne des piqûres (par zone et en coupe transversale polie).

La ZAT-HT est la zone avec la densité la plus élevée en sites d'amorçage de piqûres (figure 18 (a)). La densité globale de piqûres dans cette zone (~ 22 piqûres / mm^2) est 3 fois plus élevée que dans la ZAT-BT (~ 8 piqûres / mm^2) et 10 fois plus élevée que dans la ZF et le MdB (autour de 2 piqûres / mm^2). Ces résultats montrent que la ZAT-HT est la zone la plus sensible à la corrosion par piqûres en coupe transversale polie miroir. A l'opposé, la ZF et le MdB sont les zones les moins sensibles à la corrosion par piqûres (très faible densité globale de piqûres).

Dans tous les cas (MdB, ZAT-BT, ZAT-HT, ZF), la ferrite se dissout préférentiellement tandis que l'austénite reste intacte, figure 19 (a-h). Cela conduit à la formation de piqûres de forme très irrégulière. On peut noter la présence d'îlots d'austénite intacts à l'intérieur des piqûres. Compte tenu des conditions physico-chimiques à l'intérieur des piqûres (milieu beaucoup plus agressif que dans le cœur de la solution), l'austénite semble très résistante à la corrosion par piqûres. Par conséquent, la superficie moyenne des piqûres (figure 18 (b)) dépend des caractéristiques physico-chimiques (taille et composition) et mécaniques (notamment l'état de contraintes résiduelles) des grains ferritiques. La superficie moyenne des piqûres est donc plus grande dans la ZF et ZAT-HT (taille de grains élevée). La valeur très élevée de l'écart-type associée à la superficie moyenne des piqûres dans la ZAT-HT est également liée à la coalescence de piqûres lors de l'essai PPT conduisant à la formation de très grosses piqûres. Ce phénomène de coalescence n'a été observé que dans cette zone.

Ce dernier résultat (dissolution préférentielle de la ferrite et austénite intacte) montre que l'austénite est très résistante à la corrosion par piqûres dans toutes zones de la soudure. Ce comportement est cohérent avec la valeur du PREN. En effet, le PREN de l'austénite est systématiquement plus élevé que celui de la ferrite. Cette différence (très marquée dans la ZAT-HT et la ZF, tableaux 2 à 5), pourrait être due à la partition de l'azote en solution solide (~ 100 % dans l'austénite)^{14, 15, 16}.

B.2 Nature des sites précurseurs dans les différentes zones dans 0.5 M NaCl (pH = 3) à 35 °C

La nature des sites précurseurs de la corrosion par piqûres est ensuite discutée à partir des essais PPT et d'observations de la surface post-mortem, en tenant compte de la microstructure des différentes zones (paragraphe précédents). Deux types de sites précurseurs sont identifiés dans le MdB. Le premier type de sites contient des inclusions d'oxydes (figure 18(a)). Ces résultats sont cohérents avec ceux de la littérature qui indiquent que les inclusions contenant notamment CaO sont des sites préférentiels d'amorçage de piqûres^{17,18,19,20}. Par ailleurs, il a été montré dans de nombreux travaux^{17, 18, 12, 21, 22, 23, 24, 25, 26} que les interfaces entre les inclusions d'oxydes et la matrice adjacente sont incohérentes et riches en dislocations (favorisant l'amorçage de piqûres). Les sites contenant des

particules de BN pourraient également être des sites précurseurs. Ce premier type de sites est donc lié à la propreté inclusionnaire des zones à l'échelle microscopique. Le deuxième type de sites contient des interfaces austénite / ferrite (figure 18(b)). Cette observation est également cohérente avec les conclusions de la littérature. D'après la littérature^{17,27}, le gradient de contraintes résiduelles est le paramètre d'ordre 1 dans l'amorçage de piqûres aux interfaces α / γ .

Les mêmes types de sites précurseurs que précédemment pourraient être considérés dans la ZAT-BT (qui ne subit pas de traitements thermiques à haute température). Les différences observées entre le MdB et la ZAT-BT dans la figure 18(a) (plus de piqûres dans la ZAT-BT) seraient alors connectées avec leur état de déformation (état mécanique). Pour confirmer cette hypothèse il faudrait faire des analyses des dislocations à l'aide du MET, par exemple. Par ailleurs, un autre facteur qui pourrait impacter le comportement en corrosion par piqûres du MdB est la déformation plastique post-recuit (montré sur la cartographie du KAM, figure 3). Dans le cas des aciers inoxydables duplex, la déformation plastique et les paramètres électrochimiques présentent une relation non-linéaire qui dépend des plusieurs variables telles que, la nature des dislocations, l'activation des différents types de dislocations, la rugosité de la surface, parmi autres...²⁸ Par conséquent, pour déterminer l'impact de la déformation plastique sur le MdB et les différentes zones de la soudure il est nécessaire de réaliser des caractérisations plus approfondies.

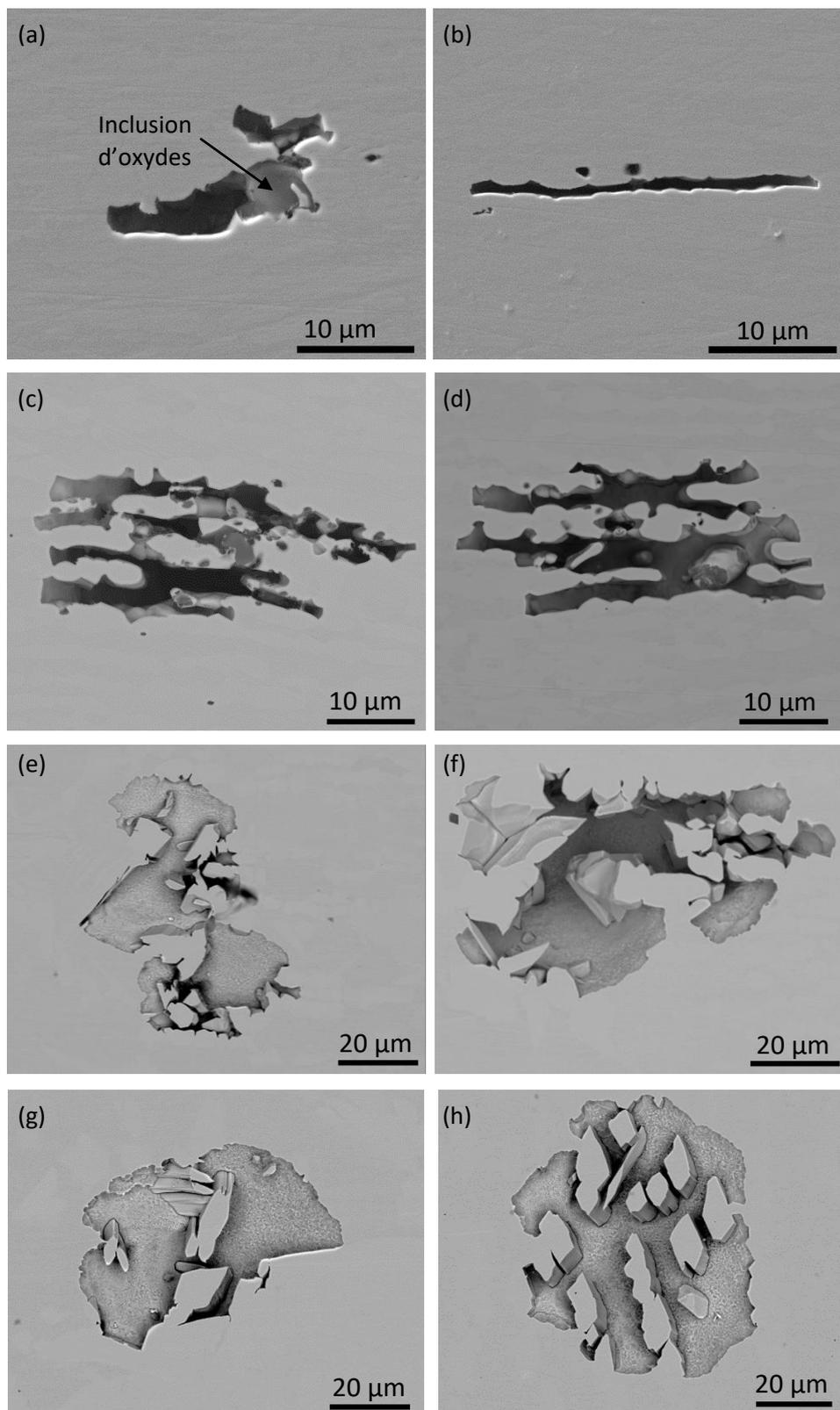


Figure 19. Micrographies MEB-EC de piqûres formées au cours de l'essai PPT dans 0,5 M NaCl (pH = 3) à 35 °C dans : (a-b) MdB, (c-d) ZAT-BT, (e-f) ZAT-HT et (g-h) ZF.

Dans la ZF, les sites précurseurs pourraient correspondre aux inclusions d'oxydes (figure 10) comme dans le MdB et aux nano-précipités de Cr_2N , même si ils ne sont pas entourés par une zone déchromée. Même en absence de zone déchromée, des piqûres peuvent être détectées à l'aplomb des Cr_2N ²⁹. L'amorçage des piqûres requiert préalablement la dissolution de la particule (étape à priori relativement lente), puis la mise à nu du métal sous-jacent. On peut supposer qu'au cours de l'essai PPT qui est assez rapide (temps de la période active au cours d'un cycle = 5 s), toutes les conditions décrites précédemment ne sont réunies qu'autour d'un faible nombre de nano-précipités. Cette hypothèse est cohérente avec la faible densité de piqûres trouvées pour la ZF (figure 18 (a)).

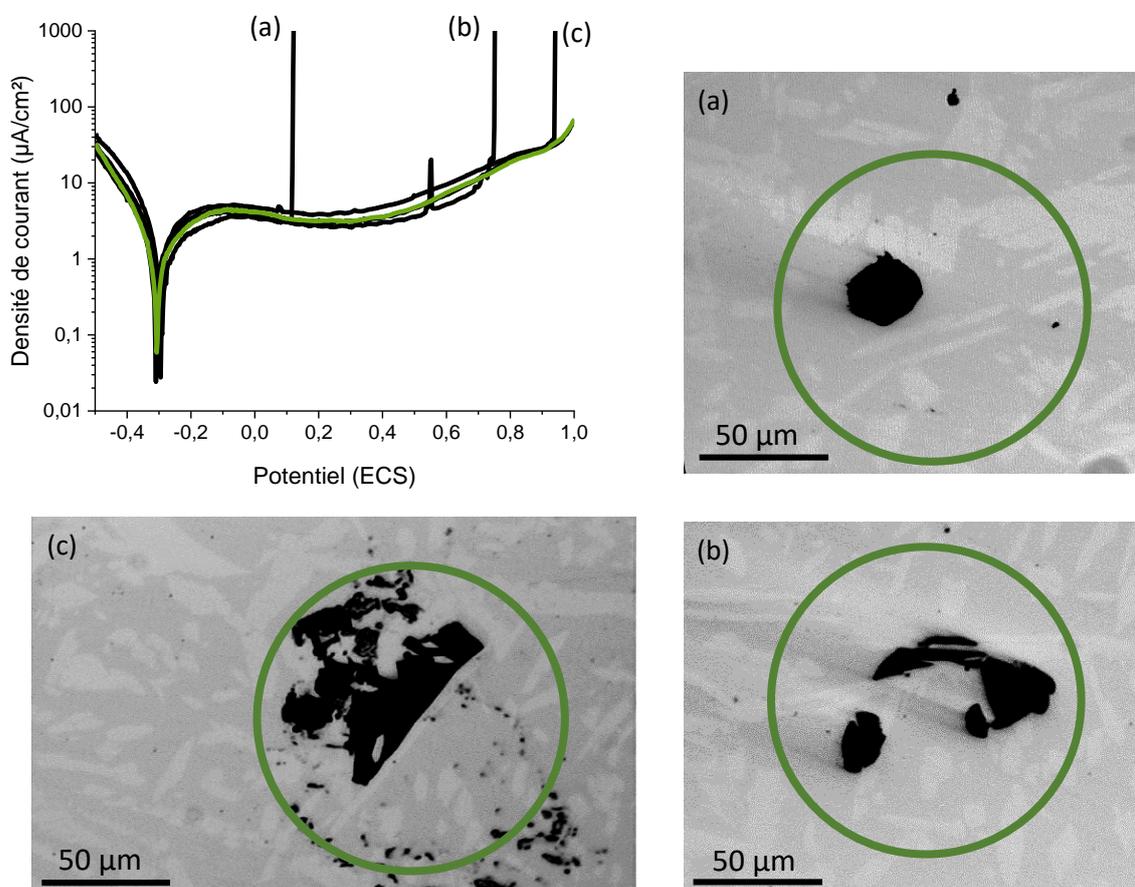


Figure 20. Courbes de polarisation locales (0,5 M NaCl, pH = 3, à 35 °C, 1 mV/s, diamètre de capillaires = 150 µm) dans la ZF. (a-c) Micrographies optiques des sites où les essais locaux ont été réalisés.

En complément, des courbes locales de polarisation ont été tracées dans la ZF dans le même milieu que celui utilisé pour l'essai PPT, figure 20. Plusieurs essais ont conduit à l'amorçage de piqûres stables. Les potentiels de piqûres sont répartis dans deux intervalles de potentiels (autour 0,1 V vs ECS (comme le site (a) de la figure 20) et au-dessus de 0,6 V vs ECS (comme les sites (b) et (c) de la figure 20)), renforçant l'hypothèse de la présence de deux types de sites précurseurs. Le premier intervalle correspond à celui trouvé pour les inclusions d'oxydes pour des couples aciers inoxydables / milieux comparables^{16,18}. Le deuxième intervalle (au-dessus de 0,6 V vs ECS) correspondrait alors aux Cr₂N sans zone déchromée. Dans tous les cas, les observations optiques après les essais locaux montrent (comme dans le cas de l'essai PPT) que la ferrite se dissout et que l'austénite reste intacte.

Dans la ZAT-HT, les sites précurseurs pourraient correspondre aux nano-précipités de Cr₂N qui sont toutes entourées d'une zone déchromée. De nombreuses études^{9,15,20,23,24-29,30,31-38,,39-48,49-53} dans la littérature ont montré que ces sites sont des sites précurseurs de la corrosion par piqûres à des potentiels appliqués relativement bas. En effet, la dissolution préférentielle de la zone déchromée conduit rapidement à la formation d'une crevasse à l'interface matrice / particule dans laquelle les conditions physico-chimiques favorables à la propagation de piqûres stables sont rapidement réunies. Dans ces conditions, de nombreuses piqûres peuvent être amorcées au cours de l'essai PPT.

Par conséquent, la présence ou pas de la zone déchromée autour des nano-Cr₂N pourrait expliquer les différences entre ZAT-HT et ZF sur la figure 18 (a). L'existence de la zone déchromée dépend de la diffusion du chrome de la matrice vers la zone entourant les nano-précipités.

C. CONCLUSION DU CHAPITRE

Cette étude de la coupe transversale loin de la surface a été entreprise afin d'établir des liens entre la microstructure des différentes zones (ZF, ZAT-HT, ZAT-BT et MdB) et leur comportement en corrosion par piqûres. La coupe transversale a été polie jusqu'à 1 μm (suspension diamantée) afin de réduire le nombre d'imperfections (tels que, topographiques) ou d'hétérogénéités métallurgiques et physico-chimiques générées lors du soudage / décapage présents dans la surface de la soudure.

Les résultats décrits et analysés dans ce chapitre montrent que la propreté inclusionnaire (plus spécialement les inclusions d'oxydes contenant du calcium) sont un paramètre du premier ordre dans l'amorçage de piqûres dans la ZF, la ZAT-BT et le MdB. En outre, dans la ZF les piqûres s'amorçeraient sur les nano-précipités même si ils ne sont pas entourés par une zone appauvrie en chrome. Dans le MdB et la ZAT-BT, les gradients de contraintes aux interfaces α / γ pourraient aussi être des sites précurseurs. Dans la ZAT-HT les piqûres s'amorçeraient sur les nano-précipités Cr_2N entourés par une matrice déchromée. La présence d'une zone déchromée autour des nano-précipités dans la ZAT-HT est également un facteur augmentant la sensibilité à la corrosion par piqûres de la zone considérée. En coupe transversale polie, la ZAT-HT est alors la zone la plus sensible à la corrosion par piqûres de la soudure.

L'azote présent dans les grains austénitiques (en solution solide) semble jouer un rôle très important dans la phase de propagation. L'austénite est très résistante à la corrosion par piqûres. En effet, les piqûres se propagent uniquement dans la ferrite et les îlots d'austénite présents dans les piqûres (milieu très agressifs) restent intacts.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Liao, J. Nitride precipitation in weld HAZs of a duplex stainless steel. *ISIJ Int.* **41**, 460–467 (2001).
2. Shamanian, M., Kangazian, J. & Szpunar, J. A. Insights into the microstructure evolution and crystallographic texture of API X-65 steel/UNS S32750 stainless steel dissimilar welds by EBSD analysis. *Weld. World* **65**, 973–986 (2021).
3. Kangazian, J. & Shamanian, M. Micro-texture and corrosion behavior of dissimilar joints of UNS S32750 stainless steel/UNS N08825 Ni-based superalloy. *Mater. Charact.* **155**, 109802 (2019).
4. Eghlimi, A., Shamanian, M., Eskandarian, M., Zabolian, A. & Szpunar, J. A. Characterization of microstructure and texture across dissimilar super duplex/austenitic stainless steel weldment joint by austenitic filler metal. *Mater. Charact.* **106**, 208–217 (2015).
5. Chaeikar, S. S. Examination of inclusion size distributions in duplex stainless steel using electrolytic extraction. *Master Sci. Thesis* (2013).
6. Régis Blondeau. *Metallurgy and Mechanics of Welding*. (2007).
7. Acciari, H. A., Guastaldi, A. C. & Brett, C. M. A. On the development of the electrochemical potentiokinetic method. *Electrochim. Acta* **46**, 3867–3877 (2001).
8. Číhal, V., Lasek, S., Blahetová, M., Kalabisová, E. & Krhutová, Z. Trends in the electrochemical polarization potentiodynamic reactivation method - EPR. *Chem. Biochem. Eng. Q.* **21**, 47–54 (2007).
9. Chan, K. W. & Tjong, S. C. Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels. *Materials (Basel)*. **7**, 5268–5304 (2014).
10. LIPPOLD, John C.; KOTECKI, D. J. *Welding metallurgy and weldability of stainless steel*. (Wisley & sons, 2005).
11. Ramirez, A. J., Lippold, J. C. & Brandi, S. D. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **34 A**, 1575–1597 (2003).
12. Zhang, Z. *et al.* Effect of post-weld heat treatment on microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS S31803 duplex stainless steel welds. *Corros. Sci.* **62**, 42–50 (2012).
13. Erazmus-Vignal, P., Vignal, V., Saedlou, S. & Krajcarz, F. Corrosion behaviour of sites containing (Cr, Fe)²⁺N particles in thermally aged duplex stainless steel studied using capillary techniques, atomic force microscopy and potentiostatic pulse testing method. *Corros. Sci.* **99**, 194–204 (2015).
14. Simmons, J. W. Overview: High-nitrogen alloying of stainless steels. *Mater. Sci. Eng. A* **207**, 159–169 (1996).
15. Ogawa, T. & Koseki, T. Effect of composition profiles on metallurgy and corrosion behavior of duplex stainless steel weld metals. *Weld. J.* **68**, 181 (1989).
16. Davis, J. R. *Corrosion of weldments*. (2006).
17. Vignal, V., Mary, N., Oltra, R. & Peultier, J. A Mechanical–Electrochemical Approach for the Determination of Precursor Sites for Pitting Corrosion at the Microscale. *J. Electrochem. Soc.* **153**, B352 (2006).
18. Ha, H. Y., Park, C. J. & Kwon, H. S. Effects of non-metallic inclusions on the initiation of pitting corrosion in 11% Cr ferritic stainless steel examined by micro-droplet cell. *Corros. Sci.* **49**, 1266–1275 (2007).
19. Yang, Z. *et al.* Pitting initiation and propagation of X70 pipeline steel exposed to chloride-containing environments. *Materials (Basel)*. **10**, 1–14 (2017).
20. Hara, N., Hirabayashi, K., Sugawara, Y. & Muto, I. Improvement of pitting corrosion resistance of type 316L stainless steel by potentiostatic removal of surface MnS inclusions. *Int. J. Corros.* **2012**, (2012).
21. Yang, Y., Yan, B., Li, J. & Wang, J. The effect of large heat input on the microstructure and corrosion behaviour of simulated heat affected zone in 2205 duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **53**, 3756–3763 (2011).
22. Mary, N., Vignal, V., Oltra, R. & Coudreuse, L. Advances in local mechano-electrochemistry for

- detecting pitting corrosion in duplex steels. *J. Mater. Res.* **19**, 3688–3694 (2004).
23. Jafari, K. A comparative study on two standardised electrochemical methods with emphasis the effect of microstructure and inclusions on pitting corrosion on duplex stainless steel. (2016).
 24. Sicupira, D. C., Frankel, G. S. & Lins, D. F. C. Pitting corrosion of welds in UNS S32304 lean duplex stainless steel. *Mater. Corros.* **67**, 440–448 (2016).
 25. Gao, J., Jiang, Y., Deng, B., Ge, Z. & Li, J. Determination of pitting initiation of duplex stainless steel using potentiostatic pulse technique. *Electrochim. Acta* **55**, 4837–4844 (2010).
 26. Zhang, Z., Jing, H., Xu, L., Han, Y. & Zhao, L. Investigation on microstructure evolution and properties of duplex stainless steel joint multi-pass welded by using different methods. *Mater. Des.* **109**, 670–685 (2016).
 27. Vignal, V., Delrue, O., Peultier, J. & Oltra, R. Local Mechanical-Electrochemical Behaviour of Duplex Stainless Steels: a Novel Approach for Mapping Precursor Sites for Pitting Corrosion. *ECS Trans.* **3**, 99–104 (2007).
 28. *Mechanical and Electro-chemical Interactions Under Tribocorrosion: From Measurements to Modelling for Building a Relevant Monitoring Approach.* (2021).
 29. Erasmus-Vignal, P., Vignal, V., Saedlou, S. & Krajcarz, F. Corrosion behaviour of sites containing (Cr, Fe)₂N particles in thermally aged duplex stainless steel studied using capillary techniques, atomic force microscopy and potentiostatic pulse testing method. *Corros. Sci.* **99**, 194–204 (2015).
 30. Zhang, Z. *et al.* Effects of nitrogen in shielding gas on microstructure evolution and localized corrosion behavior of duplex stainless steel welding joint. *Appl. Surf. Sci.* **404**, 110–128 (2017).
 31. Ha, H. & Kwon, H. Effects of Cr₂N on Pitting Corrosion of High Nitrogen Stainless Steel Investigated by Micro-droplet Cell. *ECS Meet. Abstr.* **MA2005-02**, 367–367 (2006).
 32. Deng, B. *et al.* Effect of thermal cycles on the corrosion and mechanical properties of UNS S31803 duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **51**, 2969–2975 (2009).
 33. Zhao, H., Zhang, Z., Zhang, H., Hu, J. & Li, J. Effect of aging time on intergranular corrosion behavior of a newly developed LDX 2404 lean duplex stainless steel. *J. Alloys Compd.* **672**, 147–154 (2016).
 34. Zhang, Z. *et al.* Effect of post-weld heat treatment on microstructure evolution and pitting corrosion resistance of electron beam-welded duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **141**, 30–45 (2018).
 35. Zhang, Z. *et al.* Effect of isothermal aging on the pitting corrosion resistance of UNS S82441 duplex stainless steel based on electrochemical detection. *Corros. Sci.* **93**, 120–125 (2015).
 36. Jeon, S. H., Hur, D. H., Kim, H. J. & Park, Y. S. Effect of Ce addition on the precipitation of deleterious phases and the associated intergranular corrosion resistance of 27Cr-7Ni hyper duplex stainless steels. *Corros. Sci.* **90**, 313–322 (2015).
 37. Zanutto, F., Grassi, V., Merlin, M., Balbo, A. & Zucchi, F. Effect of brief heat treatments performed between 650 and 850°C on corrosion behaviour of a lean duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **94**, 38–47 (2015).
 38. Yang, Y. *et al.* Effect of a brief post-weld heat treatment on the microstructure evolution and pitting corrosion of laser beam welded UNS S31803 duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **65**, 472–480 (2012).
 39. Toro, A., Misiolek, W. Z. & Tschiptschin, A. P. Correlations between microstructure and surface properties in a high nitrogen martensitic stainless steel. *Acta Mater.* **51**, 3363–3374 (2003).
 40. Gholami, M., Hoseinpoor, M. & Moayed, M. H. A statistical study on the effect of annealing temperature on pitting corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **94**, 156–164 (2015).
 41. Mohammed, G. R., Ishak, M., Aqida, S. N. & Abdulhadi, H. A. Effects of heat input on microstructure, corrosion and mechanical characteristics of welded austenitic and duplex stainless steels: A review. *Metals (Basel)*. **7**, (2017).
 42. Ha, H. Y. & Kwon, H. S. Effects of Cr₂N on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels. *Electrochim. Acta* **52**, 2175–2180 (2007).

43. Kim, H. J. *et al.* Investigation of the sensitization and intergranular corrosion of tube-to-tubesheet welds of hyper duplex stainless steel using an electrochemical reactivation method. *Corros. Sci.* **87**, 60–70 (2014).
44. Hou, Y., Nakamori, Y., Kadoi, K., Inoue, H. & Baba, H. Initiation mechanism of pitting corrosion in weld heat affected zone of duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **201**, 110278 (2022).
45. Han, Y. *et al.* Microstructure and Corrosion Studies on Different Zones of Super Duplex Stainless Steel UNS S32750 Weldment. *Front. Mater.* **7**, 1–15 (2020).
46. Ito, M. *et al.* Identification of Chromium-Depleted Area around Chromium Nitride Precipitates in Heat-affected Zone of Lean-Duplex Stainless Steel and *In-situ* Observation of Preferential Dissolution by EC-AFM. *ISIJ Int.* **62**, 568–576 (2022).
47. Han, L. *et al.* Influence of heat input on microstructure, hardness and pitting corrosion of weld metal in duplex stainless steel welded by keyhole-TIG. *Mater. Charact.* **175**, 111052 (2021).
48. Zhang, Z. *et al.* Influence of microstructure and elemental partitioning on pitting corrosion resistance of duplex stainless steel welding joints. *Appl. Surf. Sci.* **394**, 297–314 (2017).
49. Kang, D. H. & Lee, H. W. Study of the correlation between pitting corrosion and the component ratio of the dual phase in duplex stainless steel welds. *Corros. Sci.* **74**, 396–407 (2013).
50. Liou, H. Y., Hsieh, R. I. & Tsai, W. T. Microstructure and stress corrosion cracking in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels. *Corros. Sci.* **44**, 2841–2856 (2002).
51. Chen, T. H. & Yang, J. R. Microstructural characterization of simulated heat affected zone in a nitrogen-containing 2205 duplex stainless steel. *Mater. Sci. Eng. A* **338**, 166–181 (2002).
52. Lo, K. H., Shek, C. H. & Lai, J. K. L. Recent developments in stainless steels. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **65**, 39–104 (2009).
53. Garzón, C. M., Serna, C. A., Brandi, S. D. & Ramirez, A. J. The relationship between atomic partitioning and corrosion resistance in the weld-heat affected zone microstructures of UNS S32304 duplex stainless steel. *J. Mater. Sci.* **42**, 9021–9029 (2007).
54. Sridhar, N. & Kolts, J. Effects of Nitrogen on the Selective Dissolution of a Duplex Stainless Steel. *Corrosion* **43**, 646–651 (1987).
55. Ma, X. P., Wang, L. J., Liu, C. M. & Subramanian, S. V. Microstructure and properties of 13Cr5Ni1Mo0.025Nb0.09V0.06N super martensitic stainless steel. *Mater. Sci. Eng. A* **539**, 271–279 (2012).
56. Kim, H. J., Jeon, S. H., Kim, S. T. & Park, Y. S. Influence of the shielding gas composition on the passive film and erosion corrosion of tube-to-tube sheet welds of hyper duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **91**, 140–150 (2015).
57. Chehuan, T., Dreilich, V., de Assis, K. S., de Sousa, F. V. V. & Mattos, O. R. Influence of multipass pulsed gas metal arc welding on corrosion behaviour of a duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **86**, 268–274 (2014).
58. Jiang, Y. *et al.* Influence of Creq/Nieq on pitting corrosion resistance and mechanical properties of UNS S32304 duplex stainless steel welded joints. *Corros. Sci.* **70**, 252–259 (2013).
59. Chen, L., Tan, H., Wang, Z., Li, J. & Jiang, Y. Influence of cooling rate on microstructure evolution and pitting corrosion resistance in the simulated heat-affected zone of 2304 duplex stainless steels. *Corros. Sci.* **58**, 168–174 (2012).
60. Kim, S. T., Jang, S. H., Lee, I. S. & Park, Y. S. Effects of solution heat-treatment and nitrogen in shielding gas on the resistance to pitting corrosion of hyper duplex stainless steel welds. *Corros. Sci.* **53**, 1939–1947 (2011).

Chapitre IV :
Comportement en corrosion de la
soudure :
Etudes de la surface décapée
HNO₃ / HF

Résumé du chapitre

Dans une première partie de ce chapitre, les propriétés microstructurales et les défauts générés à la surface des différentes zones de la soudure (ZF, ZAT-HT, ZAT-BT) et du MdB par la préparation de surface sont caractérisés à différentes échelles. Ici, la préparation de surface consiste en un brossage, puis un décapage dans une solution à base de HNO₃ et HF. Dans une deuxième partie de ce chapitre, la résistance à la corrosion localisée par piqûres de la surface décapée des différentes zones de la soudure et du MdB est étudiée en appliquant une méthode pulsée. Dans une dernière partie, le comportement électrochimique des sites ne contenant pas de sites précurseurs de la corrosion par piqûres est analysé à l'aide de la technique de la microcellule électrochimique. Ces résultats sont analysés en considérant les caractéristiques du film passif formé dans chaque zone après décapage.

A. CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES DE LA SURFACE « ENDROIT » DECAPEE

Dans cette première partie du chapitre, les propriétés microstructurales et topographiques de la surface dite « endroit » de la soudure et de la surface du MdB, après brossage et décapage dans une solution à base de HNO₃ et HF, ont été analysées à différentes échelles (de l'échelle millimétrique jusqu'à l'échelle nanométrique) à l'aide des techniques de caractérisation décrites dans le chapitre 2. La surface envers de la soudure n'a pas été étudiée dans ce travail de thèse.

Comme mentionnée dans la section C.1 du chapitre 2, le protocole complet utilisé pour cette préparation de surface consiste en deux étapes : un brossage mécanique à l'aide d'une brosse en acier inoxydable et un décapage chimique dans une solution à base de HNO₃ / HF. La figure 1(a) montre la surface oxydée juste après l'opération de soudage et la figure 1(b) présente la même surface après avoir été brossée et décapée chimiquement. A l'échelle macroscopique, la surface de la ZF apparaît brillante et relativement homogène. Les variations de couleurs sont liées à la topographie produite par le brossage mécanique et le décapage chimique. La surface de la ZAT-HT est plus sombre, mais à nouveau brillante et homogène. La ZAT-BT semble être la zone la plus homogène, avec peu de variations dans les couleurs.

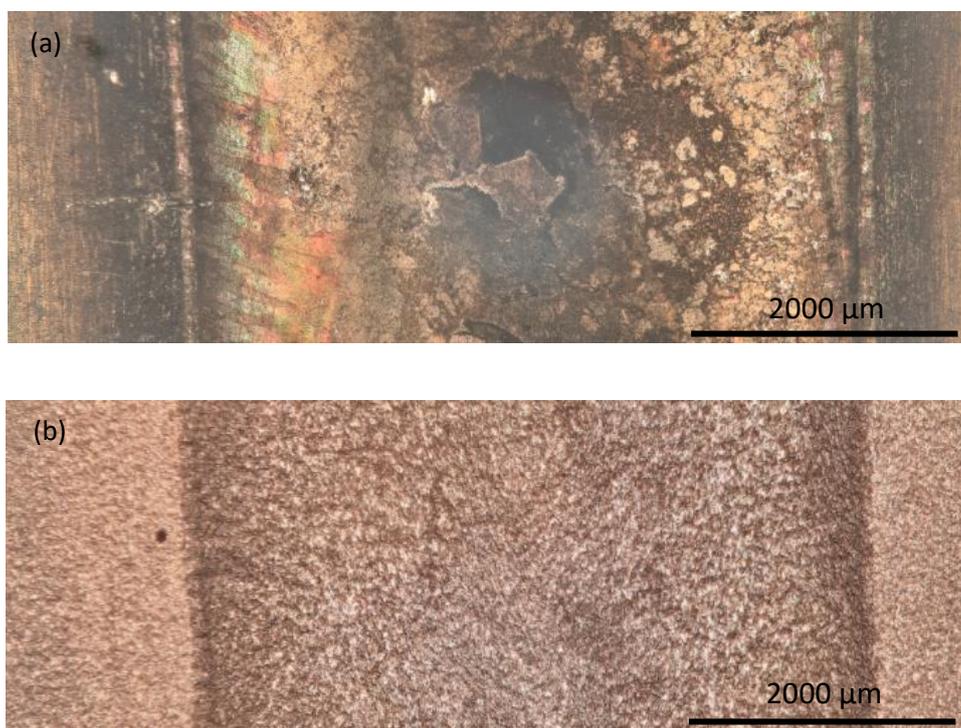


Figure 1. Micrographies optiques de la surface « endroit » de la soudure de l'acier inoxydable lean duplex 1.4062 (LDSS 2202) (a) après l'opération de soudage et (b) après soudage, brossage mécanique et décapage chimique dans une solution à base de HNO₃ / HF.

La microrugosité a été mesurée dans la ZF et la ZAT-HT (voir chapitre 2). Des valeurs de Sa égales à 0,77 μm et 0,61 μm ont été respectivement trouvées dans la ZF et la ZAT-HT. Les deux surfaces sont donc planes à l'échelle microscopique. Ces valeurs sont toutefois légèrement plus élevées que dans le MdB décapé ($\sim 0,35 \mu\text{m}$). Des publications^{1,2} montrent que la microrugosité a une influence plus grande sur le comportement en corrosion de l'alliage que la macro-rugosité (ondulation).

A.1. Caractérisation de la surface de la ZF après décapage

A.1.1 Défauts et propreté inclusionnaire

La surface de la ZF a été ensuite observée de manière exhaustive à l'échelle microscopique par MEB-EC. Plusieurs types de défauts ont été identifiés : des replis (figure 2(a)) et des microcavités produites par le brossage mécanique (figure 2(a)) et quelques petites piqûres formées lors du décapage chimique (figure 2(b)). Le diamètre de ces piqûres est de l'ordre de $\sim 400 \text{ nm}$. Elles sont principalement trouvées dans la ZF, près de l'interface entre la ZF et la ZAT-HT. On peut souligner que les JdG ne sont jamais dissous lors du décapage et qu'ils ne sont donc pas visibles sur les images optiques ou MEB-EC.

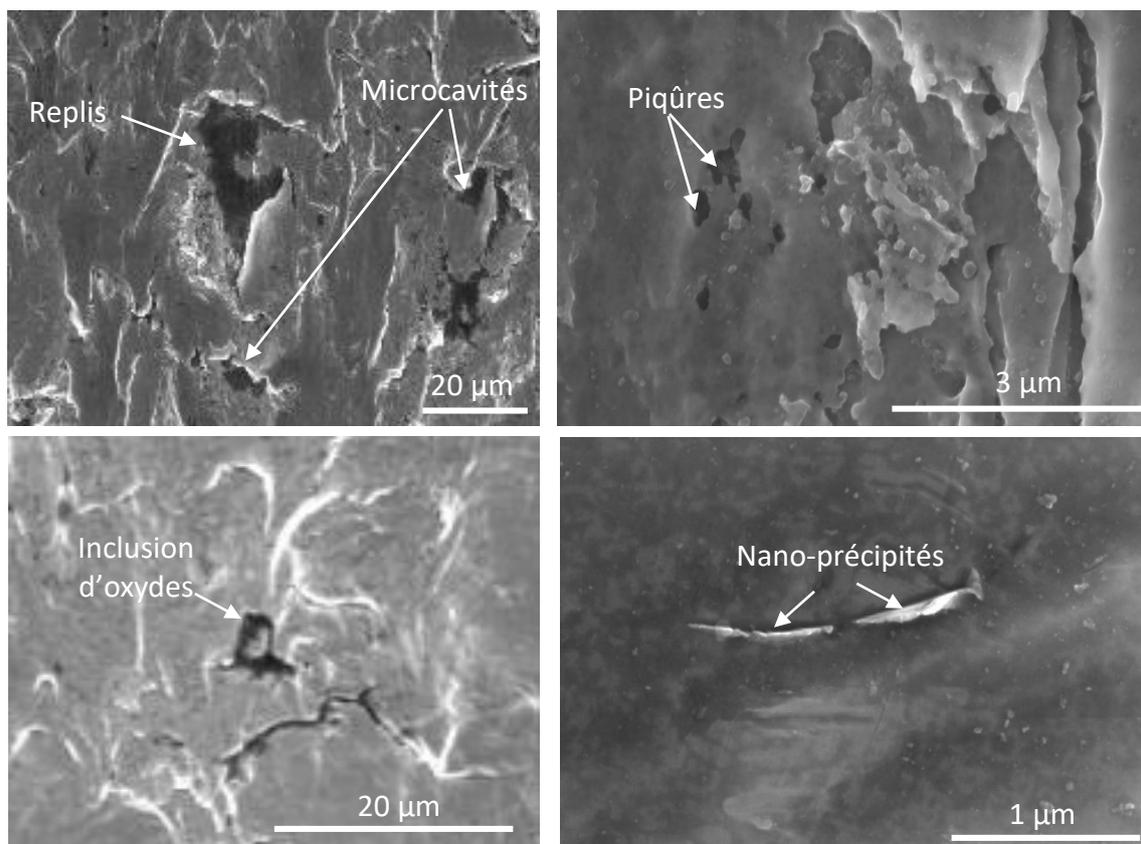


Figure 2. (a-d) Micrographies MEB-EC des défauts et hétérogénéités métallurgiques présents à la surface de la ZF après décapage.

En dehors des microcavités et des replis, quelques inclusions d'oxydes ont été détectées à la surface de la ZF, figure 2(c). Ces inclusions d'oxydes correspondent aux trois types des inclusions décrites dans le paragraphe A.5.1 du chapitre 3. Elles ont une taille de quelques micromètres. L'analyse MEB-EC/EDS sur les particules d'oxydes visible sur la figure 2(c) donne (% mass.) : 38,8 % O, 7,9 % Mg, 48,7 % Al, 1,2 % Cr, 1 % Mn et 2 % Fe. Elle correspondrait donc à une particule Al₂O₃ / MgO. Par ailleurs, des nano-précipités de forme allongée ont été observés au centre de la ZF et vers la transition avec la ZAT-HT, figure 2(d). Il n'a pas été possible de réaliser des analyses MEB-EC/EDS sur ces nano-précipités mais d'après la littérature et les résultats des analyses à l'aide du MET-EC présentés dans le paragraphe A.5.2 du chapitre 3, il peut s'agir de nitrures de chrome (Cr₂N) présents dans les grains de ferrite^{3,4}. Ces nano-précipités se forment pendant l'opération de soudage en raison d'une diminution de la solubilité de l'azote dans la ferrite lors du refroidissement et du processus de diffusion d'azote insuffisant des grains de ferrite vers les grains d'austénite. L'hypothèse de la présence de Cr₂N dans la ZF est en cours de confirmation par des analyses de MET-EC.

Quelques rares oxydes résiduels (taille proche de 10 μm) ont été localisés à différents endroits de la ZF (figure 3). Ces oxydes résiduels ont été formés à haute température lors de l'échauffement de la surface pendant le soudage. Ils n'ont pas été probablement dissous lors du décapage chimique. Ce sont des oxydes mixtes à base de chrome et de manganèse ((Cr,Mn)_xO_y). Leur formation pendant le soudage entraîne l'apparition d'un volume appauvri en chrome juste sous la surface de l'échantillon.

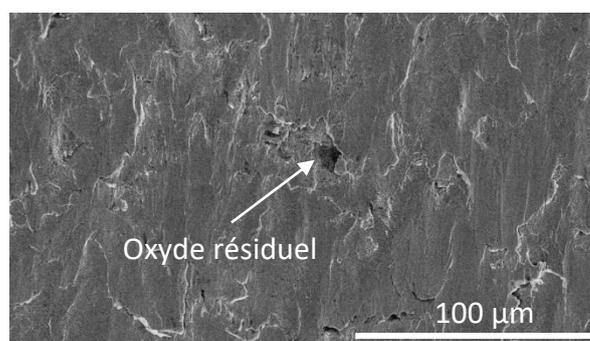


Figure 3. Micrographie MEB-EC d'un îlot d'oxyde résiduel dans la ZF.

A.1.2 Taux de phases en surface

La fraction volumique de ferrite près de la surface décapée de la ZF a été déterminée par des mesures avec la DRX. La profondeur de pénétration des rayons X dans l'alliage a été estimée entre 2 et 4 μm en fonction de l'angle θ choisi. La fraction volumique obtenue est égale à $56,1 \pm 2$ % vol. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle trouvée au cœur de la ZF (~70 % vol. dans le tableau 1 du

chapitre 3). Un gradient dans les propriétés microstructurales est donc généré entre la surface et le cœur de la ZF pendant l'opération de soudage. Par ailleurs, contrairement au cœur de la ZF, le taux de phases en surface est proche de la valeur optimale (50 / 50), comme dans le MdB.

A.1.3 Composition chimique de la surface

Plusieurs dizaines d'analyses MEB-EC/EDS (proche de 50 mesures en mode « pointé ») ont été réalisées sur toute la surface de la ZF. Il apparaît que la teneur en chrome varie significativement d'un point à l'autre (globalement entre 18 et 23 % mass.). La figure 4 résume schématiquement les variations de la teneur en chrome dans la ZF.

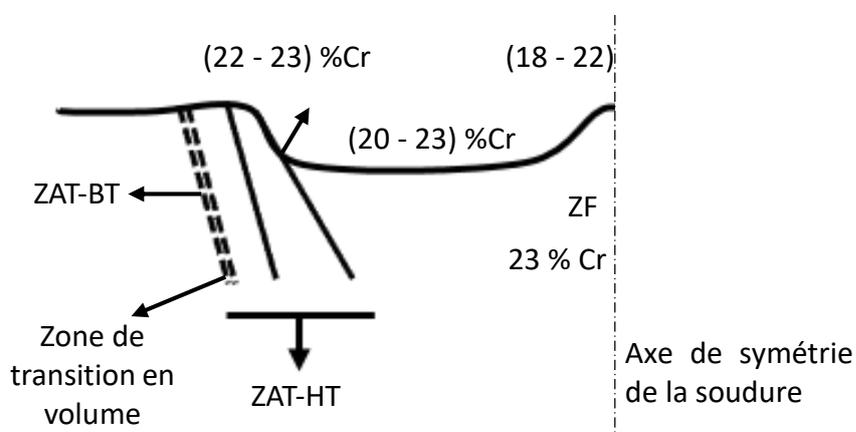


Figure 4. Schéma des variations de la teneur en Cr dans la ZF (valeurs indiquées % mass.).

Ces variations de la teneur en Cr observées à la surface de la ZF seraient principalement associées à une dissolution hétérogène du volume appauvri en chrome juste sous la surface. Plus ce volume est dissout, plus la teneur en chrome est élevée. Il existe donc (en plus du gradient microstructural discuté dans le paragraphe précédent) un gradient dans la composition chimique de la surface vers le cœur de la ZF. La figure 5 montre des sites dans la ZF légèrement sur-décapés dans lesquels la teneur en chrome est plus élevée.

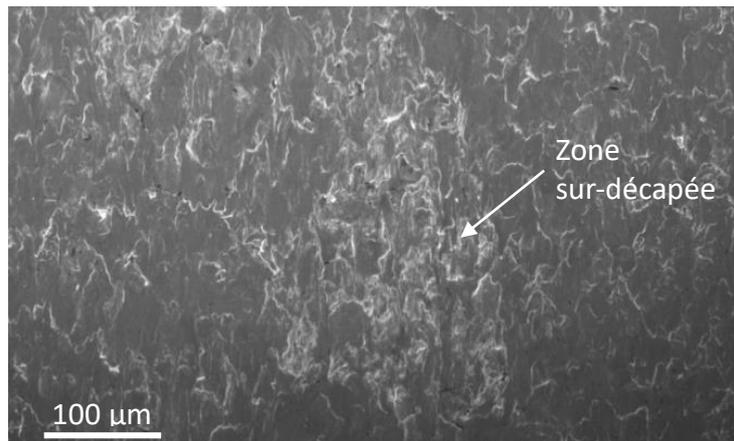


Figure 5. Micrographies MEB-EC de zones légèrement surdécapées dans la ZF.

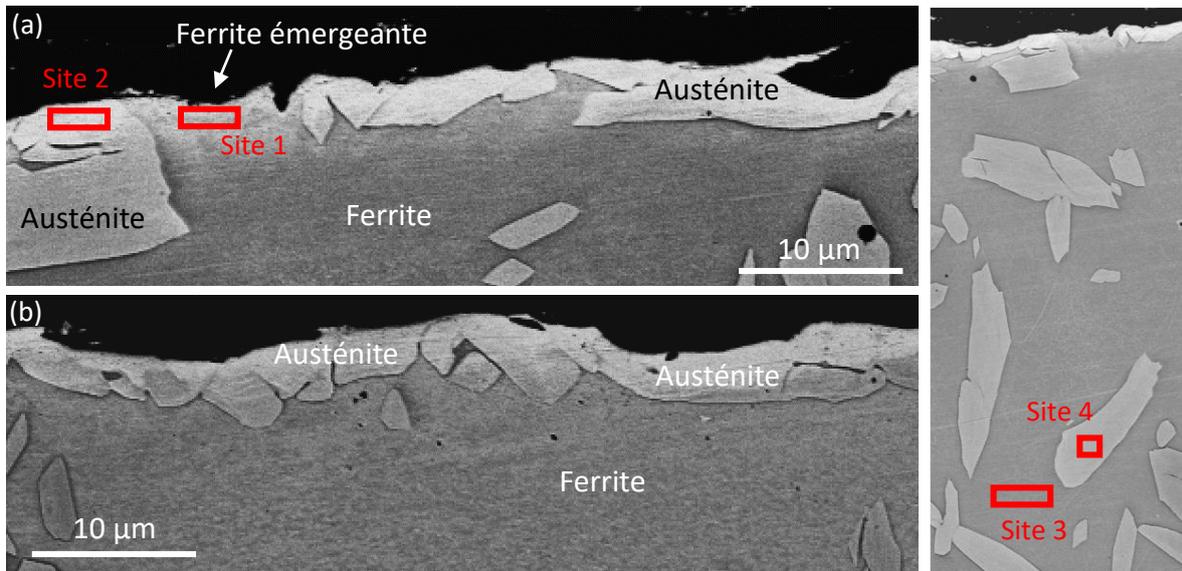


Figure 6. Micrographies MEB-EC (a-b) des grains émergents à la surface de la ZF et (c) des grains au cœur de la ZF.

Des analyses MEB-EC/EDS ont été réalisées dans les deux phases émergentes. L'épaisseur analysée est d'environ 1 µm juste sous la surface. On obtient (en % mass.) :

Pour la ferrite (site 1) : 2,5 % C, 0,1 % N, 1 % O, 0,3 % Si, 21,1 % Cr, 3,3 % Ni, 0,2 % Mo et 71,6 % Fe

Pour l'austénite (site 2) : 2,9 % C, 0,6 % N, 1,3 % O, 0,2 % Si, 20,9 % Cr, 3,5 % Ni, 0,2 % Mo et 70,3 % Fe.

Il y a donc très peu de différence dans la teneur en éléments d'alliage entre les deux phases. La seule différence notable est dans la teneur en azote (quasiment toute la teneur en azote est concentrée dans l'austénite). Le même résultat a été obtenu au cœur de la ZF à l'aide de la microsonde

de Castaing (les tableaux 2 à 5 du chapitre 3). Pour comparaison, l'analyse MEB-EC/EDS dans les deux phases au cœur de la ZF (qui est cohérent avec les mesures de la microsonde de Castaing) donne :

Pour la ferrite (site 3) : 3,7 % C, 0,1 % N, 3,1 % O, 0,4 % Si, 21,1 % Cr, 4,7 % Ni, 0,2 % Mo et 66,7 % Fe

Pour l'austénite (site 4) : 3,3 % C, 0,6 % N, 2,2 % O, 0,4 % Si, 21,5 % Cr, 4,3 % Ni, 0,2 % Mo et 67,7 % Fe

Ces résultats montrent également qu'il n'est pas possible de détecter le volume appauvri en chrome près de la surface. Celui-ci est donc très fin (épaisseur < 1 μm).

A.1.4 Conclusions

La figure 7 montre schématiquement les défauts et la microstructure de la surface et du volume sous-jacent générés pendant l'opération de soudage dans la ZF. Cette microstructure est relativement complexe et est très différente de celle du MdB décapé. Elle aura donc un comportement en corrosion spécifique qui sera étudié dans la partie B de ce chapitre. En outre, des caractéristiques reportées dans la figure 7, les résultats ont montré qu'il existe un gradient dans la teneur en ferrite et un gradient chimique (teneur en Cr) de la surface décapée vers le cœur. Ce dernier gradient s'étale à priori sur quelques centaines de nm d'épaisseur.

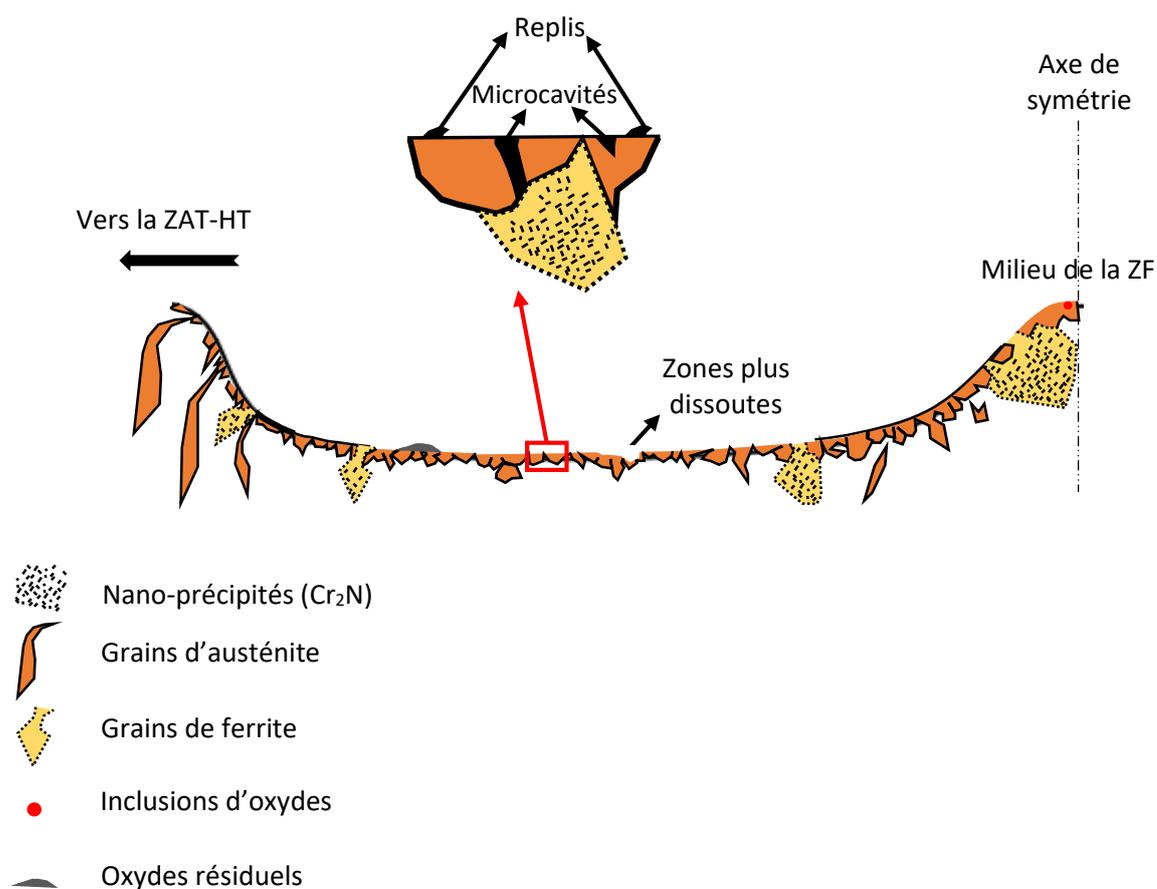


Figure 7. Schéma en coupe transversale de la ZF : microstructure et défauts.

A.2. Caractérisation de la surface de la ZAT-HT après décapage

A.2.1 Défauts, propreté inclusionnaire, oxydes résiduels et taux de phases

Les replis et les microcavités associés au brossage observées dans la ZAT-HT sont moins marqués et moins profonds que dans la ZF. Cette différence pourrait être associée à une variation de dureté entre la surface de la ZAT-HT et la ZF. Aucune variation de la teneur en éléments d'alliage (Cr, Ni, Mn, Mo, Si, N, Fe) n'a également été notée à partir des analyses MEB-EC/EDS en surface. Ce dernier résultat montre que la composition chimique de la surface de la ZAT-HT est homogène. Contrairement à la ZF, il semblerait que les JdG sont révélés dans certains sites, figure 8(a), qui pourraient correspondre à des zones légèrement dissoutes toujours à côté des restes d'oxydes. Dans ces sites, des piqûres de taille nanométrique (diamètre \ll 500 nm) et peu profondes ont été observées (figure 8(b)). Elles se sont formées lors de l'étape de décapage chimique. Aucune zone sur-décapée n'a été détectée.

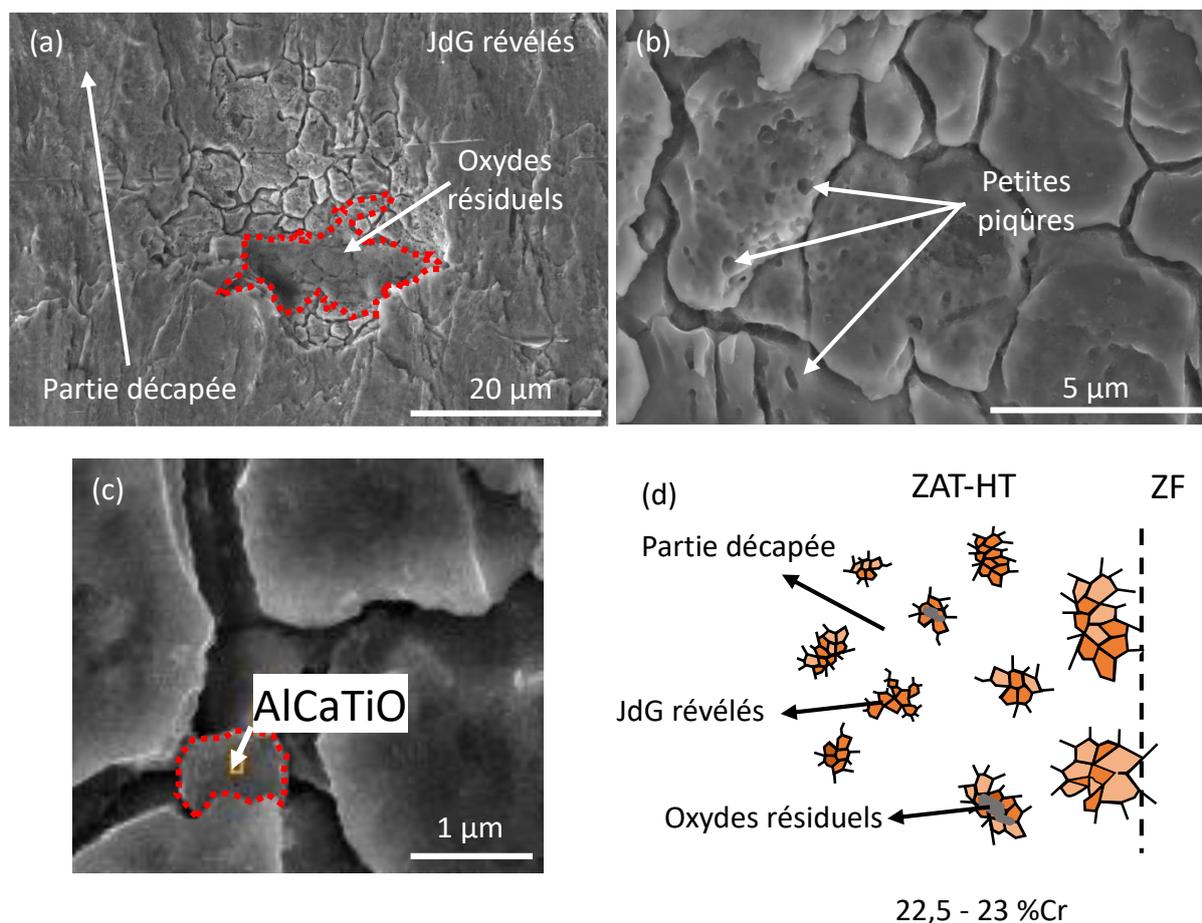


Figure 8. (a-c) Micrographies MEB-EC de la surface de la ZAT-HT après décapage. (d) Représentation schématique de la microstructure de la surface de la ZAT-HT après décapage (% massique).

La fraction volumique de ferrite près de la surface de ZAT-HT (épaisseur du volume analysé entre 2 et 4 µm de la surface vers le cœur) est de $36,7 \pm 2$ % vol. (DRX). Cette fraction volumique est beaucoup plus faible qu'à la surface de la ZF ($56,1 \pm 2$ % vol.), et qu'au cœur de la ZAT-HT ($66,5 \pm 6,8$ % vol., tableau 1 du chapitre 3). Les grains présents près de la surface de la ZAT-HT sont donc majoritairement des grains austénitiques. Les différences observées dans le taux de ferrite entre la surface de la ZF et de la ZAT-HT s'expliqueraient par la différence dans la composition moyenne en azote en surface de par les interactions avec le gaz de protection azoté. Cette hypothèse est cohérente avec les teneurs en azote (dans les endroits clairs et sombres) présentés dans le tableau 2.

Des oxydes résiduels formés lors de l'opération de soudage (diamètre équivalent de l'ordre de 15 µm, figure 8(a)) et des inclusions d'oxydes formées lors de l'élaboration de l'alliage (figure 8(c)) ont été détectés à la surface de la ZAT-HT. Ils ont été analysés à l'aide de MEB-EC/EDS (tableau 1). Comme dans la ZF, les oxydes résiduels sont à base de chrome et de manganèse. Les résultats de l'analyse MEB-ED/EDS sur la particule visible sur la figure 8(c) sont reportés dans le tableau 1. Ils indiquent qu'il s'agit d'une inclusion mixte Al₂O₃ / TiO₂ / CaO. Une autre particule a été analysée (tableau 1). C'est un mélange de particule d'oxydes (CaO) et d'oxydes résiduels (à base de chrome et de manganèse)

Tableau 1. Analyses de la composition chimique des oxydes résiduels et des particules d'oxydes à la surface de la ZAT-HT (% mass.) à l'aide de la technique MEB-EC/EDS.

	C	O	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Oxyde résiduel	0,0	10,9	0,1	0,4	0,0	0,0	32,4	1,1	52,9	2,0	0,2
Inclusion d'oxydes Figure 8(c)	0,3	26,6	24,8	0,0	2,5	0,7	12,8	0,5	30,8	0,7	0,0
Inclusion d'oxydes +oxyde résiduel	2,6	5,6	0,0	0,1	9,8	0,0	28,2	2,8	49,8	1,1	0,0

A.2.2 Caractérisations de la sous-couche dans la ZAT-HT

Les observations optiques en coupe près de la surface de la ZAT-HT montrent la présence d'une sous-couche continue dont l'épaisseur varie entre ~20 µm (près de la ZF) et ~8 µm (près de la ZAT-BT), figure 9. L'interface entre cette sous-couche et le cœur de la ZAT-HT peut être très clairement définie. Une telle sous-couche n'a pas été observée dans la ZF (même si des gradients de propriétés ont été mis en évidence).

Après attaque dans une solution 20 % vol. NaOH (2V pendant 15 secondes) pour colorer la ferrite, la microstructure parent est visible dans cette sous-couche. La microstructure parent correspond à une microstructure lamellaire générée pendant les étapes de laminage à chaud et à froid dans ligne de production. La présence de la microstructure parent pourrait indiquer que les éléments lourds n'ont pas eu le temps suffisant pour diffuser mais l'enrichissement en azote a permis la transformation en austénite à la surface de cette zone. La cartographie 2D par MEB-EC/EDS montre de manière qualitative que le nickel est plutôt concentré dans les zones les plus claires (figure 10 (b)). Ce résultat a été vérifié par deux analyses (par site) en mode pointées MEB-EC/EDS (tableau 2) ont été réalisées dans la sous-couche à des endroits apparaissant sombres ou clairs (figure 10 (a)). La teneur relativement élevée en C est associée à la présence de pollutions sur la surface. La teneur élevée en oxygène est due à l'oxydation de la surface lors de l'attaque métallographique dans une solution aqueuse de NaOH réalisée avant les analyses MEB-EC/EDS.

Les contrastes générés lors de l'attaque dans 20 % vol. NaOH pourraient être liés aussi aux propriétés cristallographiques (voir les résultats DRX du paragraphe A.2.1 qui indique un taux de 36,7 % vol. de ferrite dans la sous-couche).

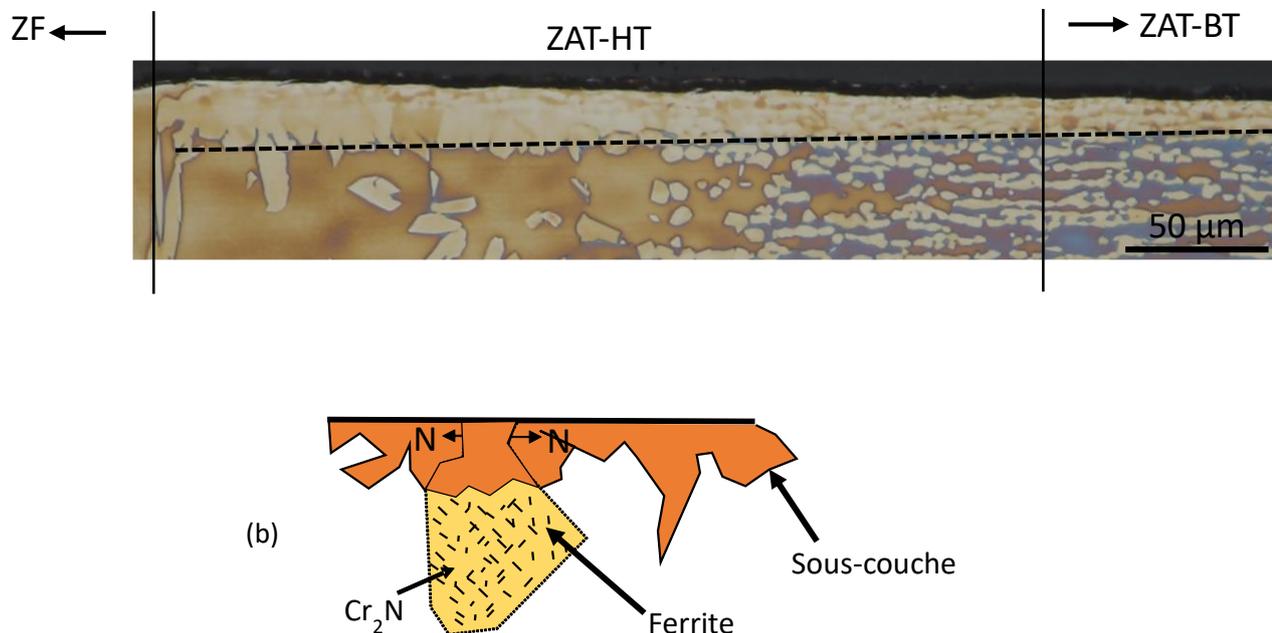


Figure 9. (a) Micrographie optique en coupe (près de la surface) de la sous-couche continue dans la ZAT-HT. (b) Schéma montrant la répartition des nano-précipités près de la surface.

Tableau 2. Analyses de la composition chimique des endroits sombres et clairs de la microstructure parent observée dans la sous-couche de la ZAT-HT (% mass.) à l'aide de la technique MEB-EC/EDS.

	C	N	O	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
Zones sombres	4,8	0,8	2,0	0,3	22,4	66,4	3,0	0,4
	5,1	0,8	2,5	0,3	20,4	67,9	2,7	0,3
Zones claires	4,2	1,3	0,9	0,4	22,6	66,3	4,1	0,3
	3,4	1,0	1,1	0,3	21,1	68,5	4,0	0,1

La cartographie 2D par MEB-EC/EDS met en évidence qualitativement les différences dans la teneur en azote entre la sous-couche et le cœur de la ZAT-HT, figure 10 (c). Afin de consolider ces résultats obtenus, des analyses par pointés ont été réalisés dans l'austénite à différentes profondeurs au-delà la sous-couche sur la cartographie MEB-EC/EDS (tableau 3). Par rapport à la sous-couche, on constate une diminution de la teneur en azote. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus au cœur avec la microsonde de Castaing (tableau 4 du chapitre 3).

En prenant en compte la teneur en azote dans le cœur de la ZAT-HT et dans la sous-couche (tableau 3), et le taux de phases dans les deux zones (33,5 % d'austénite dans le cœur et 63,3 % d'austénite dans la sous-couche), on constate que l'austénite de la sous-couche est plus riche en azote. Ce résultat montre l'effet du phénomène de nitruration qui se produit à la surface de la ZAT-HT pendant le procédé de soudage grâce à la présence d'azote dans le gaz de protection. En effet, cette sous-couche pourrait être le résultat du processus de nitruration en surface de la ZAT-HT pendant le procédé de soudage.

Tableau 3. Analyses de la composition chimique des endroits sombres et clairs de la microstructure parent observée dans la sous-couche de la ZAT-HT (% mass.) à l'aide de la technique MEB-EC/EDS

	C	N	O	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
Point 1 (5 µm environ sous l'interface sous-couche / cœur)	4,9	0,5	1,8	0,4	21,4	66,5	4,7	-
Point 2 (10 µm environ sous l'interface sous-couche / cœur)	5,0	0,4	2,0	0,4	20,2	66,8	5,0	0,2
Point 3 (19 µm environ sous l'interface sous-couche / cœur)	5,3	0,4	2,6	0,3	20,4	66,2	4,5	0,3
Point 4 (26 µm environ sous l'interface sous-couche / cœur)	4,7	0,5	2,2	0,4	21,4	66,0	4,8	0,1

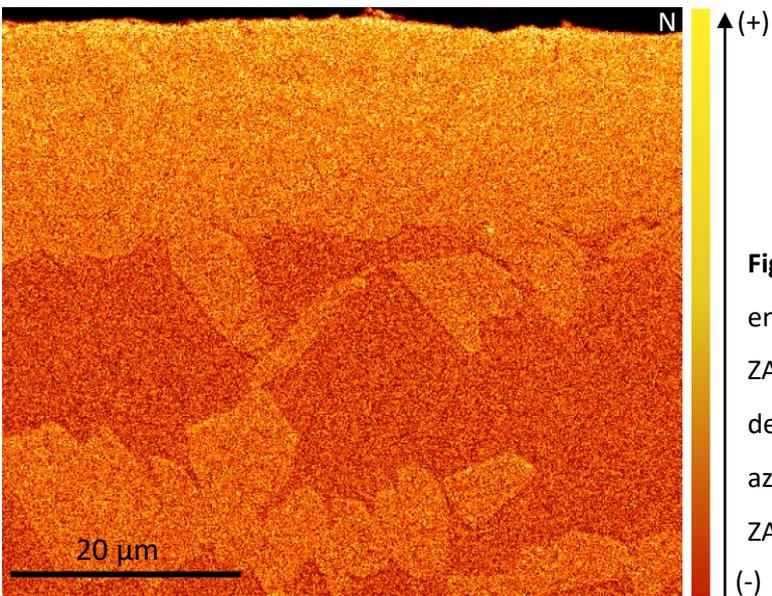
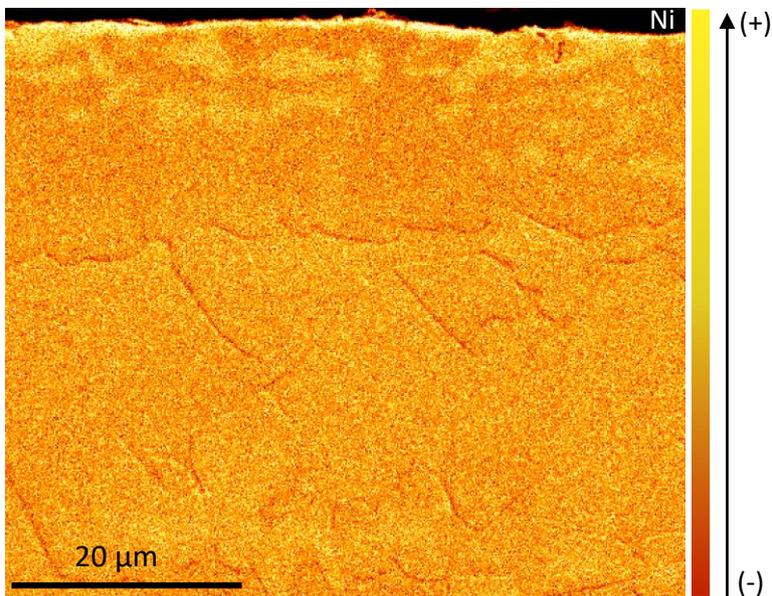
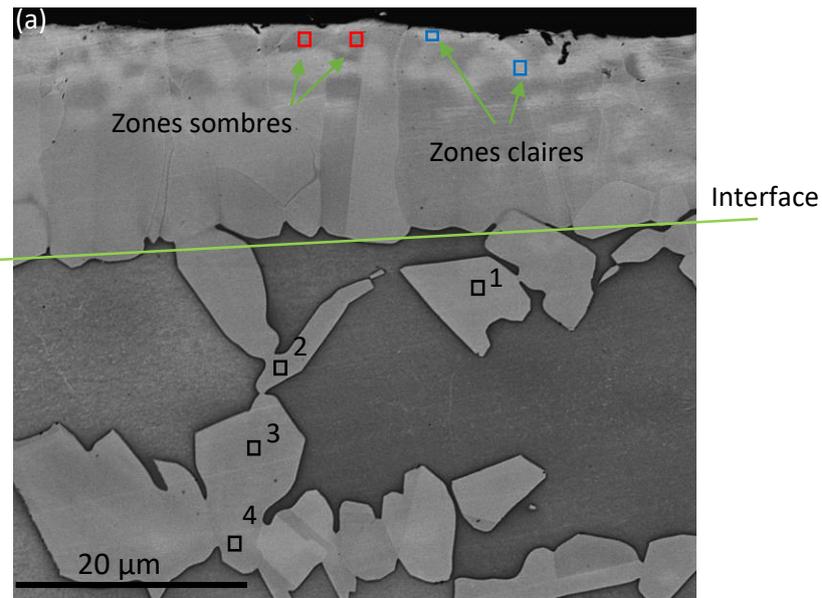


Figure 10. (a) Micrographie MEB-EC en coupe de la sous-couche dans la ZAT-HT, cartographie MEB-EC/EDS de la teneur (b) en nickel et (c) en azote dans la sous-couche dans la ZAT-HT.

Aucun nano-précipité (Cr₂N) n'a été observé à l'aide du MEB-EC dans la ferrite située à proximité immédiate de la sous-couche et dans la surface de la ZAT-HT. Pour rappel, ces nano-précipités ont été observés au cœur de la ZAT-HT (chapitre 3). Ce résultat démontre qu'il existe un volume sous la surface dans laquelle la ferrite est exempte de nano-précipités. L'absence de ces nano-précipités est probablement connectée à la diffusion de l'azote de la ferrite vers l'austénite (majoritaire près de la surface) pendant l'opération de soudage. La figure 9(b) résume schématiquement la microstructure de la surface de la ZAT-HT après décapage chimique.

A.3. Caractérisation de la surface du MdB après décapage

Afin de connaître tous les détails de la surface décapée du MdB, celle-ci a été balayée de manière exhaustive à l'aide du MEB-EC comme le montre les figures 11 (a-c). Les JdG ont été dissouts dans la solution de décapage sur la quasi-totalité de la surface (figure 11 (b)). En outre, des îlots d'oxydes résiduels (Cr,Mn)_xO_y ont été détectés dans les différentes régions du MdB (figure 11 (a)). Des inclusions d'oxydes de composition mixte n'ont pas été détectées à la surface décapée. Une variation de la teneur en chrome entre (21,1 - 23,2) % massique a été détecté dans différents sites de la surface à partir des analyses MEB-EC/EDS (13 pointés). Cette variation de la teneur en chrome est à priori associée à la coexistence de l'austénite et de la ferrite à la surface.

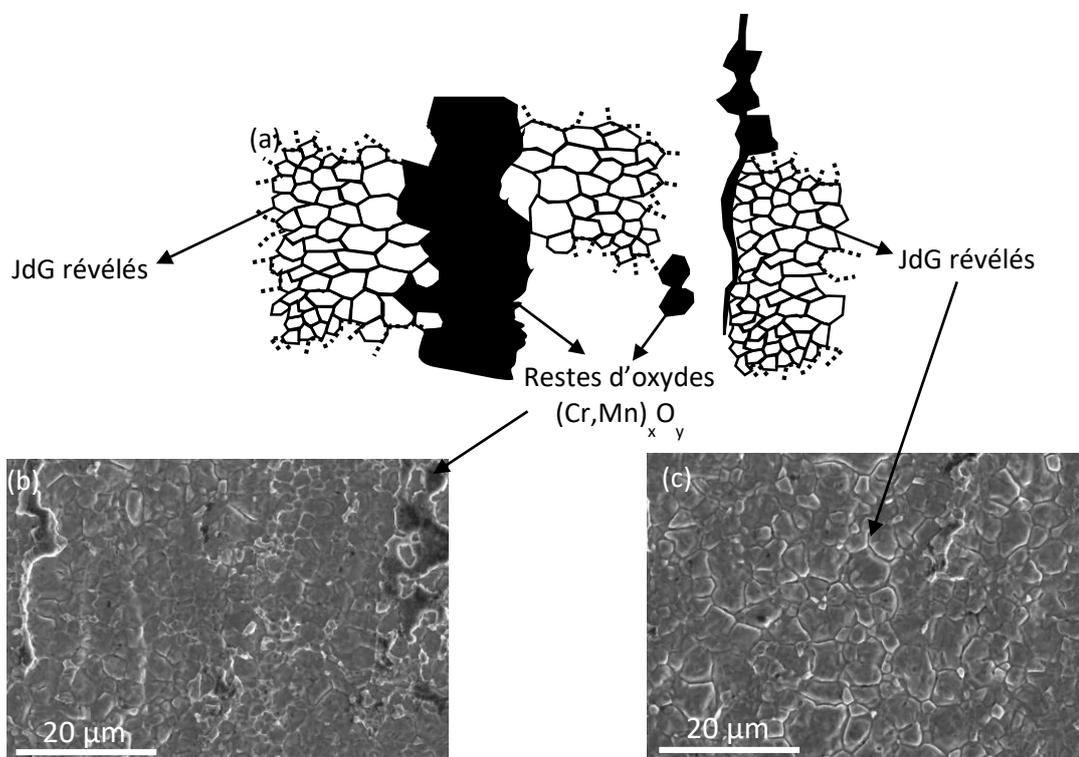


Figure 11. (a) Diagramme de la surface décapée du MdB dans une solution à base de HNO₃ / HF et (b - c) Micrographies MEB-EC des différents sites sur la surface décapée du MdB.

B. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DE LA RESISTANCE A LA CORROSION PAR PIQUES (PAR ZONE) DE LA SURFACE ENDOIT SOUDEE ET DECAPEE

Dans cette partie du chapitre, le comportement en corrosion par piqûres des différentes zones de la soudure décapée et du MdB est étudié à partir de différents tests de corrosion. Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur la coupe transversale polie (chapitre 3), de manière à identifier la nature des sites précurseurs. Cette étude permet de conclure quant au rôle des paramètres microstructuraux et des imperfections générées lors du décapage.

B.1 Essais sur la surface décapée suivant la norme ASTM A1084A

La norme ISO 17781:2017⁵ recommande d'utiliser la norme ASTM A 1084⁶ méthode C pour évaluer la qualité de la microstructure des aciers inoxydables dit lean duplex avec un PREN inférieur à 28. Les critères d'acceptation de l'ASTM A 1084 sont (i) une perte de poids inférieure à 1 g/m² et l'absence de piqûres à un grossissement x20 (microscopie optique). La norme ISO 17781 : 2017 spécifie la température ambiante comme température d'essai pour le LDSS 2202 (PREN < 28) ainsi que la durée (24h). L'essai sur les soudures n'est pas requis mais il a été choisi de l'utiliser pour comparer les soudures au MdB. L'essai par la norme ASTM A 1084 méthode C a donc tout d'abord été appliqué à la soudure comprenant la ZF, la ZAT-HT et la ZAT-BT, figure 12. Il consiste en un test d'immersion dans une solution de 5 % vol. FeCl₃ + 1 % vol. NaNO₃. Trois échantillons ont été immergés pour vérifier la reproductibilité des résultats.

Après 24 heures d'immersion, aucune perte de masse n'est mise en évidence et aucune piqûre n'est observée (tableau 4 et figure 12). La soudure décapée (incluant la ZF, la ZAT-HT et la ZAT-BT) répond donc aux critères d'acceptation de la norme ISO 17781 : 2017.

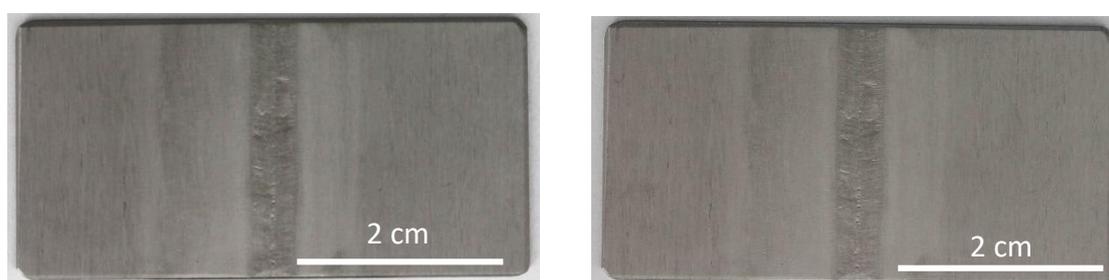


Figure 12. Images optiques d'une soudure (a) avant et (b) après le test d'immersion dans une solution de 5 % vol. FeCl₃ + 1 % vol. NaNO₃ à 25 °C pendant 24h.

Tableau 4. Tests d'immersion sur soudure d'après la norme de ASTM A1084A Méthode C - 5 % vol. FeCl₃ + 1% NaNO₃ à 25°C pendant 24h.

Echantillons	Perte de masse [mg]	Perte de masse par unité de surface [g.m ⁻²]	Piqûres
1	0	0	Non
2	0	0	Non
3	0,1	0	Non

B.2 Essais PPT sur la surface décapée dans 0,5M NaCl, pH = 3, à 35°C

Les paramètres sélectionnés pour cet essai PPT sont les mêmes que ceux choisis dans le chapitre 3 (en coupe transversale polie), soit $E_1 = -0,6$ V vs ECS pendant 2 secondes et $E_2 = 1$ V vs ECS pendant 5 secondes. Le nombre de cycles est toujours égal à 10.

La charge électrique anodique (Q_{anodique}) a été calculée en mesurant la densité de courant au cours de l'essai PPT. On suppose que plus la valeur de Q_{anodique} est élevée, plus la quantité de matière dissoute est importante. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus en coupe transversale polie et la surface décapée, la taille de la surface analysée de chaque zone de la soudure pour les deux échantillons (surface décapée et coupe transversale polie) a été équivalente. La Q_{anodique} calculée pour la surface de la soudure décapée est cinq fois plus élevé que celle du MdB décapé (0,3 mC/mm²). Les sites précurseurs de la corrosion par piqûres se situent donc préférentiellement dans la soudure.

En outre, la Q_{anodique} calculée pour la surface décapée de la soudure (ZF + ZAT-HT + ZAT-BT) (= 1,5 mC/mm²) est presque cinq fois plus faible que celle trouvée pour la coupe transversale polie (= 7.5 mC/mm²). La surface décapée de la soudure présente donc une meilleure résistance à la corrosion par piqûres que la coupe transversale polie. Les raisons de ces différences sont discutées ultérieurement.

La densité globale de piqûres dans chaque zone de la soudure (ZF, ZAT-HT, ZAT-BT) et dans le MdB décapés a été calculée à partir de l'analyse d'images (chapitre 2), figure 13(a). Ces résultats confirment l'analyse précédente (basée sur l'évolution de la Q_{anodique}) qui indiquait que le MdB décapé est plus résistant à la corrosion par piqûres que la soudure décapée (ZF + ZAT-HT + ZAT-BT). Par ailleurs, les principales différences par rapport aux résultats obtenus sur la coupe transversale polie (traits rouges sur la figure 13(a)) sont observées dans la ZF et la ZAT-HT.

Dans la ZF, on note une augmentation significative de la densité globale de piqûres par rapport à la coupe transversale polie. Les observations optiques de la surface décapée après l'essai PPT montre que les piqûres sont principalement localisées dans les sites sur-décapés, figure 14. L'augmentation

importante de la sensibilité à la corrosion par piqûres de la surface décapée est liée à la présence de sites sur-décapés où les nano-précipités sont exposés à la surface (montrés dans la figure 2(d)).

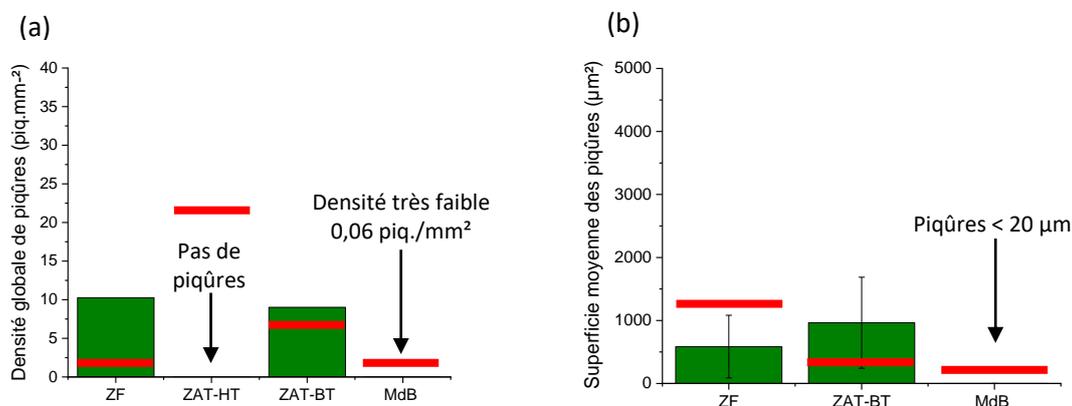


Figure 13. (a) Densité globale de piqûres et (b) superficie moyenne des piqûres à la surface des zones de la soudure et dans le MdB décapés. Les résultats obtenus sur la coupe transversale polie (chapitre 3) sont également reportés (= traits rouges).

Dans la ZAT-HT, la densité globale de piqûres chute drastiquement sur la surface décapée par rapport à la coupe transversale polie. En effet, aucune piqûre n'est observée dans la ZAT-HT décapée (figure 13(a)). Ce comportement est certainement dû à l'absence de Cr₂N à la surface décapée de cette zone en raison de la présence d'une sous-couche avec un taux d'azote homogène et relativement élevé. A l'opposé de nombreux Cr₂N (avec zone déchromée) sont visibles sur la coupe transversale polie (cœur de la ZAT-HT).

Dans la ZAT-BT et le MdB, la densité globale de piqûres varie peu par rapport à celle trouvée sur la coupe transversale polie. Afin de pouvoir déterminer la nature des sites précurseurs dans la ZAT-BT il est nécessaire de réaliser une caractérisation plus fine de l'état de surface décapée et du comportement en corrosion de cette zone comment il a été réalisé pour la ZF et la ZAT-HT.

Après les observations et les analyses à l'aide du MEB-EC, on constate que dans la ZF, les oxydes résiduels (sous forme d'îlots isolés), les inclusions d'oxydes, les replis et les micro-cavités ne semblent pas être des sites potentiels pour l'amorçage des piqûres.

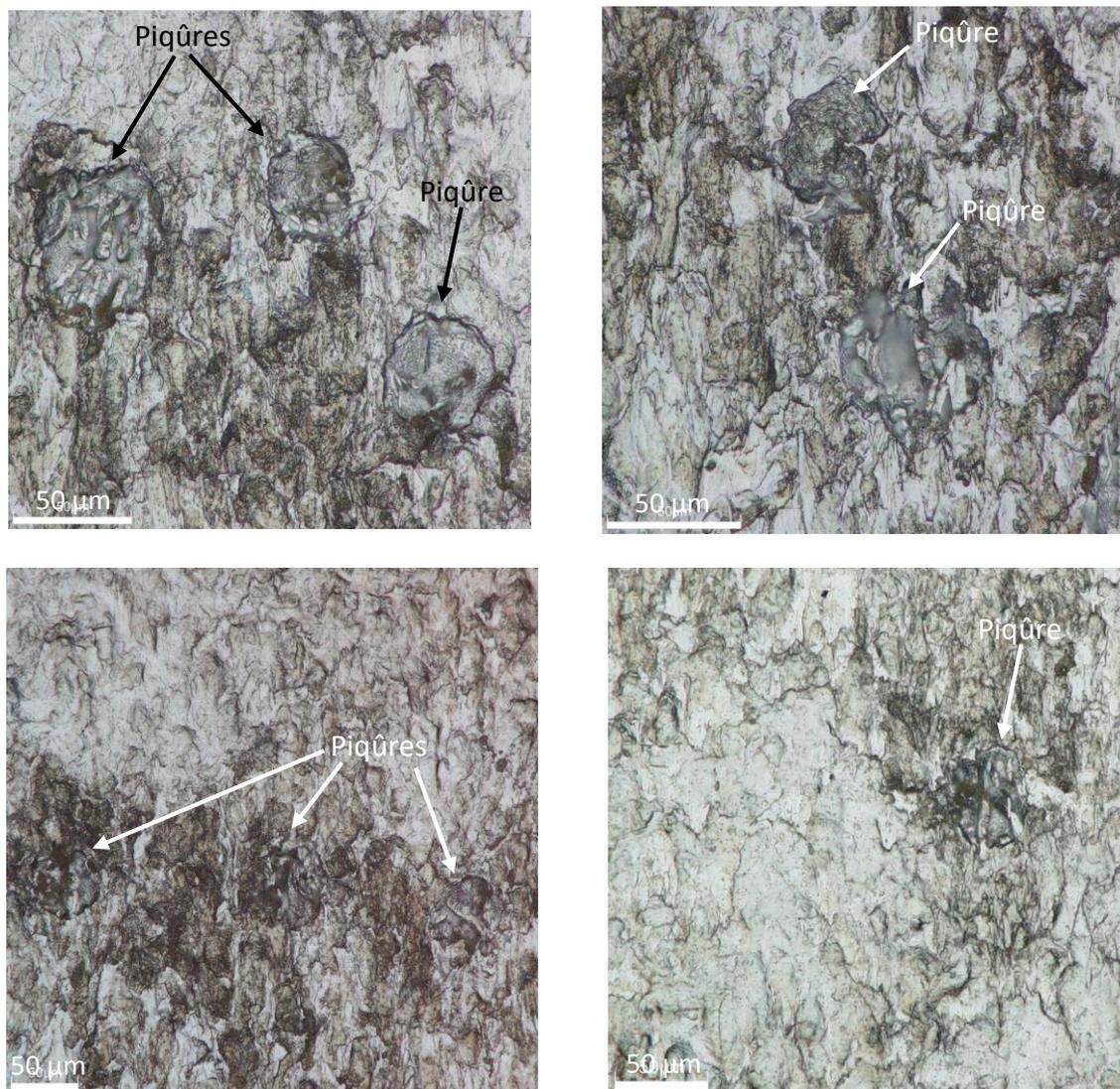


Fig. 14. Images optiques de sites sur-décapés dans la ZF dans lesquels des piqûres sont visibles après l'essai PPT.

La figure 13(b) montre la superficie moyenne des piqûres. Dans la ZAT-BT, la superficie moyenne des piqûres est plus grande que celle déterminée sur la coupe transversale polie. A l'inverse, dans la ZF, la superficie moyenne des piqûres est significativement plus petite sur la surface décapée que sur la coupe transversale polie. Les observations en coupe près de la surface (figure 15) montrent que les piqûres dans la ZF et la ZAT-BT s'amorcent et se propagent uniquement dans la ferrite. Les différences dans la superficie moyenne des piqûres entre la surface décapée et la coupe transversale polie dépendent de la répartition des phases (ferrite et austénite) et des propriétés de la ferrite. Par exemple, la taille de la ferrite émergente à la surface de la soudure décapée est beaucoup plus petite que la taille des domaines ferritiques sur la coupe transversale polie (pour les zones de la soudure

ayant des tailles des domaines ferritiques comparables (ZF, ZAT-HT d'un côté et MdB et ZAT-BT d'un côté).

En raison de la différence de teneur en azote entre les deux phases, l'austénite est beaucoup plus noble que la ferrite. Un couplage galvanique pourrait alors exister entre les deux phases, favorisant l'amorçage et la propagation des piqûres dans la ferrite.

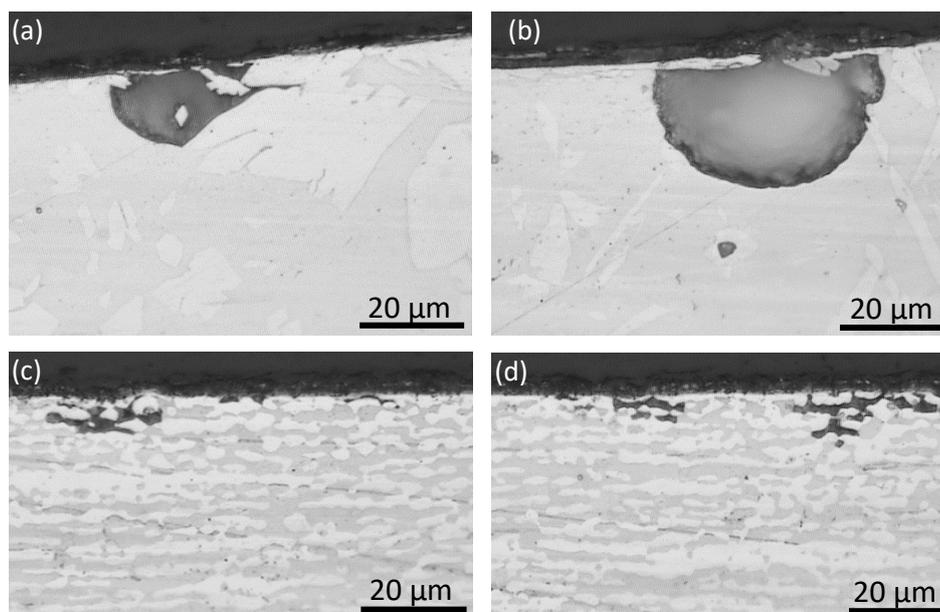


Figure 15. Micrographies optiques en coupe près de la surface décapée de piqûres visibles dans la (a-b) ZF et (c-d) ZAT-BT après l'essai PPT.

B.3 Comportement électrochimique des zones de la soudure décapée et du MdB dans 0,5 M NaCl, pH = 3, à 35°C

Les courbes locales de polarisation ont été tracées dans des sites ne contenant pas de sites précurseurs, dans les différentes zones décapées de la soudure (ZF, ZAT-HT et ZAT-BT) et dans le MdB, figure 16(a). Ces essais ont été notamment réalisés afin de vérifier que la technique de la microcellule électrochimique permet de confirmer le comportement passif des sites qui ne présentent pas des hétérogénéités métallurgiques ou défauts dans la surface qui pourraient agir comme sites d'amorçage de piqûres. Tous ces sites ont un comportement passif avec la présence d'un large palier de passivité dans le domaine anodique. Pour un potentiel appliqué inférieur à 0,46 V vs ECS, aucune tendance ne se dégage. Les courbes sont relativement reproductibles et un comportement très proche est observé

dans toutes les zones. On note toutefois que la densité de courant dans le domaine cathodique est significativement plus faible dans le MdB que dans les zones de la soudure. La cinétique des réactions cathodiques (réduction de l'oxygène dissous et des protons) est donc légèrement favorisée dans la soudure décapée. Il en est de même pour la densité de courant dans le palier de passivité (domaine anodique), mais la différence entre le MdB et les différentes zones de la soudure est faible.

Au-delà de 0,46 V vs ECS, la densité de courant augmente, figure 16(b). Cette augmentation est plus ou moins marquée en fonction de la zone considérée. L'augmentation de la densité de courant est liée à l'oxydation des espèces à base de chrome dans le film passif (Cr^{+3} dans le film passif $\rightarrow \text{Cr}^{+6}$ en solution)^{7,8,9}. Le film se dégrade donc, avec la formation de lacunes. Il devient moins protecteur. La figure 16(a) montre que le film passif a tendance à s'oxyder plus facilement dans les sites de la ZF proches de la ZAT-HT et dans les ZAT (-HT et BT).

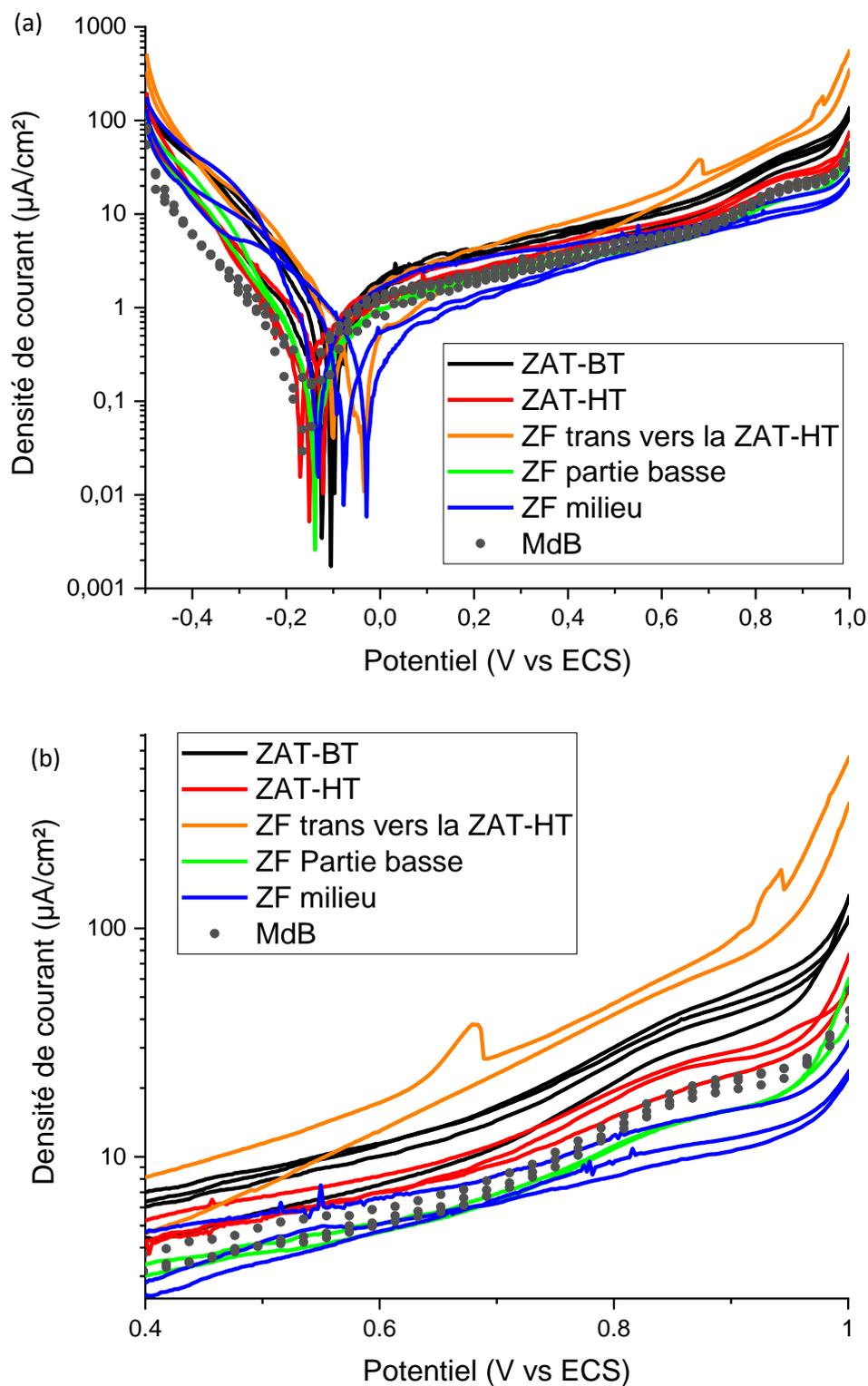


Figure 16. (a-b) Courbes locales de polarisation (2 mV/s, dans 0,5 M NaCl (pH = 3) à 35 °C, diamètre des microcapillaires = 150 μm) dans chaque zone de la soudure et du MdB après décapage. Les sites analysés ne contiennent pas de sites précurseurs de la corrosion par piqûres.

CONCLUSION DU CHAPITRE

L'étude menée sur la surface décapée avec une solution à base HNO₃ + HF a permis, dans un premier temps, de caractériser la nature des imperfections générés, d'identifier la nature des particules présentes et de déterminer les propriétés physico-chimiques des phases (composition, taux de phase...). Les essais de corrosion réalisés dans les différentes zones de la soudure (ZF, ZAT-HT et ZAT-BT) et du MdB) ont ensuite permis de comprendre les mécanismes d'amorçage et de propagation des piqûres. Des relations entre imperfections de surface ou paramètres métallurgiques et comportement en corrosion par piqûres ont été proposées.

Dans la ZF, des imperfections de surface (replis, microcavités et nano-piqûres) et des hétérogénéités métallurgiques (quelques inclusions d'oxydes, des nanoparticules au centre et près de la transition avec la ZAT-HT, quelques oxydes résiduels) sont présents. Il existe une fine couche en surface appauvrie en chrome (épaisseur à priori < 1 µm). La teneur en chrome en surface varie alors en fonction du niveau de dissolution locale de la matrice : entre 18 et 23 %mass. Il y a peu de différence dans la composition des grains émergents de ferrite et d'austénite (partition uniquement de l'azote qui n'est présent que dans l'austénite). Les piqûres s'amorcent très majoritairement dans les sites surdécapés dans lesquels les nano-précipités (à priori Cr₂N sans zones déchromées) émergent. La diminution de la résistance à la corrosion par piqûres de la surface décapée de la ZF est donc liée aux conditions de décapage (apparition des sites surdécapés) et aux conditions de soudage (formation des Cr₂N).

Dans la ZAT-HT, des hétérogénéités métallurgiques (replis moins marqués que dans la surface de la ZF, oxydes résiduels et particules d'oxydes) sont uniquement visibles. Aucune nanoparticules (Cr₂N) ne sont présents. Les joints de grains sont localement révélés (dissolution préférentielle). Le résultat le plus marquant est la présence d'une sous-couche dont la composition est très homogène (y compris la répartition de l'azote). La teneur en azote est relativement élevée comparé au cœur de la zone. Aucune piqûre n'est observée après les essais de corrosion. Ce résultat est très certainement lié à la présence de la sous-couche et à l'absence de nano-précipités. La très grande résistance à la corrosion par piqûres de la ZAT-HT est donc liée aux conditions de soudage.

Un autre résultat important est que, quelle que soit la zone de la soudure considérée, les oxydes résiduels ne semblent pas être des sites potentiels d'amorçage des piqûres.

En termes de propagation, dans toutes les zones, les piqûres se propagent uniquement dans la ferrite. L'austénite reste intacte, y compris dans les piqûres. On peut supposer que ce comportement

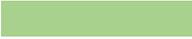
est lié à la distribution de l'azote dans la matrice. L'austénite est alors beaucoup plus noble que la ferrite et un couplage galvanique pourrait alors s'établir entre les deux phases. L'existence de ce couple galvanique reste cependant à démontrer.

La technique de la microcellule électrochimique permet de confirmer le comportement passif des sites sur la surface décapée des différentes zones de la soudure et du MdB qui ne présentent pas de hétérogénéités et de imperfections qui agissent comme sites précurseurs de piqûres.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Burstein, G. T. & Vines, S. P. Repetitive Nucleation of Corrosion Pits on Stainless Steel and the Effects of Surface Roughness. *J. Electrochem. Soc.* **148**, B504 (2001).
2. Burstein, G. T. & Pistorius, P. C. Surface roughness and the metastable pitting of stainless steel in chloride solutions. *Corrosion* **51**, 380–385 (1995).
3. Shi, Y., Cui, S., Zhu, T., Gu, S. & Shen, X. Microstructure and intergranular corrosion behavior of HAZ in DP-TIG welded DSS joints. *J. Mater. Process. Technol.* **256**, 254–261 (2018).
4. Zhang, Z. *et al.* Effects of nitrogen in shielding gas on microstructure evolution and localized corrosion behavior of duplex stainless steel welding joint. *Appl. Surf. Sci.* **404**, 110–128 (2017).
5. ISO/DIS 17781.2 (latest revision). Petroleum, petrochemical and natural gas industries – Test methods for quality control of microstructure of ferritic/austenitic (duplex) stainless steels. (2017).
6. ASTM A1084 - 15a. Standard Test Method for Detecting Detrimental Phases in Lean Duplex Austenitic/ Ferritic Stainless Steels. *West Conshohocken ASTM* (2015).
7. Femenia, M., Pan, J., Leygraf, C. & Luukkonen, P. In situ study of selective dissolution of duplex stainless steel 2205 by electrochemical scanning tunnelling microscopy. *Corros. Sci.* **43**, 1939–1951 (2001).
8. Atapour, M., Sarlak, H. & Esmailzadeh, M. Pitting corrosion susceptibility of friction stir welded lean duplex stainless steel joints. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **83**, 721–728 (2016).
9. Tsuru, T. Anodic dissolution mechanisms of metals and alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **146**, 1–14 (1991).

Chapitre V :
Comportement en corrosion de la
soudure :
Etudes de la surface décapée
HNO₃ / HCl



Résumé du chapitre

Dans une première partie de ce chapitre, les propriétés microstructurales et les défauts générés à la surface des différentes zones de la soudure (ZF et ZAT-HT) et du MdB par la préparation de surface sont caractérisés à différentes échelles. La préparation de surface consiste en un décapage chimique dans une solution à base d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique. Dans une deuxième partie de ce chapitre, la résistance à la corrosion localisée par piqûres de la surface décapée des différentes zones de la soudure et du MdB est évaluée à l'aide de la méthode pulsée PPT. Dans une dernière partie, le comportement électrochimique des différentes zones avec et sans sites précurseurs de la corrosion par piqûres préalablement identifiés est analysé à l'aide de la technique de la microcellule électrochimique.

A. CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES DE LA SURFACE « ENDROIT » DECAPEE

Dans cette première partie du chapitre, les propriétés microstructurales et topographiques de la surface dite « endroit » de la soudure et la surface du MdB, après décapage chimique dans une solution à base d'acide nitrique (HNO₃) et d'acide chlorhydrique (HCl), ont été analysées à différentes échelles (de l'échelle millimétrique jusqu'à l'échelle submicronique) à l'aide des techniques de caractérisation décrites dans le chapitre 2.

Les solutions contenant de l'acide fluorhydrique (HF) sont extrêmement dangereuses et peuvent avoir des effets graves sur la santé quelle que soit la voie d'exposition. Des essais préliminaires, non présentés ici, ont été réalisés afin d'optimiser le procédé de décapage dans une solution sans HF en prenant en compte résultats publiés dans la littérature. Le décapage des aciers inoxydables se fait souvent en milieu acide. En plus du HF, les acides les plus utilisés sont l'acide nitrique (HNO₃)¹⁻⁴, l'acide sulfurique (H₂SO₄)^{1,3,5-7}, l'acide chlorhydrique (HCl)^{1,3,5,8} et l'acide phosphorique (HPO₃)^{2,7,8}. Le Tableau 1 indique de manière qualitative la solubilité dans des milieux acides de quelques oxydes qui peuvent être présents après soudage à la surface des aciers inoxydables.

L'objectif des essais préliminaires était donc de définir des conditions de décapage dans une solution sans HF qui soit manipulable au laboratoire et qui permettent d'éliminer les contaminants de surface et la couche d'oxydes formée lors du soudage. Comme mentionnée dans la section C.1 du chapitre 2, la méthode de décapage retenue à l'issue des essais préliminaires consiste en une solution 20 % vol. HNO₃ + 10 % vol. HCl à 80 °C sous ultrasons pendant 90 secondes.

Tableau 1. Solubilité des oxydes présents dans les aciers inoxydables (d'après leur composition chimique) dans différentes solutions acides⁴.

Oxyde	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl + H ₂ SO ₄	HCl + HNO ₃	HCl + HF + HNO ₃
Fe ₂ O ₃	+	+	0	+	+	+
Fe ₃ O ₄	+	+	+	+	+	+
CrO ₃	-	-	-	-	-	+
CrO		+	+		+	+
MoO ₃	-	-	0	-	+	+
Mn ₃ O ₄	+			+	+	+
NiO	+	0	+	+	+	+
SiO ₂	-	-	-	-	-	+
V ₂ O ₃			+			+
V ₂ O ₅	+	+	0	+	+	+
WO ₂	0	0		0	0	0
WO ₃	-	-	-	-	-	0

Le MdB présente une structure biphasée avec une proportion des fractions volumiques de phases 51% ferrite / 49 % austénite présentée dans le chapitre 3, tableau 1. Sur la coupe polie du MdB, de grandes zones d'austénite polycristalline sont visibles dans une matrice ferritique dans le plan RD (direction de laminage), figure 1 (a) et en coupe polie en extrême surface, plan TD (direction transversale) figure 1(b). À des fins de comparaison, le MdB a été également décapé dans les mêmes conditions que la soudure, figure 1 (c), dans le plan RD.

La microrugosité de surface (S_a) a été mesurée dans chaque zone de la soudure à l'aide d'un profilomètre au stilet. Des valeurs de 1,2 μm et 1,5 μm ont été mesurées dans la ZF et la ZAT-HT, indiquant que la surface est relativement lisse à l'échelle microscopique. En revanche, la valeur de la S_a du MdB décapé est de 0,5 μm . Plusieurs articles⁹⁻¹³ ont montré que la microrugosité a une influence plus importante sur les processus de corrosion que la macrorugosité.

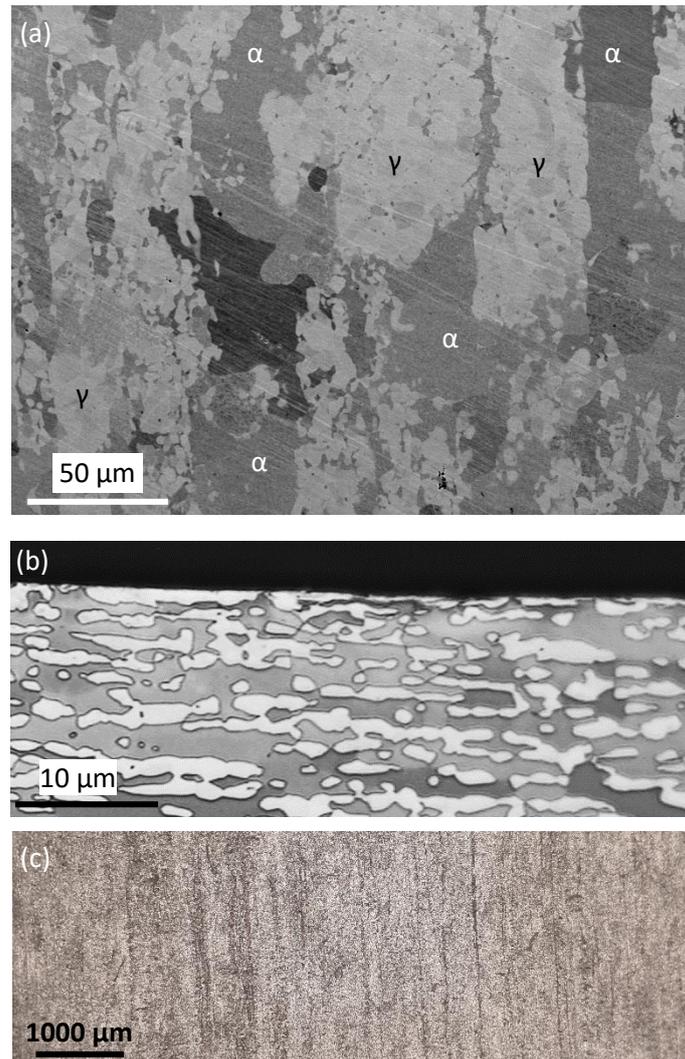


Figure 1. (a) Micrographie MEB-EC de la surface du MdB dans le sens de laminage après polissage mécanique (α = ferrite et γ = austénite), (b) micrographie optique de la coupe transversale qui a été préalablement polie (jusqu'à 1 μm) et immergée dans une solution aqueuse de NaOH à 20 % vol. à 2 V pendant 15 secondes pour révéler les phases (blanche : austénite et gris : ferrite) et (c) micrographie optique dans le plan RD de la surface du MdB après décapage.

A.1 Caractérisation de la surface de la ZF après décapage

A.1.1 Composition chimique de la surface

La figure 2 (a-b) montre des micrographies optiques de la surface de la soudure après décapage, sur lesquelles les différentes zones (ZF et ZAT-HT) sont repérées. La majorité des

échantillons décapés ressemble à celui montré dans la figure 2(a), avec de rares îlots d'oxydes résiduels. Cependant, dans quelques coupons, ils restent des oxydes résiduels qui recouvrent une plus grande partie de la surface, principalement au milieu de la ZF (site A de la figure 2(b)).

Des différences dans la teneur en chrome ont été constatées entre la surface et le cœur de la ZF qui pourraient être liées au procédé de soudage. Comme discuté dans le paragraphe A.2 du chapitre 3, l'austénite et la ferrite ont une composition chimique très proche dans le cœur (à l'exception de la haute concentration en azote dans l'austénite qui entraîne la croissance de cette phase), avec une teneur en chrome d'environ 23 % massique. En revanche, la teneur en chrome à la surface du ZF (déterminée à partir de 13 analyses pointées MEB-EC/EDS) varie entre 18 et 23 % massique. Ces variations sont liées à l'existence de zones décapées et sur-décapées, et donc à un gradient chimique en profondeur. Les zones décapées sont associées à une teneur en chrome très faible comprise entre 19 et 22 % massique. Elles apparaissent brillantes sur les micrographies optiques de la vue de dessus (site B sur la figure 2 (a-b), par exemple). Les zones sur-décapées sont définies par une teneur en chrome proche de 23 % massique (égale à la concentration en chrome dans le cœur). Elles apparaissent sombres, comme les sites C et D sur la figure 2 (a-b). Les zones sur-décapées peuvent être facilement identifiées sur des micrographies optiques en coupe (Figure 3 (b-c) dans la ZF). Elles correspondent à des cavités ouvertes (profondeur comprise entre 5 et 10 μm). Celles-ci se forment par dissolution préférentielle de la ferrite émergente.

Comme mentionné précédemment, la majorité des îlots d'oxydes résiduels de surface ont été dissous pendant le décapage. Le cas du coupon visible sur la figure 2(a) où quelques d'oxydes résiduels sont localisés dans les sites A, par exemple. Dans quelques coupons, les oxydes résiduels de surface recouvrent une plus grande partie de la surface, principalement au milieu de la ZF (figure 2(b)). Les analyses MEB-EC/EDS dans les sites contenant des oxydes résiduels (site A) donnent : 31,7 % mass. O, 46,2 % mass. Cr, 8 % mass. Mn, 12,4 % mass. Fe, 0,7 % mass. Si et 0,5 % mass. Al. Ces oxydes résiduels correspondent donc à un mélange d'oxydes de chrome et de manganèse, contenant éventuellement de la silice et de l'alumine, formé lors du soudage et non dissous par attaque chimique.

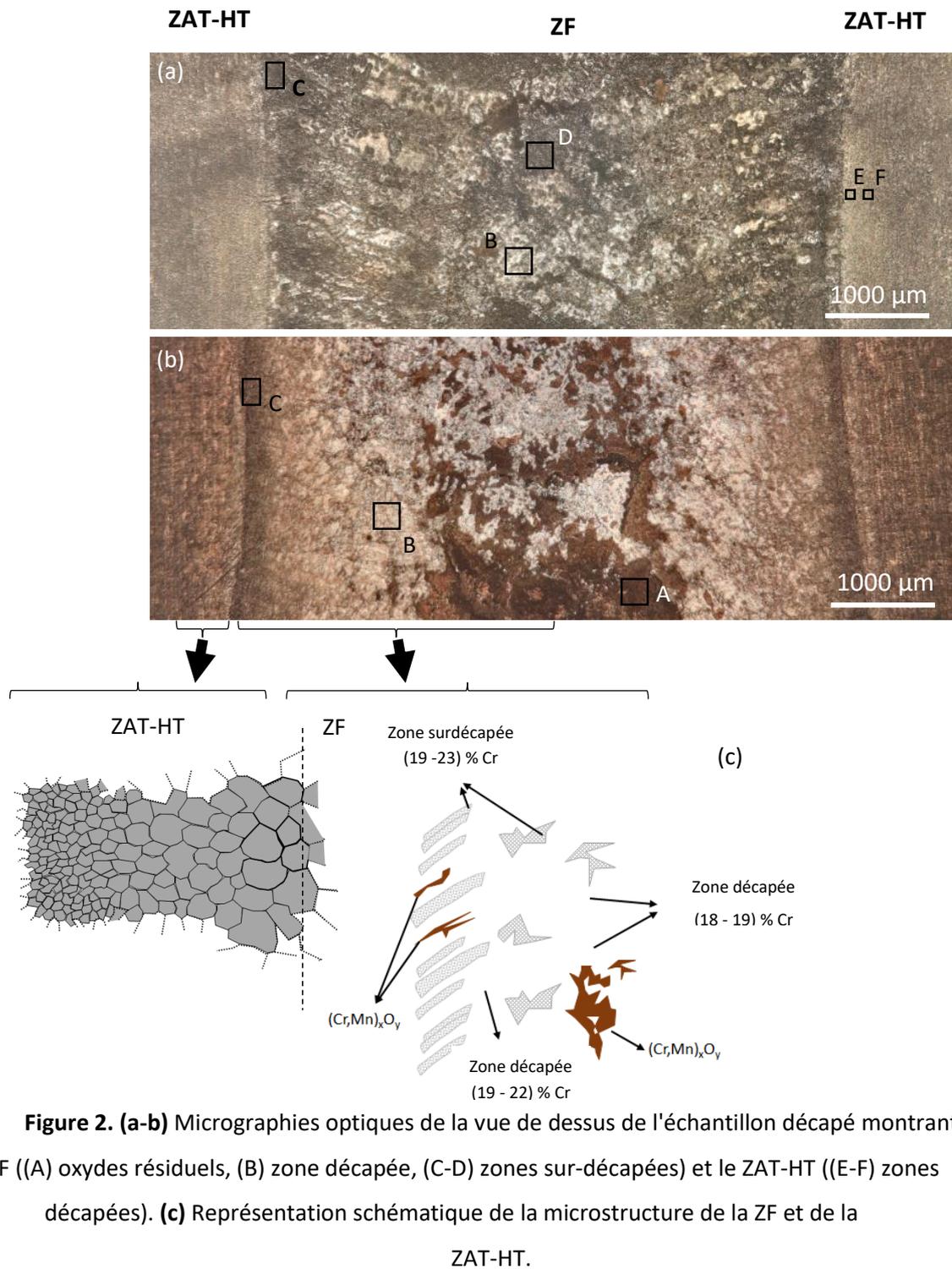


Figure 2. (a-b) Micrographies optiques de la vue de dessus de l'échantillon décapé montrant la ZF ((A) oxydes résiduels, (B) zone décapée, (C-D) zones sur-décapées) et le ZAT-HT ((E-F) zones décapées). **(c)** Représentation schématique de la microstructure de la ZF et de la ZAT-HT.

A.1.2 Taux de phases

La technique DRX a été utilisée pour déterminer la proportion de phases dans un volume mince près de la surface (épaisseur irradiée d'entre 2 et 4 μm). La fraction volumique de ferrite est de 18 %.

Cette valeur est nettement inférieure à celle trouvée dans le cœur proche de la surface de la ZF ($70,5 \pm 0,8$ % volumique). Les figures 3(a-d) montrent la présence en extrême surface d'un grand nombre de grains d'austénite. Comme il a déjà été observé sur le MdB (Figure 1 (a)), de grandes zones d'austénite polycristalline sont également visibles à certains endroits (Figure 3 (d)). Les fractions volumiques de phases obtenues en extrême surface et à cœur montrent qu'un gradient de propriétés microstructurales dans l'épaisseur de la tôle est généré lors du soudage. Malgré ces différences, les micrographies optiques en coupe transversale de la ZF (Figure 3 (a-d)) montrent que les deux phases émergent à la surface. Ces résultats démontrent qu'une structure biphasée existe aussi près de la surface. La nucléation et la croissance des grains d'austénite en extrême surface sont certainement favorisées par la présence de la surface libre et éventuellement par des phénomènes de nitruration ou de déchromisation pendant le procédé de soudage.

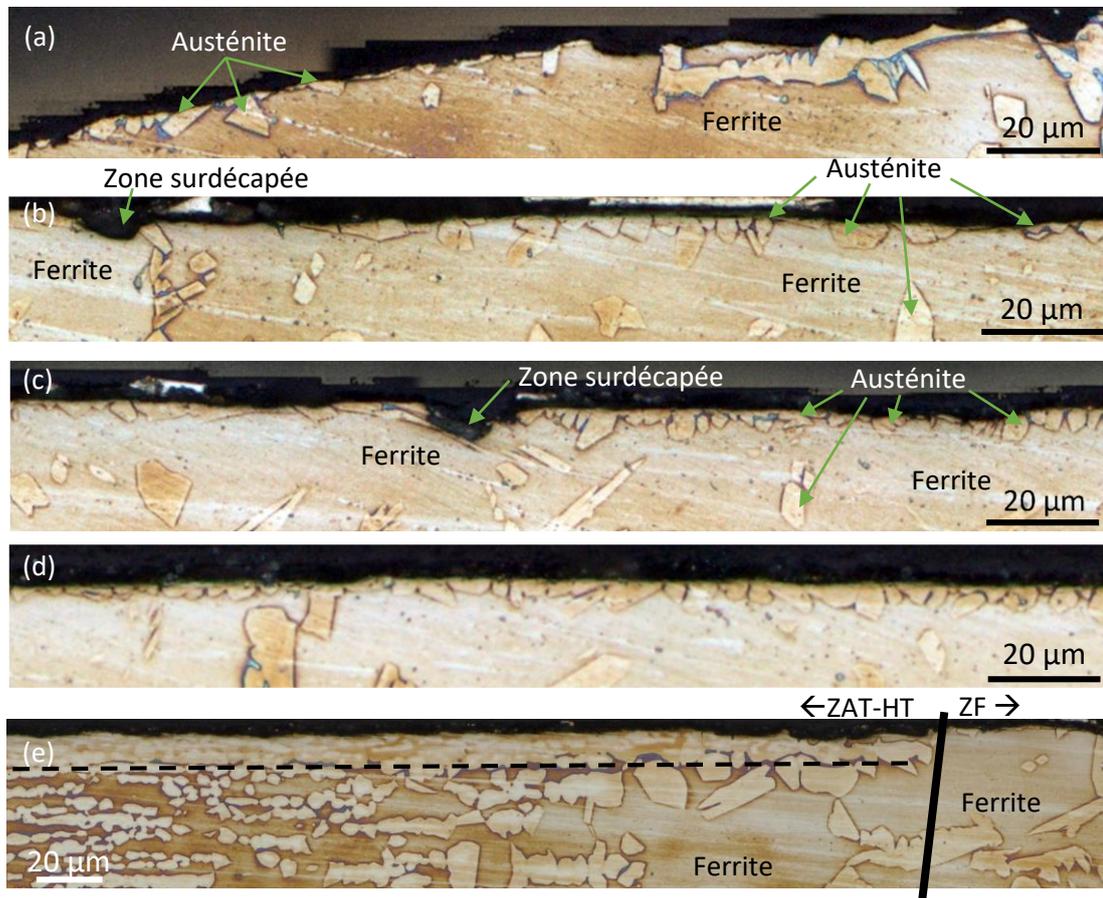


Figure 3. Micrographies optiques en coupe de : (a-d) la ZF et (e) la ZAT-HT. La surface de la coupe transversale a été préalablement polie (jusqu'à 1 µm) et immergée dans une solution aqueuse de NaOH à 20 % en volume à 2 V pendant 15 secondes pour révéler les phases (austénite et ferrite).

A.1.3 Etat de précipitation

La figure 4 (a-b) montre des images MEB-EC de la vue de dessus de deux zones surdécapées dans la ZF. Des observations de surface à haute résolution spatiale ont été réalisées sur ces sites (figure 4 (c-d)). Des nano-précipités de forme allongée comme des fines plaquettes sont visibles dans les grains ferritiques. Selon la littérature^{14,15,22-31,16,32-41,16,42-47,17-22} et des observations MET-EC sur la coupe transversale de la soudure (paragraphe A.5.4 du chapitre 3), il peut s'agir de nano-précipités de Cr₂N. Ces nano-précipités ne sont présentes que dans les zones surdécapées. Ils ne sont pas observés dans les sites décapés (figure 4 (e)).

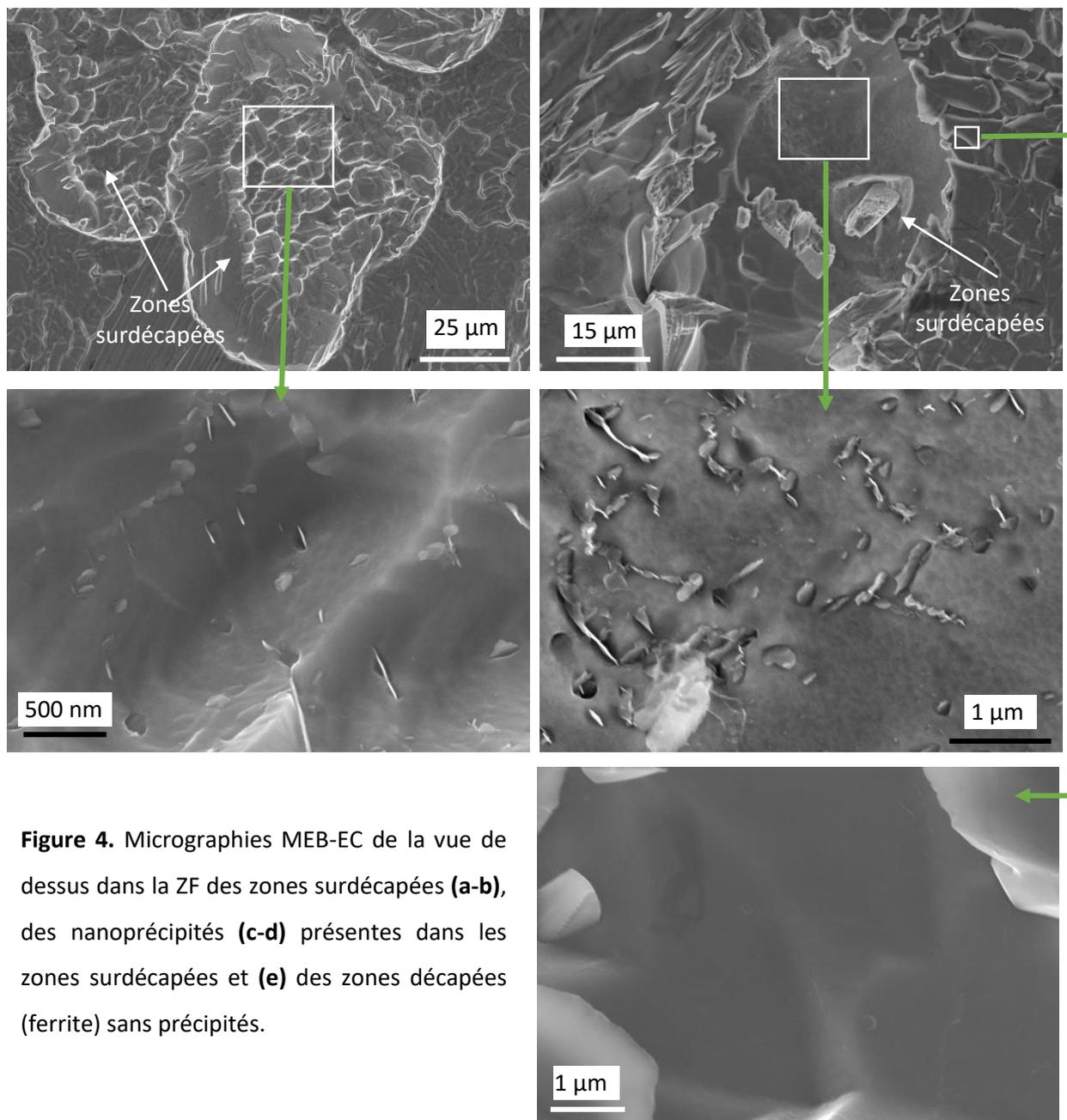


Figure 4. Micrographies MEB-EC de la vue de dessus dans la ZF des zones surdécapées **(a-b)**, des nanoprecipités **(c-d)** présentes dans les zones surdécapées et **(e)** des zones décapées (ferrite) sans précipités.

Des observations MEB-EC ont été réalisées dans le cœur de la ZF après un test de réactivation potentiocinétique électrochimique à double boucle (DL-EPR) dans 0,1 M H₂SO₄ + 0,4 M Na₂SO₄ + 1000 ppm KSCN (25 °C, dans l'intervalle de potentiel appliqué de -0,6 à 0,3 (V vs ECS) à 2,5 mV/s). Ces observations révèlent la présence de nano-précipités dans les grains de ferrite, figure 5. Ces résultats montrent donc que les propriétés du cœur de la ZF sont atteintes dans les zones surdécapées (présence de nano-précipités et teneur en chrome) et qu'un gradient en profondeur des propriétés microstructurales (fraction volumique, composition chimique des phases et présence de nano-précipités) existe près de la surface.

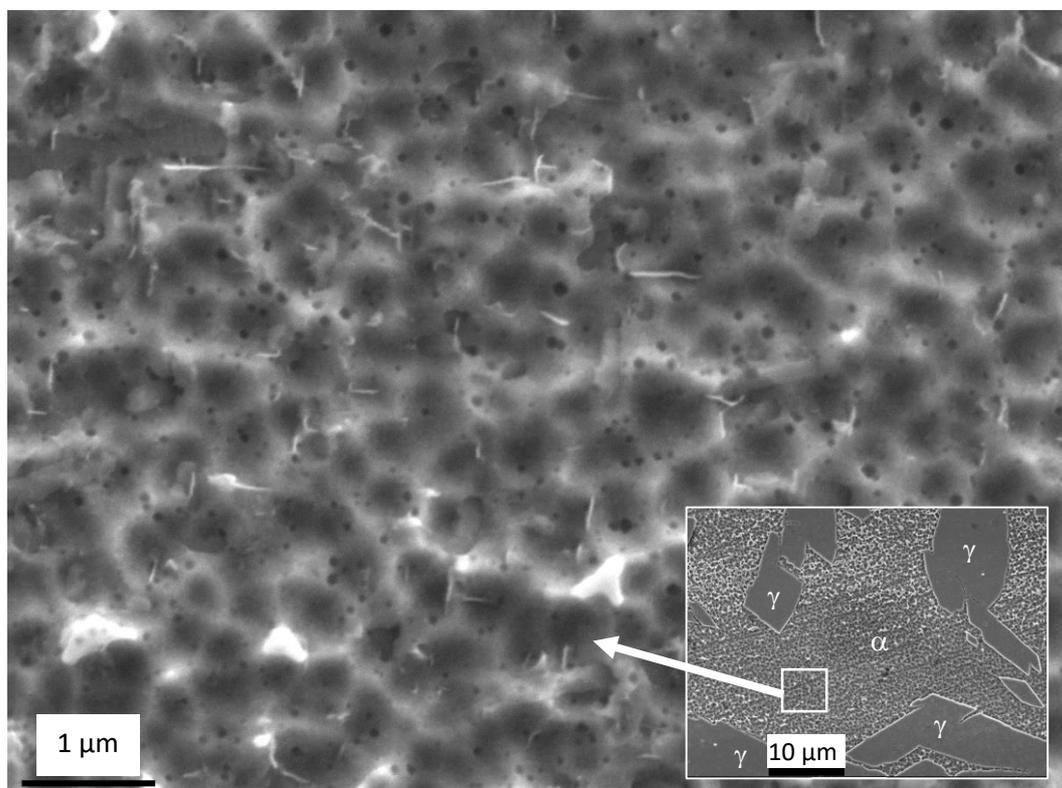


Figure 5. Micrographies MEB-EC en coupe transversale de la ZF après l'essai DL-EPR réalisé pour révéler la présence des nano-précipités.

A.1.4 Conclusions

La figure 6 montre schématiquement la microstructure de la surface et du volume sous-jacent générés pendant l'opération de soudage dans la ZF. Cette microstructure est relativement complexe et est très différente de celle du MdB décapé. Elle aura donc un comportement en corrosion spécifique qui sera étudié dans la partie B de ce chapitre. En outre, des caractéristiques reportées dans la figure

6, les résultats ont montré qu'il existe un gradient dans la teneur en ferrite et un gradient chimique (teneur en Cr) de la surface décapée vers le cœur. Ce dernier gradient s'étale à priori sur quelques centaines de nm d'épaisseur.

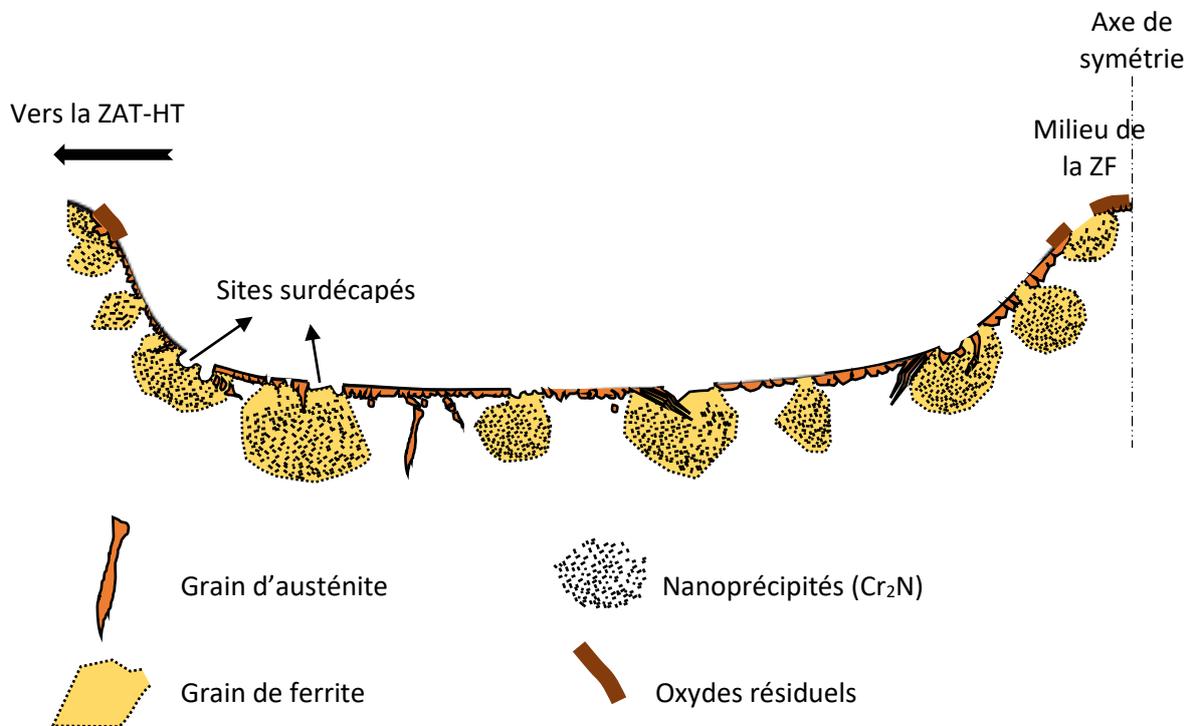


Figure 6. Schéma en coupe transversale de la ZF : microstructure.

A.2 Caractérisation de la surface de la ZAT-HT après décapage

A.2.1 Taux de phases et joints de grains dans la surface et la sous-couche

La fraction volumique de ferrite près de la surface de ZAT-HT déterminée par la DRX (épaisseur du volume analysé entre 2 et 4 μm de la surface vers le cœur) est de $38,4 \pm 2$ % vol. Cette fraction volumique est plus faible qu'au cœur de la ZAT-HT ($66,5 \pm 6,8$ % vol., tableau 1 du chapitre 3). Les grains présents près de la surface de la ZAT-HT sont donc majoritairement des grains austénitiques. Ce fait pourrait être lié à la concentration d'azote en surface provenant du gaz de protection. Afin de vérifier la proportion de phases dans la sous-couche, des analyses à l'aide de la technique MEB-EC/EBSD sont en cours.

Les joints de grains sont préférentiellement dissous à la surface de la ZAT-HT (figure 8 (a-b)). Les grains se sont révélés plus gros près de la transition entre la ZAT-HT et la ZF (figure 8(a) et 2(c)) que loin de celle-ci (figure 7(b)). Aucun oxyde résiduel (sous forme d'îlots) n'a été localement retrouvés dans la ZAT-HT.

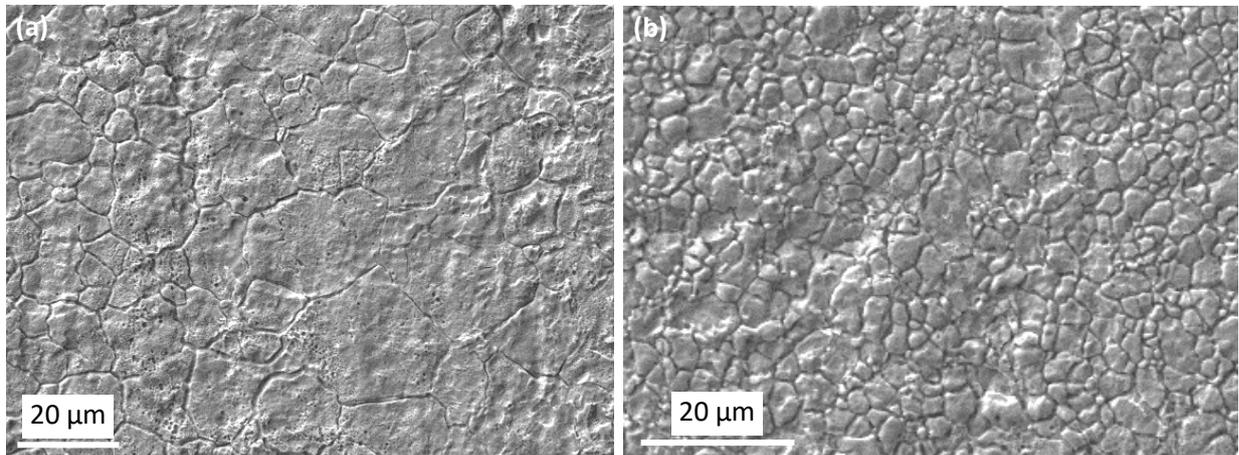


Figure 7. Micrographie MEB-EC de la vue de dessus de la ZAT-HT : **(a)** près de la transition ZAT-HT/ZF et **(b)** loin de cette transition.

A.2.2 Composition chimique de la surface et la sous-couche

Contrairement à la ZF, les images optiques en coupe montrent la présence d'une fine sous-couche dans la ZAT-HT (épaisseur jusqu'à 20 µm), figure 3(e). Des variations dans le niveau de gris sont visibles dans cette sous-couche sur l'image MEB-EC (figure 8(a)). Ces variations sont principalement associées à des modifications de la teneur en nickel (figure 8(b)). Les zones apparaissant plus claires sur les images MEB-EC/EDS sont plus riches en nickel. La cartographie MEB-EC/EDS de la teneur en azote (figure 8(c)) montre une très faible variation de cet élément d'alliage dans la sous-couche tandis que le chrome est redistribué uniformément dans la sous-couche (figure 8(d)). Les analyses ponctuelles MEB-EC/EDS (temps de comptage de 13 heures) confirment ces résultats, tableau 2. Des analyses MEB-EC/EDS ont été effectuées dans les grains de ferrite et d'austénite situés dans le cœur, tableau 2. La teneur relativement élevée en C est associée à la présence de pollutions sur la surface. La teneur élevée en oxygène est due à l'oxydation de la surface lors de l'attaque métallographique dans une solution aqueuse de NaOH réalisée avant les analyses MEB-EC/EDS. Les résultats montrent un très bon accord avec ceux obtenus avec la microsonde Castaing (tableau 4 du chapitre 3). Seule la teneur en azote s'est avérée significativement différente dans les deux phases.

On constate la présence de nombreuses macles dans certains grains, suggérant que ces grains sont austénitiques, figure 8(a).

En prenant en compte la teneur en azote dans le cœur de la ZAT-HT et dans la sous-couche (tableau 2), et le taux de phases dans les deux zones (33,5 % d'austénite dans le cœur et 63,3 % d'austénite dans la sous-couche), on constate que l'austénite de la sous-couche est plus riche en azote. Ce résultat montre l'effet du phénomène de nitruration qui se produit à la surface de la ZAT-HT pendant le procédé de soudage grâce à la présence d'azote dans le gaz de protection. En effet, cette sous-couche pourrait être le résultat du processus de nitruration en surface de la ZAT-HT pendant le procédé de soudage.

A la surface de la ZAT-HT (c'est-à-dire dans la partie externe de la sous-couche), la teneur en chrome est comprise entre 21 et 22 % massique, indiquant que la surface est plus homogène que celle de la ZF. Aucune zone surdécapée n'a été identifiée.

Tableau 2. Analyses de la composition chimique des différentes zones de la sous-couche et du cœur de la ZAT-HT (% massique) à l'aide de la technique MEB-EC/EDS.

Zoné analysée		C	N	O	Si	Cr	Ni	Fe
Sous-couche	Zones sombres	7,7	0,6	4,6	0,4	19,7	3,8	63,2
ZAT-HT	Zones claires	6,6	0,7	1,7	0,4	20,9	4,6	65,2
Cœur de la	Austénite	5,7	0,5	2,2	0,4	20,8	4,4	66,1
ZAT-HT	Ferrite	6,9	0	3,7	0,5	20,1	4,4	64,4

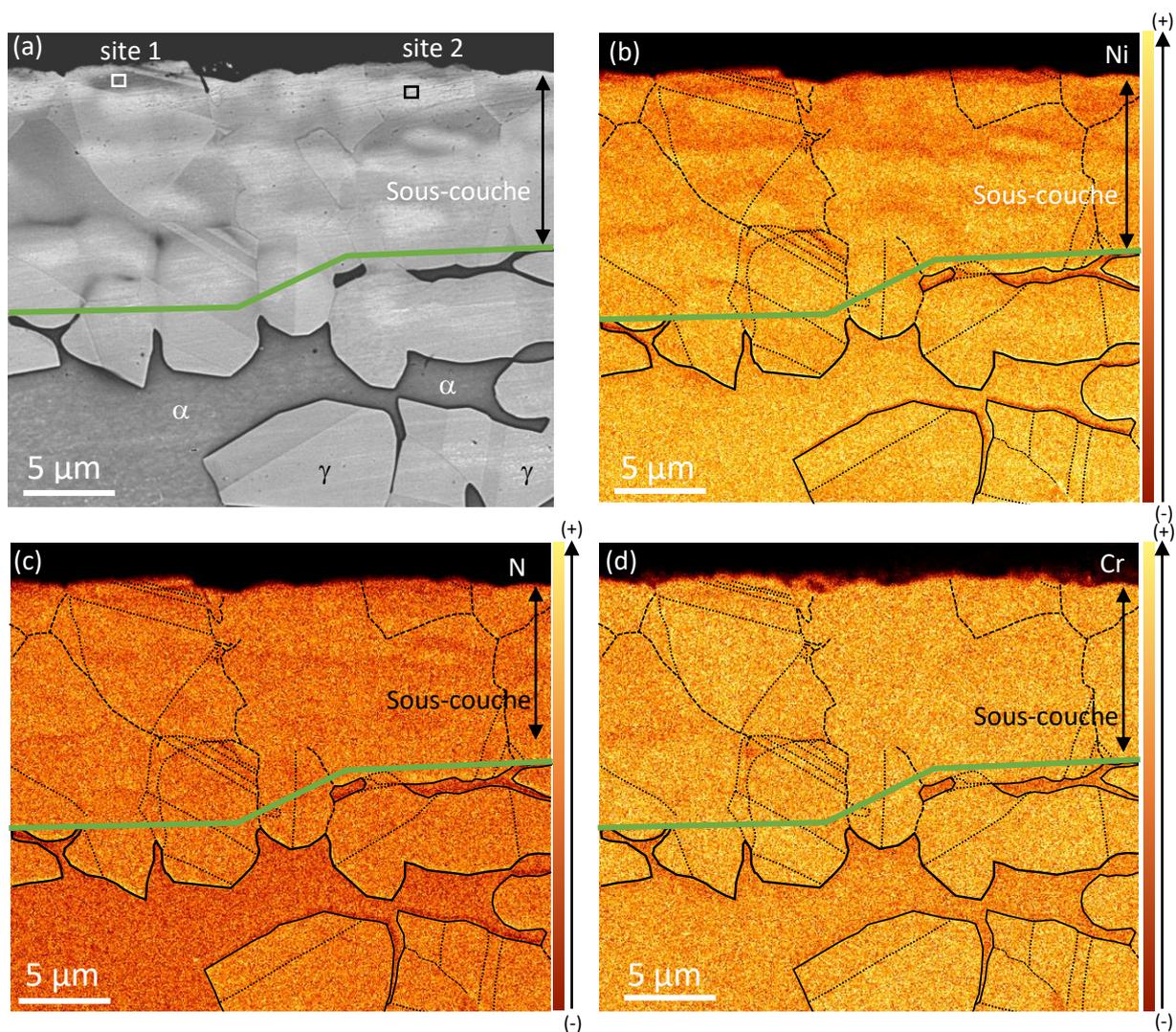


Figure 8. (a) Micrographie MEB-EC en coupe transversale de la sous-couche dans la ZAT-HT. Cartographie MEB-EC/EDS des teneurs en **(b)** nickel, **(c)** azote et **(d)** chrome dans la zone visible en **(a)**. La surface de la coupe transversale a été préalablement polie (jusqu'à 1 μm) et immergée dans du NaOH à 20 % vol. pendant 15 secondes pour révéler les phases (γ = austénite et α = ferrite).

A.3. Caractérisation de la surface du MdB après décapage

Afin de connaître tous les détails de la surface décapée du MdB, celle-ci a été balayée de manière exhaustive à l'aide du MEB-EC, figures 9 (a - c). Dans certaines zones les joints de grains sont révélés (site A de la figure 9 (a)) et dans d'autres sites, les grains sont dissouts entièrement en suivant la cristallographie (figures 9 (b-c)) en donnant comme résultat une densité élevée des micro-cavités dans la surface. Ce fait pourrait être un effet de l'ultrason. Ces sites correspondent à la ferrite qui est

préférentiellement dissous à priori dû fait de la faible teneur en azote en solution solide dans cette phase, à différence de l'austénite qui est riche en cet élément d'alliage (tableau 2 du chapitre 3).

Une variation de la teneur en chrome entre (22,6 - 25,7) % massique a été détectée dans différents sites du MdB à partir d'analyses pointes MEB-EC/EDS (14 pointés). En prenant en compte les résultats obtenus à l'aide de la microsonde de Castaing (tableau 2 du chapitre 3), cette variation de la teneur en chrome est associée à la coexistence d'austénite et de ferrite dans la surface du MdB (figure 1 (a)). En outre, des ilots d'oxydes résiduels ont été détectés dans les différentes régions du MdB (figure 9 (a), tableau 1) formés pendant l'élaboration de l'acier inoxydable lean duplex. Une inclusion d'oxyde de composition CaO (tableau 3) a été détectée dans la surface décapée. Le diagramme schématique présenté dans la figure 9 (d) montre à titre de conclusion, la microstructure de la surface décapée du MdB.

Tableau 3. Analyses de la composition chimique des oxydes résiduels et d'une inclusion d'oxyde à la surface du MdB (% massique).

	C	O	Al	Si	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Oxyde résiduel	0,0	20,4	0,3	0,4	0,0	34,3	6,6	36,9	1,0	0,0
Inclusion d'oxyde Figure 10(c)	0,0	16,7	0,1	0,3	12,1	19,7	0,9	49,2	1,0	0,1
Matrice (ferrite)	0,0	0,2	0,2	0,5	0,0	25,7	1,1	70,5	1,6	0,3
Matrice (austénite)	0,0	0,0	0,1	0,4	0,0	22,7	1,5	72,2	1,9	0,2

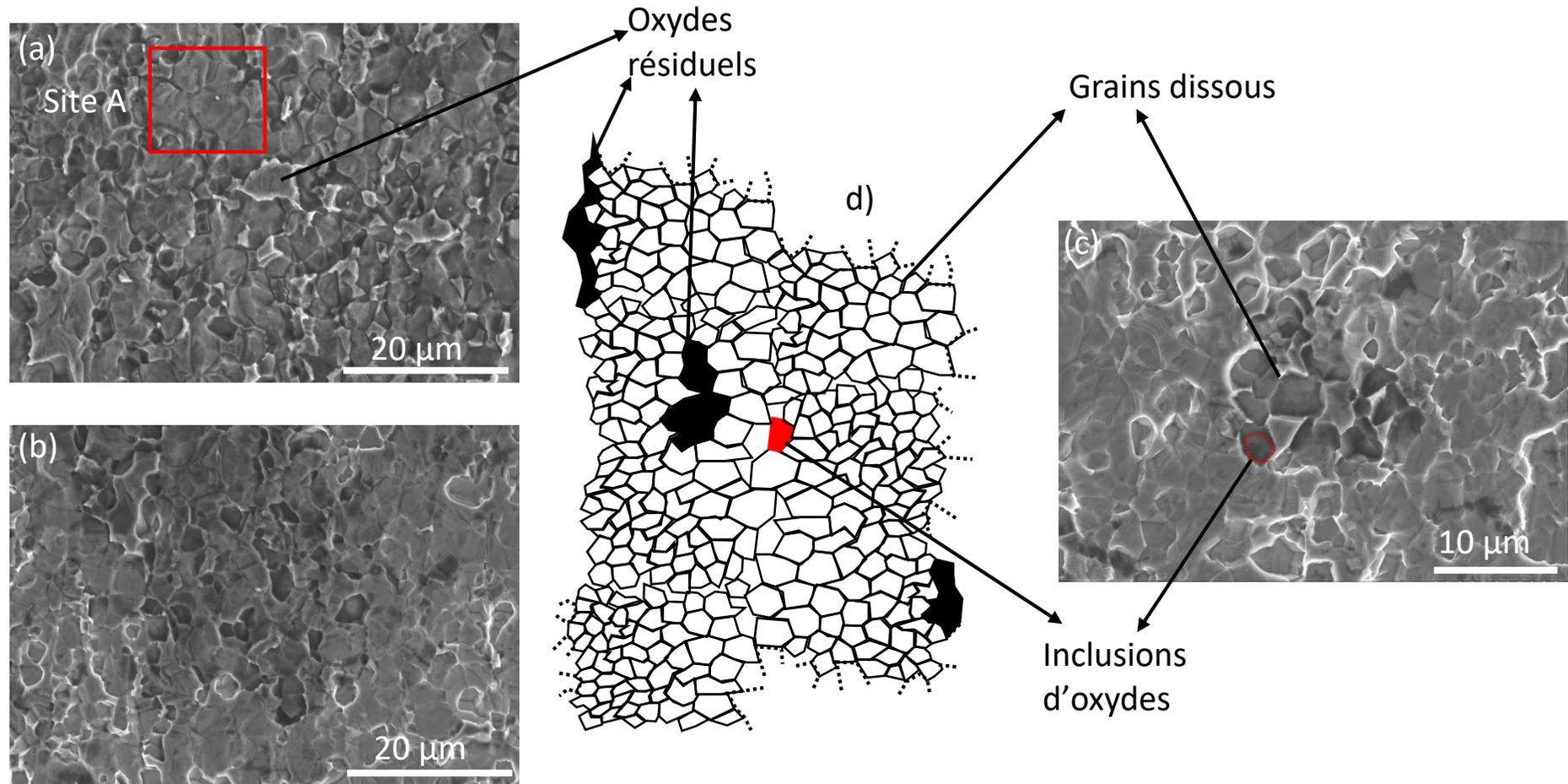


Figure 9. Micrographies MEB-EC des différents sites dans la surface du MdB décapée dans une solution à base de HNO₃/HCl : (a) reste d'oxydes résiduels, (b) matrice décapée (grains dissouts), (c) inclusion d'oxydes (CaO) et (d) diagramme schématique de la surface décapée du MdB.

B. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DE LA RESISTANCE A LA CORROSION PAR PIQURES (PAR ZONE) DE LA SURFACE ENDOIT SOUDEE ET DECAPEE

Cette partie du chapitre comprend l'étude du comportement en corrosion par piqûres des différentes zones de la soudure décapée (ZF, ZAT-HT) et du MdB à l'aide des essais de la méthode pulsée PPT et la technique de la microcellule électrochimique. Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur la coupe transversale polie (Chapitre 3), de manière à identifier la nature des sites d'amorçage des piqûres. Cette étude permet de conclure quant au rôle des paramètres microstructuraux et des défauts générés lors du décapage sur le comportement en corrosion de la soudure.

B.1 Essais PPT sur la surface décapée dans 0,5 M NaCl, pH = 3, à 35 °C

Les paramètres sélectionnés pour cet essai PPT sont identiques à ceux choisis dans le chapitre 3 (en coupe transversale polie (plan TD)), soit $E_1 = -0,6$ V vs ECS pendant 2 secondes et $E_2 = 1$ V vs ECS pendant 5 secondes. Le nombre de cycles est toujours égal à 10. La figure 10 (a-b) montre la densité globale de piqûres et la superficie moyenne des piqûres issues de l'analyse statistique dans chaque zone. La densité globale de piqûres a été calculée en divisant le nombre total de piqûres par zone par la surface totale de la zone correspondante.

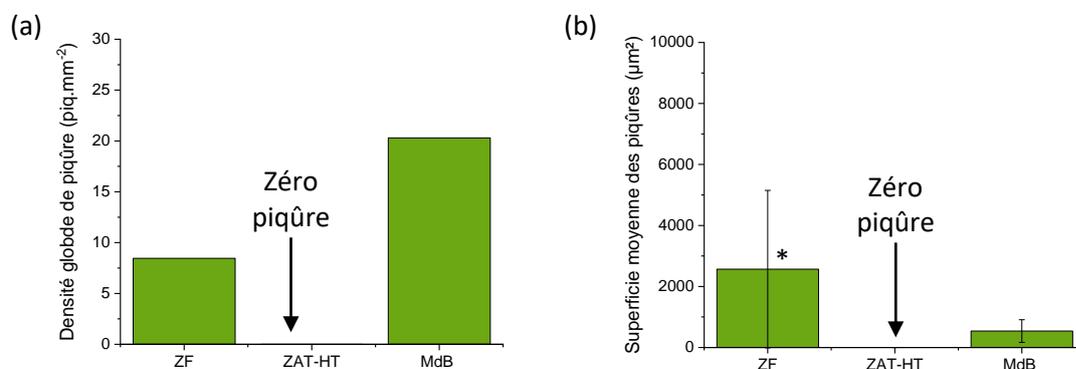


Figure 10. Histogrammes obtenus à partir de l'analyse statistique de l'essai PPT à 35 °C : (a) densité globale de piqûres et (b) superficie moyenne des piqûres (par zone et en surface décapée HNO₃/HCl).

La densité globale de piqûres a d'abord été déterminée dans le MdB et une valeur de 20,3 piqûres/mm² a été obtenue. Les analyses MEB-EC/EDS réalisées après essai électrochimique (tableau 4) révèlent que les piqûres s'amorcent à l'interface oxyde résiduel/matrice décapée, figure 11. La densité moyenne de piqûres élevée pourrait être liée à la présence d'une densité élevée en microcavités après le décapage sur la surface du MdB. Par ailleurs, sur la base de la littérature et les

résultats montrés dans la figure 10 (c), on peut supposer que les inclusions d'oxydes contenant CaO^{48,49,50,51} et les interfaces austénite/ferrite où les gradients de contraintes gênèrent peuvent également être des sites précurseurs^{48,52} (piqûres 2 et 3 de la figure 12).

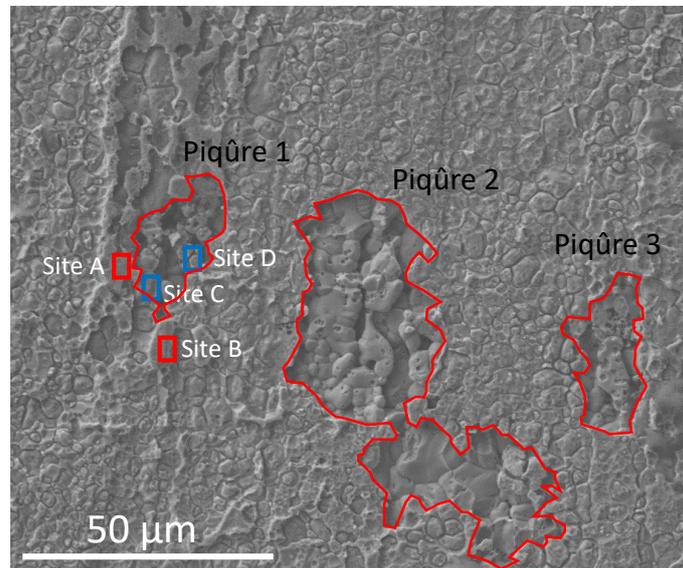


Figure 11. Micrographie MEB-EC de la surface du MdB décapée après l'essai PPT à 35 °C.

Tableau 4. Analyses de la composition chimique de la matrice décapée et des oxydes résiduels dans la surface du MdB décapé (% massique).

	N	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Oxyde résiduel (site A)	0,0	12,8	0,4	1,0	27,4	2,3	54,8	1,15	0,3
Oxyde résiduel (site B)	0,0	17,1	0,3	0,8	30,5	3,8	46,2	1,2	0,1
Matrice décapée (site C)	0,3	0,8	0,3	0,5	22,2	1,2	71,1	3,4	0,3
Matrice décapée (site D)	0,0	0,6	0,4	0,4	22,3	1,0	71,4	3,5	0,4

En revanche, aucune piqûre n'a été observée dans la surface décapée de la ZAT-HT. La haute résistance à la corrosion par piqûres de cette zone est attribuée à la présence de la sous-couche qui contient une teneur en azote élevée (paragraphe A.2.1) et elle ne présente pas d'hétérogénéités métallurgiques.

La densité globale de piqûres dans la ZF (8,5 piqûres/mm²) s'est avérée presque 2,5 fois plus faible que dans le MdB. Les observations de surface de la ZF après les tests PPT montrent que les sites

précurseurs sont des zones surdécapées dans lesquelles des nano-précipités sont présents (figure 12 (a)) et des interfaces entre oxydes résiduels/matrice décapée (figure 12 (b)). Par conséquent, ces résultats démontrent que la résistance à la corrosion par piqûres de la soudure après décapage (ZF et ZAT-HT) est supérieure à celle de la surface décapée du MdB.

Ensuite, la superficie moyenne des piqûres a été calculée à partir de traitement d'images. Une valeur de 2569 μm^2 a été obtenue dans la surface décapée de la ZF. Cette valeur est environ 5 fois plus élevée que celle des piqûres observées dans la surface décapée du MdB (valeur de 539 μm^2). Cependant, la valeur dans la ZF doit être considérée avec prudence car de nombreuses piqûres ont coalescé. Les observations de la surface après le test PPT révèlent que les piqûres se propagent uniquement dans la ferrite. L'austénite reste intacte (même à l'intérieur des piqûres), figure 12 (c-d). Comme indiqué dans le tableau 3 du chapitre 3, la valeur du PREN de l'austénite est significativement supérieure à celle de la ferrite. Cette différence est principalement due à la redistribution de l'azote (0,5 % massique dans l'austénite et quasiment pas d'azote dans la ferrite).

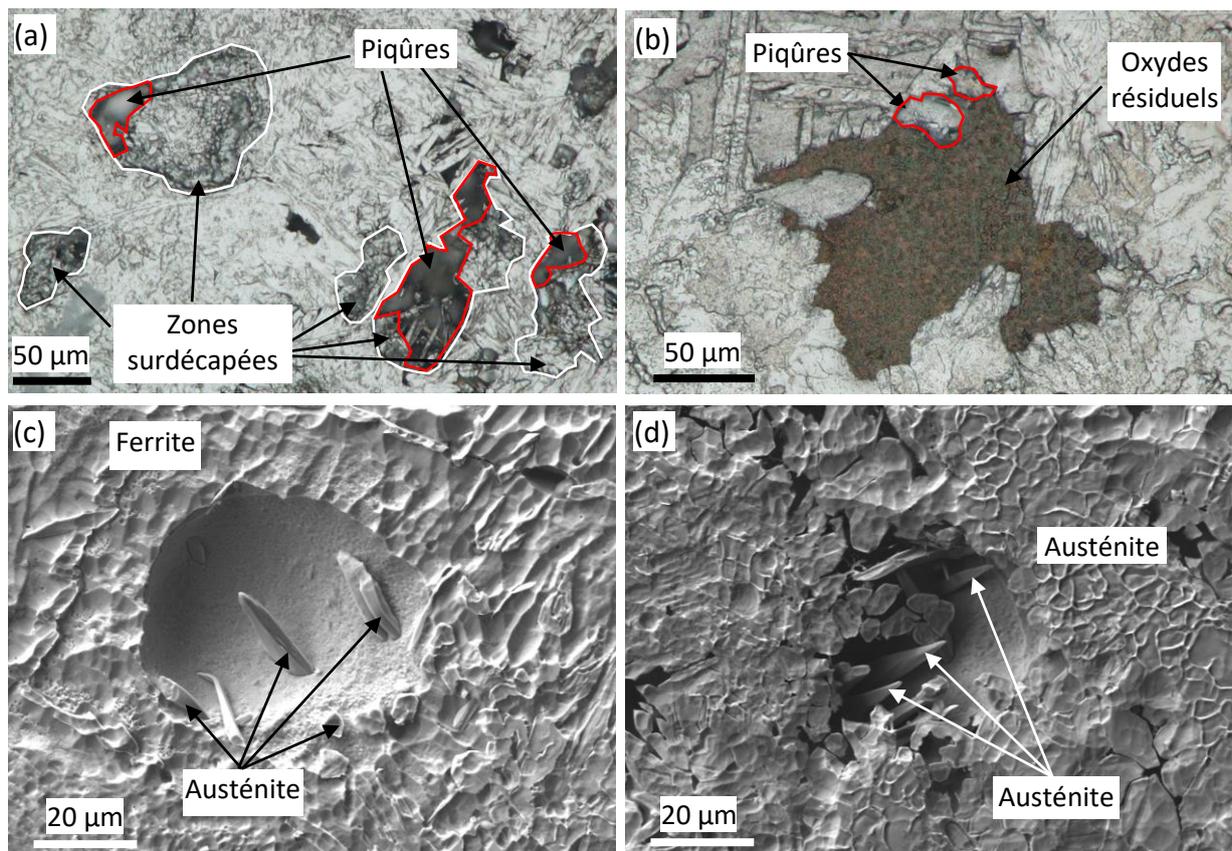


Figure 12. (a-b) Micrographies optiques et (c-d) MEB-EC des piqûres dans la ZF après test PPT à 35 °C.

B.2 Comportement électrochimique des zones de la soudure décapée (ZF et ZAT-HT) et du MdB dans 0,5M NaCl, pH = 3, à 25°C

La figure 2 (c) schématise la microstructure de la soudure (ZF et ZAT-HT). Cette microstructure peut affecter la résistance à la corrosion par piqûres des coupons soudés. Pour confirmer cette hypothèse, des essais de corrosion ont été réalisés à l'aide de la microcellule avec une solution de 0,5 M NaCl, pH = 3, à 25 °C. Les résultats des essais de corrosion des différentes zones de la soudure ont été comparés à ceux obtenus sur le MdB après décapage (considérés comme données de référence, figure 14 (a)).

Dans les zones contenant la matrice décapée du MdB, les courbes de polarisation locale montrent que la densité de courant dans le domaine anodique augmente avec l'augmentation du potentiel appliqué, pour atteindre des valeurs d'environ 1 mA/cm² à 0,95 (V vs ECS) (courbe noire sur la figure 13(a)). Les observations de surface sur lesquelles ont été réalisées les courbes de polarisation à l'aide du microcapillaire n'ont pas permis de révéler la présence de piqûres. Compte tenu de la microrugosité de la surface ($S_a = 0,5 \mu\text{m}$), il n'a pas été possible de détecter des petites piqûres ou une éventuelle oxydation de la surface qui pourrait être liée à l'oxydation des espèces à base de chrome dans le film passif (Cr^{+3} dans le film passif à Cr^{+6} en solution)^{5,6,7}. Aucun îlot d'oxydes résiduels n'a été observé sur cette surface. En revanche, des piqûres stables s'initient systématiquement dans les sites du MdB contenant la matrice et les îlots d'oxydes résiduels à un potentiel appliqué proche de 0 (V vs ECS) (courbes rouges sur la figure 13(a)). Ceci est associé à une augmentation rapide de la densité de courant. Ces sites sont donc des sites précurseurs de piqûres dans le MdB décapé. Les observations de surface sur lesquels ont été réalisées les courbes de polarisation à l'aide du microcapillaire révèlent la présence de piqûres, figure 14(a-b). Ces résultats confirment que les sites précurseurs dans le MdB sont des interfaces oxyde résiduel/matrice décapée. Ces oxydes résiduels correspondent aux oxydes de chrome et de manganèse qui ont été formés pendant le procédé d'élaboration de l'acier inoxydable duplex (présenté dans le paragraphe A.3).

La figure 13 (b) montre les courbes de polarisation locales des zones décapées et surdécapées dans la ZF. Les deux zones présentent un comportement passif associé à la présence d'un important plateau de courant. Aucun potentiel de piqûres n'a pu être identifié. La densité de courant dans le plateau de courant (domaine anodique) et dans le domaine cathodique diminue avec l'augmentation de la teneur en chrome. Dans le domaine anodique, des valeurs comprises entre 2 et 3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ont été obtenues dans les zones décapées (de teneur en chrome entre 19 et 22 % massique) et autour de 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans les zones surdécapées (23 % mass.). Dans le domaine cathodique, la densité de courant diminue quasiment un ordre de grandeur. Ainsi, dans les conditions expérimentales retenues, les zones

décapées et surdécapées ne sont pas des sites précurseurs. Ce résultat indique que les nano-précipités présents dans les zones surdécapées dans la surface de la ZF ne sont pas des sites précurseurs à 25 °C. On peut également remarquer que la densité de courant mesurée sur la surface de la ZF est plus faible que dans le MdB, tant dans le domaine cathodique que dans le domaine anodique.

La figure 13(c) (courbes bleues) montre les courbes de polarisation locale des oxydes résiduels dans la ZF (à la différence du MdB, les oxydes résiduels présents dans la surface de la ZF ont été formés pendant le procédé de soudage). Comme dans les deux cas précédents, un grand plateau de courant est visible (comportement passif sans potentiel de piqûres). La densité de courant dans le domaine anodique et dans le domaine cathodique est très faible (inférieure à 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). En revanche, il a déjà été observé dans le MdB décapé, des piqûres stables s'amorcent à potentiels faibles appliqués à l'interface oxydes résiduels/matrice décapée (courbes rouges sur la figure 13 (c)). On observe alors un plateau passif très étroit. Les potentiels de piqûres sont compris entre -0,1 et 0,1 (V vs ECS) (valeurs similaires à celles du MdB décapé). Par conséquent, ces interfaces sont à nouveau des sites précurseurs dans la ZF sous ces conditions d'essai (0,5 M NaCl, pH = 3, à 25 °C).

A la surface de la ZAT-HT (figure 13(d)), aucune piqûre ne s'amorce en surface décapée. Un grand plateau de courant est systématiquement obtenu dans le domaine anodique (pas de potentiel de piqûres). La densité de courant dans ce plateau est comprise entre 3 et 4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. La densité de courant dans les zones décapées de la ZAT-HT est plus faible que dans le MdB, à la fois dans les domaines cathodique et anodique.

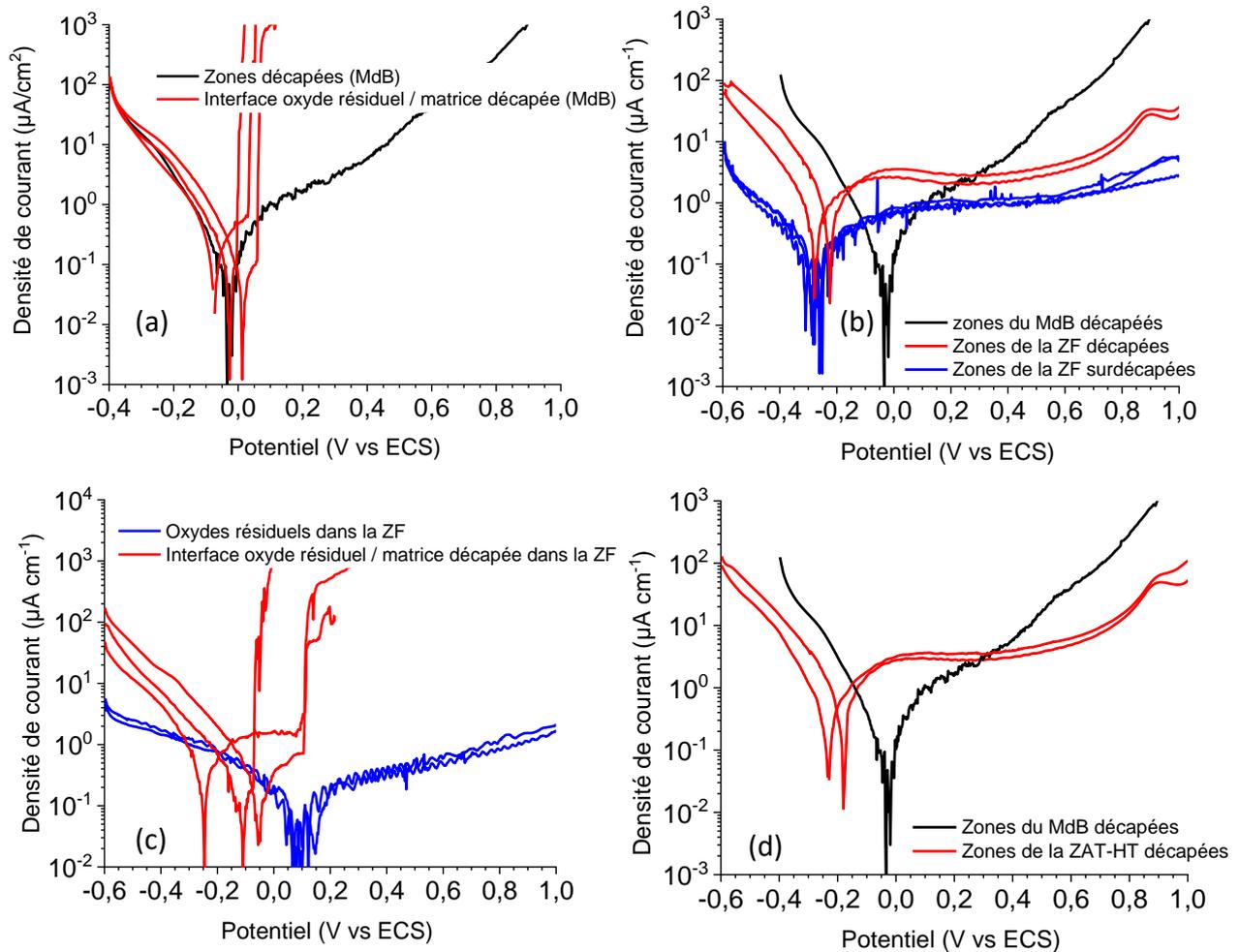


Figure 13. Courbes de polarisation locale dans une solution aqueuse de 0,5 M NaCl, pH = 3 (ajusté avec HCl), à 25 ° C de différents zones décapées situés dans **(a)** le MdB, **(b-c)** la ZF et **(d)** la ZAT-HT (diamètre du microcapillaire = 154 μm).

Les résultats présentés dans cette section montrent qu'après décapage HNO₃/HCl que la résistance à la corrosion des différentes zones de la surface endroit de la soudure est supérieure à celle du MdB également décapé. La ZAT-HT n'est pas sensible aux piqûres dans la solution de NaCl 0,5 M pH = 3, à 25°C alors que les sites les plus faibles de la ZF correspondent aux interfaces oxydes résiduels/matrice décapée (il a déjà été observé dans le MdB). Un résultat intéressant est que les zones surdécapées ne sont pas des sites précurseurs de la soudure dans pour le milieu NaCl 0,5 M, pH = 3, à 25 °C. Elles restent passives sur toute la gamme des potentiels appliqués. Un essai PPT a été réalisé sur

un coupon soudé (figure 2(a)), immergé dans la solution NaCl 0,5 M pH = 3, à 25°C. La densité de courant était très faible (figure 15) et aucune analyse statistique n'a pu être effectuée (piqûres trop petites).

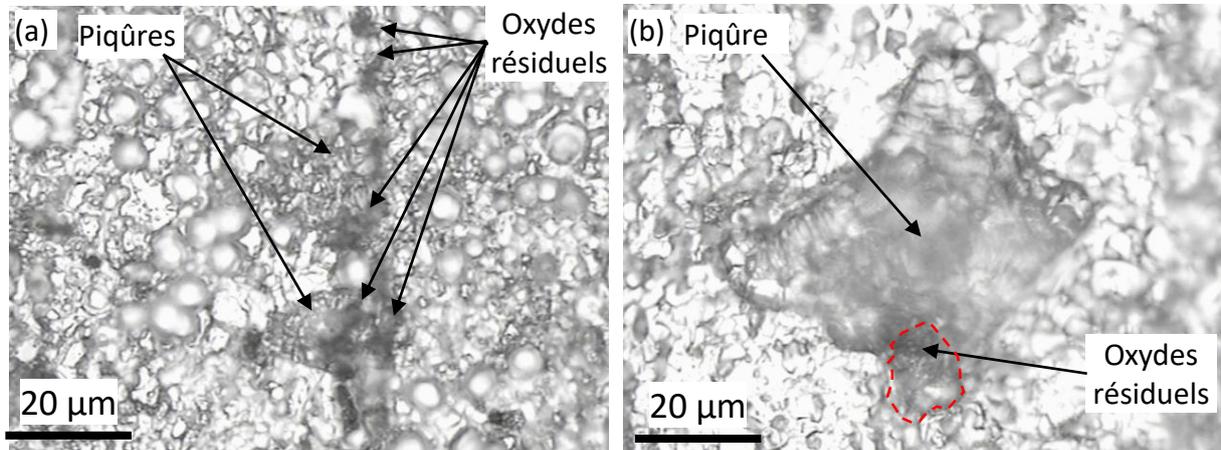


Figure 14. (a-b) Micrographies optiques des sites après les courbes de polarisation locales visibles sur la **Figure 13(a)** (courbes rouges) montrant la présence de piqûres aux interfaces oxyde résiduel/matrice décapée.

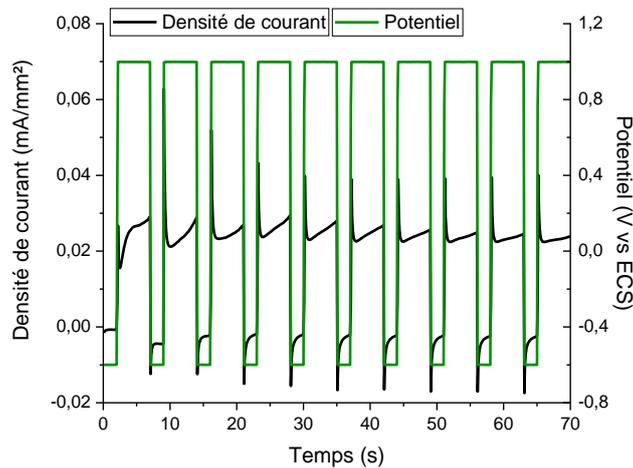


Figure 15. Evolution de la densité de courant en fonction du temps au cours de l'essai PPT sur la surface décapée de la soudure dans une solution de 0,5 M NaCl pH = 3 à 25 °C.

C. CONCLUSION DU CHAPITRE

L'étude menée sur la surface décapée avec une solution sans HF, à base de HNO₃ / HCl de la soudure et le MdB a permis, dans un premier temps, de caractériser la nature des défauts générés par le décapage, de caractériser la propreté inclusionnaire, l'état de précipitation et déterminer les propriétés physico-chimiques des phases (composition, taux de phase...). Les essais de corrosion réalisés dans les différentes zones de la soudure (ZF et ZAT-HT) et du MdB ont ensuite permis de comprendre les mécanismes d'amorçage et de propagation des piqûres. Des relations entre défauts de surface ou paramètres métallurgiques et comportement en corrosion par piqûres ont été proposées.

La surface décapée du MdB a été prise comme référence. Dans celle-ci, des défauts de surface (joints de grains révélés, micro-cavités avec la morphologie cristallographique des grains) et des hétérogénéités métallurgiques (quelques inclusions d'oxydes et quelques oxydes résiduels) sont présents. La teneur en chrome en surface décapée varie alors en fonction de la présence des phases (austénite et ferrite) : entre 22,6 et 25,7 % massique. D'après les résultats des essais électrochimiques à 25 °C et 35 °C, les piqûres s'amorcent à l'interphase des îlots d'oxydes résiduels et la matrice décapée. En outre, la densité élevée des piqûres pourrait s'expliquer par la présence d'une densité plus élevée en microcavités après le décapage. En prenant en compte les résultats des essais PPT (à 35 °C) et la littérature, les piqûres s'amorceraient aussi dans les inclusions d'oxydes du type CaO et aux interphases austénite/ferrite.

Dans la ZF, des zones décapées et surdécapées et des hétérogénéités métallurgiques (quelques inclusions d'oxydes, des nano-précipités dans les zones surdécapées, quelques oxydes résiduels) sont présents. Il existe un volume mince (épaisseur à priori quelques centaines de nanomètres) dans lequel un gradient dans la fraction volumique de ferrite et dans la teneur en chrome se produit de la surface vers le cœur. La teneur en chrome en surface varie alors en fonction du niveau de dissolution locale de la matrice ferritique : entre 18 et 23 % massique. Il y a peu de différence dans la composition des grains émergents de ferrite et d'austénite (partition que de l'azote qui présent dans l'austénite). Deux natures des sites d'amorçage ont été identifiées à 35 °C : en premier, les zones surdécapées dans lesquels les nano-précipités (à priori Cr₂N) sont présents et, en deuxième, l'interface entre les oxydes résiduels et la matrice décapée. A 25 °C, les zones décapées et surdécapées présentent un comportement électrochimique passif sous les conditions étudiées. Par conséquent, les nano-précipités ne sont pas des sites d'amorçage des piqûres à cette température. La diminution de la résistance à la corrosion par piqûres de la surface endroit décapée de la ZF est donc liée aux conditions de décapage

(apparition des sites surdécapés et la présence des oxydes résiduels) et aux conditions de soudage (formation des Cr₂N).

En surface décapée de la ZAT-HT, des hétérogénéités métallurgiques (inclusions d'oxydes) sont uniquement visibles. Aucune micro-cavité ni nano-précipité (Cr₂N) ne sont présents. Les joints de grains sont révélés (dissolution préférentielle pendant le décapage chimique) dans toute la surface de cette zone. Le résultat le plus marquant est la présence d'une sous-couche dont la composition est très homogène (considérant la teneur en azote), à l'exception de la redistribution du nickel. La teneur en azote est relativement élevée comparé au cœur de la zone. Aucune piqûre n'est observée après les essais de corrosion. Ce résultat est très certainement lié à la présence de la sous-couche et à l'absence de nano-précipités. La très grande résistance à la corrosion par piqûres de la ZAT-HT est donc liée aux conditions de soudage.

En termes de propagation, comme pour la coupe transversale polie (chapitre 3) et la surface décapée avec HNO₃ / HF (chapitre 4), dans toutes les zones (ZF et ZAT-HT), les piqûres se propagent uniquement dans la ferrite. L'austénite (même dans les piqûres) reste intacte. On peut supposer que ce comportement est lié à la distribution de l'azote dans la matrice. L'austénite est alors beaucoup plus noble que la ferrite et un couplage galvanique pourrait alors s'établir entre les deux phases. L'existence de ce couple galvanique reste cependant à démontrer.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Homjabok, W., Permpoon, S. & Lothongkum, G. Pickling Behavior of AISI 304 Stainless Steel in Sulfuric and Hydrochloric Acid Solutions step pickling behavior of AISI 304 austenitic stainless steel in HCl solution was experimented for replacing H₂SO₄ solution in the first step, *Corrosion* **20**, 1–6 (2010).
2. Bornmyr, A. & Holmberg, B. Handbook for the Pickling and Cleaning of Stainless Steel. 16 (1995).
3. Narváez, L., Cano, E. & Bastidas, J. M. Hydrogen peroxide decomposition in an environmentally friendly pickling solution for AISI 316L stainless steel. *Corrosion* **61**, 21–29 (2005).
4. Váňa, P. Reducing salt bath, effective pre-treatment for stainless steels pickling. *EUROCORR 2017 - Annu. Congr. Eur. Fed. Corros. 20th Int. Corros. Congr. Process Saf. Congr. 2017* 1–17 (2017).
5. Kuklík, V. & Kudláček, J. *Hot-Dip galvanizing of steel structures. Hot-Dip Galvanizing of Steel Structures* (2016). doi:10.1016/C2014-0-03512-5.
6. Anon. Standard Recommended Practice for Cleaning and Descaling Stainless Steel Parts, Equipment, and Systems. *ASTM Spec. Tech. Publ.* 3–16 (1972) doi:10.1520/A0380-06.1.1.1.2.
7. Différentes solution pour décapage avec H₃PO₄, H₂SO₄ et HCl.pdf.
8. Maanonen, M. Steel Pickling in Challenging Conditions. (2014).
9. Burstein, G. T. & Vines, S. P. Repetitive Nucleation of Corrosion Pits on Stainless Steel and the Effects of Surface Roughness. *J. Electrochem. Soc.* **148**, B504 (2001).
10. Burstein, G. T. & Pistorius, P. C. Surface roughness and the metastable pitting of stainless steel in chloride solutions. *Corrosion* **51**, 380–385 (1995).
11. Burstein, G. T. & Ilevbare, G. O. The effect of specimen size on the measured pitting potential of stainless steel. *Corros. Sci.* **38**, 2257–2265 (1996).
12. Tang, Y., Dai, N., Wu, J., Jiang, Y. & Li, J. Effect of surface roughness on pitting corrosion of 2205 duplex stainless steel investigated by electrochemical noise measurements. *Materials (Basel)* **12**, (2019).
13. Zatkalikova, V. & Liptakova, T. Pitting corrosion of stainless steel at the various surface treatment. *Mater. Eng.* **18**, 115–120 (2011).
14. Chen, T. H. & Yang, J. R. Microstructural characterization of simulated heat affected zone in a nitrogen-containing 2205 duplex stainless steel. *Mater. Sci. Eng. A* **338**, 166–181 (2002).
15. Han, L. *et al.* Influence of heat input on microstructure, hardness and pitting corrosion of weld metal in duplex stainless steel welded by keyhole-TIG. *Mater. Charact.* **175**, 111052 (2021).
16. Liou, H. Y., Hsieh, R. I. & Tsai, W. T. Microstructure and stress corrosion cracking in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels. *Corros. Sci.* **44**, 2841–2856 (2002).
17. Zhang, Z. *et al.* Effect of post-weld heat treatment on microstructure evolution and pitting

- corrosion resistance of electron beam-welded duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **141**, 30–45 (2018).
18. Toro, A., Misiolek, W. Z. & Tschiptschin, A. P. Correlations between microstructure and surface properties in a high nitrogen martensitic stainless steel. *Acta Mater.* **51**, 3363–3374 (2003).
 19. Zhang, Z. *et al.* Influence of microstructure and elemental partitioning on pitting corrosion resistance of duplex stainless steel welding joints. *Appl. Surf. Sci.* **394**, 297–314 (2017).
 20. Garzón, C. M., Serna, C. A., Brandi, S. D. & Ramirez, A. J. The relationship between atomic partitioning and corrosion resistance in the weld-heat affected zone microstructures of UNS S32304 duplex stainless steel. *J. Mater. Sci.* **42**, 9021–9029 (2007).
 21. Sridhar, N. & Kolts, J. Effects of Nitrogen on the Selective Dissolution of a Duplex Stainless Steel. *Corrosion* **43**, 646–651 (1987).
 22. Ha, H. & Kwon, H. Effects of Cr₂N on Pitting Corrosion of High Nitrogen Stainless Steel Investigated by Micro-droplet Cell. *ECS Meet. Abstr.* **MA2005-02**, 367–367 (2006).
 23. Deng, B. *et al.* Effect of thermal cycles on the corrosion and mechanical properties of UNS S31803 duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **51**, 2969–2975 (2009).
 24. Yang, Y. *et al.* Effect of a brief post-weld heat treatment on the microstructure evolution and pitting corrosion of laser beam welded UNS S31803 duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **65**, 472–480 (2012).
 25. Kim, S. T., Jang, S. H., Lee, I. S. & Park, Y. S. Effects of solution heat-treatment and nitrogen in shielding gas on the resistance to pitting corrosion of hyper duplex stainless steel welds. *Corros. Sci.* **53**, 1939–1947 (2011).
 26. Kim, H. J. *et al.* Investigation of the sensitization and intergranular corrosion of tube-to-tubesheet welds of hyper duplex stainless steel using an electrochemical reactivation method. *Corros. Sci.* **87**, 60–70 (2014).
 27. Jeon, S. H., Hur, D. H., Kim, H. J. & Park, Y. S. Effect of Ce addition on the precipitation of deleterious phases and the associated intergranular corrosion resistance of 27Cr-7Ni hyper duplex stainless steels. *Corros. Sci.* **90**, 313–322 (2015).
 28. Jiang, Y. *et al.* Influence of Creq/Nieq on pitting corrosion resistance and mechanical properties of UNS S32304 duplex stainless steel welded joints. *Corros. Sci.* **70**, 252–259 (2013).
 29. Ito, M. *et al.* Identification of Chromium-Depleted Area around Chromium Nitride Precipitates in Heat-affected Zone of Lean-Duplex Stainless Steel and *In-situ* Observation of Preferential Dissolution by EC-AFM. *ISIJ Int.* **62**, 568–576 (2022).
 30. Hou, Y., Nakamori, Y., Kadoi, K., Inoue, H. & Baba, H. Initiation mechanism of pitting corrosion in weld heat affected zone of duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **201**, 110278 (2022).
 31. Chehuan, T., Dreilich, V., de Assis, K. S., de Sousa, F. V. V. & Mattos, O. R. Influence of multipass

- pulsed gas metal arc welding on corrosion behaviour of a duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **86**, 268–274 (2014).
32. Zhang, Z. *et al.* Effect of isothermal aging on the pitting corrosion resistance of UNS S82441 duplex stainless steel based on electrochemical detection. *Corros. Sci.* **93**, 120–125 (2015).
 33. Davis, J. R. *Corrosion of weldments.* (2006).
 34. Lo, K. H., Shek, C. H. & Lai, J. K. L. Recent developments in stainless steels. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **65**, 39–104 (2009).
 35. Chen, L., Tan, H., Wang, Z., Li, J. & Jiang, Y. Influence of cooling rate on microstructure evolution and pitting corrosion resistance in the simulated heat-affected zone of 2304 duplex stainless steels. *Corros. Sci.* **58**, 168–174 (2012).
 36. Gholami, M., Hoseinpoor, M. & Moayed, M. H. A statistical study on the effect of annealing temperature on pitting corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **94**, 156–164 (2015).
 37. Yang, Y., Yan, B., Li, J. & Wang, J. The effect of large heat input on the microstructure and corrosion behaviour of simulated heat affected zone in 2205 duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **53**, 3756–3763 (2011).
 38. Kim, H. J., Jeon, S. H., Kim, S. T. & Park, Y. S. Influence of the shielding gas composition on the passive film and erosion corrosion of tube-to-tube sheet welds of hyper duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **91**, 140–150 (2015).
 39. Kang, D. H. & Lee, H. W. Study of the correlation between pitting corrosion and the component ratio of the dual phase in duplex stainless steel welds. *Corros. Sci.* **74**, 396–407 (2013).
 40. Ma, X. P., Wang, L. J., Liu, C. M. & Subramanian, S. V. Microstructure and properties of 13Cr5Ni1Mo0.025Nb0.09V0.06N super martensitic stainless steel. *Mater. Sci. Eng. A* **539**, 271–279 (2012).
 41. Zhao, H., Zhang, Z., Zhang, H., Hu, J. & Li, J. Effect of aging time on intergranular corrosion behavior of a newly developed LDX 2404 lean duplex stainless steel. *J. Alloys Compd.* **672**, 147–154 (2016).
 42. Mohammed, G. R., Ishak, M., Aqida, S. N. & Abdulhadi, H. A. Effects of heat input on microstructure, corrosion and mechanical characteristics of welded austenitic and duplex stainless steels: A review. *Metals (Basel)*. **7**, (2017).
 43. Han, Y. *et al.* Microstructure and Corrosion Studies on Different Zones of Super Duplex Stainless Steel UNS S32750 Weldment. *Front. Mater.* **7**, 1–15 (2020).
 44. Ha, H. Y. & Kwon, H. S. Effects of Cr₂N on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels. *Electrochim. Acta* **52**, 2175–2180 (2007).
 45. Zhang, Z. *et al.* Effects of nitrogen in shielding gas on microstructure evolution and localized

- corrosion behavior of duplex stainless steel welding joint. *Appl. Surf. Sci.* **404**, 110–128 (2017).
46. Zanotto, F., Grassi, V., Merlin, M., Balbo, A. & Zucchi, F. Effect of brief heat treatments performed between 650 and 850°C on corrosion behaviour of a lean duplex stainless steel. *Corros. Sci.* **94**, 38–47 (2015).
 47. Zhang, Z., Jing, H., Xu, L., Han, Y. & Zhao, L. Investigation on microstructure evolution and properties of duplex stainless steel joint multi-pass welded by using different methods. *Mater. Des.* **109**, 670–685 (2016).
 48. Vignal, V., Mary, N., Oltra, R. & Peultier, J. A Mechanical–Electrochemical Approach for the Determination of Precursor Sites for Pitting Corrosion at the Microscale. *J. Electrochem. Soc.* **153**, B352 (2006).
 49. Ha, H. Y., Park, C. J. & Kwon, H. S. Effects of non-metallic inclusions on the initiation of pitting corrosion in 11% Cr ferritic stainless steel examined by micro-droplet cell. *Corros. Sci.* **49**, 1266–1275 (2007).
 50. Yang, Z. *et al.* Pitting initiation and propagation of X70 pipeline steel exposed to chloride-containing environments. *Materials (Basel)*. **10**, 1–14 (2017).
 51. Hara, N., Hirabayashi, K., Sugawara, Y. & Muto, I. Improvement of pitting corrosion resistance of type 316L stainless steel by potentiostatic removal of surface MnS inclusions. *Int. J. Corros.* **2012**, (2012).
 52. Vignal, V., Delrue, O., Peultier, J. & Oltra, R. Local Mechanical-Electrochemical Behaviour of Duplex Stainless Steels: a Novel Approach for Mapping Precursor Sites for Pitting Corrosion. *ECS Trans.* **3**, 99–104 (2007).

Chapitre VI :
Relations Microstructure -
Corrosion après simulation à
l'aide du simulateur Gleeble :
études en coupe transversale

Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, on analyse l'impact de la vitesse de refroidissement sur la microstructure et le comportement en corrosion par piqûres des échantillons traités thermiquement à l'aide du simulateur thermomécanique Gleeble. Dans une première partie, la microstructure est décrite en termes de la partition des éléments d'alliage entre les phases, du taux de phases et de l'état de précipitation et la présence des zones appauvries en chrome autour des nano-précipités. Dans une deuxième partie, la résistance à la corrosion localisée par piqûres est analysée à l'aide de la méthode PPT. Ensuite, les résultats obtenus sont discutés en les comparant à ceux obtenus sur la coupe transversale polie du MdB et de la ZAT-HT afin d'établir le lien entre les caractéristiques de la microstructurales et la résistance à la corrosion par piqûres.

A. Essais thermiques de type Gleeble et conditions expérimentales

Les équipements de type Gleeble permettent de réaliser des essais dans des conditions thermomécaniques extrêmes. Il est, par exemple, possible d'appliquer des traitements thermiques fortement anisothermes (sous air, vide ou sous atmosphère contrôlée), avec une vitesse maximale de chauffe de l'ordre de plusieurs milliers de degrés par seconde et de réaliser une trempe à l'eau, au gaz ou un refroidissement plus lent à vitesse contrôlée. Ces équipements sont notamment utilisés pour simuler la microstructure des ZAT-HT des soudures. C'est précisément l'objectif du travail présenté dans ce chapitre. La microstructure et le comportement en corrosion des échantillons traités thermiquement avec le simulateur Gleeble sont alors caractérisés, puis les résultats sont comparés à ceux obtenus dans le cas du procédé industriel de soudage (chapitre 3). A la différence des échantillons traités thermiquement à l'aide du simulateur Gleeble, lors de l'opération de soudage industriel il n'y a pas eu de suivi de la température. Par conséquent, le cycle thermique exact de la soudure industrielle n'est pas connu.

La figure 1 montre schématiquement un cycle thermique appliqué avec un simulateur Gleeble¹. Les principaux paramètres imposés expérimentalement sont reportés sur cette figure. Parmi ces paramètres on peut citer :

- la vitesse de chauffe (V_c)
- la température maximale atteinte (T_{max}). En pratique cette température peut être légèrement dépassée (overshoot).
- la durée du palier durant laquelle T_{max} est appliquée. En général, dans le cas du soudage, cette durée est très courte.

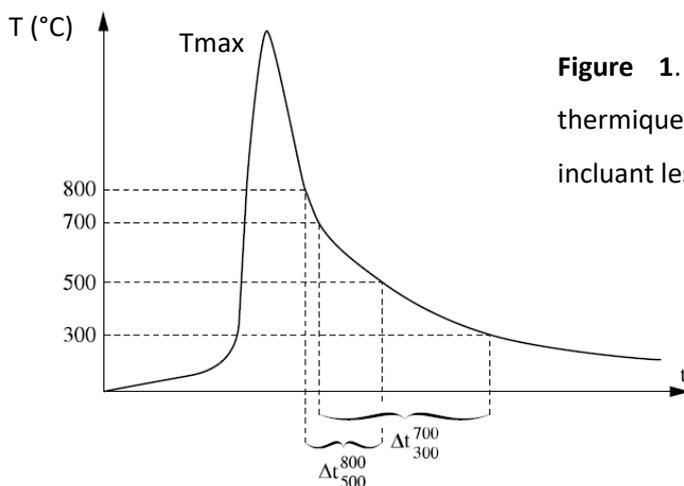


Figure 1. Diagramme schématisé d'un cycle thermique appliqué avec le simulateur Gleeble incluant les paramètres imposés¹.

Durant la phase de refroidissement, et de manière simplifiée, l'intensité de refroidissement est évaluée à partir du temps nécessaire pour diminuer la température de 800 à 500 °C, Δt_{500}^{800} (figure 1). Ce paramètre est calculé en considérant un modèle de refroidissement 2D¹ valable dans le cas des tôles fines soudées (Rykaline 2D, Eq. 1) ou un modèle de refroidissement 3D¹ valable dans le cas des tôles épaisses soudées (Rykaline 3D, Eq. 2). Les deux modèles (Rykaline 2D et Rykaline 3D) diffèrent par la manière de dissiper la chaleur en fonction de l'épaisseur des tôles soudées¹. Le modèle Rykaline 2D considère que la pièce est fine et que la dissipation de la chaleur dans l'épaisseur de la tôle est non-significative. La chaleur se dissipe par conséquent en 2 dimensions (les isothermes sont normales au sens du soudage, figure 2(a)). A l'opposé, le modèle Rykaline 3D considère que l'épaisseur des tôles soudées est significative. La chaleur se dissipe alors en trois dimensions (les isothermes sont cylindriques par rapport au sens du soudage, figure 2(b)). Pour les cycles #1 et #2, le modèle de refroidissement Rykaline 2D a été appliqué alors que pour le cycle #3 le modèle Rykaline 3D a été appliqué.

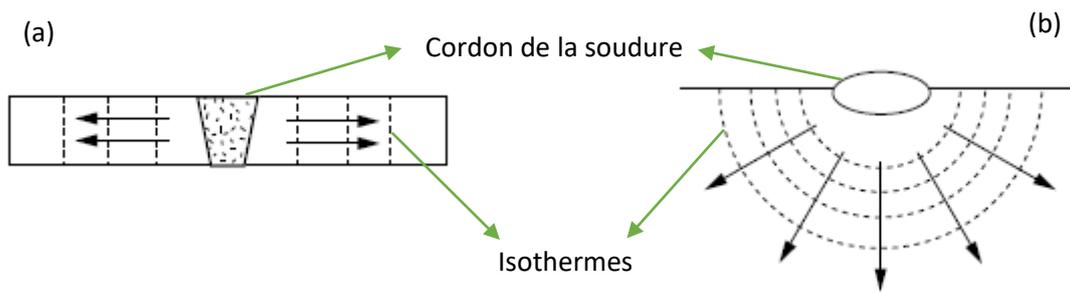


Figure 2. Flux schématique de la chaleur dans le cas du soudage de : des pièces minces (modèle Rykaline 2D) et (b) des pièces « épaisses » (Rykaline 3D).

Le paramètre de refroidissement associé au soudage de tôles minces est défini par l'équation ci-dessous¹,

$$\Delta t_{500}^{800} = \frac{(q/vd)^2}{4\pi\lambda\rho C} \left[\frac{1}{(500 - \theta_0)^2} - \frac{1}{(800 - \theta_0)^2} \right] \quad [\text{Eq. 1}]$$

Le paramètre de refroidissement associé au soudage de tôles épaisses¹,

$$\Delta t_{500}^{800} = \frac{q/v}{2\pi\lambda} \left[\frac{1}{(500 - \theta_0)} - \frac{1}{(800 - \theta_0)} \right] \quad [\text{Eq. 2}]$$

Où :

q est la quantité de chaleur apportée [J] ;

v est la vitesse de déplacement de la source de chaleur [m/s]. Le rapport q/v indique l'énergie linéaire ou la quantité de chaleur introduite par unité de longueur du joint soudé ;

d est l'épaisseur des tôles soudées [m]

λ conductibilité thermique [J/m^{°K} s], pour le LDSS 2202 $\lambda = 13,5$

ρC capacité calorifique volumique [J/m³ °K], pour le LDSS 2202 $\rho C = 3588$

θ_0 température initiale (ambiante), $\theta_0 \approx 25$ °C

L'explication donnée précédemment permet de comprendre l'origine du paramètre Δt_{500}^{800} et les modèles de refroidissement appliqués lors du traitement thermique réalisés à l'aide du simulateur Gleeble. Dans cette étude, le paramètre Δt_{500}^{800} pour chaque cycle thermique n'a pas été calculé à partir des équations données sinon celui-ci a été sélectionné en prenant en compte données expérimentales préliminaires.

Le tableau 1 regroupe les conditions expérimentales sélectionnées pour les trois cycles thermiques sélectionnés (cycles #1 à #3). Pour tous les cycles thermiques, la vitesse de chauffage (V_c) appliquée pour chauffer les échantillons de la température ambiante (~ 25 °C) jusqu'à la T_{max} est égale à 300 °C/s (tableau 1 et figure 4 (a)). La valeur de T_{max} sélectionnée est de 1350 °C car on estime que celle-ci est la T_{max} atteinte par la ZAT-HT, figure 3. Cette température se trouve par-dessous la température de fusion du MdB (1430 °C) et par-dessus la température A_5 (température sur la limite entre le domaine entièrement ferritique et le domaine biphasée (ferrite/austénite)). La durée du plateau à la température maximale est de 0,1 s. Afin d'évaluer l'impact de la vitesse de refroidissement sur la microstructure des échantillons traités thermiquement à l'aide du simulateur Gleeble, trois conditions différentes de refroidissement ont été appliquées figure 4 (a-b)) :

- Pour le cycle #1 : une trempe à l'eau.
- Pour le cycle #2 : refroidissement contrôlé avec soufflage d'hélium jusqu'à 200 °C et après air soufflé jusqu'à température ambiante (≈ 25 °C)
- Pour le cycle #3 : refroidissement contrôlé avec soufflage d'hélium jusqu'à 400 °C et après à air soufflé jusqu'à température ambiante (≈ 25 °C)

Ces trois conditions de refroidissement conduisent à trois valeurs de Δt_{500}^{800} . Le tableau 1 montre que Δt_{500}^{800} varie sur trois ordres de grandeur (de 1 s à 200 s environ). Afin de vérifier la

reproductibilité, les essais à l'aide du simulateur Gleeble ont été répétés sur quatre échantillons différents pour chaque cycle.

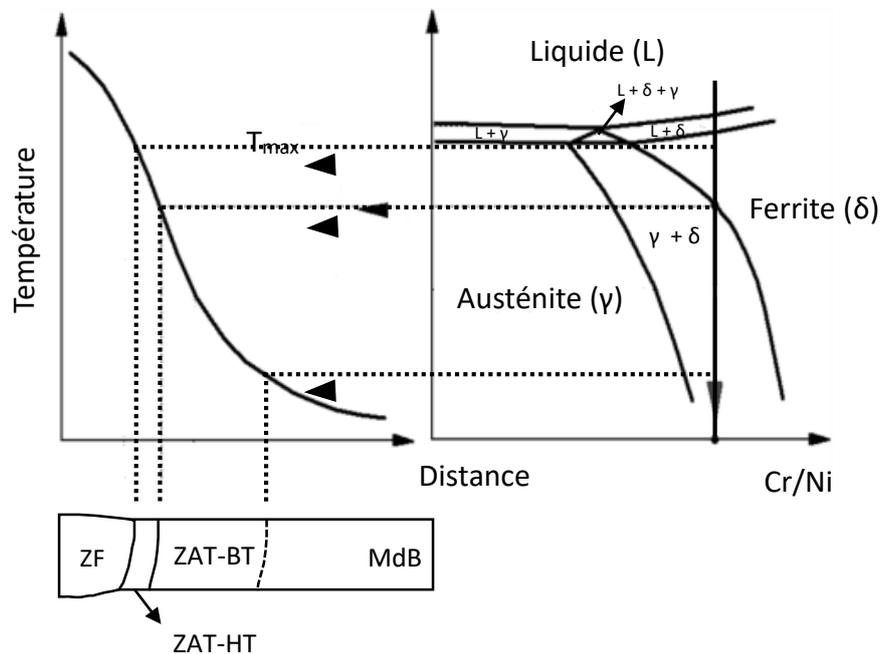


Figure 3. Représentation schématique d'une soudure d'un acier inoxydable duplex et le rapport avec la coupe quasi-binaire du diagramme de phases Fe-Cr-Ni à 70 % massique de fer.

Les différents paramètres reportés dans le tableau 1 (V_c , T_{max} , durée du palier, Δt_{500}^{800} et Δt_{900}^{1350}) sont mesurés expérimentalement à l'aide d'une paire de thermocouples en platine non-magnétique de type S. Ces thermocouples sont soudés au milieu de la surface de l'échantillon, figure 5 (a). Ces mesures permettent de connaître l'écart entre les valeurs de consignes et les valeurs mesurées. Ce fait confirme qu'il existe toujours une petite différence entre les valeurs appliquées et les valeurs réelles.

La vitesse de dissipation de la chaleur pour le modèle de refroidissement Rykaline 3D est considérée comme étant plus lente que dans le modèle Rykaline 2D. Pour cette raison, Rykaline 3D a été appliqué sur le cycle thermique avec l'étape de refroidissement la plus longue.

Le paramètre Δt_{500}^{800} est couramment utilisé dans le domaine du soudage car il permet d'analyser l'influence de la vitesse de refroidissement sur les propriétés mécaniques de la soudure. Ce paramètre n'a néanmoins pas de sens physique. En revanche, le paramètre Δt_{900}^{1350} présente un sens physique du point de vue de la métallurgie car il permet de décrire les transformations de phases dans un acier inoxydable duplex.

Tableau 1. Paramètres appliqués et mesurés lors des cycles thermiques avec le simulateur Gleeble.

	Vc de consigne (°C / s)	Vc mesuré (°C / s)	Tmax appliqué (°C)	Tmax mesuré (min et max)(°C)
Cycle #1 (Rykaline 2D)	300	318,5 ± 0,3	1350	1352,6 - 1372,6
Cycle #2 (Rykaline 2D)	300	317,6 ± 1,8	1350	1355,8 - 1360,4
Cycle #3 (Rykaline 3D)	300	318,1 ± 0,5	1350	1356,6 - 1358,4

	Palier (s)	Δt_{500}^{800} de consigne (s)	Δt_{500}^{800} Mesuré (s)	Δt_{900}^{1350} Mesuré (s)
Cycle #1 (Rykaline 2D)	0,1	/	1,1 ± 0,2	1,9 ± 0,5
Cycle #2 (Rykaline 2D)	0,1	10	10,1 ± 0,1	3,4 ± 0,1
Cycle #3 (Rykaline 3D)	0,1	200	206,3 ± 0,4	130,1 ± 0,2

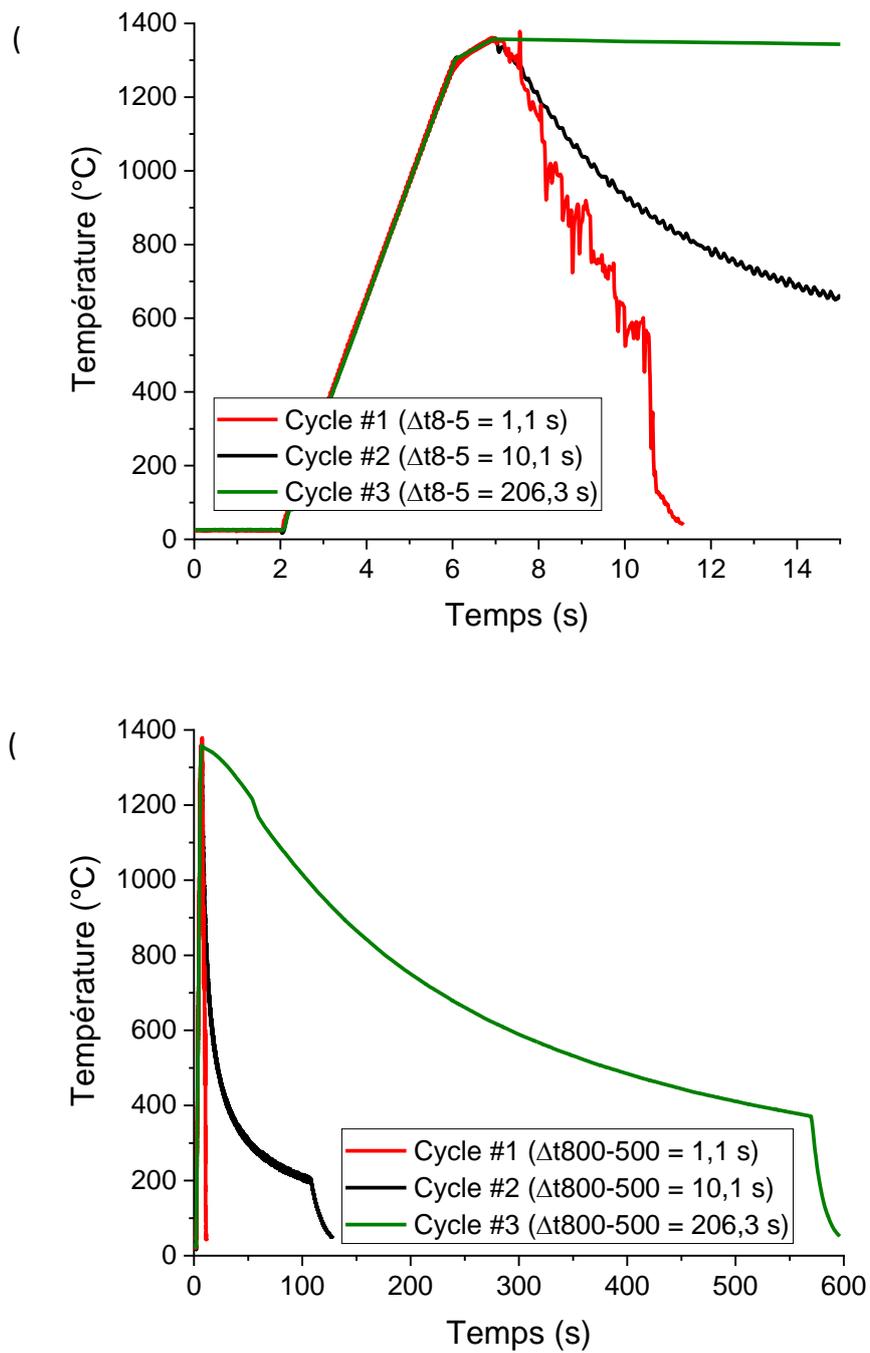


Figure 4. Cycles thermiques appliqués avec le simulateur Gleeble : (a) montée en température et (b) refroidissement.

La figure 5(a) montre la géométrie des échantillons dont la partie centrale (largeur égale à 4 cm environ) est traitée thermiquement à l'aide du simulateur Gleeble. La zone délimitée par des traits pointillés est ensuite découpée (largeur de 1 cm). La zone entourée en rouge dans la figure 5(b) correspond au champ de température homogène (et donc à une microstructure homogène). La coupe transversale est enrobée puis polie mécaniquement jusqu'à la pâte diamantée 1 μm (figure 5(c)). Les observations microstructurales et les essais de corrosion sont réalisés sur ce plan.

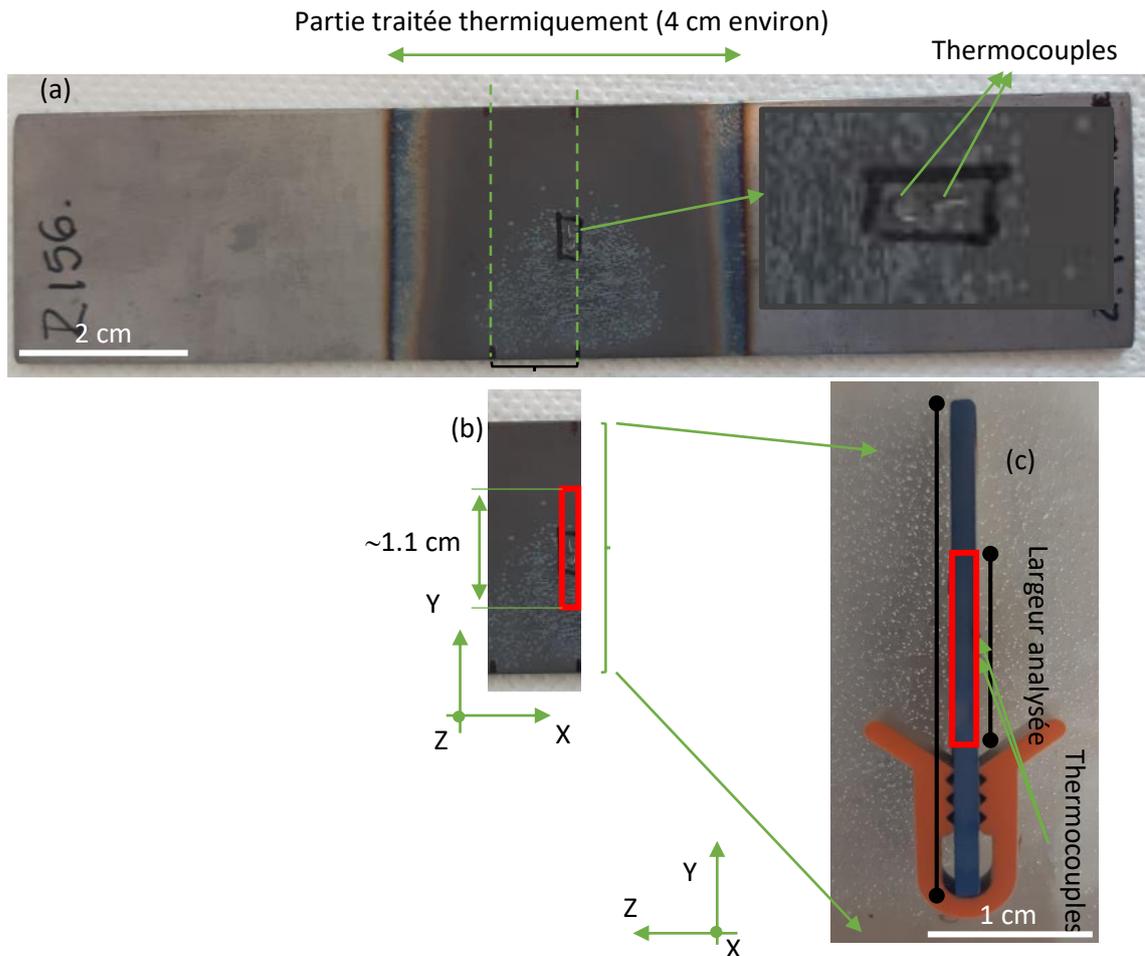


Figure 5. Préparation des échantillons après l'essai de type Gleeble : (a) coupon dont la partie centrale a subi l'essai de type Gleeble (image insérée : thermocouples soudés), (b) échantillon extrait de la partie traitée thermiquement (zone rouge = champ de température homogène, mesuré avec les thermocouples), (c) coupe transversale polie.

B. Microstructures obtenues en fonction des conditions de traitement thermique

B.1.1. Taux de phases

La figure 6 (a-c) montrent la coupe transversale polie des échantillons traités thermiquement avec le simulateur Gleeble (après attaque métallographique dans la solution Beraha). Le taux de phases a été déterminé par traitement d'images sur 32 images similaires à celles de la figure 6 (a-c). Les valeurs moyennes (erreur = écart-type) sont reportées sur la figure 6 (d). On constate que le taux d'austénite augmente du cycle #1 au cycle #3. La transformation austénitique se produit en effet dans une gamme de températures allant de 1350 °C (correspondant à Tmax) à environ 900 °C². La durée Δt_{900}^{1350} durant laquelle la température est dans cette gamme a été calculée pour les trois échantillons : 1,86 s pour le cycle #1, 3,35 s pour le cycle #2 et 130,12 s pour le cycle #3. Plus Δt_{900}^{1350} est élevé, plus la teneur en austénite est élevée. Ce résultat est cohérent avec ceux de la littérature³. En ce qui concerne la morphologie des phases (ferrite, austénite intragranulaire et aiguilles austénitiques Widmanstätten), les échantillons traités thermiquement ayant subi les cycles #1 et #2 ne présentent pas une différence marquée. En revanche, l'échantillon ayant subi le cycle #3 présente une taille de la phase ferritique plus grande que les deux autres échantillons. Il présente également une taille de la phase austénitique allotromorphe aux JdG ferritiques et Widmanstätten beaucoup plus grande que les deux autres échantillons. En outre, on observe que la microstructure de l'échantillon ayant subi le cycle #2 présente une microstructure proche de celle de la ZAT-HT, figure 6 (d).

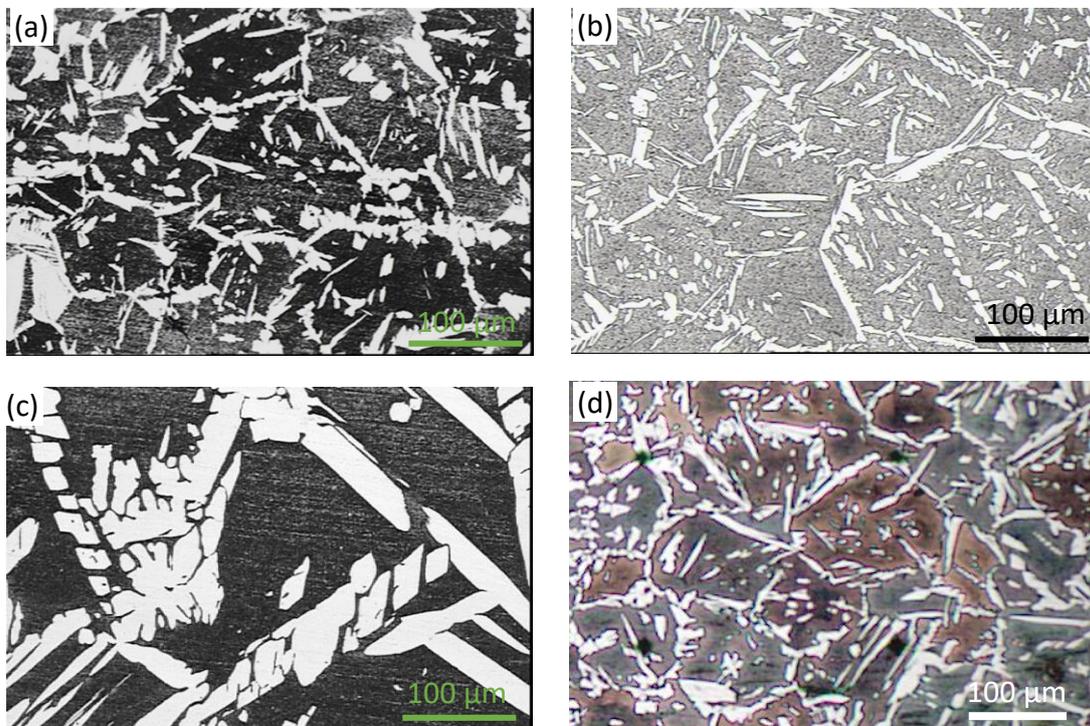


Figure 6. (a-c) Images optiques après attaque métallographique dans la solution Beraha des échantillons ayant subi le (a) cycle #1, (b) cycle #2, (c) cycle #3 et (d) ZAT-HT de la soudure (chap. III).

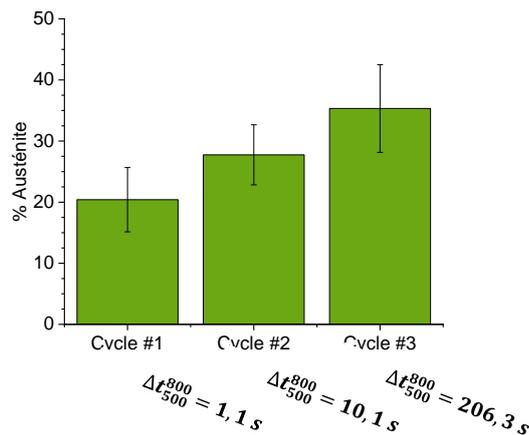


Figure 7. Histogramme du taux d'austénite dans les trois échantillons traités thermiquement à l'aide du simulateur Gleeble.

B.1.2. Composition chimique des phases

Après avoir constaté la présence des nano-précipités dans la phase ferritique et aux JdG ferritiques à l'aide de la méthode la DL-EPR, afin de déterminer la composition de la matrice (solution solide sans précipités), une préparation spécifique a été réalisée sur les trois échantillons. Elle consiste en une attaque électrolytique dans une solution aqueuse d'acide oxalique (voir paragraphe C.3.3 du chapitre 2) suivie d'un polissage mécanique très court (durée = 1 minute) à la suspension diamantée d'1 μm pour éliminer la fine couche d'oxyde formée pendant l'attaque électrolytique. Cette attaque permet soit de dissoudre les nano-précipités présents dans la ferrite, soit de dissoudre la matrice adjacente et par conséquent de déchausser les nano-précipités. Avant le polissage mécanique, les échantillons ont été observés à l'aide du MEB-EC afin de confirmer que les nano-précipités sont dissouts. Les analyses à l'aide de la microsonde de Castaing ont été réalisées après cette préparation de surface.

Les tableaux 2 à 4 regroupent toutes les analyses par phase (pour les trois échantillons). Quel que soit le cycle thermique appliqué (cycle #1, #2 ou #3), les compositions chimiques de l'austénite et de la ferrite sont très proches pour les trois échantillons traités thermiquement. Par ailleurs, pour un échantillon donné, on ne constate aucune différence significative dans la teneur des éléments d'alliages entre l'austénite et la ferrite, à l'exception de l'azote. En effet, l'azote est uniquement détecté dans la phase austénitique pour les trois échantillons traités thermiquement. La teneur en azote en solution solide dans la ferrite est inférieure à la limite de détection de la microsonde de Castaing. Pour rappel, la limite de détection de l'azote (élément léger) est proche de 0,1 % mass.

La teneur en azote dans l'austénite des trois échantillons traités thermiquement est plus élevée que dans le MdB. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus dans le chapitre 3 (teneur en azote dans la ZAT-HT plus élevée que dans le MdB) et avec ceux de la littérature⁴.

Tableau 2. Composition chimique des phases analysée par la microsonde de Castaing après le cycle #1 ($\Delta t_{500}^{800} = 1, 1 \text{ s}$).

Phase	N		Si		Cr		Mn		Fe		Ni		Mo		PREN
	Moyenne	Ecart type													
Ferrite	ND	0,00	0,42	0,01	24,54	0,04	1,35	0,02	70,81	0,16	2,46	0,04	0,22	0,01	25,3
Austénite	0,54	0,04	0,40	0,01	24,33	0,13	1,36	0,02	70,67	0,27	2,56	0,08	0,21	0,01	33,6

Tableau 3. Composition chimique des phases analysée par la microsonde de Castaing après le cycle #2 ($\Delta t_{500}^{800} = 11, 10 \text{ s}$).

Phase	N		Si		Cr		Mn		Fe		Ni		Mo		PREN
	Moyenne	Ecart type													
Ferrite	ND	0,00	0,43	0,00	24,64	0,24	1,35	0,02	70,84	0,19	2,43	0,09	0,23	0,01	25,4
Austénite	0,49	0,04	0,41	0,02	24,23	0,29	1,36	0,02	70,80	0,35	2,58	0,12	0,22	0,02	32,8

Tableau 4. Composition chimique des phases analysée par la microsonde de Castaing après le cycle #3 ($\Delta t_{500}^{800} = 206, 3 \text{ s}$).

Phase	N		Si		Cr		Mn		Fe		Ni		Mo		PREN
	Moyenne	Ecart type													
Ferrite	ND	0,00	0,40	0,0	24,55	0,06	1,35	0,02	71,22	0,50	2,50	0,06	0,23	0,01	25,3
Austénite	0,53	0,02	0,38	0,01	24,12	0,15	1,39	0,04	70,65	0,35	2,65	0,13	0,19	0,02	33,2

*ND : non-déTECTÉ

Afin d'estimer la teneur en azote en solution solide dans la ferrite, on a multiplié la teneur en azote dans l'austénite déterminée à l'aide de la microsonde de Castaing (tableaux 2 à 4) par le taux d'austénite (figure 7). La valeur obtenue pour chaque échantillon a été soustraite de la composition chimique nominale de la nuance (0,21 % massique, tableau 1 du chapitre 2). En prenant en compte la valeur calculée de la teneur en azote dans la ferrite des trois échantillons traités thermiquement, la valeur du PREN a été recalculée pour chacune des phases (tableau 5).

En ce qui concerne l'échantillon ayant subi le cycle #1 (vitesse de refroidissement la plus rapide), la teneur en azote estimée est très proche dans les deux phases indiquant que la moitié de la teneur en azote est piégée (en solution solide) dans la ferrite. La vitesse de refroidissement étant très rapide, une grande quantité d'azote n'a pas eu le temps suffisant pour diffuser vers l'austénite. Par conséquent, la valeur du PREN des deux phases est quasiment la même. Dans l'échantillon après le cycle #2, seulement un tiers de la teneur en azote estimée reste dans la ferrite tandis que la majorité de l'azote diffuse vers l'austénite. Cette différence dans la teneur en azote permet à la phase austénitique d'avoir une résistance à la corrosion par piqûres légèrement plus élevée que la ferrite en termes de PREN ($\Delta\text{PREN} \approx 1,2$). Dans l'échantillon ayant subi le cycle #3, la quasi-totalité de la teneur en azote diffuse vers l'austénite dû à la vitesse de refroidissement très lente. Par conséquent, l'austénite est plus résistante à la corrosion par piqûres que la ferrite en considérant les valeurs du PREN obtenues ($\Delta\text{PREN} \approx 2,2$). Dans le cas de la soudure, la teneur en azote estimée dans les deux phases de la ZAT-HT et la valeur de ΔPREN ($\approx 1,4$) se trouvent entre celles des échantillons ayant subi les cycles #2 et #3. Ce fait pourrait indiquer que la ZAT-HT se refroidit un peu plus lentement que l'échantillon après le cycle #2.

Tableau 5. Teneur en azote en solution solide dans chaque phase (austénite et ferrite) pour les trois échantillons traités thermiquement à l'aide du simulateur Gleeble.

Echantillon	Phase	Teneur en azote en solution solide (% mass.)	PREN
Cycle #1	Ferrite	0,10	26,8
	Austénite	0,11	26,9
Cycle #2	Ferrite	0,07	26,5
	Austénite	0,14	27,7
Cycle #3	Ferrite	0,02	25,6
	Austénite	0,19	27,8
ZAT-HT	Ferrite	0,04	24,4
	Austénite	0,17	26,0

B.1.3 Analyses de la présence de précipités à l'échelle nanométrique

Les micrographies MEB-EC des figures 8 à 12 montrent les nano-précipités après l'essai DL-EPR. Dans la littérature⁵, il a été suggéré que cet essai permet de révéler la présence de précipités de manière comparable à l'attaque métallurgique avec l'acide oxalique. Comme mentionné dans le paragraphe A.2.5 du chapitre 3, cet essai permet de dissoudre les zones appauvries en chrome autour des nano-précipités ou de dissoudre préférentiellement la matrice ferritique de manière homogène en laissant les nano-précipités exposés en surface. Cette dissolution préférentielle de la ferrite est dû à la différence dans la teneur en azote estimée entre les phases (austénite et ferrite) et, par conséquent, dans la valeur du PREN (tableau 5). Les résultats issus des essais DL-EPR et la discussion concernant le comportement électrochimique des phases austénitique et ferritique sont présentés dans l'Annexe 7. Dans la suite de ce paragraphe, on se focalisera uniquement sur l'apport de la DL-EPR pour l'étude de l'état de précipitation.

Les nano-précipités sont localisés le long des JdG ferrite / ferrite dans les échantillons ayant subi les cycles #2 et #3 et dans les grains de ferrite dans les échantillons ayant subi les cycles #1 et #2. Quel que soit le cycle thermique choisi, la morphologie des nano-précipités est très proche de celle des nano-précipités présents dans les ZAT-HT étudiées dans les chapitres précédents.

Dans l'échantillon ayant subi le cycle #1, les nano-précipités sont localisés dans les grains de ferrite, figure 8(a). Ils sont plutôt sous la forme de plaquettes fines, mais ils peuvent avoir des petites branches secondaires. A plus haute résolution, on constate que la matrice environnant les nano-précipités est préférentiellement dissoute lors de l'essai DL-EPR, figure 8(b-e). Cette observation suggère que les nano-précipités sont entourés d'une zone appauvrie en chrome.

Dans l'échantillon ayant subi le cycle #2, les nano-précipités sont localisés dans les grains de ferrite et aux JdG ferrite / ferrite, figures 9 et 10. Ils sont plutôt sous la forme de plaquettes très fines, mais ils peuvent avoir différentes formes (en « zig-zag », avec des petites branches secondaires ou rectilignes), figure 10 (d-f). La matrice environnant les nano-précipités n'est jamais dissoute lors de l'essai DL-EPR, figures 9 et 10. Les nanoprecipités ne seraient donc pas entourés d'une zone appauvrie en chrome.

Dans l'échantillon ayant subi le cycle #3, les nano-précipités sont très majoritairement localisés aux JdG ferrite / ferrite, figures 11 et 12. A plus haute résolution, deux cas se présentent. Certains nano-précipités ne seraient pas entourés d'une zone appauvrie en chrome, figure 12 (a, b, e, f, g). Ces nano-précipités sont plutôt sous la forme de plaquettes très fines. D'autres nano-précipités seraient

entourés d'une zone appauvrie en chrome (dissolution de la matrice environnante lors de l'essai DL-EPR), figure 10 (c, e, f). Ils sont plutôt localisés aux JdG ou à proximité des JdG. Ces nano-précipités sont en forme de bâtonnet et sont plus gros que les précédents. Il semblerait que les nano-précipités sous formes de plaquettes fines observés dans les trois échantillons traités thermiquement n'ont pas la même orientation.

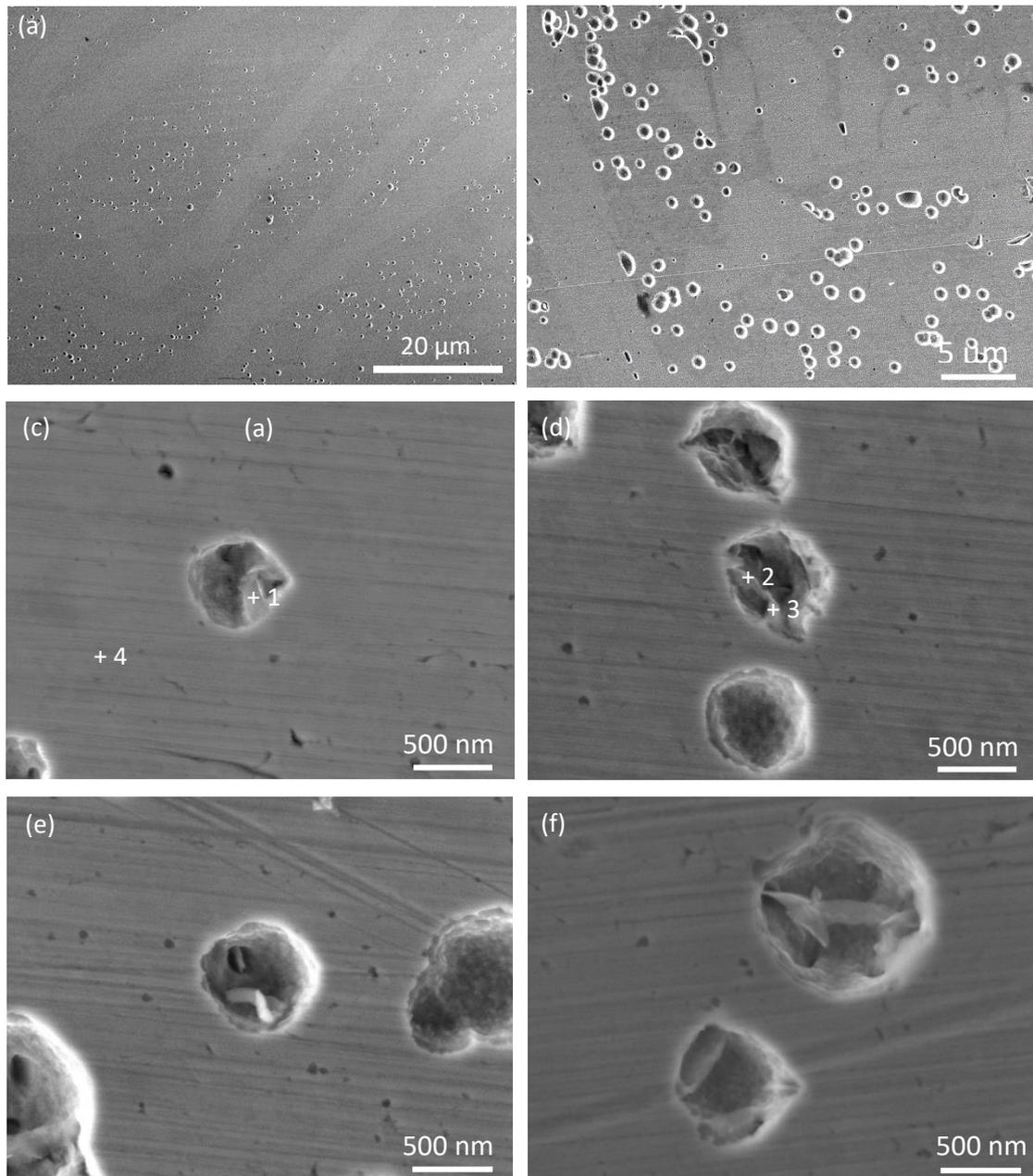


Figure 8. (a-f) Micrographies MEB-EC après l'essai DL-EPR des nano-précipités dans la ferrite de l'échantillon ayant subi le cycle #1 ($\Delta t_{500}^{800} = 1, 1 \text{ s}$).

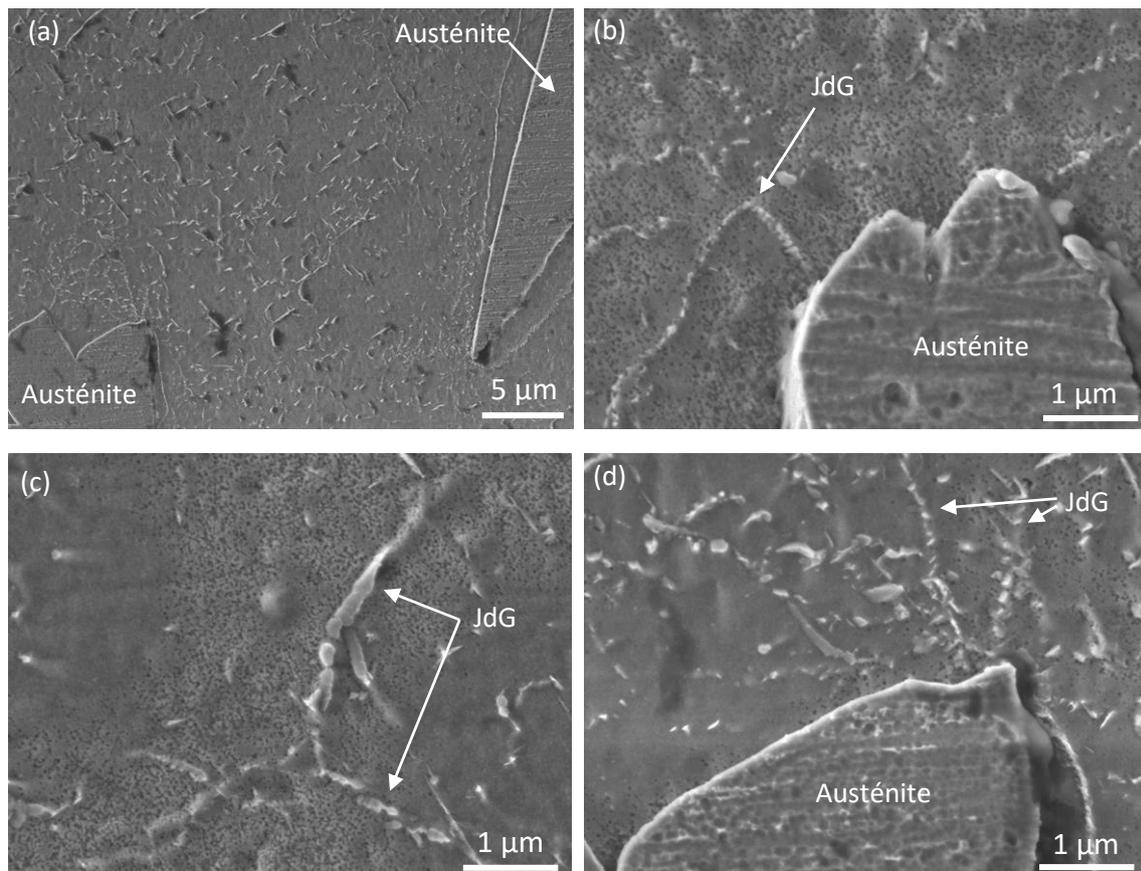


Figure 9. (a-g) Micrographies MEB-EC après l'essai DL-EPR des précipités dans la ferrite de l'échantillon ayant subi le cycle #2 ($\Delta t_{500}^{800} = 10, 1 s$).

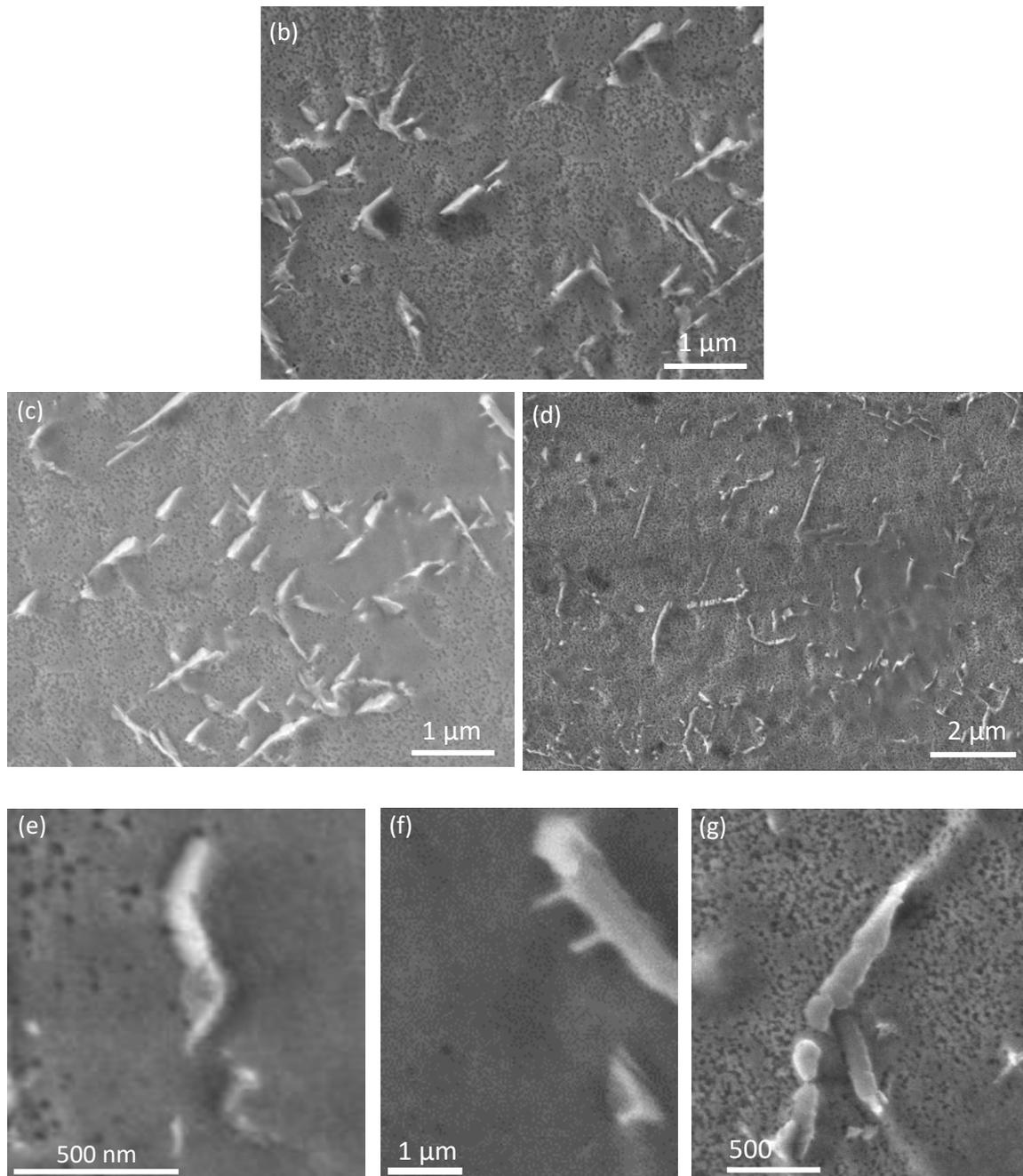


Figure 10. (a-g) Micrographies MEB-EC après l'essai DL-EPR des précipités dans la ferrite de l'échantillon ayant subi le cycle #2 ($\Delta t_{500}^{800} = 10, 1 \text{ s}$).

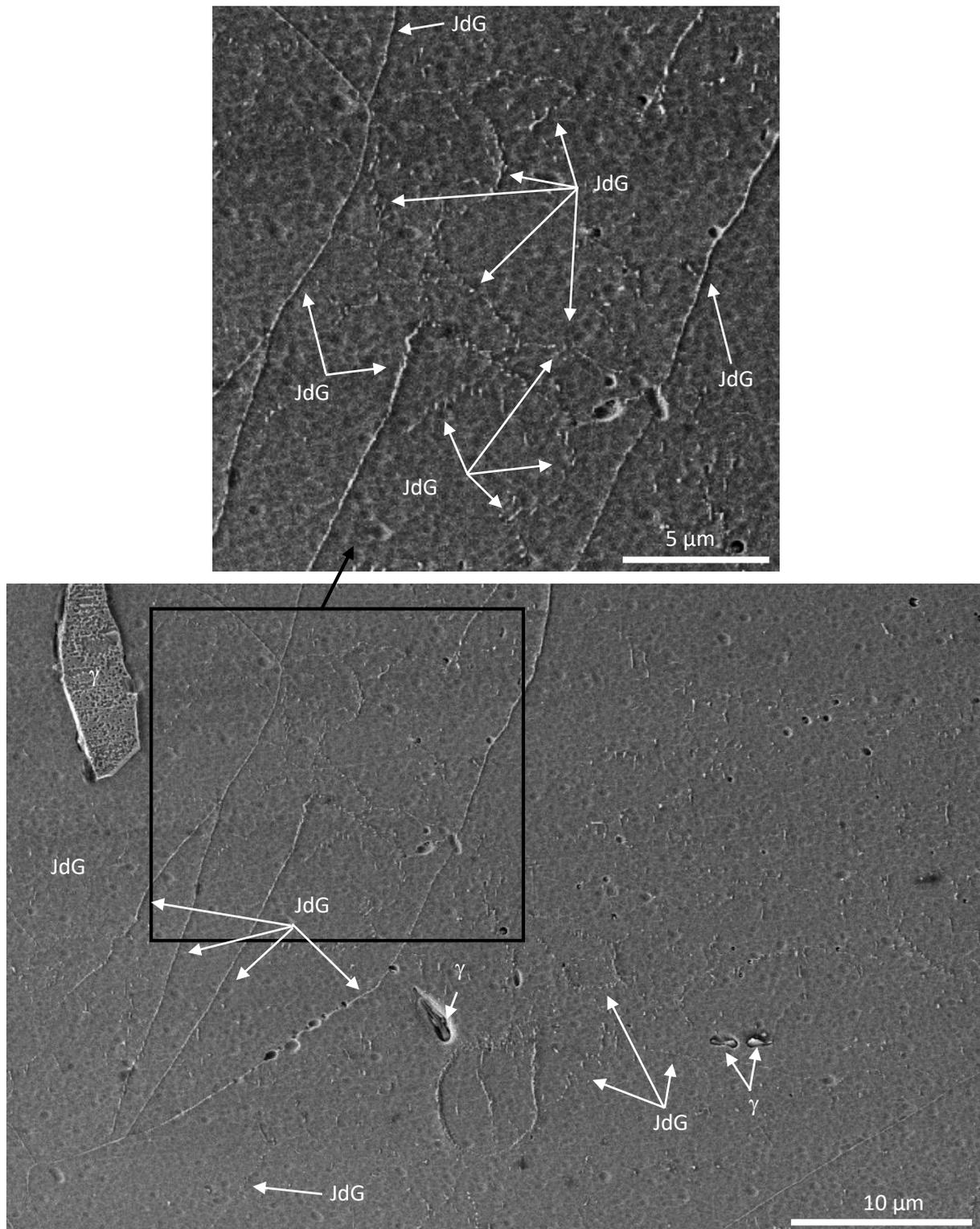


Figure 11. (a-b) Images MEB-EC après l'essai DL-EPR des précipités dans la ferrite de l'échantillon ayant subi le cycle #3 ($\Delta t_{500}^{800} = 206,3 \text{ s}$).

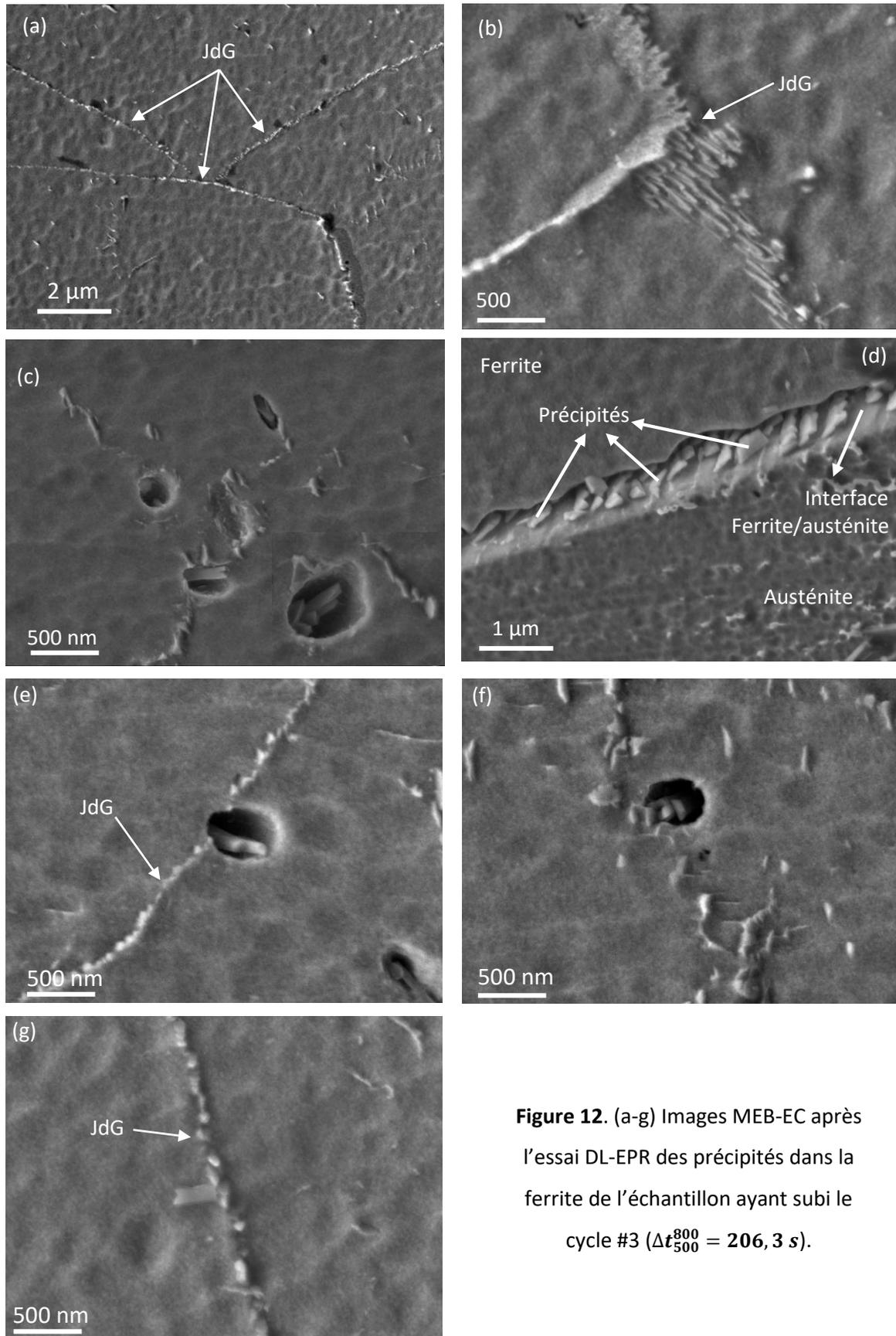


Figure 12. (a-g) Images MEB-EC après l'essai DL-EPR des précipités dans la ferrite de l'échantillon ayant subi le cycle #3 ($\Delta t_{500}^{800} = 206,3 \text{ s}$).

Les éléments présents dans ces nano-précipités ont été identifiés par des analyses MEB-EC/EDS à 5 keV (voir discussion dans le paragraphe B.2.2 du chapitre 2). Pour les échantillons ayant subi les cycles #1 et #3 (tableaux 6 et 7), l'azote est détecté en quantité significative et le chrome est présent à des teneurs nettement supérieures à celle de la ferrite. Ces tendances suggèrent qu'il s'agit de nitrures de chrome. Pour des raisons techniques et de temps disponible sur le MEB-EC/EDS, il n'a pas été possible de réaliser des analyses similaires sur l'échantillon ayant subi le cycle #2. Ces analyses sont planifiées et seront réalisées à moyen terme.

Tableau 6. Analyses MEB-EC/EDS à 5 keV (% mass.) des nano-précipités présents dans l'échantillon ayant subi le cycle #1 ($\Delta t_{500}^{800} = 1,1 \text{ s}$). ND = non détecté

	C	N	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Précipité (pt 1)	6,0	1,2	4,1	1,3	29,6	ND	54,5	1,2	2,1
Précipité (pt 2)	7,8	1,0	4,9	1,2	27,2	ND	53,9	1,1	2,9
Précipité (pt 3)	5,8	0,3	3,1	0,9	23,4	ND	62,3	2,3	1,6
Ferrite (pt 4)	4,5	ND	0,8	0,5	22,0	1,8	67,8	2,4	0,2

Tableau 7. Analyses MEB-EC/EDS à 5 keV (%mass.) des nano-précipités présents dans l'échantillon ayant subi le cycle #3 ($\Delta t_{500}^{800} = 206,3 \text{ s}$).

	C	N	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Précipité (JdG ferr.)	1,6	5,5	1,7	1,1	61,9	ND	26,7	0,7	1,1
Précipité (JdG ferr.)	3,7	3,3	1,4	0,8	45,5	2,5	40,2	0,7	1,9
Précipité (ferr.)	2,5	4,8	2,3	0,9	64,6	2,6	19,8	ND	2,5
Précipité (ferr.)	2,2	5,1	1,0	0,2	66,3	ND	24,0	0,4	0,9
Précipité (ferr.)	2,2	6,1	1,1	0,2	71,9	1,3	16,0	0,2	1,1
Précipité (ferr.)	2,7	5,3	1,8	0,2	64,7	3,5	19,8	ND	2,1
Matrice	2,4	ND	0,5	0,6	22,8	0,6	69,6	2,5	0,8

ND : non- détecté

B.1.4 Mécanismes proposés pour la formation des nano-précipités dans les échantillons traités thermiquement

Les nitrures de chrome pourraient correspondre à des Cr_2N de structure hexagonale compacte si on fait l'hypothèse que les simulations de la ZAT-HT ont permis d'obtenir les mêmes nano-précipités que ceux identifiés au MET-EC en ZAT-HT (paragraphe A.5.4 du chapitre 3). Par ailleurs, dans la littérature, il a été suggéré⁶ que la précipitation d'une densité très élevée en Cr_2N entraîne un appauvrissement en chrome dans les zones environnantes (par diffusion de cet élément) favorisant la précipitation de CrN dans ces zones environnantes. Il a été également suggéré⁷ que la proportion de CrN augmente lorsque la vitesse de refroidissement augmente. La solubilité de l'azote dans la ferrite est supérieure à 0,01 % massique à des températures plus élevées que 900 °C⁶. Aux vitesses de refroidissement élevées, l'azote présent dans la ferrite n'a pas le temps de diffuser pour former les grains d'austénite. Le taux d'austénite formé diminue (figure 7(d)). Il y a sursaturation en azote dans la ferrite³, favorisant la précipitation de nitrures de chrome. En effet, une période de temps insuffisante pour une reformation adéquate de l'austénite lors du refroidissement peut entraîner une précipitation importante de nitrures de chrome (CrN et Cr_2N) dans la ferrite à cause de la sursaturation en azote de cette phase³. Des lames minces FIB sont en cours de préparation pour valider ces hypothèses par MET-EC/EDS et identifier quel(s) type(s) de nitrures de chrome est (sont) présent(s).

Les mécanismes suivants sont proposés pour le cycle #1. Lors de ce cycle, la vitesse de refroidissement est très rapide et aux températures élevées, le taux d'austénite formée est faible (autour de 20% d'après la figure 7(d)). La ferrite est toujours sursaturée en azote. Les éléments de substitution (comme le chrome) ou interstitiels (comme l'azote) diffusent pour former et faire croître les nano-précipités dans la ferrite⁸. Les processus de diffusion se produisent à courtes distances, générant l'appauvrissement en chrome de la matrice environnante. Le temps imparti pendant le refroidissement ne permet pas d'homogénéiser complètement la matrice environnante par diffusion du chrome à plus grande distance (vitesse de refroidissement très rapide). En revanche, dans l'échantillon ayant subi le cycle #2, on suppose que la vitesse de refroidissement est suffisamment faible pour permettre l'homogénéisation de la matrice environnante par diffusion du chrome sur de grandes distances.

Dans le cas de l'échantillon ayant subi le cycle #3, deux types de nano-précipités ont été détectés. Les mécanismes de croissance de ces deux types de nano-précipités ne sont pas clairement identifiés. On peut supposer que les deux types de nano-précipités ont germé simultanément, mais que le premier type a cessé de croître au cours du refroidissement permettant une homogénéisation de la matrice environnante. La raison pour laquelle ces nano-précipités cessent de croître n'est pas

connue. On pourrait supposer que le deuxième type de nano-précipités est présent seulement dans cet échantillon car ils ont eu le temps suffisant pour croître (vitesse de refroidissement la plus lente).

La nature des sites de germination des nano-précipités change en fonction de la vitesse de refroidissement du cycle thermique : dans les grains de ferrite pour les vitesses élevées (cycle #1) et aux joints de grains pour les vitesses faibles (cycle #3). Les conditions choisies pour le cycle #2 conduit à une situation intermédiaire avec des nano-précipités à la fois dans les grains de ferrite et aux joints de grains ferrite / ferrite. La nature des sites de germination dépend d'un certain nombre de facteurs, tels que la teneur en azote dans la ferrite, l'état mécanique de la ferrite (concentration de dislocations...), la taille des grains de ferrite et la vitesse de refroidissement. Par exemple, lorsque la teneur en azote diminue dans la ferrite (l'azote est principalement utilisé pour la formation des grains d'austénite), la force motrice pour la germination des nano-précipités est moins importante et ils germent uniquement dans les sites plus favorables (comme les joints de grains)⁹.

D'après la littérature¹⁰, il est indiqué que Δt_{500}^{800} est compris typiquement entre 0,5 et 4 secondes pour le soudage TIG. En faisant des calculs analytiques en deux dimensions basés sur les équations de Rosenthal^{11,12}, on trouve des valeurs de Δt_{500}^{800} comprises entre 10 et 25 secondes selon l'efficacité d'arc utilisé. Par conséquent, sur la base de ces calculs, les conditions de refroidissement lors du soudage devrait se rapprocher de celles choisies pour le cycle #2. Le taux de phase obtenu après le cycle #2 est proche de celui mesuré dans la ZAT-HT (autour de 30 % vol. d'austénite). Dans les deux cas (ZAT-HT et échantillon après le cycle #2), on retrouve également le même type de distribution des nano-précipités, à savoir à la fois dans les grains et le long des joints de grains ferrite / ferrite. Il semblerait que la densité des nano-précipités est similaire dans les deux échantillons (ZAT-HT et échantillon après le cycle #2). La teneur en azote estimée dans les deux phases des deux échantillons (cycle #2 et la ZAT-HT) est proche (tableau 5). Par conséquent, la différence du PREN des deux phases dans ceux-ci est similaire. Par contre, les nano-précipités sont entourés d'une zone déchromée uniquement dans la ZAT-HT (et pas après le cycle #2). Par ailleurs, les nano-précipités formés dans l'échantillon ayant subi le cycle #2 se présentent sous la forme de plaquettes fines et alors que dans la ZAT-HT ils présentent à la fois des morphologies de plaquettes fines et de bâtonnets. Celles-ci constituent les principales différences microstructurales mises en évidence.

Afin de connaître plus en détail la différence dans les paramètres microstructuraux des deux échantillons (la ZAT-HT et l'échantillon ayant subi le cycle #2), une étude de la fraction de précipités microscopiques (BN, ...) des contraintes résiduelles, de la présence de la déformation plastique est prévue à moyen terme. Ces résultats nous permettront de connaître quels sont les facteurs d'ordre 1,

2... qui impactent sur le comportement en corrosion par piqûres des deux échantillons (ZAT-HT et l'échantillon ayant subi le cycle #2).

C. RESISTANCE A LA CORROSION PAR PIQURES DES ECHANTILLONS TRAITES THERMIQUEMENT A L'AIDE DU SIMULATEUR GLEEBLE

C.1 Essais PPT sur les échantillons traités thermiquement au simulateur Gleeble

Les paramètres appliqués pour l'essai PPT correspondent à ceux qui ont été appliqués sur la soudure TIG (partie B du chapitre III) ($E_1 = -0,6$ V vs ECS pendant 2 secondes et $E_2 = 1$ V vs ECS pendant 5 secondes, avec un nombre de cycles égal à 10). L'objectif est d'analyser l'influence de la vitesse de refroidissement sur la résistance à la corrosion par piqûres de l'alliage, mais aussi de comparer ces résultats à ceux obtenus sur les ZAT-HT (chapitre III).

La figure 13(a-c) montre les images de la surface des trois échantillons après l'essai PPT. Dans tous les cas, les piqûres sont réparties de manière homogène. Il n'y a pas de crevasses à l'interface avec la peinture acrylique (pas d'artéfact). On constate visuellement que la densité globale et la superficie moyenne des piqûres dépend fortement des conditions expérimentales appliquées pendant le cycle thermique. L'analyse statistique sur la base du traitement des images a permis de calculer ces deux paramètres, figure 14 (a-b). L'erreur indiquée sur la figure 14 (b) est l'écart-type. Dans le cas du cycle #3, l'écart-type est très élevé car de nombreuses piqûres ont coalescé. Ce phénomène est visible sur les images optiques (figure 13 (c)). Pour les deux autres cycles (cycles #1 et #2), les piqûres sont plutôt isolées, figure 13 (a-b).

Les résultats des essais PPT sur les échantillons traités avec le simulateur Gleeble ont été comparés à ceux obtenus sur le MdB poli miroir (surface en coupe, chapitre 3). Pour rappel, les sites précurseurs dans le MdB sont les inclusions d'oxydes (CaO) et certaines interfaces austénite / ferrite (gradient de contraintes).

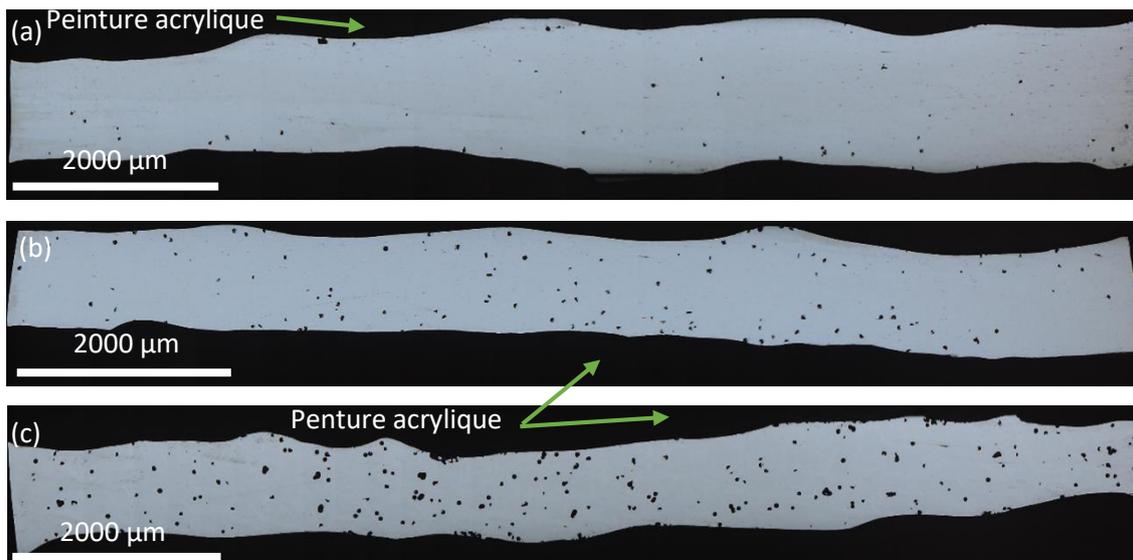


Figure 13. Images optiques de la surface en coupe transversale des échantillons traités thermiquement à l'aide du simulateur Gleeble : (a) cycle #1, (b) cycle #2 et (c) cycle #3.

La densité globale de piqûres est toujours plus élevée dans les échantillons traités avec le simulateur Gleeble que dans le MdB. On génère donc de nouveaux sites précurseurs lors des traitements thermiques (cycles #1, #2 et #3). Par ailleurs, la densité globale de piqûres (et donc la densité de sites précurseurs) augmente lorsque la vitesse de refroidissement diminue (c'est-à-dire en allant du cycle #1 au cycle #3, figure 14(a-b)). Ce paramètre n'est pas directement corrélé à la présence de zones déchromées autour des nano-précipités telles que révélées par l'essai DL-EPR. En effet, cette zone est surtout visible dans l'échantillon ayant subi le cycle #1 qui présente la densité globale de piqûres la plus faible des trois échantillons traités thermiquement.

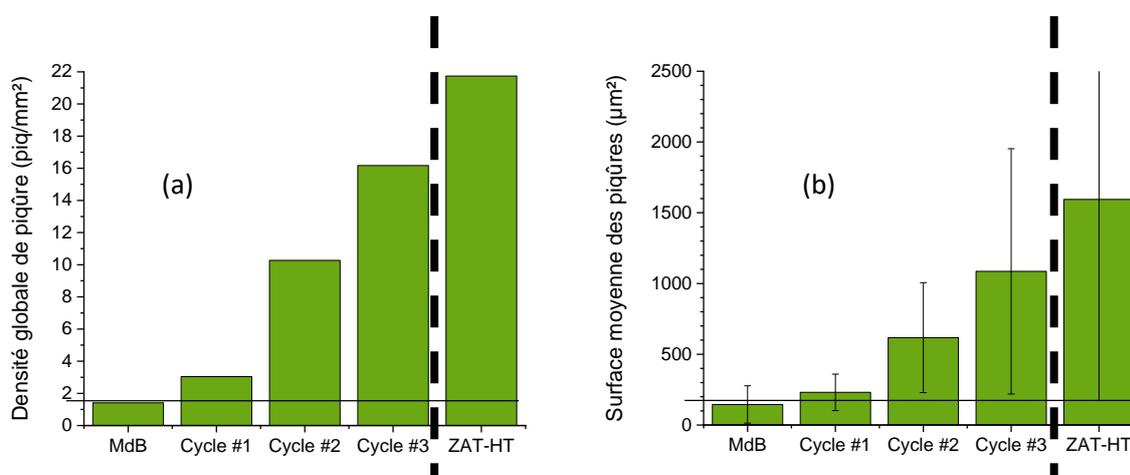


Figure 14. Histogrammes obtenus à partir de l'analyse statistique des images des surfaces visibles sur la figure 9 (a-c) : (a) densité globale de piqûres et (b) superficie moyenne des piqûres.

Les observations optiques après les essais PPT montrent que les piqûres se propagent uniquement dans la ferrite, figure 15. Les piqûres formées au cœur des grains de ferrite ont une forme hémisphérique, indiquant qu'elle se propagent de manière isotrope, figure 15. Les piqûres amorcées à proximité des grains austénitiques ont une forme très irrégulière, mais avec la présence localement d'arcs de cercle indiquant une croissance isotrope dans la ferrite. Il est alors possible de définir le site d'amorçage (centre du cercle sur la figure 15). Les sites d'amorçage (sites précurseurs) sont très majoritairement dans les grains de ferrite.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer que la densité globale de piqûres augmente du cycle #1 au cycle #3, c'est-à-dire lorsque Δt_{900}^{1350} augmente. Ces hypothèses doivent être reliées au comportement de la ferrite.

1) La quantité de nano-précipités aux joints de grains augmente (du cycle #1 au cycle #3).

2) La fraction volumique d'austénite augmente (du cycle #1 au cycle #3) et en conséquence la teneur en azote dans la ferrite diminue (l'azote étant consommé pour former l'austénite). Le PREN de la ferrite diminuerait.

3) L'état mécanique (densité en dislocations, présence des contraintes résiduelles, ...) de la ferrite dépendrait de la vitesse de refroidissement. De nouveaux sites précurseurs pourraient être générés par les gradients de contraintes résiduelles.

Des études complémentaires devront être menées pour identifier les hypothèses valables.

La superficie moyenne des piqûres est également plus élevée dans les échantillons traités thermiquement que dans le MdB. Par ailleurs, la superficie moyenne augmente du cycle #1 au cycle #3 (donc avec la diminution de la vitesse de refroidissement). La taille des grains de ferrite augmente suivant l'ordre (ordre croissant) : MdB < cycle #1 < cycle #2 < cycle #3. L'évolution observée dans la figure 14(b) est donc à relier à la taille des grains de ferrite.

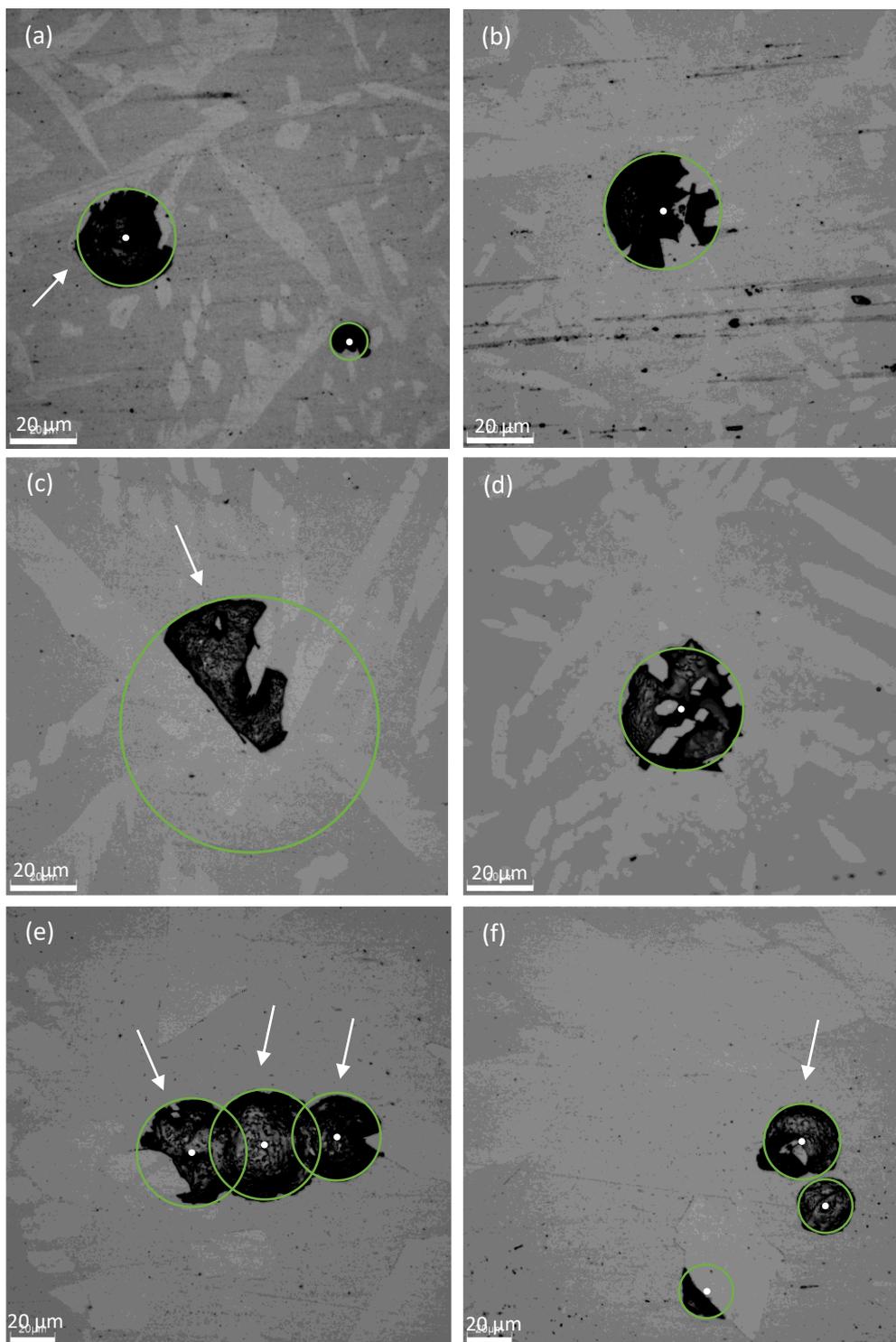


Figure 15. Micrographies optiques de piqûres présentes sur les coupes transversales des échantillons traités thermiquement à l'aide du simulateur Gleeble après l'essai PPT à 35 °C : (a-b) cycle #1, (c-d) cycle #2 et (e-f) cycle #3.

C.2 Analyses des essais PPT sur les échantillons traités thermiquement par rapport à la ZAT-HT

En ce qui concerne les résultats des essais PPT, la densité globale de piqûres est beaucoup plus élevée dans la ZAT-HT que dans les trois échantillons traités thermiquement avec le simulateur Gleeble. La densité globale mesurée dans la ZAT-HT est environ deux fois plus grande qu'après le cycle #2. Ce résultat indique que les conditions appliquées lors des essais thermiques ne permettent pas de reproduire la microstructure exacte de la ZAT-HT lors du soudage et / ou génèrent plus de sites précurseur.

Comme mentionné précédemment (paragraphe B.1.4), l'échantillon après le cycle #2 présente le même type de distribution des nanoprécipités (dans les grains et le long des joints de grains ferrite / ferrite) que la ZAT-HT à la différence qu'ils ne sont pas entourés d'une zone appauvrie en chrome. On observe que cet échantillon est plus résistant à la corrosion par piqûres que la ZAT-HT. L'échantillon ayant subi le cycle #3 présente des nano-précipités aux JdG ou à la proximité de ceux-ci avec une zone déchromée et son comportement en corrosion est intermédiaire par rapport à l'échantillon du cycle #2 et la ZAT-HT (figure 13). En ce qui concerne l'échantillon ayant subi le cycle #1, bien que les nano-précipités formés dans la ferrite présentent une zone déchromée, cet échantillon est le plus résistant à la corrosion par piqûres. Ce comportement pourrait être lié à l'état mécanique, différent par rapport aux échantillons refroidis plus lentement qui contient une zone appauvrie en chrome (cycle #3 et la ZAT-HT). Ces résultats indiqueraient que la zone déchromée n'est pas un facteur suffisant pour l'amorçage des piqûres (comme elle a été proposée dans le chapitre 3) mais est à priori un facteur aggravant. Par conséquent, on peut supposer que la combinaison/synergie de la zone déchromée et une certaine orientation cristallographique ou un facteur lié à l'état mécanique (contraintes résiduelles, dislocations...) est la responsable du comportement en corrosion des échantillons traités thermiquement et de la ZAT-HT. Une étude supplémentaire plus approfondie est donc nécessaire pour identifier clairement la nature des sites précurseurs dans la ZAT-HT.

La superficie moyenne des piqûres est également plus grande dans la ZAT-HT que dans les échantillons traités thermiquement. Néanmoins, les observations de surface montrent que, dans tous les cas (échantillons traités thermiquement et ZAT-HT), les piqûres ne s'amorcent et ne se propagent que dans la ferrite. Les différences observées dans la superficie moyenne des piqûres entre tous les échantillons pourraient être donc à relier à la taille des grains ferritiques (figure 14), en considérant aussi l'effet de la coalescence.

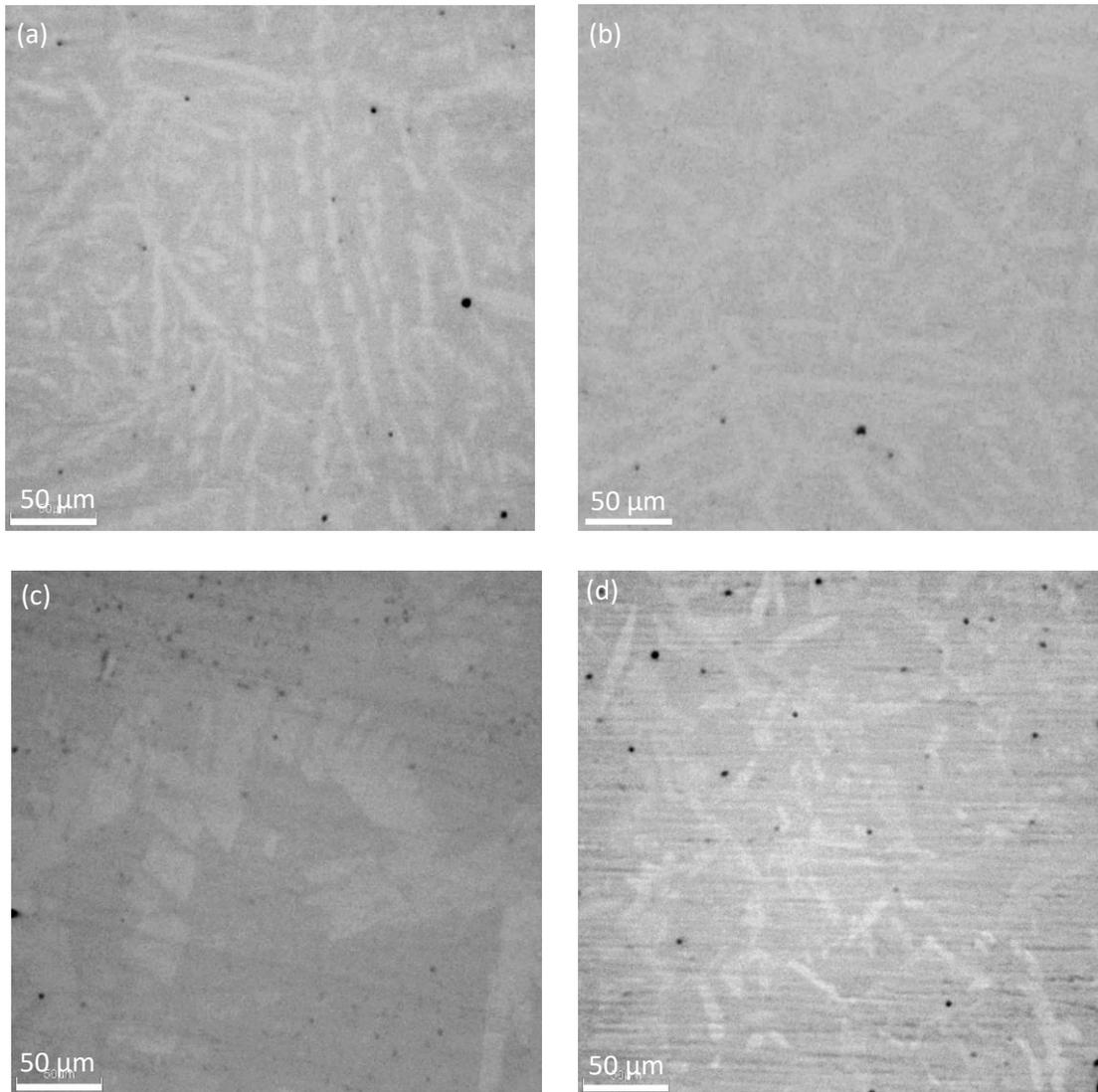


Figure 16. Micrographies optiques des grains de ferrite et austénite sur les coupes transversales polies des échantillons traités thermiquement à l'aide du simulateur Gleeble : (a) cycle #1, (b) cycle #2, (c) cycle #3 et (d) ZAT-HT.

Par ailleurs, l'austénite reste intacte (même dans les piqûres). Ce dernier résultat (dissolution préférentielle de la ferrite et austénite intacte) montre que l'austénite est très résistante à la corrosion par piqûres dans les trois échantillons traités thermiquement. Ce comportement est cohérent avec la valeur du PREN calculée (tableau 2). En effet, le PREN de l'austénite est toujours plus élevé que celui de la ferrite. Ceci pourrait être due à la distribution de l'azote en solution solide (~100% dans l'austénite) ^{4, 13, 14}.

D. CONCLUSION DU CHAPITRE

L'étude menée sur la coupe transversale polie des échantillons traités thermiquement à l'aide du simulateur Gleeble qui en termes de morphologie de la microstructure sont similaires à celle de la ZAT-HT a permis, dans un premier temps, de déterminer les propriétés physico-chimiques des phases (composition, taux de phase...) et d'analyser la présence des nano-précipités (taille, dispersion, localisation, morphologie, propriétés de la matrice adjacente, ...) en considérant les paramètres imposés lors du cycle thermique (V_c , T_{max} , vitesse de refroidissement). Les essais de corrosion réalisés sur les différents échantillons ont ensuite permis d'analyser les mécanismes d'amorçage et de propagation des piqûres. Des relations entre les paramètres métallurgiques et le comportement en corrosion par piqûres ont été proposées.

L'analyse de la microstructure en termes de taux des phases a confirmé que plus la vitesse de refroidissement est élevée, plus la fraction d'austénite est faible car la transformation de ferrite en austénite est en grande partie diffusive et donc dépendante du temps. La partition des éléments d'alliages entre ces deux phases est en effet incomplète, dans les 3 cycles simulés tout comme la ZAT-HT : les éléments d'alliages substitutionnels, diffusant lentement, tels que le Cr, le Ni et le Mn sont présents dans des quantités similaires dans les deux phases, tandis que l'azote, élément interstitiel diffusant rapidement, se retrouve enrichi dans l'austénite.

En outre, la nature des sites de germination des nano-précipités est affectée par la vitesse de refroidissement : au sein des grains ferritiques pour les vitesses élevées (cycle #1) et aux joints de grains pour les faibles vitesses (cycle #3). Les autres facteurs qui semblent influencer la nature des sites de germination sont l'état mécanique de la ferrite (densité de dislocations), la teneur en azote dans cette phase et la taille de grains ferritique. D'après les résultats obtenus, les zones déchromées sont formées tant à vitesses de refroidissement élevées qu'à des vitesses de refroidissement faibles. Ce fait dépend à priori du processus de diffusion des éléments d'alliages (N, Cr) pendant l'étape de croissance des nanoprecipités.

Les nano-précipités observés dans les échantillons traités thermiquement ressemblent (taille et morphologie) aux nano-précipités détectés dans la ZAT-HT. Afin de confirmer la nature des nano-précipités et de déterminer la composition de la matrice adjacente, des analyses MET-EC devront être réalisées.

En ce qui concerne le comportement en corrosion, tous les échantillons traités thermiquement avec le simulateur Gleeble sont moins résistants à la corrosion par piqûres que le MdB. Par ailleurs,

une diminution de la vitesse de refroidissement provoque la réduction de la résistance à la corrosion par piqûres des échantillons traités thermiquement, en termes de densité globale de piqûre et de la superficie moyenne des piqûres. D'après les résultats obtenus, la présence de la zone appauvrie en chrome autour des précipités n'est pas un paramètre suffisant vis-à-vis l'amorçage des piqûres. La nature des sites d'amorçage de piqûres pourrait être liée à l'état mécanique des phases (dislocations, gradients de contraintes résiduelles), à la teneur en azote dans la ferrite (PREN) ou à la propreté inclusionnaire. En ce qui concerne la superficie moyenne des piqûres, celle-ci semblerait être associée à la taille du grain ferritique, la diminution de la vitesse de refroidissement favorisant la croissance des grains.

La ZAT-HT présente une résistance à la corrosion par piqûres plus faible que les échantillons traités thermiquement à l'aide du simulateur Gleeble. Ceci indique qu'il existe des sites d'amorçage de piqûres de nature différente dans la ZAT-HT par rapport à ceux formés dans les échantillons traités thermiquement. Ces différences pourraient être associées aux processus de refroidissement des échantillons traités thermiquement et de la ZAT-HT. Des travaux devront être engagés dans ce domaine pour définir des conditions expérimentales à choisir lors des essais thermiques pour qu'ils soient représentatifs des opérations de soudage.

Les mécanismes de propagation des piqûres dans les échantillons traités thermiquement sont identiques à ceux observés dans la ZAT-HT : la ferrite est préférentiellement dissoute tandis que l'austénite reste intacte. Le caractère plus noble de la phase austénitique est attribué à l'enrichissement d'azote dans cette phase.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Régis Blondeau. *Metallurgy and Mechanics of Welding*. (2007).
2. Guo, Y. *et al.* Microstructure evolution and pitting corrosion resistance of the Gleeble-simulated heat-affected zone of a newly developed lean duplex stainless steel 2002. *J. Alloys Compd.* **658**, 1031–1040 (2016).
3. Westin, E. M., Keehan, E., Ström, M. & Von Brömssen, B. Laser welding of a lean duplex stainless steel. *26th Int. Congr. Appl. Lasers Electro-Optics, ICALEO 2007 - Congr. Proc.* (2007) doi:10.2351/1.5061087.
4. Ogawa, T. & Koseki, T. Effect of composition profiles on metallurgy and corrosion behavior of duplex stainless steel weld metals. *Weld. J.* **68**, 181 (1989).
5. Lopez, N., Cid, M., Puiggali, M., Azkarate, I. & Pelayo, A. Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels. *Mater. Sci. Eng. A* **229**, 123–128 (1997).
6. Liao, J. Nitride precipitation in weld HAZs of a duplex stainless steel. *ISIJ Int.* **41**, 460–467 (2001).
7. Omura, T., Kushida, T. & Komizo, Y. Microstructural features and corrosion properties in laser welded duplex stainless steels. *Weld. Int.* **14**, 257–260 (2000).
8. Maetz, J. Y., Cazottes, S., Verdu, C. & Kleber, X. Precipitation and Phase Transformations in 2101 Lean Duplex Stainless Steel During Isothermal Aging. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **47**, 239–253 (2016).
9. Pettersson, N., Pettersson, R. F. A. & Wessman, S. Precipitation of Chromium Nitrides in the Super Duplex Stainless Steel 2507. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **46**, 1062–1072 (2015).
10. BERANGER, H. & S. *Le livre de l'acier*. (1994).
11. Sindo Kou. *Welding metallurgy*. (2020).
12. OYSTEIN GRONG. *Metallurgical Modelling of Welding*. (1997).
13. Simmons, J. W. Overview: High-nitrogen alloying of stainless steels. *Mater. Sci. Eng. A* **207**, 159–169 (1996).
14. Davis, J. R. *Corrosion of weldments*. (2006).

Conclusion générale et Perspectives

CONCLUSION GENERALE

Le principal objectif des travaux de thèse présentés consiste à déterminer le rôle de la microstructure générée lors du soudage et la modification de la surface induite par le décapage sur la résistance à la corrosion par piqûres de la surface endroit d'une soudure TIG autogène (acier inoxydable 'lean duplex' 1.4062, LDSS 2202). Les travaux réalisés dans ce cadre ont notamment permis de proposer des points faibles lors de la phase d'amorçage et de discuter des mécanismes de propagation.

Pour s'affranchir de la présence des effets de la surface liée au soudage et au décapage et ne considérer que l'influence de la microstructure de chaque zone de la soudure, des études ont tout d'abord été menées sur la coupe transversale, après polissage mécanique. Une description complète (composition et proportion de phases, propreté inclusionnaire à l'échelle micronique, état de précipitation à l'échelle nanométrique, désorientations intragranulaires et le long des joints de grains, nature des joints de grains) de la microstructure de chaque zone et du MdB a été réalisée. Par la suite, les essais PPT (0,5 M NaCl, pH = 3, 35 °C) ont révélé que la ZAT-HT est la zone de la soudure la moins résistante à la corrosion par piqûres. Dans cette zone, il a été proposé que les points faibles sont les sites contenant des Cr₂N entourés d'une zone déchromée. Cette hypothèse doit être confirmée. Dans les autres zones, il s'agirait des inclusions d'oxydes (CaO principalement), et éventuellement les sites contenant des Cr₂N (sans zone déchromée) dans le cas de la ZF. Quel que soit la zone considérée, les piqûres se propagent uniquement dans la ferrite (PREN de la ferrite plus faible, souvent à cause d'une teneur élevée en azote dans l'austénite).

Dans une deuxième étape, les défauts générés sur la surface endroit de la soudure TIG ont été caractérisés en fonction de la procédure de décapage utilisée : brossage + décapage dans une solution à base de HF/HNO₃ (replis, micro-cavités, nano-piqûres, restes d'oxydes résiduels dans toutes les zones et zones surdécapées dans la ZF) et décapage dans une solution de HCl/HNO₃ (restes d'oxydes résiduels et zones surdécapées dans la ZF, micro-cavités dans le MdB). On peut noter la présence d'une sous-couche à la surface de la ZAT-HT (épaisseur de l'ordre d'une quinzaine de µm) enrichie en azote (proportion d'austénite élevée). Les essais PPT (0,5 M NaCl, pH = 3, 35 °C) montrent des différences en fonction du décapage utilisé. Par ordre décroissant de la sensibilité à la corrosion, on a :

- Décapage HNO₃ / HF: ZF (10 piq/mm²) >> MdB (0,06 piq/mm²) > ZAT-HT (pas de piqûres)
- Décapage HNO₃ / HCl : MdB (20 piq/mm²) >> ZF (8 piq/mm²) >> ZAT-HT (pas de piqûres)

L'absence de piqûres dans la ZAT-HT quel que soit la méthode de décapage a été expliquée par la présence d'une sous-couche majoritairement austénitique. La ZF se comporte de manière quasi-

identique après les deux décapages. Les observations de surface ont montré que les points faibles sont les interfaces entre les oxydes résiduels et la matrice ainsi que les zones surdécapées où ont été détectées des Cr_2N . Les observations de surface ont montré que les points faibles dans la ZF sont les interfaces entre les oxydes résiduels et la matrice ainsi que les zones surdécapées où ont été détectés des Cr_2N . Comme dans le cas de la surface de la coupe transverse, les piqûres se propagent uniquement dans la ferrite (PREN inférieur à celui de l'austénite plus faible).

La principale différence de performance obtenue après décapage est liée au MdB. Une densité plus élevée en micro-cavités après décapage $\text{HNO}_3 / \text{HCl}$ qu'après le décapage HNO_3 / HF pourrait expliquer une densité supérieure en piqûres près essai PPT. Cette hypothèse doit être confirmée.

Une approche complémentaire a été développée pour reproduire la microstructure de la ZAT-HT en utilisant un simulateur Gleeble. Dans ce but, trois cycles thermiques ont été définis. Les résultats montrent que la proportion de la phase austénitique augmente lorsque la vitesse de refroidissement diminue. Pour les vitesses de refroidissement élevées (cycle #1), les Cr_2N germent au sein des grains ferritiques et une zone déchromée est systématiquement observée autour de précipités. Pour les vitesses de refroidissement lentes (cycle #3), les Cr_2N germent aux joints de grains et on observe parfois une zone déchromée. Les essais PPT montrent tout d'abord que la résistance à la corrosion par piqûres est beaucoup plus élevée après le cycle #1 qu'après le cycle #3. La présence de la zone déchromée, telle que révélée par la méthode DL-EPR, ne semble donc pas être le point faible dans ces microstructures générées par le simulateur Gleeble. Ce résultat devra être confirmé. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer l'évolution de la résistance à la corrosion en fonction de la vitesse de refroidissement. Elles sont basées sur la teneur en Cr_2N , la proportion en phase austénitique (et donc par conséquent la teneur en azote dans la ferrite) et l'état mécanique de la ferrite. Pour les trois microstructures traitées thermiquement, les piqûres se propagent uniquement dans la ferrite (PREN austénite > PREN ferrite dû à l'enrichissement en azote). Par ailleurs, la résistance à la corrosion des trois microstructures traitées thermiquement est plus élevée que celle de la ZAT-HT, suggérant que les trois microstructures simulées à l'aide du simulateur Gleeble ne sont pas complètement représentatives de la ZAT-HT.

PERSPECTIVES

Les résultats de cette thèse ouvrent des perspectives intéressantes pour des études ultérieures. Comme il a été montré, la présence de la sous-couche à la surface de la ZAT-HT joue un rôle bénéfique sur le comportement en corrosion par piqûres de cette zone. Dans un premier temps on propose de refaire des soudures en variant la composition du gaz de protection et peut-être un autre paramètre de soudage tel que, la quantité d'énergie d'apport et d'approfondir les caractérisations physico-chimiques (composition chimique, taux de phases, cristallographie, taille de grains, joints de grains, état de contraintes résiduelles...) afin de comprendre et de maîtriser la formation de cette sous-couche.

Ce travail de thèse s'est concentré sur le rôle de la microstructure et des défauts formés lors du décapage sur le comportement en corrosion par piqûres de la ZF et la ZAT-HT. La microstructure de la ZAT-BT a été caractérisée en coupe transversale et de manière partielle en surface décapée. Afin d'établir le lien entre la microstructure, les défauts liés au décapage et le comportement en corrosion par piqûres de la ZAT-BT, dans un premier temps, il est nécessaire de définir les limites, la transition entre la ZAT-BT et le MdB restant à préciser. D'après les résultats obtenus dans cette étude, l'état mécanique jouerait un rôle important pour différencier la ZAT-BT du MdB et possiblement sur le comportement en corrosion par piqûres. Dans un deuxième temps, il sera intéressant d'approfondir les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques dans la ZAT-BT afin d'établir les liens entre la microstructure, les défauts produits par le décapage et le comportement en corrosion par piqûres dans cette zone.

En ce qui concerne l'étude de l'état mécanique de la ZAT-BT et le MdB, dans un premier temps on propose de caractériser le MdB à l'aide des différentes techniques telles que, la micro-dureté par phase et ainsi pouvoir déterminer le comportement elasto-plastique des phases, la MEB-EC/ EBSD pour analyser les dislocations géométriquement nécessaires, MET-EC pour analyser les deux types de dislocations (dislocations géométriquement nécessaires et dislocations stockées statistiquement). Par ailleurs, il sera intéressant de simuler/calculer la flexion des poutres fabriquées à partir de lames fabriquées par MEC-EC/FIB. Dans un deuxième temps, il faudrait réaliser les mêmes caractérisations sur la ZAT-BT. Dans un dernier temps, une fois connu l'état mécanique de la ZAT-BT, il sera intéressant de déterminer le cycle thermique optimisé pour améliorer le comportement en corrosion de la ZAT-BT.

D'après les résultats obtenus sur les échantillons traités thermiquement à l'aide du simulateur Gleeble, il sera intéressant d'optimiser les cycles thermiques appliqués afin de pouvoir reproduire une

microstructure plus représentative de la ZAT-HT. Une fois obtenue la microstructure correcte, il faudrait approfondir les caractérisations physico-chimiques, notamment en prenant en compte l'étude de l'état mécanique dans la ZAT-HT, afin de pouvoir déterminer la nature du point faible dans la ZAT-HT. En ce qui concerne la nature des sites d'amorçage de piqûres, dans l'étude des échantillons traités thermiquement a été suggéré que la zone appauvrie en chrome autour des nano-précipités n'est pas un facteur suffisant sur l'amorçage de piqûres mais elle est un facteur aggravant. Il faudrait approfondir les caractérisations physico-chimiques des zones déchromées afin de comprendre leur formation et d'identifier un éventuel facteur (lié à la cristallographie ou à l'état mécanique) nécessaire à l'amorçage des piqûres pour les échantillons traités à l'aide du simulateur Gleeble. Une fois que la nature de(s) point(s) faible(s) est déterminée, il serait intéressant d'obtenir le cycle thermique optimisé qui permettrait d'améliorer le comportement en corrosion par piqûres de la ZAT-HT.

D'après les résultats obtenus, il est important de souligner que la surface endroit de la soudure décapée avec les deux protocoles de décapage (avec et sans HF) présentent certains défauts de différente typologie, mais leur comportement en corrosion par piqûres est comparable. En revanche, on constate de différences importantes sur le comportement en corrosion par piqûres entre les surfaces du MdB décapées avec les deux protocoles de décapage. Il faudrait approfondir les caractérisations physico-chimiques des surfaces décapées du MdB afin de vérifier le rôle des micro-cavités. Dans un deuxième temps, il sera intéressant de comparer les deux surfaces décapées du MDB (avec et sans HF) avec l'état de livraison (et éventuellement avec les différentes solutions industrielles utilisables en ligne) en vue d'une optimisation du produit.

Annexes

ANNEXE 1 : PARAMETRES DE SOUDAGE APPLIQUES DANS LA SOUDURE ETUDIEE

Paramètres de soudage TIG – PVSA – 13 - 008						Fiche d'activité : tr14w
		Mode de soudage:	Automatique sur banc SAF		Nom prog. :	/
		Générateur:	Nertinox th 500		Nom prog. :	/
		Métal de base 1 :	DX2202			
		Ep. MB 1 (mm):	1.29m m	Etat MB 1 :		
		N° Coulée MB 1 :		N° bobine MB 1 :	24104920	
		Métal de base 2 :	DX2202			
		Ep. MB 2 (mm):	1.29m m	Etat MB 2 :		
		N° Coulée MB 2 :		N° bobine MB 2 :	24104920	
		Métal d'apport :				
		Ø fil (mm):		Réf. atelier MA :		
		N° Coulée MA :		N° lot MA :		
Préparation :		cisailage + dégraissage alcool / acétone				
Dim. échantillons (mm²):		150 x 500 / 180 x 500		Matériel de contrôle :	HKS + Weldanalyst	
Type d'assemblage:		BW		Position de soudage:	PA	
Jeu de soudage (mm) :		/		Talon (mm)	-	
Pression des mors (bar) :				Ecartement des mors (mm) :	25	
Gaz torche:		Arcal 39 (Ar + 10% He + 2% N2)		Inclinaison torche		
Ø buse (mm):		12		Débit (l/min) :	12	
Gaz de protection envers :		Azote u		Débit (l/min) :	15	
Ø, nuance et angle d'électrode (mm) :		3.2 mm / 2% Th, 46° tronquée				
Type de courant de soudage:		Continu, - à l'électrode				
Repère	U. RMS (V)	I. RMS (A)	Vitesse de fil RMS (cm/min)	Vitesse de soudage RMS (cm/min)	Energie (kJ/cm)	Observations
WA126	11.11	152.87	/	67.92	1.5	Haute énergie
WA131	11.17	152.27	/	70.35	1.45	Haute énergie
WA132	11.21	151.49	/	69.12	1.47	Haute énergie
WA133	11.17	152.40	/	68.75	1.51	Haute énergie
WA140	11.14	151.03	/	70.33	1.44	Haute énergie
WA141	11.15	151.43	/	70.03	1.45	Haute énergie
WA142	11.16	151.97	/	70.00	1.454	Haute énergie
WA143	11.88	149.37	/	70.09	1.52	Haute énergie

ANNEXE 2 : COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES PHASES DANS LE MDB ET LES DIFFERENTES ZONES DE LA SOUDURE

En plus de caractériser la présence des précipités dans la ZF et la ZAT-HT de la soudure, le comportement électrochimique des phases austénite et ferrite a été analysée dans toutes les zones de la soudure et le MdB à l'aide de la méthode de la réactivation électrochimique potentiocinétique double boucle (en anglais, Double Loop - Electrochemical Potentiokinetic Reactivation (DL-EPR)) ont été réalisés. Comme s'est été décrit dans le paragraphe B.6.1.2 du chapitre 2, cette analyse est basée sur une courbe potentiodynamique cyclique. L'intervalle de potentiel balayé a été de (-0,6 à 0,3) V vs ECS pour la courbe d'activation et il a été inversé pour obtenir la courbe de réactivation. La valeur du potentiel du vertex n'a pas été une valeur très élevée afin d'éviter la formation d'un film très passif.

La figure 1 présente la courbe réalisée sur le MdB considérée comme référence pour analyser les différentes zones de la soudure. Cette courbe exhibe un premier pic à -0,31 V vs ECS et un deuxième pic à une valeur de potentiel de -0,27 V vs ECS. La courbe de réactivation ne présente pas des pics, ce fait confirme que le MdB n'est pas sensible à la corrosion intragranulaire en raison d'avoir une teneur en carbone très faible. Après avoir réalisé l'essai, des observations optiques ont montrées que la ferrite a été oxydée (phase foncée) et l'austénite est restée intacte (phase blanche), comme montre la figure 1(b).

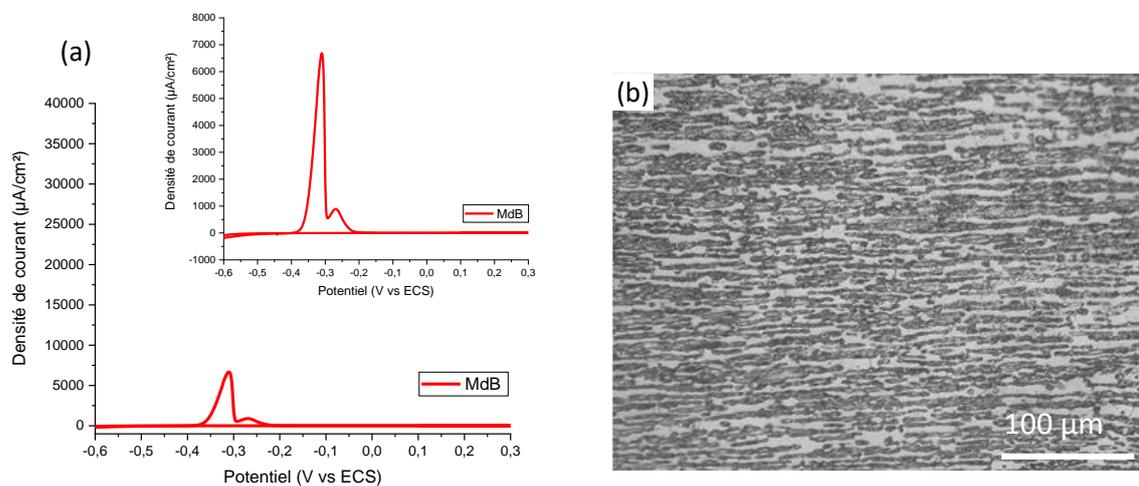


Figure 1. (a) Courbe potentiodynamique cyclique de la méthode DL-EPR mesurée sur la coupe transversale du MdB et (b) Micrographie optique de la surface du MdB après l'essai de la DL-EPR.

Afin d'analyser de manière individuelle dans les différentes zones de la soudure, chaque zone a été isolée à l'aide de la peinture acrylique. Pour vérifier la reproductibilité des résultats, l'essai ont été réalisées en double.

La figure 2(a) représente la courbe réalisée sur la ZF qui montre sur la courbe d'activation apparaît un seul pic à une valeur de potentiel d'environ -0,3 V vs ECS. Aucun pic a été mesuré sur la courbe de réactivation, par conséquent, cette zone de la soudure n'est pas sensible à la corrosion intragranulaire comme dans le cas du MdB. Ce fait à priori confirme l'absence des zones déchromées dans la ZF. La micrographie optique à faible grossissement de la figure 2(b) montre que la ferrite est oxydée (phase marronne) et l'austénite reste intacte après l'essai de la DL-EPR.

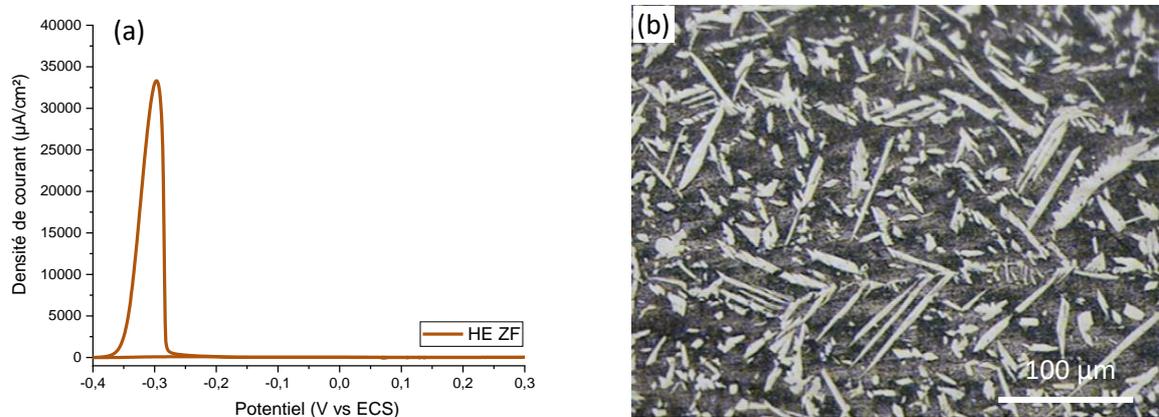


Figure 2. (a) Courbe de polarisation cyclique par la méthode DL-EPR mesurée sur la coupe transversale du MdB et (b) Micrographie optique de la surface en coupe de la ZF après l'essai DL-EPR.

En ce qui concerne la ZAT-HT, la réponse électrochimique obtenue sur la surface de cette zone n'a pas été homogène. En effet, après avoir réalisé l'essai, deux sous-zones ont été distinguées avec des comportements électrochimiques différents. Pour confirmer ces résultats, des essais par la méthode DL-EPR ont été réalisés en isolant chaque sous-zone à l'aide de la peinture acrylique. Si l'essai est réalisé soit sur la surface entière de la ZAT-HT soit sur chaque sous-zone séparément, le comportement électrochimique de chaque sous-zone ne varie pas. Ce phénomène pourrait indiquer une variation de la microstructure au long de l'épaisseur de la ZAT-HT, plus spécialement dans la formations des précipités (procédé de diffusion). D'après le comportement électrochimique observé, la ZAT-HT peut être divisée en trois sous-zones listées ci-dessous :

- une sous-zone plus près de la surface endroit de la soudure, « partie supérieure ».
- une sous-zone de transition au milieu de l'épaisseur de l'échantillon.

- une sous-zone plus près de la surface envers de la soudure, « partie inférieure ».

Chaque sous-zone représente un tiers de l'épaisseur de l'échantillon.

La « partie supérieure » présente une réponse électrochimique similaire au MdB, sur la courbe d'activation sont visibles un premier pic à une valeur de potentiel de $-0,30678$ V et un deuxième pic à $-0,19967$ V vs ECS, (figure 3). Par ailleurs, cette sous-zone ne présente pas une sensibilisation à la corrosion intragranulaire associée à la présence des zones appauvries en chrome (figure encadrée dans la figure 3)). Deuxièmement, dans les analyses microscopiques a été observé que la ferrite s'oxyde en formant une couche marronne et l'austénite reste intacte (blanche) (figure 4(a)). Dans la ferrite oxydée a été détecté la présence des précipités au sein de certains grains et aux JdG ferritiques. Sur le profil obtenu en balayant la surface n'a pas été possible de distinguer une variation d'hauteur entre les phases austénite/ferrite, seulement a été détecté la présence de quelques petites piqûres.

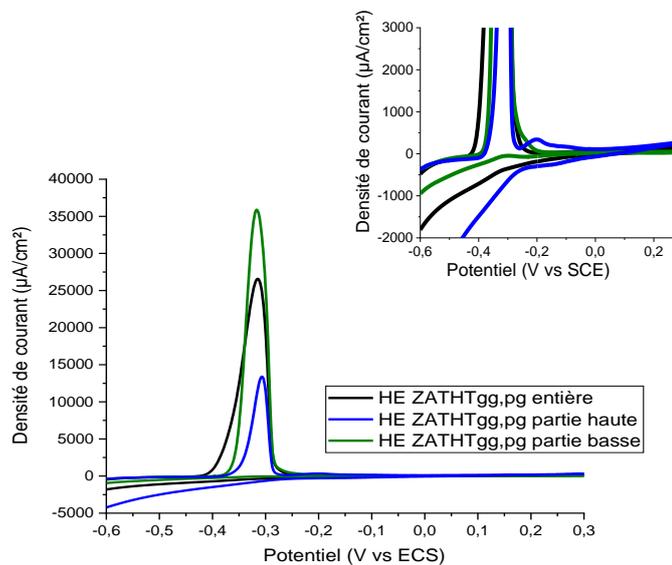


Figure 3. Courbes potentiodynamiques cycliques par la méthode DL-EPR mesurées sur la coupe transversale de la ZAT-HT.

La partie inférieure de la ZAT-HT se comporte d'une manière différente en obtenant sur la courbe d'activation seulement un pic avec une valeur de potentiel trois fois plus élevé que la « partie supérieure » (figure 3). Dans cette sous-zone se produit la dissolution préférentielle de la phase ferritique encore plus marquée que dans la « partie haute » en laissant en évidence sur la surface la présence des précipités. Ce phénomène peut être confirmé par la valeur de la charge électrique dans le domaine anodique (Q_{anodique}) (tableau 1) calculée comme l'aire dessous la courbe d'activation (densité de courant vs potentiel) qui représente la quantité de matière dissoute pendant ce période

de l'essai. La partie basse de la ZAT-HT où a été observé la densité la plus élevée des précipités présente la valeur la plus élevée de la Q_{anodique} en indiquant que la quantité de matière dissoute dans cette sous-zone a été la plus grande. Ce phénomène est confirmé par le profil tracé sur la surface après l'essai (figure 4(e)) qui montre la différence d'hauteur entre les phases.

En ce qui concerne l'austénite, cette phase a été partialement oxydée (couche d'oxyde discontinue) (figure 4(d)). La dissolution préférentielle de la ferrite pourrait être liée à la différence en la teneur en azote en solution solide entre les phases en raison de la diffusion lente de cet élément chimique dans la ferrite. Les précipités ont été observés à l'intérieur de certains grains de ferrite (les plus grosses) et aux joints de grains ferritiques.

Au milieu de la ZAT-HT, entre les deux sous-zones, existe une sous-zone appelée «de transition» car celle-ci présente une combinaison du comportement électrochimique des deux sous-zones, comme le montre la figure 4(a). La courbe noire de la figure 3 représente la densité de courant obtenue en appliquant l'intervalle de potentiel sur la surface entière de la ZAT-HT. En comparant celle-ci avec les courbes correspondant à chaque sous-zone, le comportement électrochimique de la ZAT-HT entière est la somme de la réponse électrochimique des deux sous-zones.

En prenant en compte le MdB comme référence et en comparant les valeurs du potentiel du premier pic sur la courbe d'activation obtenues de toutes les zones et sous-zones analysées de la soudure (tableau 1), la dispersion de ces valeurs est très faible ($-0,308 \pm 0,008$) V vs ECS. Ce fait suggère qu'à priori ce potentiel est attribué à la ferrite tandis que la valeur du potentiel du deuxième pic sur la courbe en direction anodique pour le MdB et la partie haute de la ZATHT pourrait être associée au comportement de la phase austénitique.

Tableau 1. Données obtenues à partir des essais de la DL-EPR sur les différentes zones de la soudure.

Zone / Sous-zone	Max du premier pic de l'essai DL-EPR		Max du deuxième pic de l'essai DL-EPR		Q_{anodique} de DL-EPR [$\mu\text{C}/\text{mm}^2$]
	Potentiel (V vs ECS)	Intensité ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potentiel (V vs ECS)	Intensité ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	
MdB	-0,31046	6685,33	-0,2689	889,8	3
HE ZF	-0,29597	33294,3			13
HE ZATHT complète	-0,31483	26578,8			6250
ZATHT partie haute	-0,30678	13400,5	-0,19967	338,84	2300
ZATHT partie basse	-0,31675	35895,5			6560

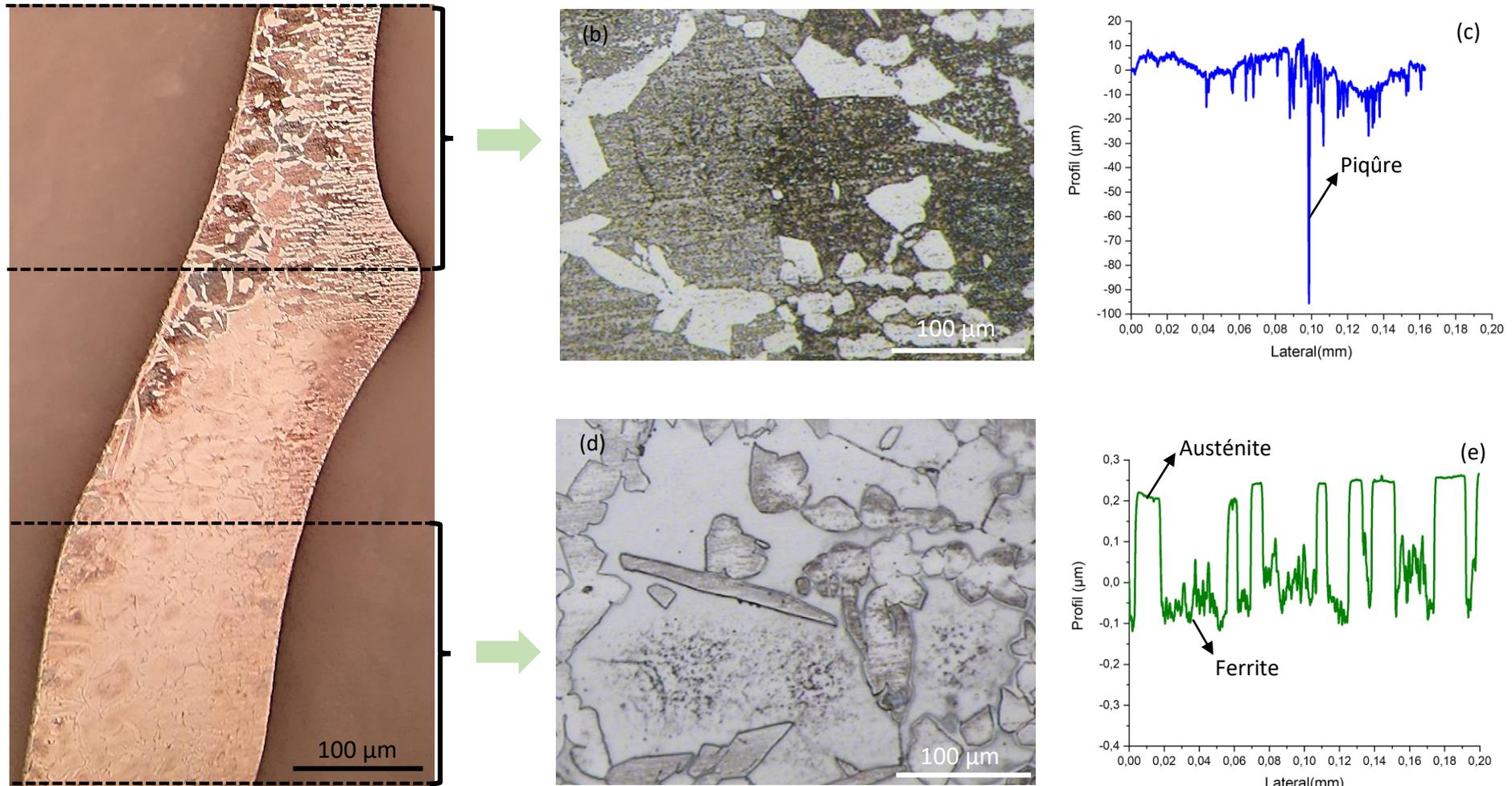


Figure 4. (a) Micrographie optique de la ZAT-HT après l'essai de la DL-EPR, (b) Micrographie optique de la partie haute de la ZAT-HT après l'essai de la DL-EPR, (c) Profil linéaire obtenu sur la partie basse de la ZAT-HT après l'essai de la DL-EPR, (d) Micrographie optique de la partie basse de la ZAT-HT après l'essai de la DL-EPR et (e) Profil linéaire obtenu sur la partie basse de la ZAT-HT après l'essai de la DL-EPR.

ANNEXE 3 : ETAT DE CONTRAINTES RESIDUELLES DANS LES DIFFERENTES ZONES DE LA SOUDURE EN COUPE TRANSVERSALE

L'état de contrainte résiduelle créée par le procédé de soudage dans la ZF et la ZAT-HT a été analysée par phase (ferrite, austénite) à l'aide de la méthode $\sin^2\psi$ basée sur la technique DRX, sus les conditions de mesures présentées dans le tableau 2 du paragraphe B.2.7 du chapitre 2. Les directions dans les ont été réalisées les analyses sont montrées dans la figure 1. Comme mentionné dans le paragraphe A.6 du chapitre 3 et comme le montre les figures 2 - 5,

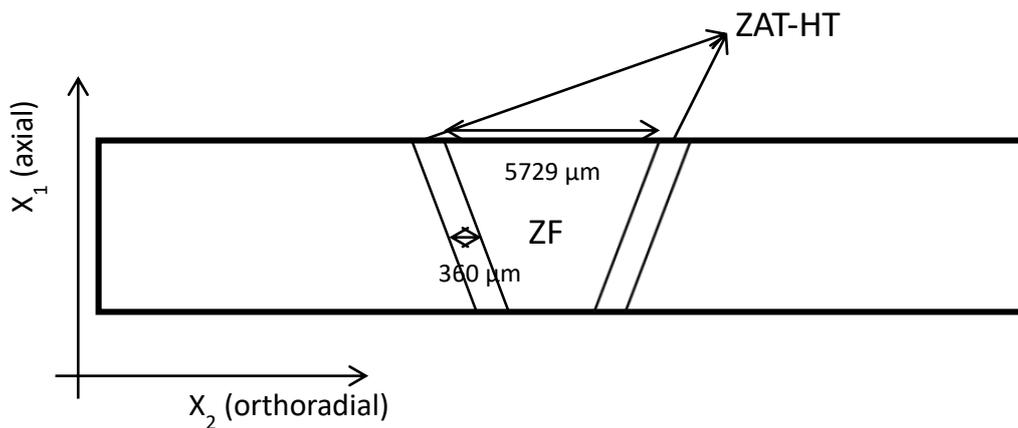


Figure 1. Diagramme schématisant des zones de la soudure et des directions dans lesquelles ont été analysées les contraintes résiduelles.

Les figures 2 à 5 montrent que l'état de contraintes résiduelles dans les deux phases dans les deux directions (axiale et orthoradiale) tant dans la ZF que dans la ZAT-HT est affecté par la présence des gros grains et l'effet de la texture cristallographie. Ces deux phénomènes produisent une grande dispersion des points dans les graphiques (2θ vs $\sin^2\psi$) en faisant que les résultats obtenus soient non-exploitable.

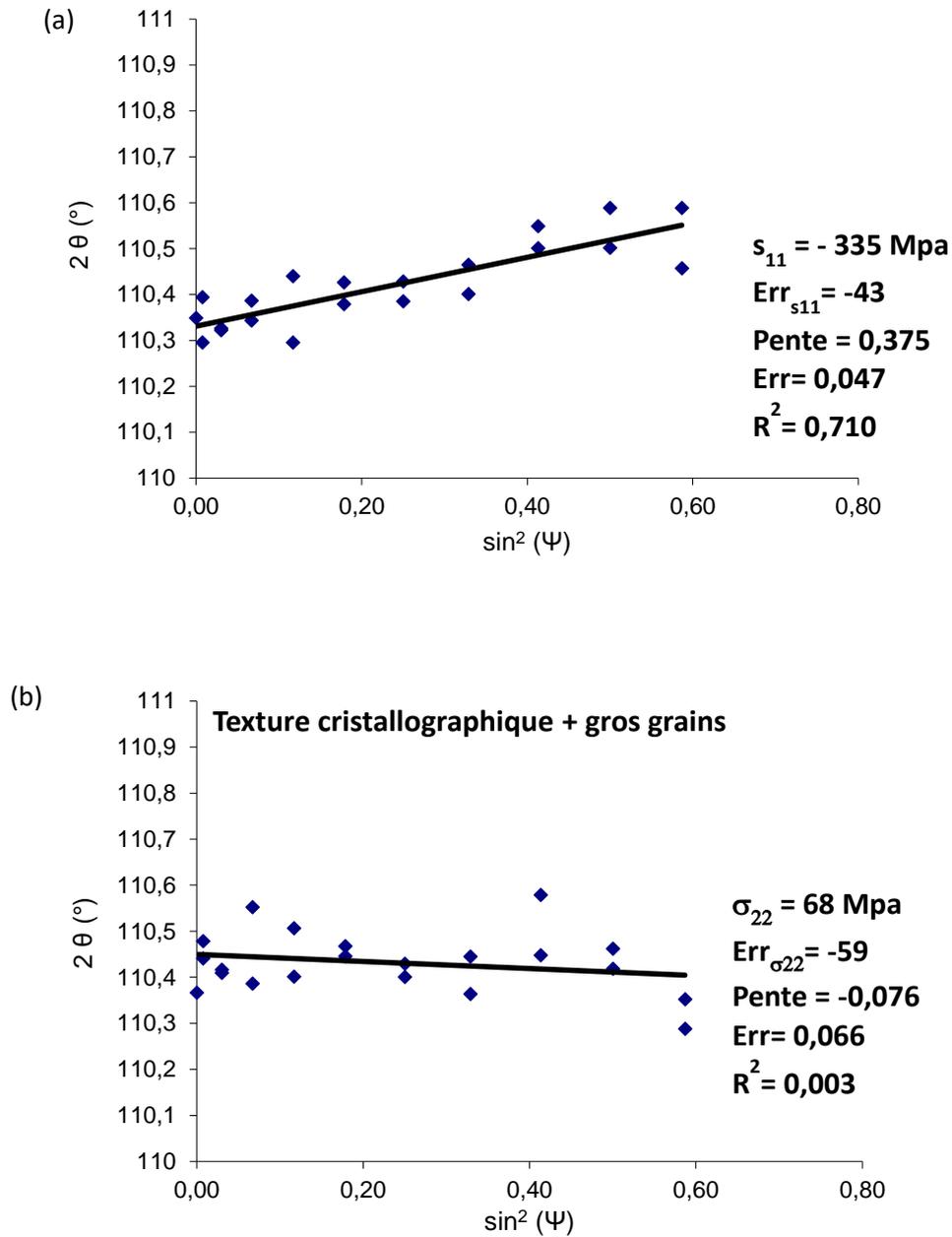


Figure 2. L'état de contraintes résiduelles dans l'austénite de la ZF dans la direction : ((a) axiale et (b) orthoradiale, à l'aide de la méthode $\sin^2\psi$.

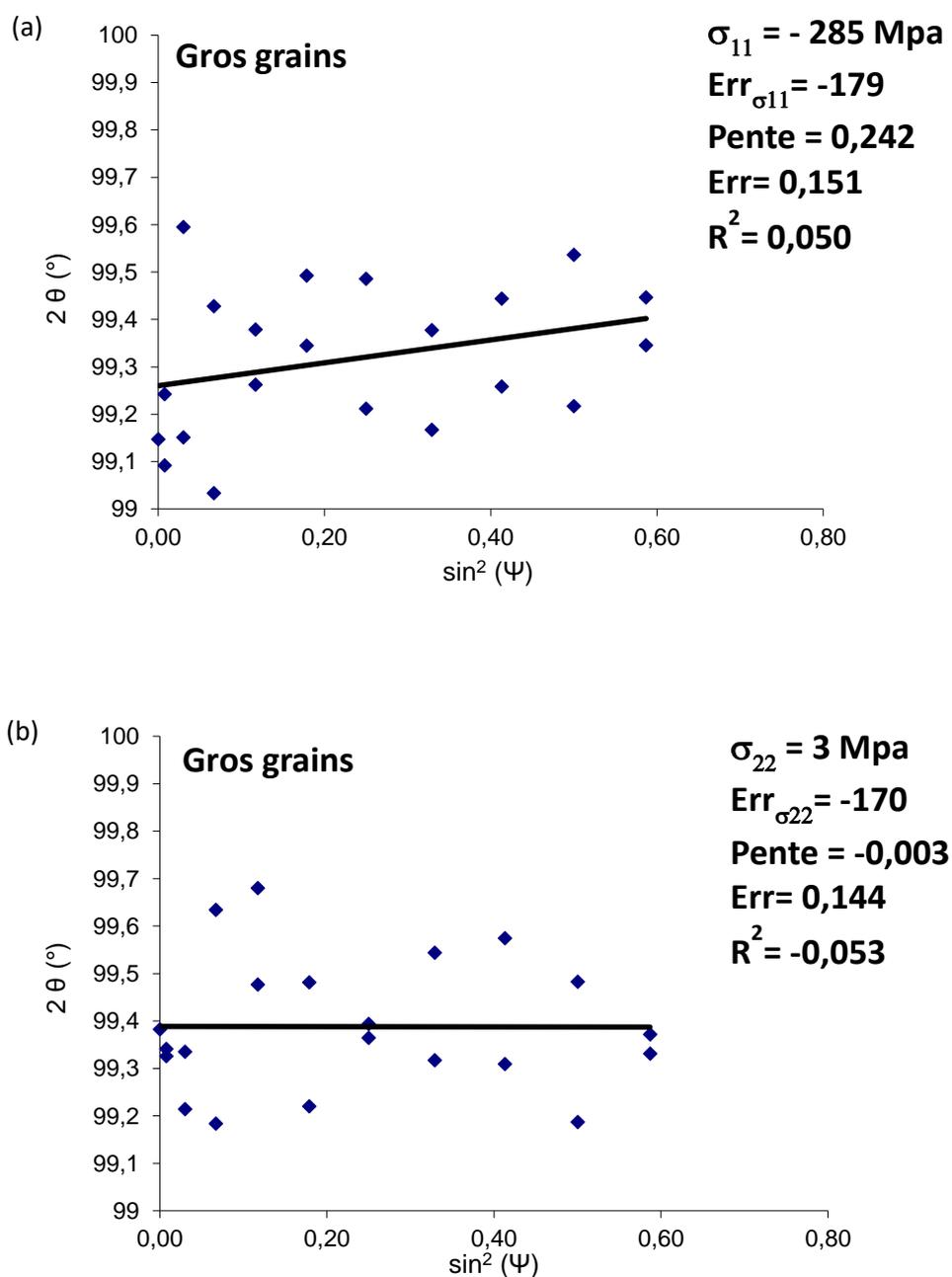


Figure 3. L'état de contraintes résiduelles dans la ferrite de la ZF dans la direction : ((a) axiale et (b) orthoradiale, à l'aide de la méthode $\sin^2\psi$.

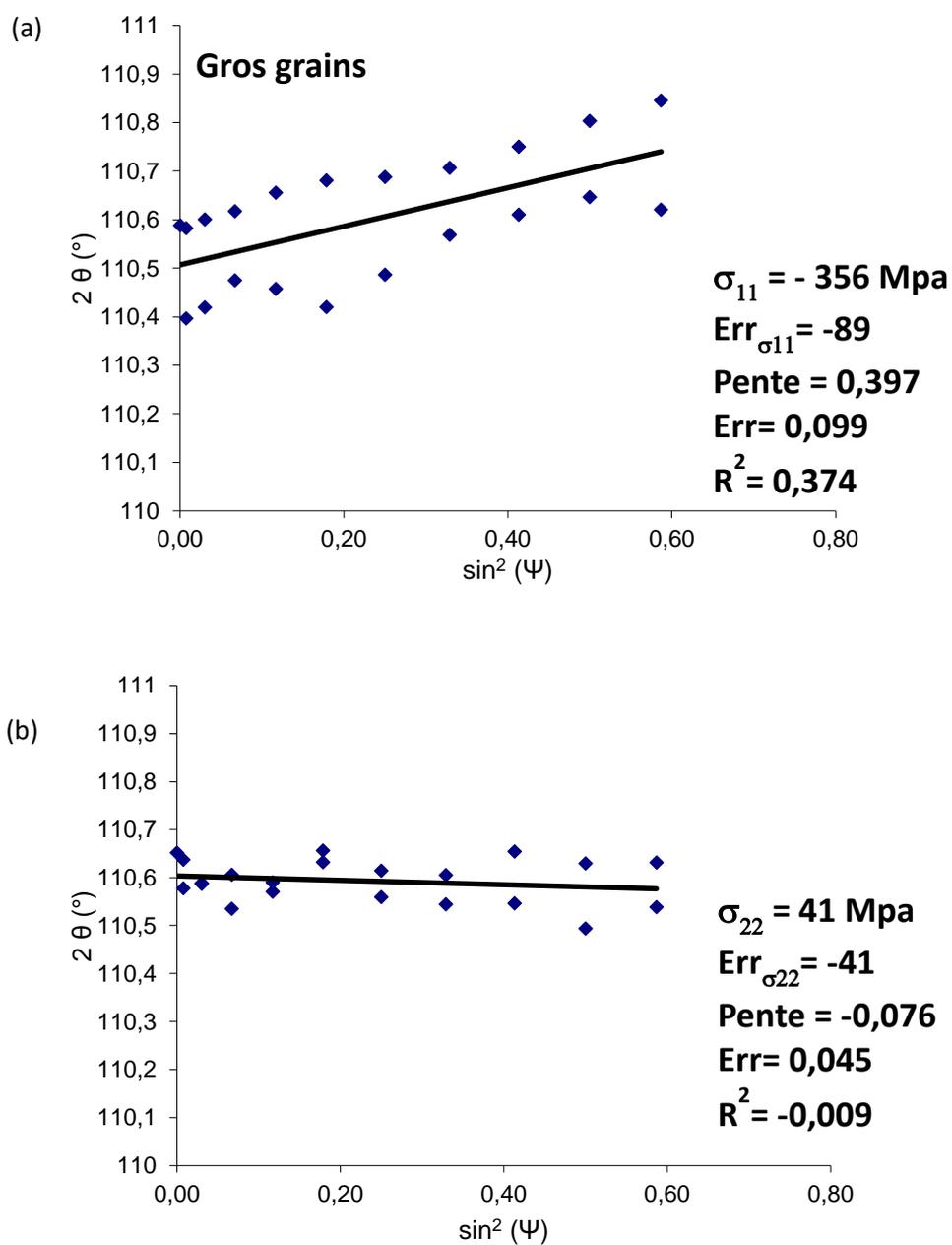


Figure 4. L'état de contraintes résiduelles dans l'austénite de la ZAT-HT dans la direction : ((a) axiale et (b) orthoradiale, à l'aide de la méthode $\sin^2\psi$.

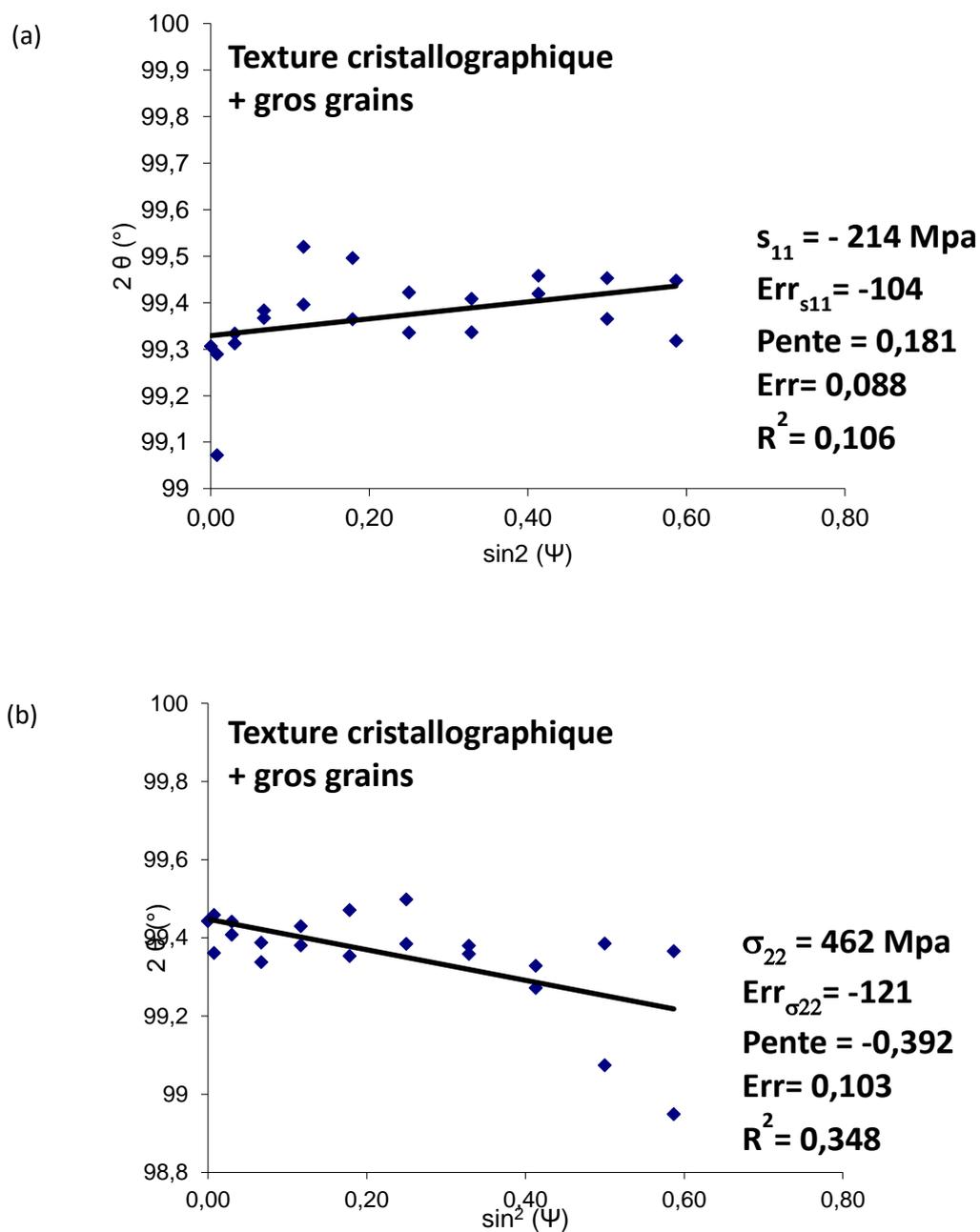


Figure 5. L'état de contraintes résiduelles dans la ferrite de la ZAT-HT dans la direction : ((a) axiale et (b) orthoradiale, à l'aide de la méthode $\sin^2\psi$.

ANNEXE 4 : CARACTERISATION DU FILM NATIF DES DIFFERENTES ZONES DE LA SOUDURE EN COUPE TRANSVERSALE POLIE

Après le polissage mécanique (pate diamantée 1 μm) le film passif natif formé sur la coupe transversale polie des différentes zones de la soudure et le MdB a été caractérisé à l'aide des techniques AES et XPS.

Le rapport de hauteur des pics pour le chrome et le fer (Cr/Fe) dans le film natif montré dans le tableau 1 a été calculé à partir des profils AES, figure 1. Les valeurs obtenues du rapport Cr/Fe montrent qu'il n'existe pas une différence significative entre les différentes zones de la soudure. Ce paramètre permet de prédire la résistance à la corrosion de chaque zone. Par conséquent, ces petites différences ne permettent pas de déterminer un comportement en corrosion différent entre les zones de la soudure et le MdB. Le tableau 1 montre tous les éléments d'alliages détectés dans le film natif de la surface de la coupe polie de la soudure après le polissage mécanique (1 μm).

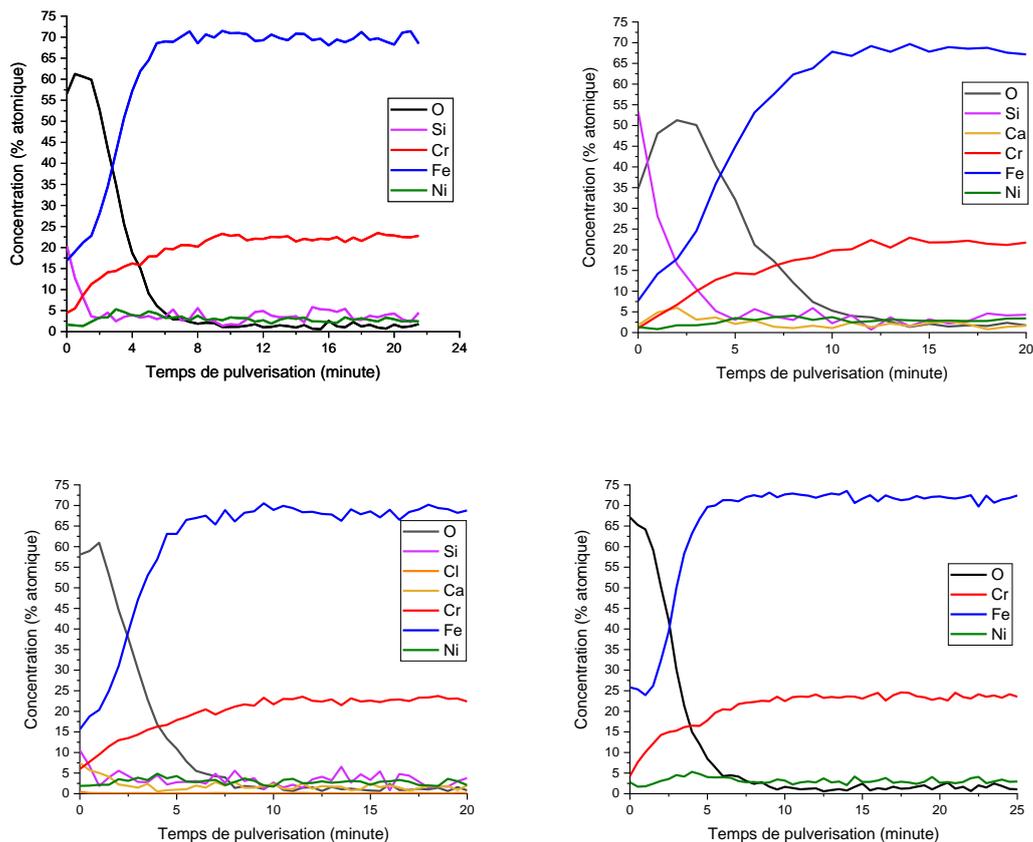


Figure 1. Profils des éléments d'alliages présents dans le film natif sur la coupe transversale polie obtenus par la technique AES : (a) ZF, (b) ZAT-HT, (c) ZAT-BT et (d) MdB.

Tableau 1. Composition chimique et rapport Cr/Fe du film natif en coupe transversale des différentes zones de la soudure et le MdB (% atomique).

Zone	C	N	O	Si	Ca	Cr	Fe	Cr/Fe
ZF	46,9	1,5	37,4	4,3	0,7	3,7	5,5	0,67
ZAT-HT	49,8	1,3	31,6	13,1	0,5	1,6	2,0	0,80
ZAT-BT ₁	63,4	1,1	24,7	3,1	1,3	3,0	3,4	0,88
ZAT-BT ₂	65,3	0,4	24,2	3,9	1,0	2,2	3,0	0,73
MdB	50,4	2,6	33,3	1,3	0,6	4,9	6,8	0,72

L'épaisseur du film natif a été calculé à partir des profils AES de la figure 1. Il a été considérée comme la profondeur de pulvérisation (2 nm/min) à laquelle la concentration en oxygène a chuté à la moitié de sa valeur en surface, tableau 2. La ZAT-HT présente un film deux fois plus épais (~ 6,5 nm) que les films formés sur les autres zones de la soudure (ZF et la ZAT-BT) et le MdB (~ 3 nm).

Tableau 2. Epaisseur du film natif en coupe transversale des différentes zones de la soudure et le MdB (% atomique).

Zone	Epaisseur [nm]
ZF	3,36
ZAT-HT	6,48
ZAT-BT ₁	3,08
ZAT-BT ₂	3,66
MdB	2,86

En ce qui concerne le spectre XPS du O 1s (figure 2), celui-ci présente deux composants caractéristiques des oxydes métalliques (O^{2-}) (530,35 eV) et des hydroxydes (OH^-) (531,99 eV). A différence des zones de la soudure, le spectre du O1s obtenu du film natif du MdB présente un troisième composant attribué à l'eau absorbée (532,6 eV). Les valeurs du rapport O^{2-}/OH^- calculées pour chaque zone de la soudure et le MdB (tableau 2) montrent que la proportion d'oxydes et d'hydroxydes dans le film natif sont quasiment égales (rapport $O^{2-}/OH^- \sim 1$). Par ailleurs, aucune différence significative du rapport O^{2-}/OH^- a été détecté entre les différentes zones de la soudure et le MdB.

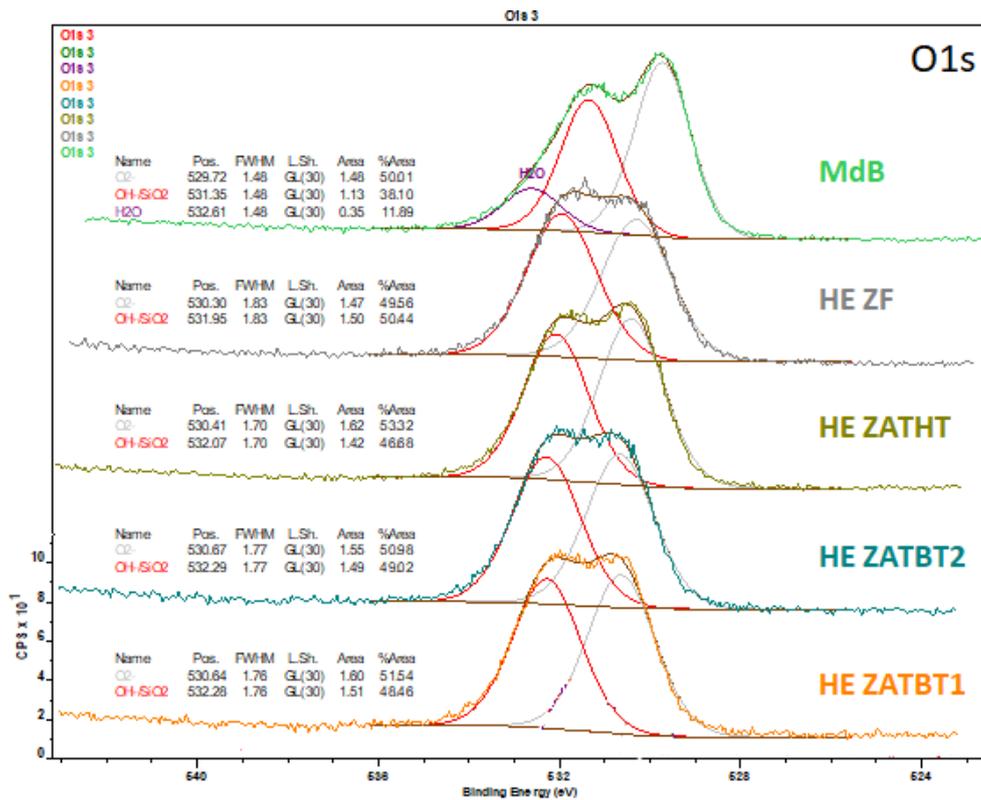


Figure 2. Ensemble de spectres XPS (niveau O1s) obtenus en comprenant la ferrite et l'austénite pour le film natif des différentes zones de la soudure en surface décapée.

Tableau 3. Le rapport O²⁻/OH⁻ du film natif en coupe transversale des différentes zones de la soudure et le MdB.

Zone	O ²⁻ /OH ⁻
ZF	0,98
ZAT-HT	1,14
ZAT-BT ₁	1,06
ZAT-BT ₂	1,04
MdB	1,31

Le spectre XPS du Cr2p en comprenant les deux phases dans toutes les zones et le MdB (Figure 3) présente deux composantes attribuées au chrome métallique (Cr_{met}) (pic asymétrique à 573,99 eV) et le deuxième est associé au Cr(III) sous forme d'oxyde et/ou d'hydroxyde (576,67 eV).

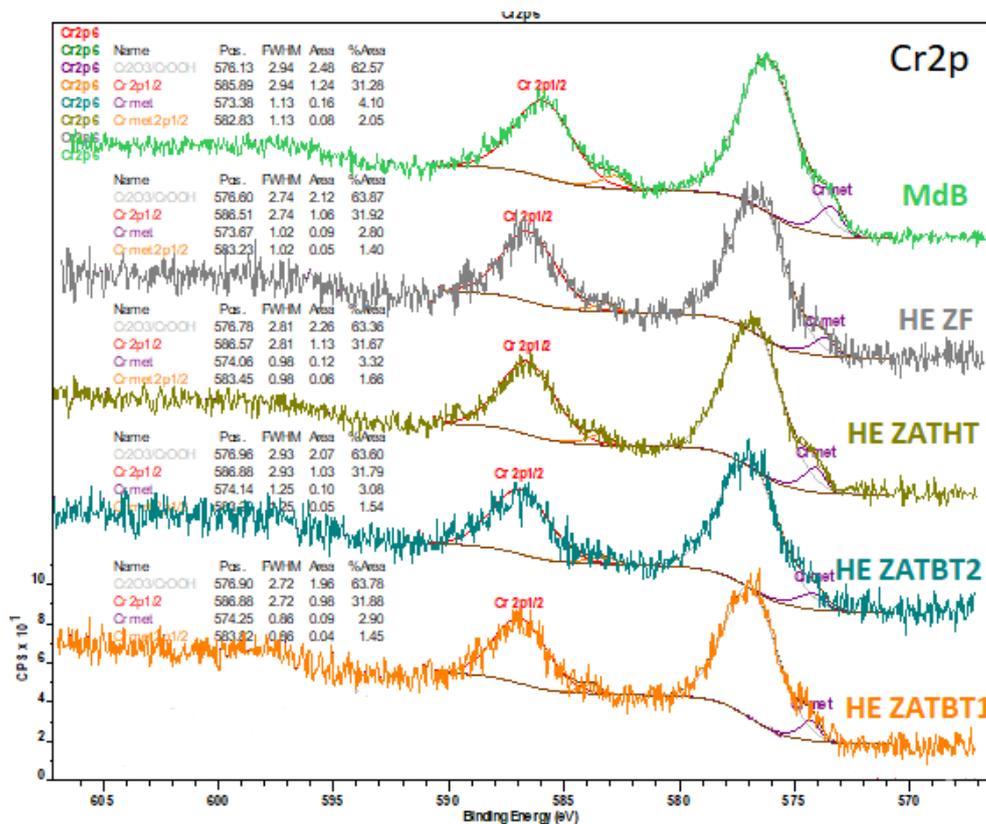


Figure 3. Ensemble de spectres XPS (niveau Cr2p) obtenus en comprenant la ferrite et l'austénite pour le film natif des différentes zones de la soudure en surface décapée.

Le spectre XPS du Fe2p en comprenant les deux phases dans toutes les zones et le MdB (Figure 4) est décomposé en deux composantes attribuées au fer métallique (Fe_{met}) (pic asymétrique à 707,03 eV) et le deuxième est associé au Fe (III) sous forme d'oxyde (710,70 eV).

La présence du fer métallique et du chrome métallique (figures 3 et 4) confirme que l'épaisseur du film natif formé sur la coupe transversale polie des différentes zones de la soudure et le MdB est de quelques nanomètres.

En ce qui concerne le spectre XPS de l'azote à l'échelle macroscopique (figure 5), des traces de cet élément d'alliage ont été détectées dans le film natif des différentes zones de la soudure. En revanche, un composant peut être distingué dans le spectre du film natif du MdB correspondant à l'azote présent dans l'alliage dissous en solution solide (399,7 eV)¹.

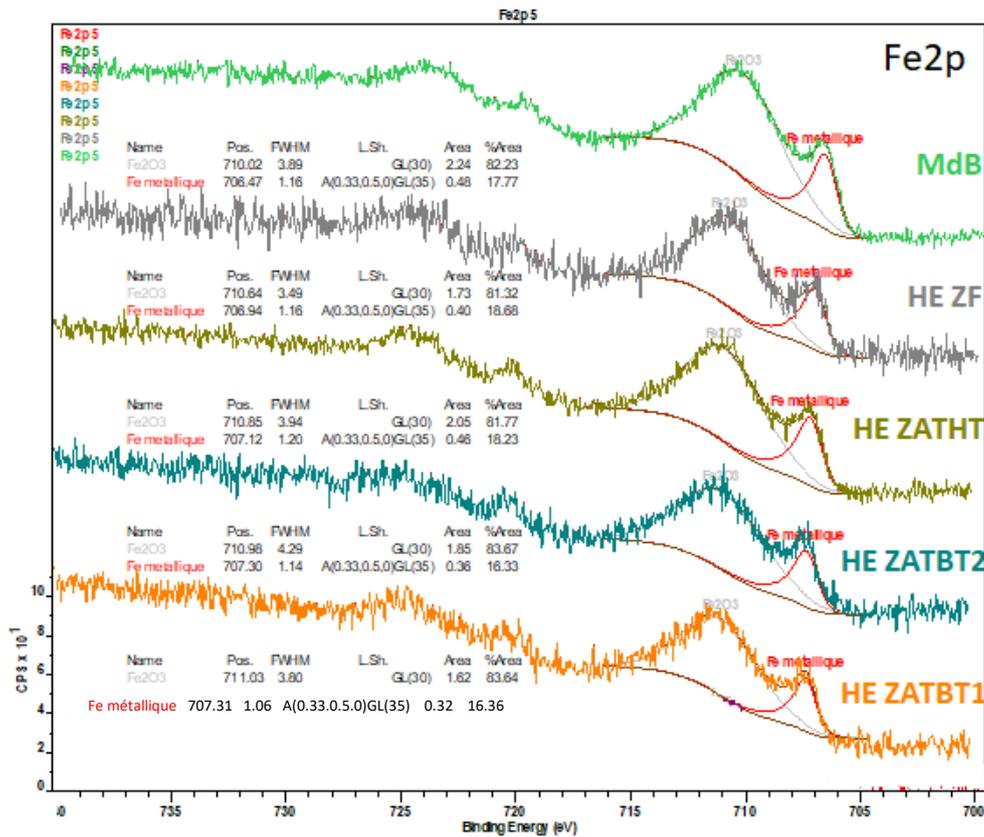


Figure 4. Ensemble de spectres XPS (niveau Fe2p) obtenus en comprenant la ferrite et l'austénite pour le film natif des différentes zones de la soudure en surface décapée.

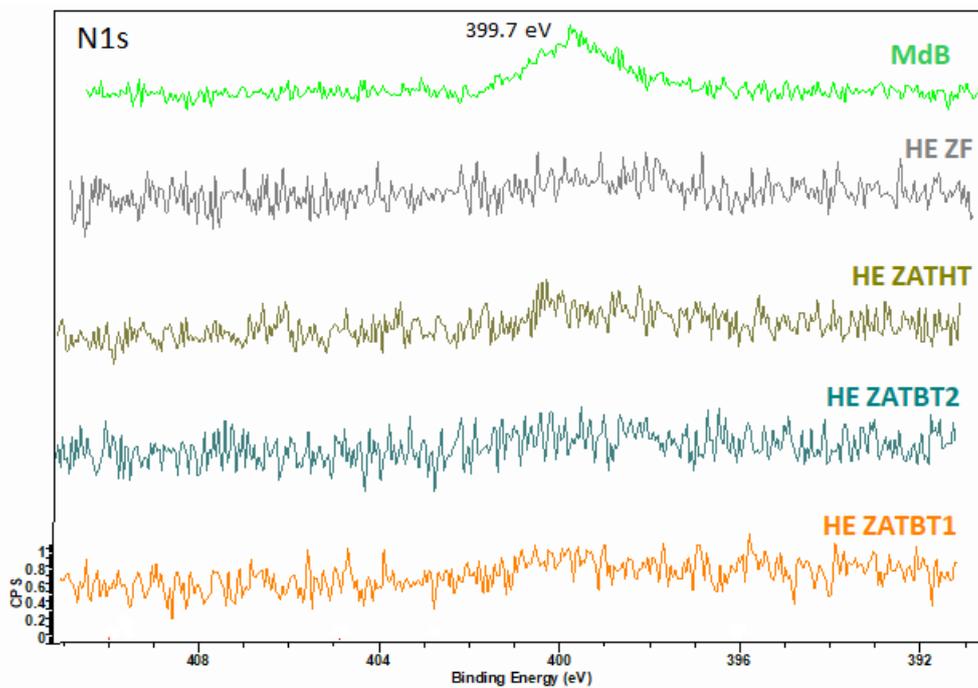


Figure 5. Ensemble de spectres XPS (niveau N1s) obtenus en comprenant la ferrite et l'austénite pour le film natif des différentes zones de la soudure en surface décapée.

Ces résultats indiquent que le film passif formé sur les différentes zones de la soudure en surface décapée dans une solution à base de $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ est composé d'un mélange d'oxydes de Fe(III) et d'oxydes et hydroxydes de Cr(III) avec une petite quantité d'azote. En accord avec la littérature¹, le film natif des aciers inoxydables duplex économique ne contient pas d'oxydes de nickel.

Les résultats obtenus à l'aide des analyses AES et XPS ont montré que le film natif formé sur les différentes zones de la soudure était homogène après polissage mécanique, à l'exception de différences mineures dans l'épaisseur et le rapport Cr/Fe. Par conséquent, comme mentionné dans le paragraphe A.7 du chapitre 3, ces résultats indiquent que les propriétés physico-chimiques du film passif natif ne sont pas un paramètre d'ordre important qui pourrait expliquer les différences observées dans le comportement en corrosion par piqûres des différentes zones de la soudure.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Gardin, E., Zanna, S., Seyeux, A., Allion-Maurer, A. & Marcus, P. Comparative study of the surface oxide films on lean duplex and corresponding single phase stainless steels by XPS and ToF-SIMS. *Corros. Sci.* **143**, 403–413 (2018).

ANNEXE 5 : CARACTERISATION DU FILM PASSIF DES DIFFERENTES ZONES DE LA SOUDURE SURFACE DECAPEE DANS UNE SOLUTION A BASE DE HNO₃ + HF

Après 19 semaines de réaliser le décapage (brossage + décapage chimique dans une solution à base de HNO₃ + HF) sur la surface endroit de la soudure, le film passif formé sur les différentes zones de la soudure a été caractérisé à l'aide des techniques AES et XPS, à l'échelle globale comprenant les deux phases ensembles, austénite et ferrite.

Le tableau 1 montre les teneurs des éléments d'alliages dans le film passif des différentes zones de la soudure. Les valeurs obtenues du rapport Cr/Fe (tableau 1) montrent qu'il n'existe pas une différence significative entre les différentes zones de la soudure. Ces différences mineures ne permettent pas de déterminer les différents comportements en corrosion entre les zones de la soudure.

Tableau 1. Composition chimique et rapport Cr/Fe du film passif en surface décapée des différentes zones de la soudure (% atomique) (ND : non-détecté).

Échantillon	C	N	O	F	Si	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cr/Fe
ZF	31,6	2,3	39,2	6,8	0,8	1,7	8,7	ND	8,9	ND	0,98
ZAT-HT	39,2	2,8	36,8	3,5	1,6	1,2	6,2	ND	8,8	ND	0,70
ZAT-BT ₁	39,1	2,3	36,0	5,4	1,1	1,1	7,1	0,9	6,7	0,2	1,05
ZAT-BT ₂	39,0	1,7	37,2	4,5	0,5	1,2	8,1	0,6	7,0	0,2	1,16

Les teneurs en calcium et en fluor proviennent de la présence du composant Ca₂F dans la solution de décapage qui correspondrait à la pollution.

Comme le montre la figure 1, le spectre XPS de l'O₂ peut être déconvolué en trois composants : le premier correspond à l'oxyde de silicium (SiO₂) (532,67 eV), le deuxième est lié aux hydroxydes (OH⁻) (531,99 eV) et le dernier est associé aux oxydes métalliques (O⁻²) (530,35 eV). Les valeurs du rapport O⁻²/OH⁻ calculées pour chaque zone de la soudure (tableau 2) montrent qu'aucune différence significative du rapport O⁻²/OH⁻ n'a été détecté entre les différentes zones.

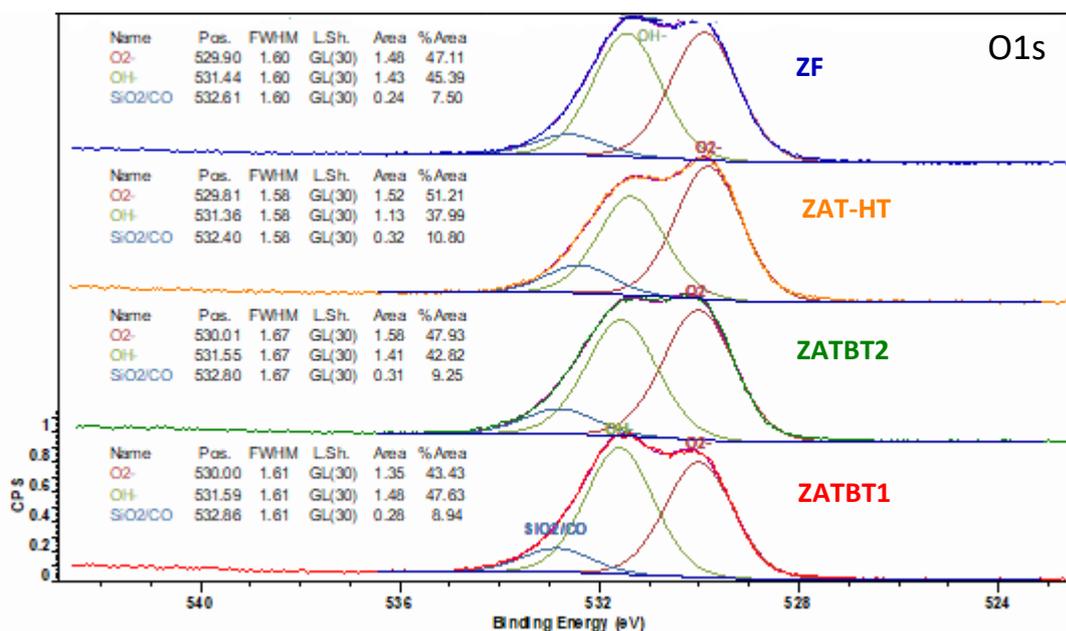


Figure 1. Ensemble de spectres XPS (niveau O1s) obtenus à l'échelle macroscopique pour le film passif des différentes zones de la soudure en surface décapée dans une solution à base de HNO₃ + HF.

Tableau 2. Le rapport O²⁻/OH⁻ du film passif en surface soudée décapée dans une solution à base de HNO₃ + HF des différentes zones de la soudure.

Zone	O ²⁻ /OH ⁻
ZF	1,04
ZAT-HT	1,35
ZAT-BT ₁	0,91
ZAT-BT ₂	1,12

Les spectres XPS du Cr2p obtenus des différentes zones (Figure 2) peut être dissocié en deux composantes attribuées au chrome métallique (Cr_{met}) (pic asymétrique à 573,43 eV) et au Cr(III) sous forme d'oxyde et/ou d'hydroxyde (576,62 eV).

Le spectre XPS du Fe2p en comprenant les deux phases dans toutes les zones et le MdB (Figure 3) est décomposé en deux composantes attribuées au fer métallique (Fe_{met}) (pic asymétrique à 707,03 eV) et le deuxième est associé au Fe (III) sous forme d'oxyde (710,70 eV).

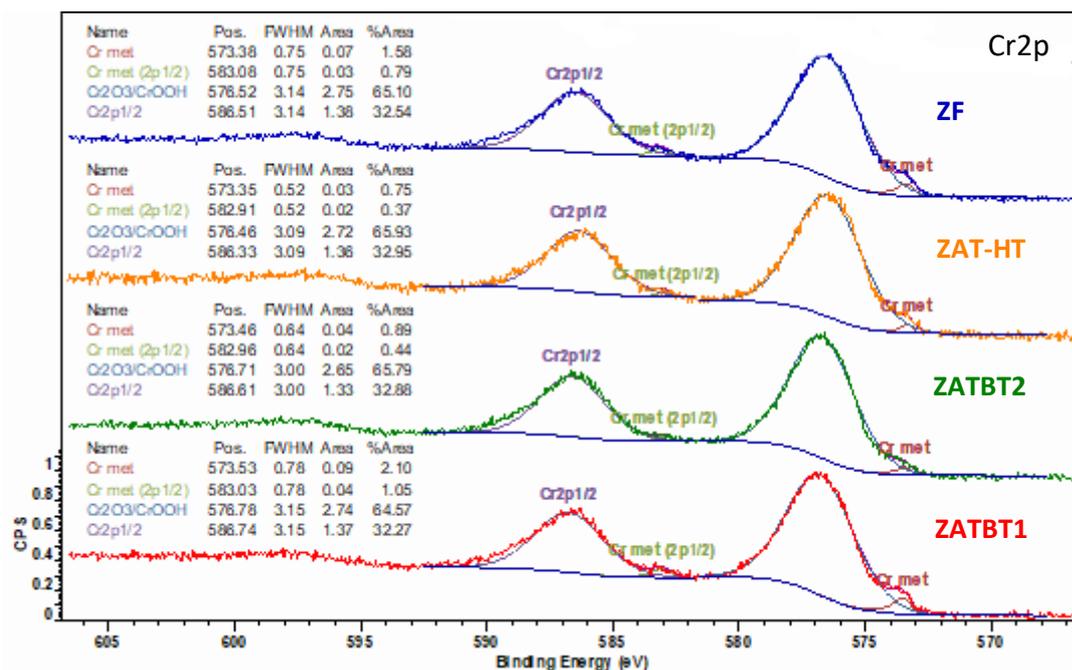


Figure 2. Ensemble de spectres XPS (niveau Cr2p) obtenus à l'échelle macroscopique pour le film passif des différentes zones de la soudure en surface décapée dans une solution à base de HNO₃ + HF.

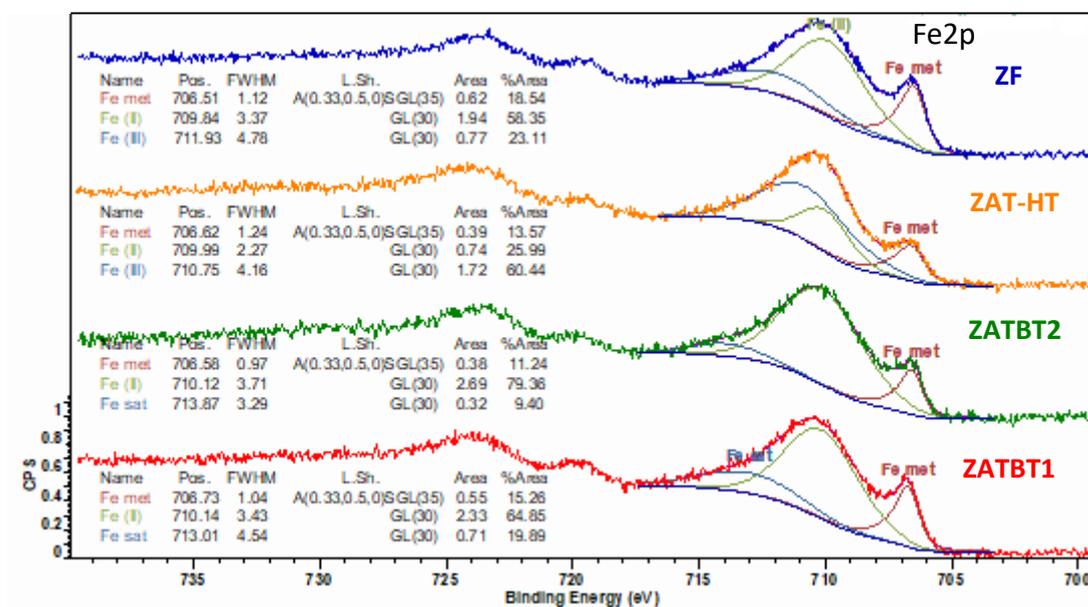


Figure 3. Ensemble de spectres XPS (niveau Cr2p) obtenus à l'échelle macroscopique pour le film passif des différentes zones de la soudure en surface décapée dans une solution à base de HNO₃ + HF.

La présence du fer métallique et du chrome métallique sur les spectres des figures 2 et 3 confirme que l'épaisseur du film passif formé en surface des différentes zones de la soudure après le décapage est de quelques nanomètres.

La figure 4 montre le spectre XPS de l'azote à l'échelle macroscopique (austénite et ferrite ensembles) mesuré dans le film passif en surface décapée des différentes zones de la soudure, celui-ci peut être déconvolué en deux composants : le premier pic correspond à l'azote présente en solution solide ou ségrégré sous la forme de nitrures (397,27 eV) et le deuxième pic est associé au présence de l'azote dans un groupe amine (NH₃) (399,70 eV) qui pourrait être lié à la pollution de la surface.

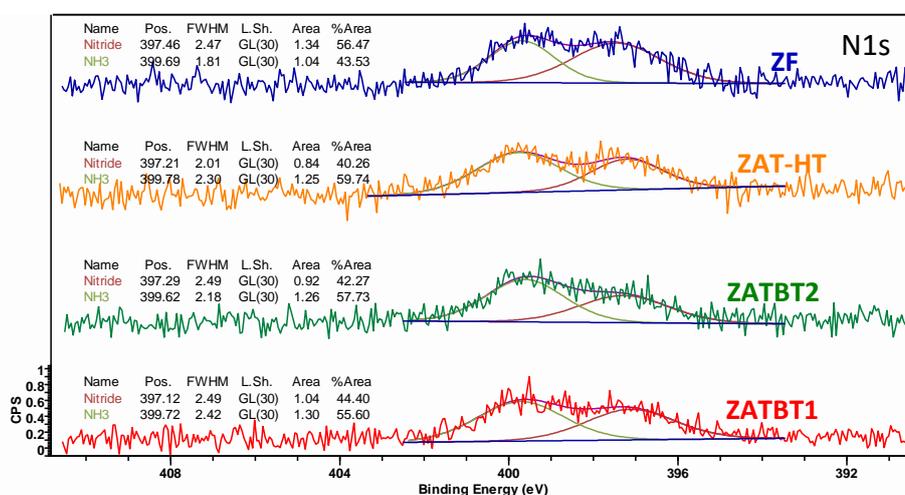


Figure 4. Ensemble de spectres XPS (niveau N1s) obtenus à l'échelle macroscopique pour le film passif des différentes zones de la soudure en surface décapée dans une solution à base de HNO₃ + HF.

Ces résultats indiquent que le film passif formé sur les différentes zones de la soudure en surface après décapage est composé d'un mélange d'oxydes et hydroxydes de Fe(I) et de Fe(III), d'oxydes de Si(IV), et d'oxydes et hydroxydes de Cr(III) avec une petite quantité d'azote en solution solide et/ou en forme de nitrures. En accord avec la littérature¹, le film natif des aciers inoxydables duplex économique ne contient pas d'oxydes de nickel.

ANNEXE 6 : CARACTERISATION DU FILM PASSIF DES DIFFERENTES ZONES DE LA SOUDURE SURFACE DECAPEE DANS UNE SOLUTION A BASE DE HNO₃ + HCL

Après 48 heures de réaliser le décapage (décapage chimique dans une solution à base de HNO₃ + HCl) sur la surface endroit de la soudure, le film passif formé sur les différentes zones de la soudure a été caractérisé à l'aide des techniques AES et XPS, à l'échelle globale comprenant les deux phases ensembles, austénite et ferrite.

Le tableau 1 montre les teneurs des éléments d'alliages dans le film passif des différentes zones de la soudure. Les valeurs obtenues du rapport Cr/Fe (tableau 1) montrent que le film de la ZAT-HT et la ZAT-BT₂ sembleraient avoir un caractère plus protecteur que le film passif de la ZF et la ZAT-BT₁.

Tableau 1. Composition chimique et rapport Cr/Fe du film passif en surface décapée des différentes zones de la soudure (% atomique) (ND : non-détecté).

Zone	C	N	O	Si	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	Cr/Fe
ZF	58,7	1,6	31,0	0,8	1,0	0,5	3,3	0,6	2,4	ND	0,2	1,36
ZAT-HT	48,2	3,1	32,8	0,9	2,8	ND	8,6	ND	3,6	ND	ND	2,39
ZAT-BT ₁	39,6	2,6	35,8	0,6	3,2	0,2	10,5	ND	6,7	0,1	0,7	1,57
ZAT-BT ₂	38,9	3,3	35,4	0,9	3,4	0,4	11,4	ND	5,4	ND	1,0	2,11

Les teneurs en calcium et en zinc proviennent de la présence d'oxyde de ces composants chimiques qui ont été identifiés à l'aide des analyses XPS présentées dans cet annexe (ils pourraient être de la pollution). La présence du chlore détectée est liée à l'ion chlorure sur la surface décapée de la soudure qui provient de la solution de décapage utilisée. Par ailleurs, la teneur en carbone détectée en surface est associée à la pollution.

Comme le montre la figure 1, le spectre XPS de l'O₂ peut être déconvolué en trois composants : le premier correspond à l'oxyde de silicium (SiO₂) (532,67 eV), le deuxième est lié aux hydroxydes (OH⁻) (531,99 eV) et le dernier est associé aux oxydes métalliques (O⁻²) (530,35 eV). Les valeurs du rapport O⁻²/OH⁻ calculées pour chaque zone de la soudure (tableau 2) montrent qu'aucune différence significative du rapport O⁻²/OH⁻ n'a été détecté entre la ZAT-HT et les ZAT-BT. Tandis que la ZF présente un film passif moins protectif (avec une proportion d'hydroxydes plus élevée) que les autres zones de la soudure.

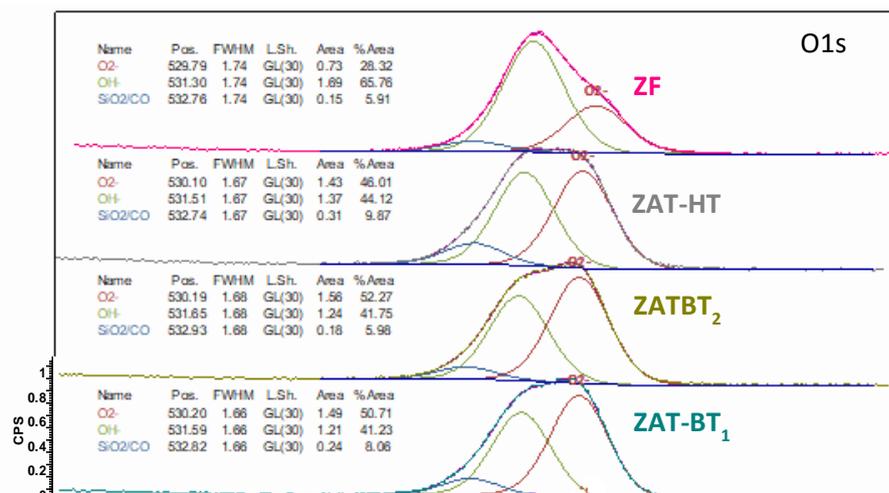


Figure 1. Ensemble de spectres XPS (niveau O1s) obtenus à l'échelle macroscopique pour le film passif des différentes zones de la soudure en surface décapée dans une solution à base de HNO₃ + HCl.

Tableau 2. Le rapport O²⁻/OH⁻ du film passif en surface soudée décapée dans une solution à base de HNO₃ + HCl des différentes zones de la soudure.

Zone	O ²⁻ /OH ⁻
ZF	0,34
ZAT-HT	0,82
ZAT-BT ₁	1,03
ZAT-BT ₂	1,11

Les spectres XPS du Cr2p obtenus des différentes zones (Figure 2) peut être dissocié en deux composantes attribuées au chrome métallique (Cr_{met}) (pic asymétrique à 573,43 eV) et au Cr(III) sous forme d'oxyde et/ou d'hydroxyde (576,62 eV).

Le spectre XPS du Fe2p en comprenant les deux phases dans toutes les zones et le MdB (Figure 3) est décomposé en deux composantes attribuées au fer métallique (Fe_{met}) (pic asymétrique à 707,03 eV) et le deuxième est associé au Fe (III) sous forme d'oxyde (710,70 eV).

La présence du fer métallique et du chrome métallique sur les spectres des figures 2 et 3 confirme que l'épaisseur du film passif formé en surface des différentes zones de la soudure après le décapage est de quelques nanomètres.

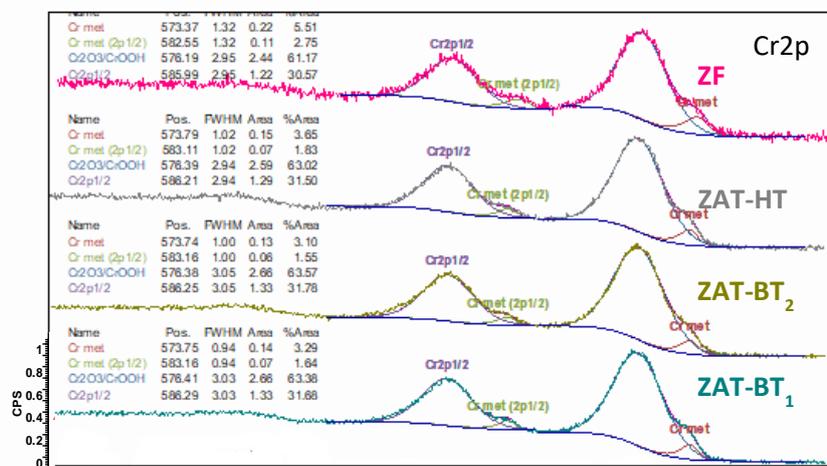


Figure 2. Ensemble de spectres XPS (niveau Cr2p) obtenus à l'échelle macroscopique pour le film passif des différentes zones de la soudure en surface décapée dans une solution à base de HNO₃ + HCl.

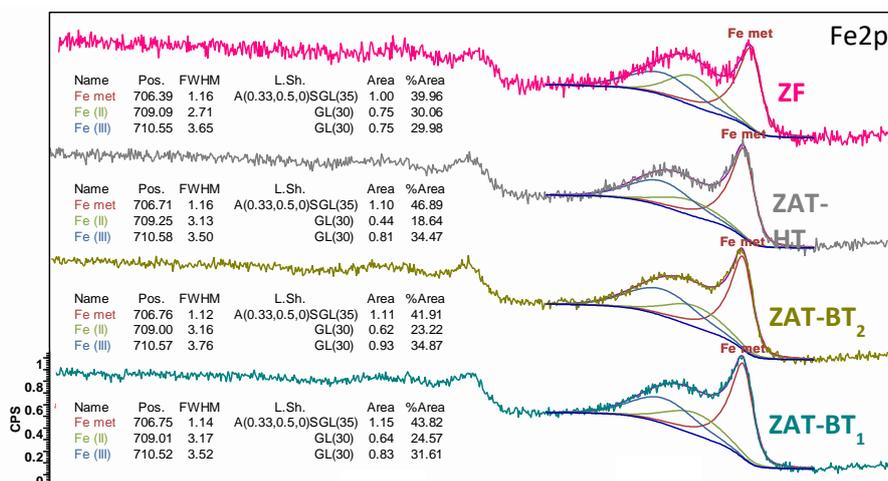


Figure 3. Ensemble de spectres XPS (niveau Fe2p) obtenus à l'échelle macroscopique pour le film passif des différentes zones de la soudure en surface décapée dans une solution à base de HNO₃ + HCl.

La figure 4 montre le spectre XPS de l'azote à l'échelle macroscopique (austénite et ferrite ensembles) mesuré dans le film passif en surface décapée des différentes zones de la soudure, celui-ci peut être déconvolué en deux composants : le premier pic correspond à l'azote présente en solution solide ou ségrégué sous la forme de nitrures (397,27 eV) et le deuxième pic est associé au présence de l'azote dans un groupe amine (NH₃) (399,70 eV) qui pourrait être lié à la pollution de la surface.

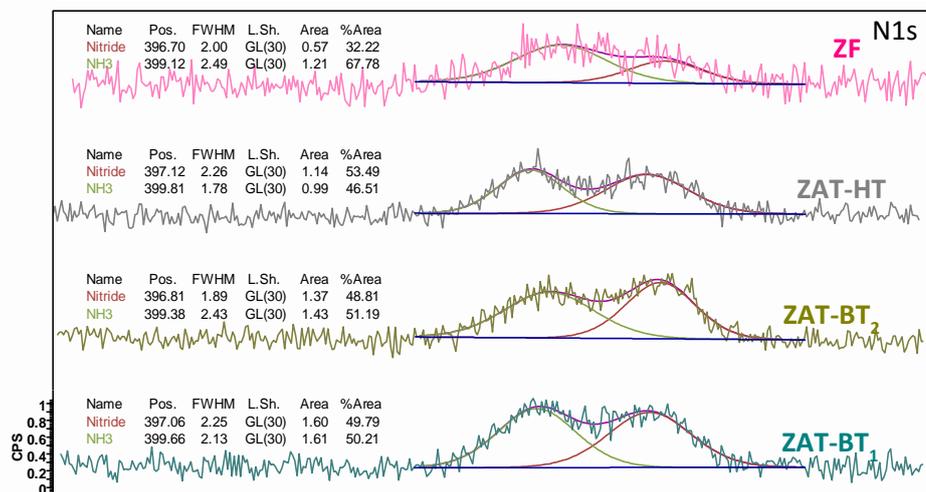


Figure 4. Ensemble de spectres XPS (niveau N1s) obtenus à l'échelle macroscopique pour le film passif des différentes zones de la soudure en surface décapée dans une solution à base de HNO₃ + HCl.

Ces résultats indiquent que le film passif formé sur les différentes zones de la soudure en surface décapée dans une solution à base de HNO₃ + HCl est composé d'un mélange d'oxydes et hydroxydes de Fe(I) et de Fe(III), d'oxydes de Si(IV), et d'oxydes et hydroxydes de Cr(III) avec une petite quantité d'azote en solution solide et/ou en forme de nitrures. En accord avec la littérature¹, le film natif des aciers inoxydables duplex économique ne contient pas d'oxydes de nickel.

ANNEXE 7 : COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES PHASES DANS DES ECHANTILLONS TRAITES THERMIQUEMENT A L'AIDE DU SIMULATEUR GLEEBLE

En plus de la caractérisation des précipités des échantillons traités thermiquement avec le simulateur Gleeble, les essais de la méthode DL-EPR nous ont permis d'analyser le comportement électrochimique des phases (austénite et ferrite) et leur sensibilité à la corrosion intergranulaire. Comme s'est été décrit dans le paragraphe B.6.1.2 du chapitre 2, cette analyse est basée sur une courbe potentiodynamique cyclique. L'intervalle de potentiel balayé a été de (-0,6 à 0,3) V vs ECS pour la courbe d'activation et il a été inversé pour obtenir la courbe de réactivation. La valeur du potentiel du vertex n'a pas été une valeur très élevée afin d'éviter la formation d'un film très passif.

La figure 1 montre les courbes potentiodynamique liées à la méthode de la DL-EPR mesurées sur les échantillons traités thermiquement. En prenant en compte le MdB et en comparant les valeurs du potentiel du pic sur la courbe d'activation obtenues sur la surface des échantillons traités thermiquement (tableau 1), la dispersion de ces valeurs est très faible ($-0,308 \pm 0,008$) V vs ECS. Ce fait indique que cette valeur du potentiel est attribuée à la ferrite. Le pic de l'austénite est légèrement marqué sur les courbes obtenues.

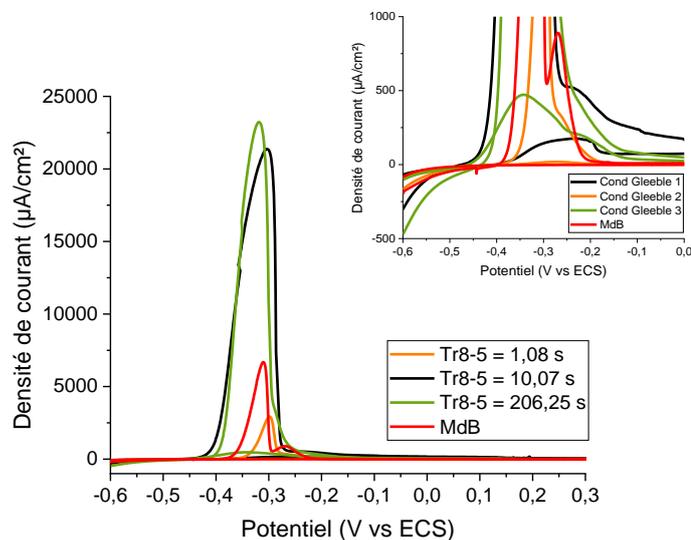


Figure 1. Courbes potentiodynamiques cycliques par la méthode DL-EPR mesurée sur la coupe transversale des échantillons traités à l'aide de la Gleeble.

En termes de la charge électrique, l'échantillon ayant subi le cycle #1 présente la moindre quantité de matière dissoute tandis que les échantillons subis aux vitesses de refroidissement intermédiaire (cycle #2) et la plus lente (cycle #3) présente les quantités de matière les plus élevés par

rapport au MdB (Tableau 1). D'après les observation MEB-EC post-essai, cette faible quantité de matière correspond aux zones appauvries en chrome autour des nanopréciipités formés au sein des grains de ferrite. Ce fait indiquerait que l'échantillon refroidi plus vite (cycle #1) présente une ferrite plus résistante à l'oxydation.

Tableau 1. Valeurs des potentiels, intensités et charge électrique anodique obtenue à l'aide de la méthode DL-EPR.

Echantillon	Max du pic DL-EPR (ferrite)		Qanodique à partir de DL-EPR [$\mu\text{C}/\text{mm}^2$]
	Potentiel (V vs ECS)	Intensité ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	
Cycle #1	-0,29904	2935,16	470
Cycle #2	-0,30456	21369,39	7120
Cycle #3	-0,31775	23224,1	6150
MdB	-0,31046	6685,33	1079

La micrographie optique prise post-essai de la surface de l'échantillon subi la vitesse de refroidissement la plus rapide (cycle #1) est montrée dans la figure 2 (a). La ferrite est oxydée de manière très hétérogène (endroits très ponctuels) et l'austénite reste intacte. Quelques petites piqûres ont été observées dans la ferrite (image encadrée). Aucune phase a été dissoute préférentiellement, comme indiqué dans le profil de la figure 2 (b).

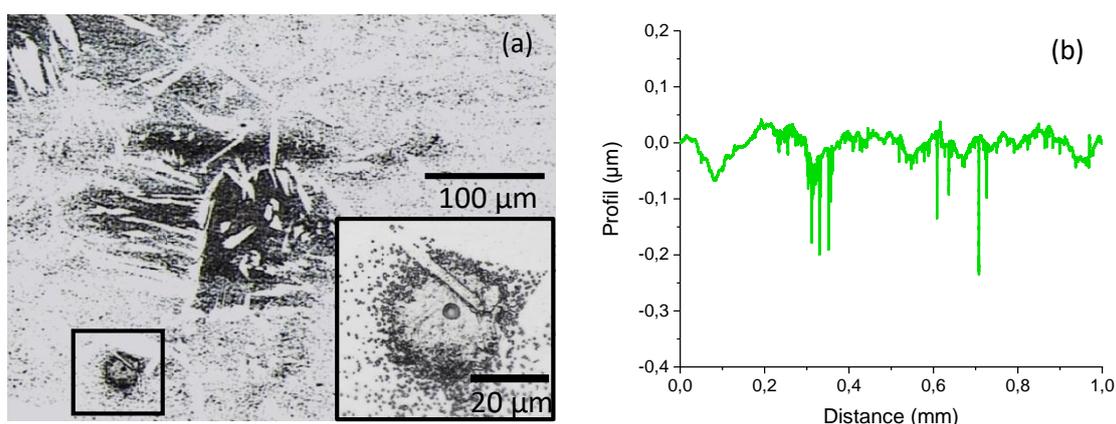


Figure 2. (a) Micrographie optique de l'échantillon ayant subi le cycle #1 après l'essai de la DL-EPR et (b) Profil linéaire obtenu sur la surface du même échantillon après l'essai de la DL-EPR.

Pour l'échantillon ayant subi le cycle #2, l'austénite reste intacte (blanche) dans la surface post-essai tandis que la ferrite est oxydée (grise), figure 3(a). Le profil linéaire montré dans la figure 3(b)

exhibe que la phase ferritique a été dissoute préférentiellement. Ce résultat est cohérent avec la valeur de la Q_{anodique} calculée pour cet échantillon (tableau 1). Ce paramètre représente la quantité de matière dissoute (phase ferritique) pendant la première partie de l'essai.

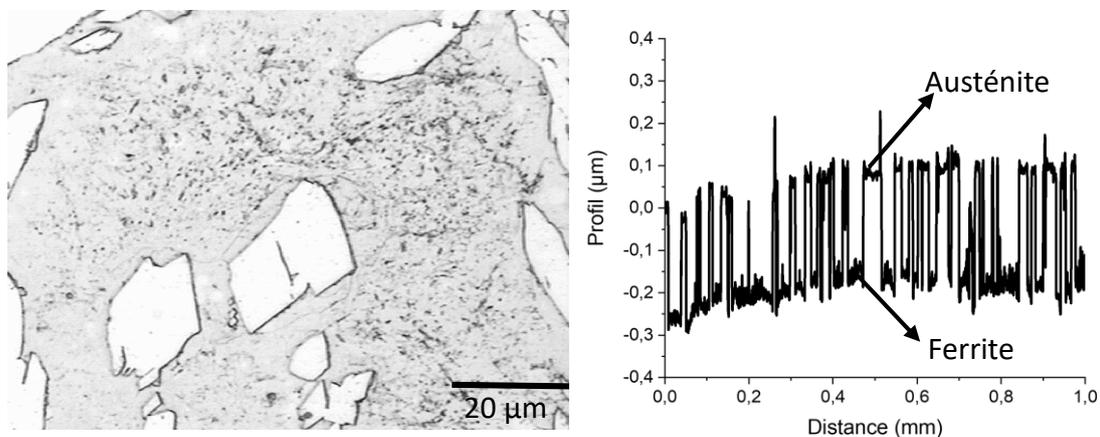


Figure 3. (a) Micrographie optique de l'échantillon ayant subi le cycle #2 après l'essai de la DL-EPR et (b) Profil linéaire obtenu sur la surface du même échantillon après l'essai de la DL-EPR.

Tant l'échantillon ayant subi le cycle #1 que l'échantillon ayant subi le cycle #2 présentent une sensibilité à la corrosion intergranulaire (aucun pic sur la courbe de réactivation de ces échantillons montrées dans la figure 1).

La figure 3 montre l'état des phases et les précipités révélés post-essai électrochimique. La courbe potentiodynamique cyclique tracée sur la surface de cet échantillon présente un pic légèrement marqué sur la courbe de réactivation (courbe verte de la figure 1, figure encadrée). Ce fait pourrait indiquer une légère sensibilité à la corrosion intergranulaire liée à la présence des zones déchromées aux JdG et/ou à l'interface austénite/ferrite autour des nanoprecipités formés dans ces endroi.

La micrographie optique de la figure 4(a) montre que l'austénite est légèrement oxydée (couche d'oxyde foncée) et la ferrite a été préférentiellement dissoute, comme s'exhibe sur le profil linéaire de la figure 4(b), en laissant les précipités exposés en surface.

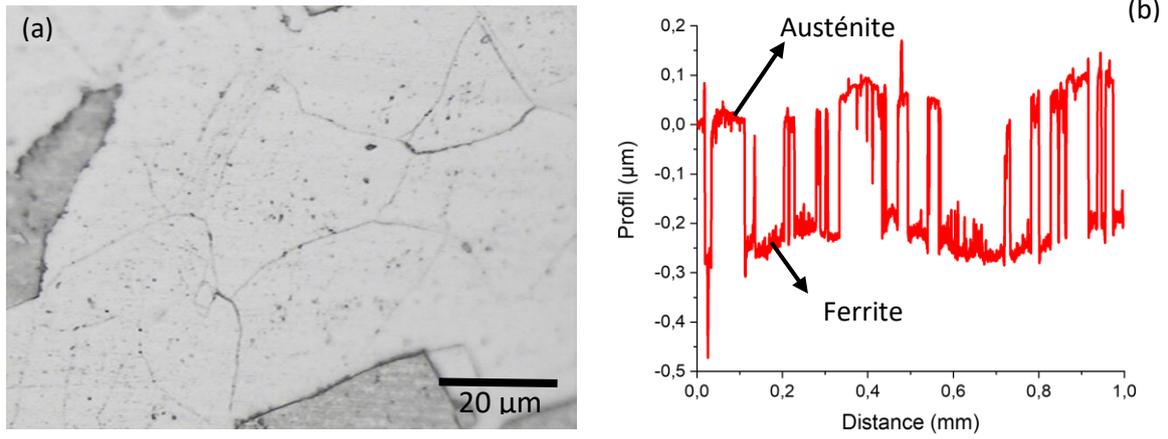


Figure 4. (a) Micrographie optique de l'échantillon subi ayant subi le cycle #3 après l'essai de la DL-EPR et (b) Profil linéaire obtenu sur la surface du même échantillon après l'essai de la DL-EPR.

Titre : Compréhension des mécanismes de la corrosion localisée de l'acier inoxydable Lean Duplex DX 2202 soudé - Identification des points faibles et amélioration du procédé

Mots clés : Acier inoxydable 'lean duplex', 1.4062, soudure TIG, microstructure, surface décapée, PPT, corrosion par piqûres

Résumé : Le soudage TIG est un procédé d'assemblage couramment utilisé pour la fabrication de pièces en acier inoxydable duplex. En raison de l'apport d'une forte quantité de chaleur suivi d'un refroidissement rapide, cette opération modifie fortement la microstructure et la surface du métal de base, se traduisant notamment par une augmentation de la fraction de ferrite. De plus, un traitement de surface post-soudage est généralement appliqué, modifiant, lui, les caractéristiques de la surface de la soudure. Ces modifications sont susceptibles d'affecter les propriétés d'usage, notamment la résistance à la corrosion par piqûres. Ce travail de thèse vise à identifier les mécanismes d'amorçage de piqûres dans les différentes zones de la soudure, en prenant le soin de dissocier le comportement du « volume » de la soudure de celle de sa surface après traitement, qui est directement en contact avec l'environnement. Cette étude porte sur l'acier inoxydable 'lean duplex' 1.4062 (UNS S32202), communément appelé DX 2202 soudé avec la technique de soudage TIG sans métal d'apport.

Dans une première partie, des liens sont établis entre la microstructure des différentes zones de la soudure et leur comportement en corrosion, afin notamment de déterminer la nature des sites d'amorçage de piqûres. Ces analyses métallurgiques et électrochimiques sont réalisées sur la coupe transversale polie.

Dans une deuxième partie, le comportement en corrosion de la surface de la soudure est étudié après brossage et décapage, en prenant en compte le rôle de la microstructure sous-cutanée et de l'état de surface (défauts générés par le décapage). Deux types de solution de décapage sont considérés : une solution à base de HNO₃ et HF qui est couramment utilisée dans l'industrie et une solution qui ne contient pas de HF.

Dans une dernière partie, une approche basée sur l'utilisation du simulateur thermomécanique Gleeble est présentée. Trois cycles thermiques sont choisis pour étudier l'influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure et le comportement en corrosion par piqûres. Les résultats obtenus sont ensuite comparés à ceux obtenus sur le MdB et la ZAT-HT.

Title : Understanding of the localized corrosion mechanisms of welded Lean Duplex 2202 - Identification of the weak points and improvement of the process

Keywords : Lean duplex stainless steel, 1.4062, TIG welding, microstructure, pickled surface, PPT, pitting corrosion.

Abstract : TIG welding is a commonly used joining process for the manufacture of duplex stainless steel parts. Due to the application of a high amount of heat followed by rapid cooling, the microstructure and surface of the base metal are significantly modified, resulting in an increase in the ferrite fraction. In addition, a post-weld surface treatment is usually applied, which changes the surface characteristics of the weld. These modifications are likely to affect the properties in certain applications, in particular the resistance to pitting corrosion. The present study aims to identify the pitting mechanisms in the different zones around the weld, carefully dissociating the behaviour of the "volume" of the weld from that of its surface after treatment, which is directly in contact with the environment. This study focuses on lean duplex stainless steel EN 1.4062 / (UNS S32202), commonly known as DX 2202 welded using the TIG welding technique without filler metal.

In the first part of this study, links are established between the microstructure of the different zones of the weld and their corrosion behaviour, in order to determine the nature of the pitting sites. These metallurgical and electrochemical analysis are performed on the polished cross-section. In the second part of the study, the corrosion behaviour of the weld surface is studied after brushing and pickling, taking into account the role of the subcutaneous microstructure and the surface condition (defects generated by the pickling). Two types of pickling solution are considered: a solution based on HNO₃ and HF which is commonly used in the industry and a solution which does not contain HF.

In the final part, an approach based on the use of the Gleeble thermomechanical simulator was presented. Three thermal cycles are chosen to study the influence of the cooling rate on the microstructure and pitting behaviour. The results obtained are then compared to those obtained on the base metal (BM) and high temperature - heat affected zone (HT-HAZ).