

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA



FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE MECANIQUE



Laboratoire de Traitement de Surface & Matériaux

Mémoire de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du Diplôme de Master d'ingénierie des
matériaux et traitement de surface

Caractéristiques métallurgiques et mécanismes de corrosion des soudures des aciers inoxydables duplex.

Proposé et encadré par :
Mlle Tahar Chaouch K.

Réalisé par :
Bendhif Amel

Deghmane Nour El houda

Benouaret Chahrazed

Année universitaire 2019/2020

Résumé :

Les travaux présentés dans cette étude visent à étudier le comportement vis-à-vis de l'environnement corrosif dans différentes régions du cordon de soudure: métal de base (MB), joint soudé (JS). Mots clés: corrosion, cordon de soudure, acier inoxydable double face, caractérisation structurelle précise. Résumé Nos travaux portent sur le comportement à la corrosion des doubles cordons de soudure en acier inoxydable pour une utilisation dans des milieux agressifs

يهدف العمل المقدم في هذه الدراسة إلى دراسة السلوك تجاه البيئة المسببة للتآكل في مناطق مختلفة من حبة اللحام : المعدن الأساسي (MB) ، الوصلة الملحومة (JS). الكلمات المفتاحية : التآكل ، حبة اللحام ، الفولاذ المقاوم للصدأ على الوجهين ، التوصيف البنوي الدقيق . الملخص يتعامل عملنا مع سلوك التآكل لخرزة اللحام المزدوجة من الفولاذ المقاوم للصدأ للاستخدام في الوسائط العدوانية .

The work presented in this study aims to study the behavior towards the corrosive environment in different regions of the weld bead: base metal (MB), welded joint (JS). Key words: corrosion, weld bead, double-sided stainless steel, precise structural characterization. Abstract Our work deals with the corrosion behavior of double stainless steel welding beads for use in aggressive media.

Remerciement

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui on voudrait témoigner toute notre gratitude.

On voudrait tout d'abord adresser toute notre reconnaissance à la directrice de ce mémoire, Madame Tahar chaouch Karima, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

On voudrait exprimer notre reconnaissance envers les amis et collègues qui nous ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de notre démarche.

Enfin, On tient à témoigner toute notre gratitude à nos familles pour leur confiance et leur soutien inestimable toute au long de notre vie.

Dédicaces

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A mes chers frères pour leur appui et leur encouragement,

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible,

Merci d'être toujours là pour moi.

Bendhif Amel

Dédicaces

À ma chère mère et à mon cher mari pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

À mes chères sœurs ... pour leurs encouragements constants et leur soutien moral,

A mes chers frères pour leur soutien et leurs encouragements,

À toute ma famille pour les soutenir tout au long de ma carrière universitaire,

Que ce travail soit l'accomplissement de vos soi-disant désirs et une évocation de votre soutien indéfectible,

Merci d'être toujours à mes côtés.

Deghmane Nour El Houda

Dédicaces

À mon cher mari et mes chers parents pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A mes enfants..... pour me soutenir et m'encourager

À mes chères sœurs ... pour leurs encouragements constants et leur soutien moral,

A mes chers frères pour leur soutien et leurs encouragements,

À toute ma famille pour les soutenir tout au long de ma carrière universitaire,

Que ce travail soit l'accomplissement de vos soi-disant désirs et une évocation de votre soutien indéfectible,

Merci d'être toujours à mes côtés.

Benouaret Chahrazed

Sommaire :

Titre	Page
INTRODUCTION GENERALE	01
Partie I :Etude Bibliographique	05
I.1 Généralités sur les aciers inoxydables	05
I.1.1. Introduction	05
I.1.2 Diagrammes d'équilibre de phases des aciers inoxydables	06
I.1.3 Les principales familles des aciers inoxydables	09
I.2 Métallurgie des aciers inoxydables duplex	12
I.2.1 Microstructure à l'état hypertrempé	12
I.2.2 Effet des éléments d'alliage sur l'équilibre de phases dans les aciers inoxydables duplex.	15
I.2.3. Les différentes nuances Duplex et leurs caractéristiques mécaniques	18
I.2.4 Facteur influent sur les propriétés mécaniques	19
I.2.5 Evolutions microstructurales lors d'un traitement thermique	21
I.3 Soudage des aciers duplex	26
I.3.1 Structure de solidification dans les soudures inoxydables duplex	26
I.3.2. Transformations en ZAT	33
PartieII La corrosion des aciers duplex	35
2.1 Introduction	36
2.2 Les différentes formes de corrosion rencontrées dans les aciers auto-ferritiques	36
2.2.1 La corrosion généralisée :	36
2.2.2 Résistance à la corrosion par piqûres et crevasses.	38
2.2.3 Résistance à la corrosion intergranulaire.	40
2.2.4 Résistance à la corrosion sous contrainte	41
PartieIII :Résultat Synthèse Bibliographique	43
III.1 Introduction :	44
III.2 Les facteurs influant sur la sensibilité des soudures duplex à la corrosion	45
III.2.1 Influence des paramètres du procédé sur les de résistance à la corrosion des soudures Duplex	45
III.2.2 influence du milieu sur la résistance à la corrosion des soudures duplex	48
III.2.3 Dans le cas des assemblages hétérogènes :	49
Conclusion	51
Références	53

Liste des tableaux :

Titre	page
Tableau I.1: Variétés allotropiques du fer pur.	05
Tableau I .2: Fourchettes des caractéristiques mécaniques des différents types d'aciers inoxydables.	11
Tableau I.3: Quelques propriétés mécaniques selon la spécification ASTM pour tôles en aciers austéno-ferritiques	19
Tableau I.4: Propriétés mécaniques comparées des aciers biphasés et de l'acier inoxydable austénitique 18/10	19
Tableau I.5: Modes de solidification des aciers inoxydables et microstructures finales.	30
Tableau I.6. Types d'austénite formée dans les aciers inoxydables duplex [11].	32
Tableau II.1 : Indice PRE dans l'austénite et la ferrite pour un acier duplex 2507 [20].	40

Liste des figures:

Titre	page
Figure I.1 : Diagramme d'équilibre Fe-Cr	07
Figure I.2 : Coupe du diagramme Fe-Cr-Ni montrant l'effet C, Ni et C+N sur les limites des domaines γ et $\alpha + \delta$	08
Figure I.3 : Coupe du diagramme d'équilibre b = Z2CNDU25-05 (structure austénitique) Fe-Cr-Ni (à 65 % Fe) $\delta = \alpha =$ ferrite, $\gamma =$ austenite, $\sigma =$ intermetallic	09
Figure I.4 : Coupe du diagramme d'équilibre	9
Figure I.5 : Les différentes microstructures des aciers inoxydables	10
Figure I.6: Les microstructures typiques des aciers inoxydables duplex	12
Figure I.7 : .Effet de la composition chimique et de la température d'hypertrempe sur les fractions volumique des phases γ/δ	13
Figure I.8 :Diagramme de schaeffler des aciers inoxydables	14
Figure I.9. Influence de l'azote sur le taux de ferrite dans un système Fe-Cr-Ni alliage avec 25% chromium and 7% nickel to	17
Figure I.10 : (a) Courbe Temps-Température-Transformation : effet des éléments alliages sur la précipitation et phase intermétalliques, (b) Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fe-Cr-Ni à 70%Fe.	22
Figure I.11 : Formation de l'austénite secondaire et phase σ	24
Figure I.12: Représentation schématique des différentes morphologies d'interface S/L en fonction de la vitesse de solidification .	28
Figure I.13 : Représentation schématique du bain de fusion : a) schéma en 3D, b) schéma en 2D	29
Figure I.14: Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fe-Cr-Ni à 70%Fe : relation mode de solidification et composition chimique.	31
La figure I.15 :Principe de solidification et formation de l'austénite dans un acier duplex LDX 2101	32
Figure I.16 : Représentation schématique du cycle thermique dans unesoudure (monopasse) duplex	33
Figure I. 17 : Effet de l'apport de chaleur sur la taille des grains ferritiques	34
Figure II.1 : Résumé schématique des effets des éléments d'alliage sur la courbe de polarisation anodique de l'acier inoxydable	36
Figure II .2: Température critique de piqûration et indice de résistance à la piqûration pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques	39
Figure III.1 : Diagramme pseudo-binaire Fe-Cr-Ni	45
Figure III.2 . Influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure de la ZAT	48

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip on the top and right, all with rounded ends and small loops at the corners.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

La maîtrise du comportement des structures et des assemblages est une nécessité croissante pour nombre de secteurs : nucléaire, aéronautique, ferroviaire, marine, pétrolier, etc. Or seule une connaissance approfondie des phénomènes intervenant dans le matériau utilisé et des facteurs influençant son comportement permet de choisir correctement la modélisation adaptée aux conditions d'utilisation.

Les aciers inoxydables duplex deviennent de plus en plus présents dans des applications industrielles exigeant des propriétés mécaniques importantes associées à une bonne résistance à la corrosion. Ces aciers sont des dérivés des aciers inoxydables austénitiques. L'acier austéno-ferritique dit duplex est biphasé, constitué d'environ 50 % d'austénite et 50 % de ferrite.

L'équilibre des phases ferrite/austénite est fonction de la composition et du traitement thermique appliqué à l'alliage. Les propriétés optimales des aciers inoxydables duplex sont réalisées quand les proportions presque égales d'austénite et de ferrite sont présentes dans la microstructure. Cet équilibre de phase est obtenu par une combinaison appropriée des teneurs en chaque élément et du traitement thermique de mise en solution.

Le contrôle de l'équilibre de ferrite/austénite en soudures des aciers inoxydables duplex n'est pas aussi simple que dans le métal de base. Les analyses de la microstructure des joints soudés ont démontré que la proportion de chaque phase est fonction de la composition, de la température maximale, et de la vitesse de refroidissement depuis la température maximale.

Dans la zone fondue, la microstructure peut être commandée en équilibrant les effets de la composition du métal d'apport et de la vitesse de refroidissement du joint soudé. Dans la zone adjacente (zone affectée thermiquement ZAT), l'équilibre ferrite/austénite est commandé principalement par la vitesse de refroidissement.

Par conséquent, l'équilibre ferrite/austénite dans la ZAT et la zone fondue des soudures des aciers inoxydables duplex peut changer de manière significative. Cette variation compromet souvent le comportement des aciers inoxydables duplex soudés dans des conditions de service. La commande améliorée des microstructures de la ZAT et de la zone fondue des soudures en aciers inoxydables duplex dépend d'une meilleure compréhension des transformations de phase qui influencent l'équilibre ferrite/austénite.

D'autre part, l'étude de la cinétique de formation et de précipitation des phases et composés intermétalliques (phase sigma, carbures de chrome $M_{23}C_6$, nitrures de chrome Cr_2N) est d'une importance primordiale.

La présence de ces derniers au niveau du cordon de soudure ou dans le métal de base présente un inconvénient majeur sur les propriétés mécaniques et affecte sévèrement la résistance à la corrosion de ces aciers.



Partie I :Etude Bibliographique

Partie I :Etude Bibliographique

I.1 Généralités sur les aciers inoxydables:

I.1.1. Introduction :

Les aciers inoxydables sont des alliages fer-carbone contenant une teneur massique en chrome supérieure à 10.5 % et souvent d'autres éléments d'additions tels que le Nickel. Ils contiennent généralement peu de carbone, pour éviter les précipitations de carbures. On par le alors d'un acier inoxydable comme étant une base d'alliage Fe-Cr et Fe-Cr-Ni[1].

La présence de chrome en solution au-delà de 10,5 % (selon la teneur en carbone) dans la matrice d'un acier provoque la formation d'une couche fine d'oxyde de chrome (Cr_2O_3), dite de passivation, qui confère à l'acier la propriété de résistance à la corrosion, d'où leur nom « aciers inoxydables ».

Les aciers inoxydables présentent une grande variété de structure et donc de propriétés physiques, mécaniques et surtout chimiques. Une des principales raisons est que le fer, élément principal, possède trois variétés de structure cristalline entre, la température ambiante et la température de fusion (**Tableau I.1**):

Tableau I.1: Variétés allotropiques du fer pur

Intervalle de température	symbole	Structure cristalline
jusqu'à 910 °C	le fer α	cubique centrés (CC);
de 910 °C à 1400 °C	le fer γ	cubique faces centrées (C.F.C.)
de 1400 °C à 1538 °C	le fer δ	cubique centrée (C.C)

Les additions majoritaires, le nickel et surtout le chrome ($\% > 13\%$), les éléments à moindre teneur comme le carbone et l'azote, jouent un rôle très différent sur la structure cristallographique des alliages et donc sur la forme de leurs diagrammes de constitution. Ceux-ci permettent de fixer les conditions de traitements thermiques.

Les aciers inoxydables peuvent subir des modifications de structure essentiellement sous l'action:

- d'un traitement thermique (imposé lors de la fabrication ou subi en service);
- d'une déformation plastique à froid;
- d'un traitement thermomécanique à haute température (imposé par exemple lors du laminage à chaud).

I.1.2 Diagrammes d'équilibre de phases des aciers inoxydables

❖ Diagramme binaire Fe-Cr :

La métallurgie physique de base des aciers inoxydables peut être décrite en utilisant le diagramme d'équilibre de phase du système binaire Fe-Cr illustré par **la figure.I.1**

Le système **Fe-Cr** a trois caractéristiques importantes:

l'existence d'un domaine biphasé séparant l'austénite et la ferrite appelé boucle ;

la formation de la phase intermétallique Sigma, σ , en dessous de $812\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cet intermétallique riche en chrome est extrêmement dur et a pour effet principal de rendre l'alliage très fragile.

❖ à plus basse température ($\approx 520^{\circ}\text{C}$), le système Fe-Cr, montre un eutectoïde avec une réaction de décomposition de $\sigma \rightarrow (\alpha + \alpha')$. Ce phénomène s'appelle « *fragilisation à $475\text{ }^{\circ}\text{C}$* »

❖ Le détail de la boucle γ montre que pour [1] :

❖ $\%Cr < 11$: les alliages subissent une transformation $\alpha \leftrightarrow \gamma$ au chauffage et l'inverse au refroidissement ; ils se comportent donc comme le fer ou l'acier doux,

❖ $\%Cr > 12.7$: il n'y a plus de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ et les alliages restent totalement ferritiques, excluant ainsi tout affinement de grain et la possibilité de durcissement d'acier.

❖ $11 < \%Cr < 12.7$: les deux phases α et γ coexistent en équilibre. Ainsi, selon la composition par rapport à la boucle γ , les aciers au chrome peuvent avoir des structures différentes : ferritique, martensitique ou semi-martensitique

❖ L'étendue du domaine γ peut être très fortement influencée par d'autres éléments d'addition. Certains auront tendance à favoriser l'existence de la phase α (structure ferritique) ; ces éléments sont dits alphagènes. D'autres, parmi lesquels le nickel, le carbone et l'azote, auront tendance à favoriser l'existence de la phase γ (structure austénitique) ; ils sont appelés gammagènes (**Figure I.2**).

La phase sigma est un composé de Fe et Cr à réseau cristallin tétragonale contenant 30 atomes/maille et une composition autour de 50%Cr .

α et α' sont des précipités à structure CC très riche en fer et chrome respectivement et dont l'effet fragilisant devient de plus en plus important lorsque la teneur en Cr passe au-delà de 14%.

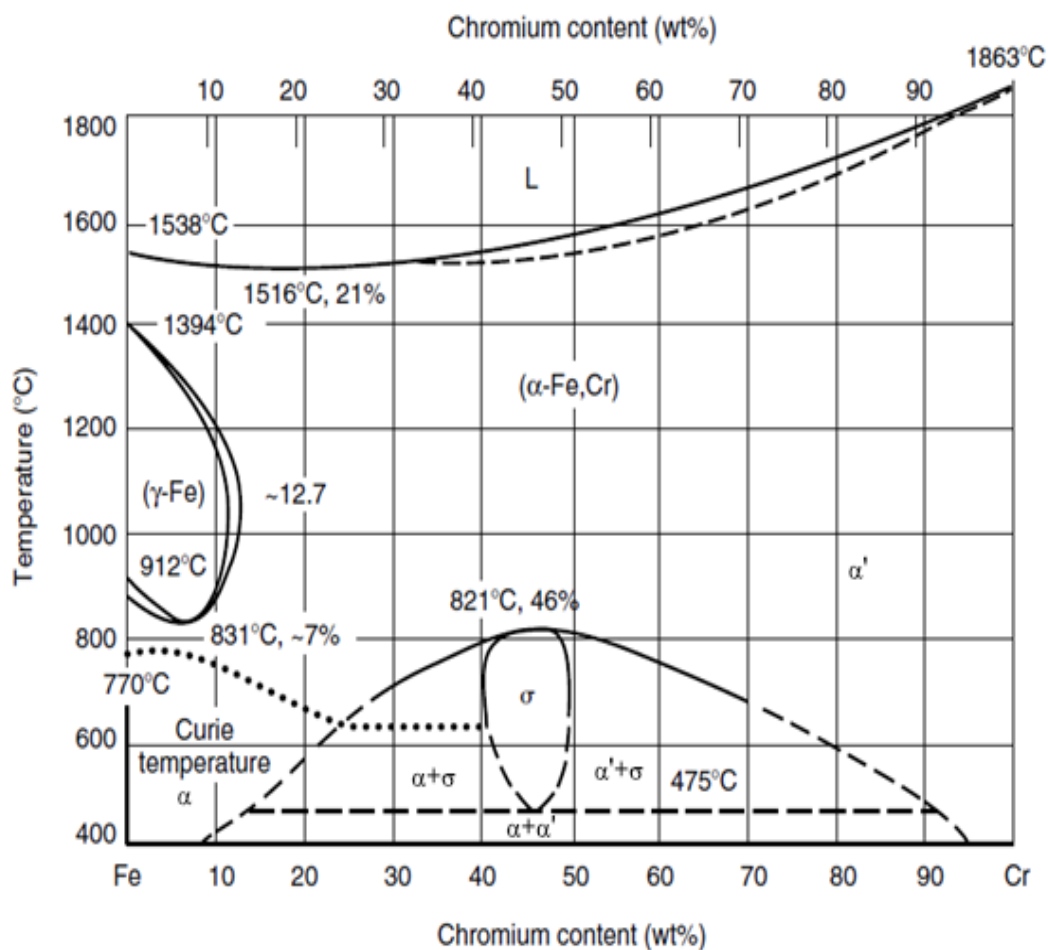


figure I.1 : Diagramme d'équilibre Fe-Cr

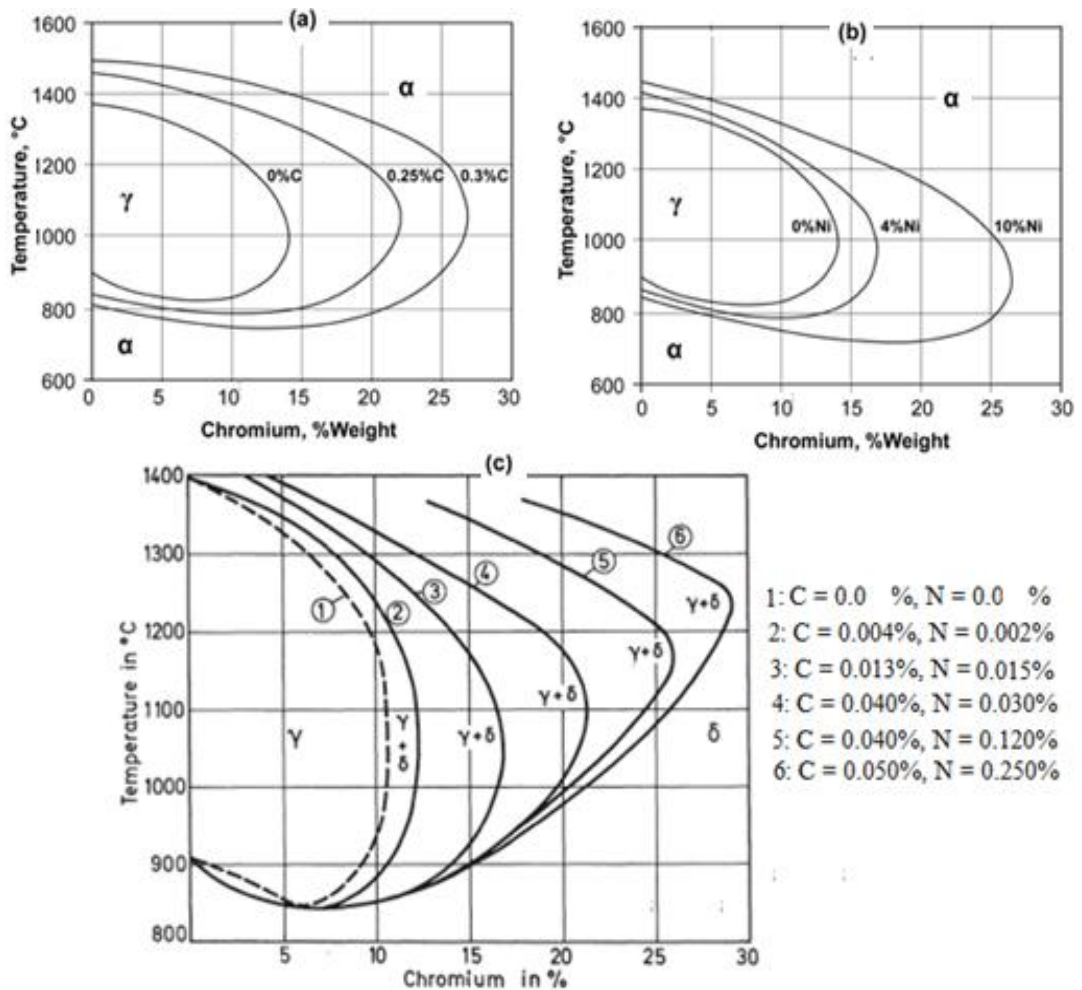


Figure I.2: Coupe du diagramme Fe-Cr-Ni [1] montrant l'effet C, Ni et C+N sur les limites des domaines γ et $\alpha + \delta$

❖ Diagramme ternaire Fe-Cr-Ni

Les diagrammes ternaires Fe-Ni-Cr, présentés sur les figures 1.3 et 1.4, montrent l'importance relative des teneurs en nickel et en chrome sur la structure de l'alliage [1]. Les phases du système ternaire sont celles des systèmes binaires.

On constate qu'une augmentation de la teneur en chrome (**figure 1.4**), à partir d'un point A où la structure est purement austénitique (18 Cr - 10 Ni), fait apparaître une certaine proportion de phase ferritique, donc une structure biphasée (ferrite + austénite), et qu'une nouvelle augmentation de la teneur en nickel restitue la structure austénitique initiale. Néanmoins il faut souligner que le nickel est connu pour être moins efficace que le chrome en ce qui concerne la variation de la teneur en ferrite [1].

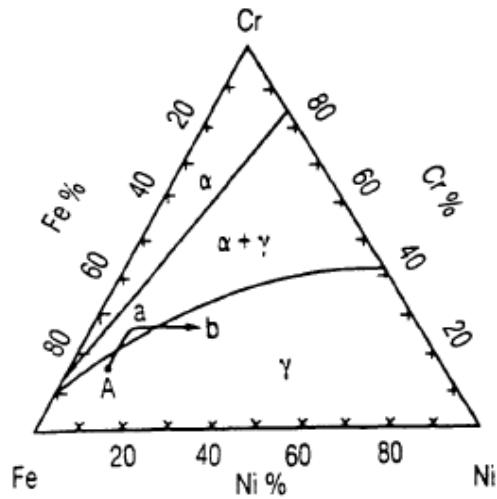


Figure 1.3: Coupe du diagramme d'équilibre $b = Z2CNDU25-05$ (structure austénitique) Fe-Cr-Ni (à 65 % Fe) $\delta = \alpha =$ ferrite, $\gamma =$ austénite, $\sigma =$ intermétallique .

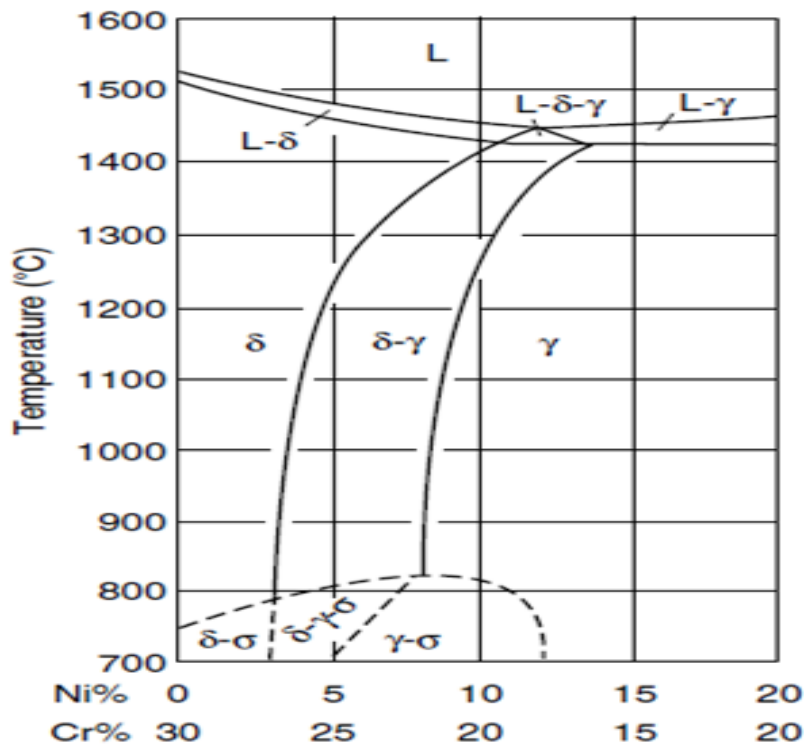


Figure 1.4 : Coupe du diagramme d'équilibre Fe-Cr- Ni à 1100 °C. [1],
 A= Z2 CND 18-10 (structure austénitique);
 a = Z2 CND 25-07 (Structure austéno-ferritique);

I.1.3 Les principales familles des aciers inoxydables

C'est donc la désignation de la structure (associée à celle de la composition chimique) qui permet de définir le plus complètement les grandes familles d'aciers inoxydables. Les quatre

principales familles sont: aciers inoxydables martensitiques, ferritiques, les austénitiques, et les austéno-ferritiques.

a) Les aciers inoxydables ferritiques (série 400 ASTM) : ce sont des aciers à faible teneur en carbone (inférieure à 0,1 %) dont la structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température (**Figure I.5a**) c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$. La proportion de chrome dans ces alliages varie de 11 à 17 % et peut atteindre jusqu'à 24 à 28 %, on parle alors d'aciers ferritiques à haute teneur en chrome ou encore d'aciers superferritiques. Ces derniers présentent une bonne résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses en milieux riches en chlorures.

b) Les ferritiques disposent de bonnes caractéristiques mécaniques (**Tableau I.1**). Leur limite d'élasticité est plus importante que celle des austénitiques. Il faut aussi signaler leur plus faible coefficient de dilatation ($12 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, donc fragiles à basses températures), leur plus grande conductivité thermique, leur insensibilité à la corrosion sous contrainte. Ces aciers sont magnétisables.

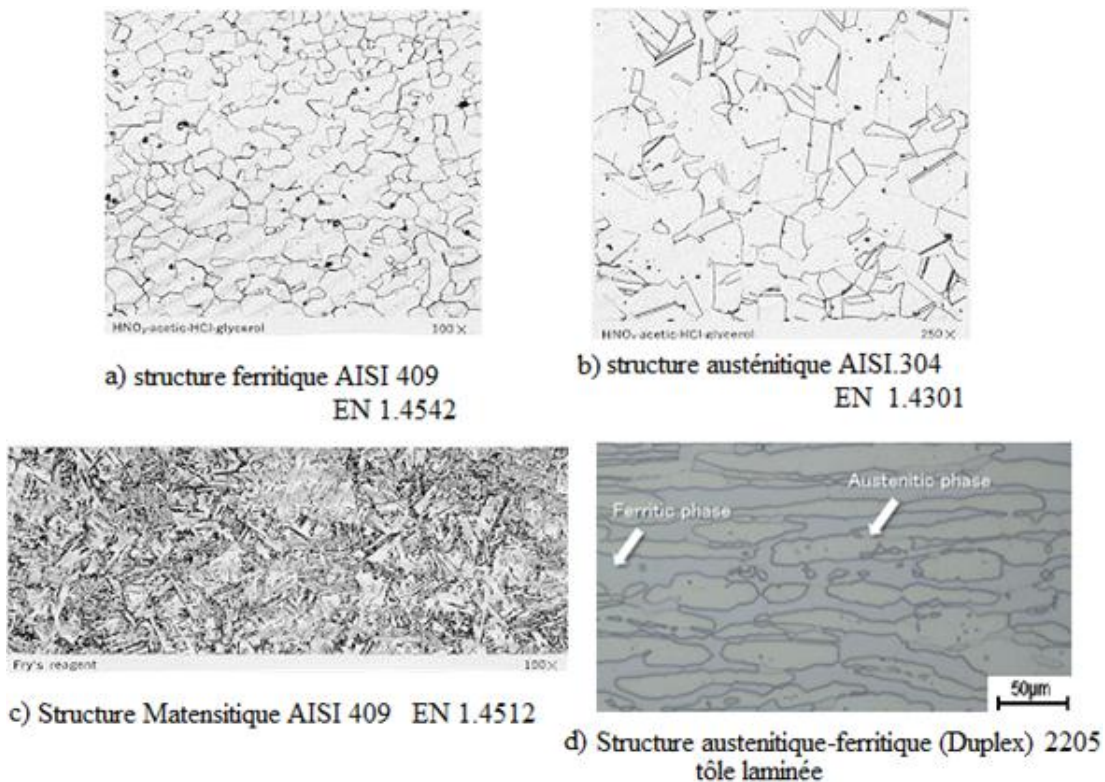


Figure I.5: Les différentes microstructures des aciers inoxydables

b) Les aciers inoxydables austénitiques (série 300 ASTM):

qui à la température ambiante, ont une structure cubique à face centrée (γ) (**Figure I.5b**). Cet état est obtenu par addition d'éléments gammagènes (nickel, carbone, azote et manganèse).

Ces aciers allient une facilité de mise en œuvre avec une grande aptitude à la déformation et une résistance à la corrosion satisfaisante dans de très nombreux milieux. Une grande stabilité structurale permet leur utilisation à hautes températures (échangeurs de chaleur) et aux basses températures (stockage de gaz liquéfié).

Des aciers austénitiques fortement alliés, appelés aciers super austénitiques, ont été développés pour leur haute résistance à la corrosion en milieu chloruré et à la corrosion sous contraintes. Enfin, cette famille d'acier est paramagnétique à température ambiante au contraire des aciers ferritiques et martensitiques qui sont ferromagnétiques.

c) Les inoxydables martensitiques: Ils comprennent en général de 12 à 18% de Cr et des teneurs en carbone pouvant atteindre 0.2%. De nombreux éléments d'alliages (Ni, Mo, Si, Ti, Nb...) permettent un large éventail de propriétés et conduisent à des applications aussi variées que la construction mécanique, l'outillage, la coutellerie...

Les aciers inoxydables martensitiques allient une bonne résistance à la corrosion (due au chrome) et des caractéristiques mécaniques élevées (**Tableau I.2**). Ceci s'explique par la structure martensitique obtenue par refroidissement rapide de l'austénite (**Figure I.5c**).

d) Les aciers inoxydables austéno-ferritiques (Figure I.5d) :

Les aciers austéno-ferritiques sont des mélanges biphasés ferrite et austénite (d'où leur nom anglais de duplex), et contiennent des teneurs en chrome, molybdène et azote relativement élevées. Alliant ainsi les bonnes propriétés de résistance à la corrosion des aciers ferritiques et les hautes résistances mécaniques des aciers austénitiques (**Figure I.6**), ces aciers sont utilisés dans des conditions relativement agressives : industries chimique, pétrolière et maritime [1].

Tableau I.2. Fourchettes des caractéristiques mécaniques des différents types d'aciers inoxydables

Catégorie d'acier	Propriétés mécaniques			
	Résistance à la rupture, Rm (MPa)	Limite élastique, Re (MPa)	Allongement %	Dureté HRB
Ferritique	300-650	250-400	18-25	88-98
Martensitique	500-1000	540-700	15-20	89-96
Austénitique, séries 200-300	570-900	200-250	50-60	88-96
Austéno-ferritique	450-650	450-650	25-30	15- 105

I.2 Métallurgie des aciers inoxydables duplex

I.2.1 Microstructure à l'état hypertrempé :

Les aciers inoxydables duplex sont des alliages du système Fe-Cr-Ni. Les alliages austéno-ferritiques sont formés d'un agrégat de grains austénitiques γ de structure CFC, et de grains ferritiques α de structure CC. Les fractions volumiques de ces deux phases dépendent non seulement fortement de la composition chimique, mais aussi du traitement thermique et thermo mécanique. Dans la pratique, les aciers inoxydables duplex existent sous plusieurs formes, entre autres :

- Les aciers inoxydables duplex moulés.
- Les aciers inoxydables laminés.

La **figure I.5** montre une structure typique, caractérisant les états de moulage et de laminage d'un acier inoxydable duplex.

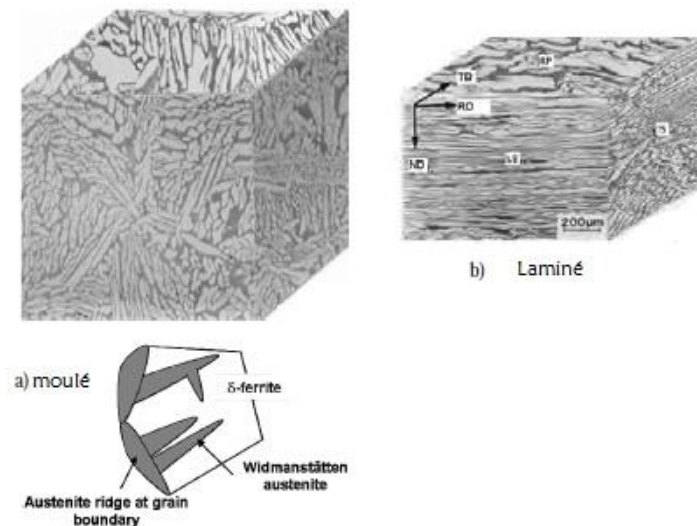


Figure I.5 Les différentes microstructures des aciers inoxydables

Les aciers duplex moulés présentent une structure particulière (structure de Widmanstätten) (**Figure I.6.a**) : lors du processus de refroidissement à l'élaboration, des lattes d'austénite de quelques dizaines de μm d'épaisseur se forment dans la matrice ferritique (δ -Fe). Dans ces aciers, la proportion de la ferrite est minoritaire, elle excède rarement 30% en volume. Les grains ferritiques sont beaucoup plus gros, leur taille varie de 30 μm à 1mm.

La microstructure des aciers duplex laminés (**Figure I.6.b**) se présente sous forme d'îlots d'austénite allongés dans le sens du laminage, noyés dans la matrice ferritique. chacune des phases est poly cristalline.

La microstructure et les fractions volumiques des deux phases dépendent de la composition chimique en éléments d'alliage, des conditions d'élaboration et des traitements thermiques. Après élaboration, les aciers inoxydables duplex subissent un traitement d'hypertrempe consistant en un maintien d'environ une heure à une température comprise entre 1000 et 1150°C suivi d'un refroidissement à l'eau .

Le maintien à haute température est destiné à mettre tous les éléments d'alliage en solution solide dans la matrice austéno-ferritique, de manière à éviter les phases intermétalliques et les précipités. Desestret et Charles [4]. ont montré que la teneur en ferrite augmente avec la température d'hypertrempe (**Figure I.7**).

Les éléments d'addition sont regroupés en deux familles : les éléments alphagènes (Cr, Si, Mo, Al, Ti) qui favorisent l'apparition et la stabilité de la phase ferritique et les éléments gammagènes (Ni, C, N) qui favorisent celles de la phase austénitique.

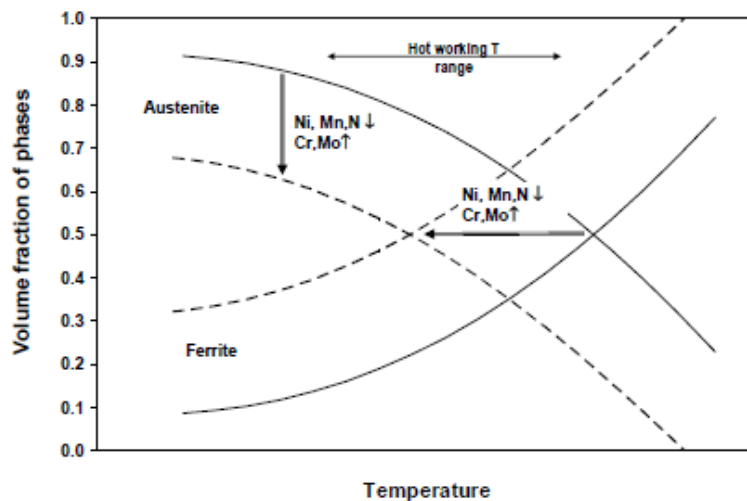


Figure I.7 Effet de la composition chimique et de la température d'hypertrempe sur les fractions volumique des phases γ/δ

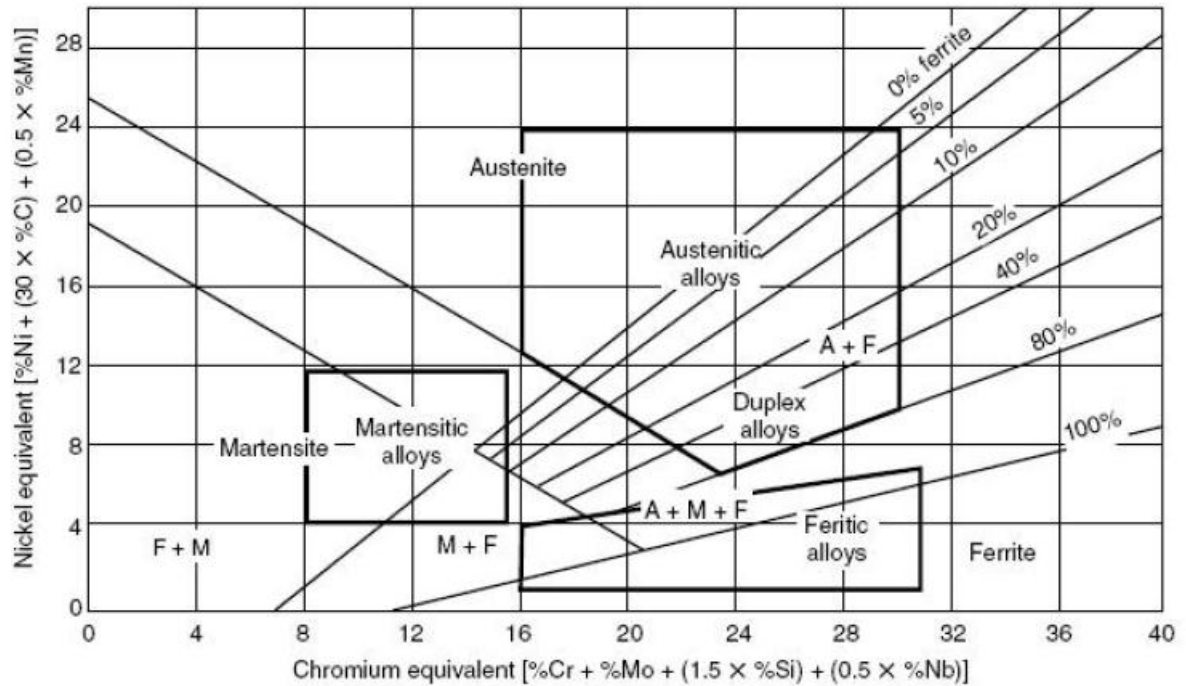


Figure I.8 : Diagramme de schaeffler des aciers inoxydables [5]

Schaeffler [5] a déterminé expérimentalement, pour chaque élément d’alliage, un coefficient qui représente son pouvoir alphasène (respectivement gammagène) de stabilisation de la ferrite (respectivement de l’austénite). Les coefficients d’équivalence sont définis par rapport aux pouvoirs respectivement alphasène et gammagène du chrome et du nickel, qui sont arbitrairement affectés du coefficient. Ces coefficients dépendent au deuxième ordre de la composition globale de l’alliage et de la température d’hypertrempe [4].

Plusieurs diagrammes ont été proposés pour prédire la structure des aciers inoxydables après solidification en fonction de leur composition chimique, à l’aide de ces chrome et nickel équivalents (**Figure I.9**) [6].

Le plus connu de ces diagrammes est celui de Schaeffler tracé pour prédire la structure de joints soudés à l’état brut de soudage. Ensuite, des améliorations ont été apportées à ce diagramme, notamment par Pryce, Delong et Espy, pour prédire la structure de phase après un traitement à chaud à 1 150°C et dont les équations prennent en compte l’effet de l’azote, au contraire des équations de Schaeffler [6].

I.2.2 Effet des éléments d'alliage sur l'équilibre de phases dans les aciers inoxydables duplex.

Les éléments d'alliage ont un rôle important sur les propriétés structurales, physiques et mécaniques des aciers inoxydables duplex.

Les éléments alphagènes (éléments stabilisateurs de la phase alpha) sont le chrome, le molybdène, le titane, le niobium, le zirconium, l'aluminium et le silicium ;

les éléments gammagènes (éléments stabilisateurs de la phase gamma) sont le nickel, le carbone, l'azote et le manganèse.

La stabilité des phases et leur formation peuvent être influencées par les traitements mécaniques, thermiques ou thermomécaniques. Quelques effets des principaux éléments d'alliages des aciers duplex sont décrits ci-dessous.

➤ Effet du carbone :

Le carbone est un élément inhérent aux aciers. Il permet d'améliorer la résistance mécanique du fer, en se plaçant dans les sites interstitiels des mailles cristallographiques. Le carbone est plus soluble dans l'austénite que dans la ferrite et par conséquent, il stabilise le domaine austénitique des aciers [1]. Le carbone est susceptible de former des précipités de type carbures de chrome, en particulier aux joints de grains, favorisant la corrosion intergranulaire.

Les progrès effectués dans les années 1980 pour contrôler l'addition de carbone ont permis une nette évolution des aciers inoxydables et en particulier des aciers duplex . En effet, de faibles teneurs en carbone ($0.01 \%m \leq C \leq 0.08 \%m$, où $\%m$ représente le pourcentage massique) permettent d'améliorer la ténacité et la ductilité et de ce fait, la mise en forme des aciers duplex, tandis que des teneurs en carbone plus élevées ($0.3 \%m \leq C \leq 0.5 \%m$) apportent une meilleure résistance à l'usure [2].

➤ Effet du chrome

Le chrome est un élément inhérent aux aciers inoxydables puisqu'il permet la formation d'une couche de passivation qui leur confère leurs propriétés de résistance à la corrosion, en particulier à la corrosion uniforme et à la corrosion localisée. Le chrome a une structure

cubique centrée(C.C), comme la ferrite et stabilise donc cette dernière. Il favorise également la formation des phases intermétalliques.

➤ **Le molybdène Mo**

Le molybdène améliore la résistance à la corrosion uniforme, ainsi que la résistance à la corrosion par piqûre. Il est d'ailleurs pris en compte par les industriels dans le calcul du PREN (Piting Resistance Equivalence Number). Cet élément est α -gène et comme le chrome, le molybdène favorise la précipitation de phases intermétalliques nocives. C'est pourquoi sa teneur est limitée à 4% dans les aciers inoxydables austénitiques et duplex.

➤ **L'azote N**

L'azote est sans conteste l'élément qui a permis le développement des aciers duplex modernes [3]. L'azote est un élément qui se place dans les sites interstitiels des mailles de fer, comme le carbone, mais dont le pouvoir durcissant en solution solide est supérieur [4]. Une des raisons avancée pour expliquer les meilleures propriétés mécaniques des aciers contenant de l'azote est que cet élément augmente la probabilité de maclage de l'austénite (écrouissage) en diminuant l'énergie de faute d'empilement ,en particulier pour des aciers à faible taux de nickel [3]. De plus, l'azote est plus soluble que le carbone en solution solide dans l'austénite et la ferrite, ce qui diminue les risques de précipitation de nitrures par rapport aux carbures, à teneurs équivalentes. L'azote augmente aussi la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable, en particulier vis-à-vis de la corrosion par piqûres [3]. Cet élément est fortement γ -gène et permet de réduire les teneurs en nickel des aciers duplex et austénitiques en conservant une fraction d'austénite équivalente [3]. L'azote améliore aussi la stabilité de l'austénite, à l'égard de la transformation martensitique par exemple [4].**La figure I.9** montre l'influence de l'azote sur la réduction de la teneur en ferrite delta dans le système fer-chrome-nickel [4].

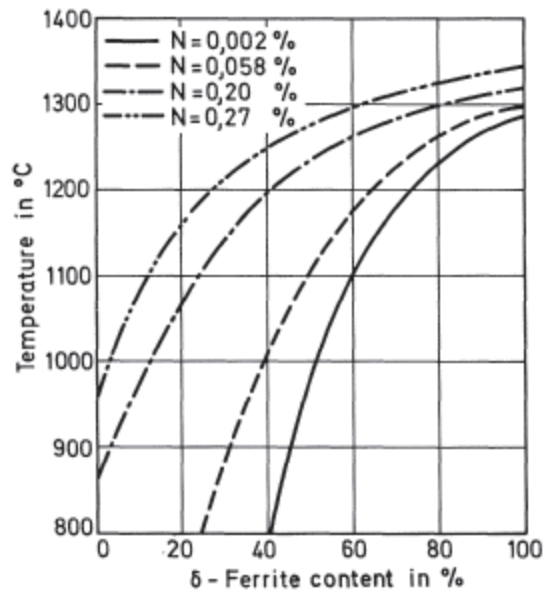


Figure.1.9 : Influence de l'azote sur le taux de ferrite dans un système Fe-Cr-Ni :alliage avec 25% chromium and 7% nickel to

l'effet du Nickel :

➤ Le nickel est l'élément γ -gène de base. Il a une structure cubique faces centrées (c.f.c.) et stabilise donc fortement l'austénite, comme visualisé sur le diagramme de phases Fe-Cr-Ni (**Figure I.8**) [3,4]. L'addition de nickel en quantité suffisante dans un acier Fe-Cr permet l'obtention d'un acier austénitique tandis que des aciers duplex peuvent être obtenus en équilibrant les proportions de chrome et de nickel. Le nickel est aussi connu pour améliorer la ténacité des duplex, ainsi que la résistance à la corrosion caverneuse en milieu chloruré [3,4]. **La figure I.9** montre également l'effet combiné de Ni et C sur le développement du domaine austénitique et du domaine biphasé (austénite+ ferrite) au détriment du domaine ferritique.

➤ Effet du molybdène :

Pour augmenter la résistance à la corrosion pour le transport de pétrole et de gaz, l'ajout de molybdène est essentiel. L'alliage avec du molybdène réduit la vitesse de corrosion générale, améliore la résistance à la corrosion localisée à des températures élevées et réduit également la sensibilité au craquage par corrosion et au sulfure (**figure 1.9**) [3,4].

Cependant, étant un élément stabilisateur de ferrite fort (figure 1.8), il doit être équilibré par l'ajout d'éléments stabilisants d'austénite tels que le carbone, l'azote ou le nickel.

En fonction de la corrosivité de l'environnement, la quantité de molybdène utilisée varie entre 0-3% en poids.

➤ **Autres éléments :**

Les éléments comme le chrome et le manganèse sont connus pour augmenter la solubilité de l'azote dans le fer, alors que le nickel la diminue[3]. C'est aussi le cas des éléments comme le **titane**, le **vanadium** ou le **niobium**, mais ces éléments augmentent aussi la stabilité des nitrures de type MN, pour le titane et le niobium ou de type M₂N pour le vanadium et le chrome [3,4].

1.2.3. Les différentes nuances Duplex et leurs caractéristiques mécaniques :

Les aciers inoxydables duplex couvrent différentes nuances classées en fonction de leur composition chimique(Annexe A,Tableau A.1). La première génération de ces nuances d'aciers était basée sur des alliages de chrome, de nickel et de molybdène. Malgré leurs bonnes caractéristiques de résistance à la corrosion, le soudage provoquait une chute de leur ductilité (résilience) due à la présence massive de microstructure ferritique, ce qui en limitait l'usage à quelques applications spécifiques.

Les nouvelles nuances se caractérisent par l'ajout d'azote (gammagène) comme élément d'addition pour améliorer la ténacité du joint soudé et augmenter la résistance à la corrosion par le chlore. Cet ajout d'azote favorise le durcissement structural par un mécanisme de fine dispersion interstitielle, qui augmente la limite d'élasticité et la résistance à la rupture sans dégrader la ténacité.

Les aciers austéno-ferritiques laminés peuvent être classés en 4 grandes nuances :

- **Les aciers laminés à faible teneur en molybdène** de type UNS S 32304 (ou Z3 CN 2304 AZ) qui peuvent être utilisés pour remplacer les aciers austénitiques AISI 304 ou 316. Cependant, il offre une meilleure résistance à la corrosion.
- **Les Duplex laminés standards** de type UNS S 31803 (ou Z3 CND 2205 AZ) présentés largement dans la littérature. Ils sont également connus par leur appellation commerciale SAF 2205.
- **LDX 2101 (EN 1.4162, UNS S32101)** est un acier duplex récemment développé avec de basses additions de nickel afin de réduire et stabiliser le coût. La basse teneur en nickel est compensée par une plus grande quantité de manganèse et d'azote pour assurer une haute fraction d'austénite. La résistance de cet acier est comparable au 2205 et les propriétés de corrosion sont au moins meilleures que l'austénitique 304.
- **Les superduplex :** aciers fortement alliés spécialement conçus pour les applications maritimes, chimiques ou pétrolières. Ce sont des aciers de type UNS S 32760 (ou Z3 CNDU 2506) plus connus sous leur nom commercial Zéron 100. Ils présentent des

résistances mécaniques et à la corrosion très élevées; leur résistance à la corrosion estimée par le PREN (Pitting Resistance Index = Cr + 3.3 Mo + 16 N) est supérieure à 40, ce qui leur vaut la dénomination de « super duplex ».

➤ I.2.4 Facteur influent sur les propriétés mécaniques

➤ Influence du taux de ferrite

Les propriétés mécaniques de quelques nuances duplex sont listées dans le tableau I.2. aciers duplex structure fine (**Tableau I.3**) .

Tableau I.3: Quelques propriétés mécaniques selon la spécification ASTM pour tôles en aciers austéno-ferritiques .

Désignation	UNS	Résistance à la traction	Limite élastique (min)	Elongation (min)	Dureté (min)
					Brinell (HRB)
2304	S 32 304	600	400	25,0	290
2205	S 31 803	620	450	25,0	293
2255	S 32 550	760	550	15,0	302
2507	S 32 550	795	550	15,0	310

Les nuances Duplex offrent un excellent rapport résistance/ductilité. Cet excellent compromis est dû à la structure biphasée de l'alliage. En effet, le haut niveau de résistance est dû à la phase ferritique, alors que la phase austénitique permet de conserver la ductilité et la ténacité. Par conséquent, les propriétés mécaniques des aciers duplex vont fortement dépendre de la fraction volumique des deux phases, donc en particulier à la teneur en ferrite.

Tableau I.4 : Propriétés mécaniques comparées des aciers biphasés et de l'acier inoxydable austénitique .

Type d'acier	Teneur en ferrite %	R _{0.002} MPa	R _m MPa	Allong. %	KCU J/cm ²
Z6 CN18.10	0	220	590	50	200
Z3 CNDU 21.8	35	400	670	35	200
Z5 CNUD 26.6	80	700	850	20	100

Le **tableau I.4** donne les propriétés mécaniques moyennes de deux aciers austéno-ferritiques contenant respectivement 35% et 80% de ferrite et d'un acier austénitique classique de type 18-10, après un traitement d'hypertrempe à l'eau à partir de 1150°C.

On observe que la ductilité des aciers inoxydables austéno-ferritiques est bonne jusqu'à des fractions volumiques en ferrite de l'ordre de 50%. Si la ferrite devient la phase majoritaire, la

ductilité et la résilience diminuent. Ajoutons que les aciers entièrement ferritiques et à haute teneur en chrome sont très fragiles.

La variation de la ductilité des aciers biphasés peut être expliquée de deux manières différentes:

- la matrice austénitique fait fonction de "liant" ductile entre les zones ferritiques.
- une ferrite à très basses teneurs en carbone et azote est ductile à la température ambiante.

- **Influence de la composition chimique**

- Les éléments d'alliage, en solution solide interstitielle ou substitutionnelle, contribuent également au durcissement des aciers duplex. En effet, une augmentation des teneurs en éléments substitutionnels tels que le chrome, le nickel, le molybdène, ... confère à l'alliage un durcissement qui concerne les deux phases, et qui diffère d'un élément à l'autre ; le durcissement obtenu par addition des éléments en solution solide interstitielle tels que le carbone et l'azote, éléments fortement gammagènes, concerne essentiellement la phase austénitique, étant donné leur faible limite de solubilité dans la ferrite.

- Il a été constaté sur des aciers duplex δ/γ type Z2CND 22-05, que des additions d'azote jusqu'à 0,13 % permettent une nette augmentation des caractéristiques mécaniques de l'alliage. Au delà de cette valeur, le durcissement est plus modéré. On peut dès lors, avec des additions croissantes d'azote, inverser le rapport des propriétés mécaniques des deux phases. En effet, à température ambiante, avec de faibles additions d'azote, c'est la phase austénitique qui sera la première à être plastifiée sous déformations mécaniques ; tandis que pour des additions importantes d'azote, c'est la phase ferritique qui subira les premières déformations plastiques [4,5,6,7].

- Plusieurs approches ont été faites dans le but de prédire les propriétés de résistance à la traction par des méthodes théoriques. Les équations suivantes estiment en fonction de la composition chimique les caractéristiques de résistance à la traction et sont en concordance avec les données expérimentales .

- $$R_{p0.2} = 120 + 210\sqrt{N + 0.02} + 2(Mn + Cr) + 14Mo + 10Cu + (6.15 - 0.054\delta)\delta + [7 + 35(N + 0.02)]d^{-0.5} \text{ (MPa)}$$

- $$R_m = 470 + 600(N + 0.02) + 14Mo + 1.5\delta + 8d^{-0.5} \text{ (Mpa)}$$

Où : δ est la concentration en ferrite en % , d est la distance lamellaire en mm

➤ **Influence de la température du traitement thermique**

Comme il a été précédemment précisé, la teneur en ferrite, donc les propriétés mécaniques d'un acier inoxydable duplex, dépendent du traitement thermique, et en particulier de la température d'hypertrempe. En effet, lors du refroidissement les caractéristiques de solubilité des différents éléments dans l'alliage sont modifiée ; des précipitations et des phases intermétalliques ,peuvent alors apparaître provoquant une chute dramatique de la résilience et ductilité. Ce phénomène de fragilisation à basses températures des aciers duplex, doit être pris en compte pour déterminer les températures maximales en service pour un temps d'exploitation donnée.

1.2.5 Evolutions microstructurales lors d'un traitement thermique

Divers changements structuraux peuvent se produire dans les aciers inoxydables duplex durant les traitements thermiques isothermes ou an isothermes. La plupart de ces transformations concernent la ferrite pour deux raisons principales :

- les vitesses de diffusion d'éléments tels que le chrome et le nickel sont beaucoup plus élevées dans la ferrite (C.C) que dans l'austénite (C.F.C), en raison de la plus faible dimension du réseau cristallin. Par exemple, pour des températures voisines de 700°C, le chrome diffuse environ 100 fois plus vite dans la ferrite que dans l'austénite ;
- la solubilité du carbone et de l'azote sont très faibles dans la ferrite, et celle du cuivre est limitée ;
- la composition chimique des deux phases est différente : la phase ferritique, enrichie en chrome et en molybdène, sera le lieu privilégié pour la germination des phases intermétalliques riches en ces deux éléments ;
- la solubilité des éléments α -gènes décroît lorsque la température diminue, augmentant par conséquent la probabilité de la précipitation pendant les traitements thermiques.

Ces transformations métallurgiques dépendent de la composition chimique, de la température et du temps de maintien (**Figure I.10.a**) et sont regroupées en trois catégories :

- Celles se produisant au dessus de 1050°C ;
- Celles se produisant dans l'intervalle 600 et 1050 °C ;
- Celles se produisant au dessous de 600°C .

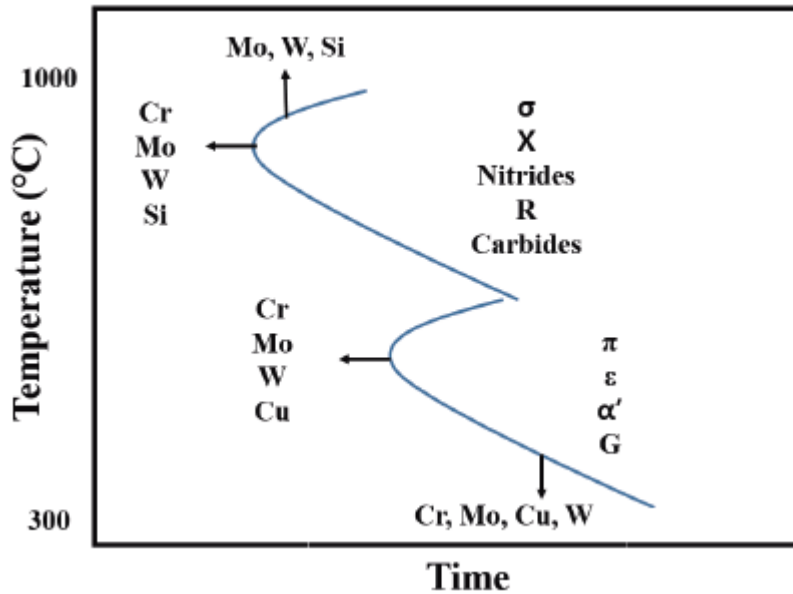


Figure I.10 : (a) *Courbe Temps-Température-Transformation : effet des éléments alliages sur la précipitation et phase intermétalliques*
 (b) *Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fe-Cr-Ni à 70%Fe*

❖ **Transformations lors de maintiens à température au dessus de 1050°C :**

Lors d'un refroidissement lent à partir des températures supérieures à 1050°C, les aciers inoxydables duplex se solidifient complètement en mode ferritique (ferrite delta), Cette solidification est suivie par une transformation à l'état solide en austénite γ_2 (**figure I.10.ab**). Cette transformation est réversible, tout réchauffage au-dessus de 1050°C jusqu'à 1300°C entraîne une augmentation de la quantité de ferrite.

Cette modifications des fractions volumiques des deux phases γ et α suite à un traitement thermique s'accompagne aussi d'un changement dans les compositions chimiques de ces phases. On constate qu'une hypertrempe à partir d'une température très élevée provoque une répartition des éléments α -gènes et γ -gènes dans les deux phases et un taux de ferrite élevé riche en éléments interstitiels comme le carbone et l'azote[8].

Cette observation a une répercussion importante sur la structure de la ZAT lors des opérations de soudage. Les grains peuvent devenir équiaxes avec le prolongement du traitement à haute température, ou peuvent devenir aciculaires avec la structure Widmenstätten lors d'un refroidissement intermédiaire[8].

❖ Transformations lors de maintiens entre 600°C et 1050°C

Cet intervalle de température est le siège de précipitation de la plupart des phases secondaires, tels que les carbures, les nitrures et les phases intermétalliques σ , χ , R et l'austénite secondaire γ_2 . Le diagramme de la figure I.2.4 récapitule les différents précipités qui peuvent se former lors des traitements thermiques des aciers inoxydables duplex dans différentes plages de températures. Ces différentes transformations dépendent de la composition chimique de l'alliage et du temps de maintien et la vitesse de refroidissement.

a) Phases intermétalliques [8]:

✓ La phase sigma σ :

C'est une phase de structure tétragonale compacte et complexe, elle est connue pour être dure et fragile, riche en chrome et en molybdène, entraînant une diminution drastique des propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion du matériau.

Dans les aciers biphasés, la phase σ apparaît beaucoup plus facilement avec l'augmentation de la teneur en chrome, molybdène (cet élément augmente la stabilité à haute température), tungstène (augmente la vitesse de précipitation), manganèse et d'autres éléments dits σ -gènes [8].

La ferrite contenant des teneurs en éléments σ -gènes plus élevées que l'austénite est plus sujette à subir la précipitation de la phase σ , d'autant plus que les cinétiques de diffusion sont plus rapides dans la ferrite. La précipitation de cette phase est préférentielle aux joints de grains δ/γ et aux interfaces γ/γ et δ/δ .

✓ L'austénite secondaire γ_2 :

Il est possible d'obtenir cette phase par décomposition de la ferrite, dans un grand intervalle de température. Cette décomposition est due au fait que la structure biphasée est obtenue par trempe depuis les hautes températures, où la fraction volumique à l'équilibre de la phase δ est plus élevée. Cette austénite secondaire peut être obtenue à partir de trois mécanismes différents [8] :

1) par la réaction semblable à une réaction eutectoïde $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$; Cette réaction se produit entre 700 et 900 °C où la phase δ est moins stable que la phase σ , due à la réduction de la quantité de chrome et de molybdène ; encourageant ainsi la précipitation des phases riches en ces deux éléments, tels que les carbures de Chrome et la phase sigma. Comme montré sur la figure.

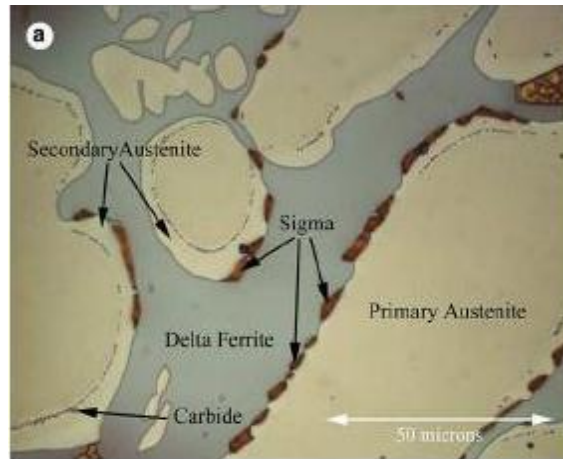


Figure I.11 : Formation de l'austénite secondaire et phase σ [8]

2) par formation des structures de Widmanstaetten (**Figure I.11**), à des températures supérieures à 650°C (entre 650 à 800°C), là où la vitesse de diffusion est très grande, et l'austénite est plus pauvre en chrome, surtout s'il y a précipitation simultanée de Cr₂N ;

3) par un mécanisme "martensitique" à des températures inférieures à 650°C, où la vitesse de diffusion est trop faible pour permettre la diffusion des éléments chimiques ; cette austénite a la même composition chimique que la ferrite environnante ;

✓ **Phase Chi χ** : Cette phase précipite entre 700°C et 900°C, en quantité plus faible que la phase σ , et peut contenir jusqu'à 28% en poids de Cr et 22% en poids Mo. L'enrichissement de la ferrite en éléments favorisant la formation des phases intermétalliques (σ -gènes) lors d'une exposition à des températures relativement basses (700°C) favorise la formation de la phase χ . Les sites de nucléation sont principalement les interfaces δ/δ et γ/γ avec une croissance vers l'intérieur du grain ferritique.

Cette phase influe sur la résistance à la corrosion par piqûres et la ténacité des aciers inoxydables duplex de manière semblable à celle de la phase sigma, et comme ces deux phases précipitent souvent simultanément (en fait, la phase chi précipite relativement en retard

par rapport à la phase sigma et est plus stable aux basses températures), il est donc difficile d'étudier leurs effets séparément [9].

✓ **Phase R** : Cette phase précipite soit dans la matrice, soit dans les joints de grains, entre 550 et 700°C. Cette phase a une composition chimique d'environ 16 à 30% en poids de Cr et 25-40% en poids Mo, 3-5% en poids de Ni (le reste est le Fe) et une structure tétragonale [8].

ii) Précipitation de carbures et nitrures

Lors du refroidissement, les caractéristiques de solubilité des différents éléments dans l'alliage sont modifiées (Figure I-4). Entre 700°C et 900°C, le carbone forme un précipité avec le chrome, il s'agit d'un carbure de formule général $M_{23}C_6$ où M représente des atomes métalliques, en particulier chrome et fer. Ce carbure se forme préférentiellement aux joints de grains. La résistance à la corrosion de l'alliage diminue alors, car le chrome n'est plus libre dans la matrice pour assurer son rôle protecteur. Deux solutions sont possibles : blocage du carbone en solution sous forme de carbures fins de titane ou de niobium dans la matrice, ou limitation de la teneur en carbone au-dessous de 0,03% pds.

Quant à la précipitation de nitrures (Cr_2N ou CrN) dans l'intervalle de température 700-900°C est importante lorsque la teneur en azote est élevée. La précipitation intergranulaire de nitrures est facilitée par un refroidissement rapide depuis les hautes températures, grâce à la super saturation de l'azote dans la ferrite.

❖ Transformations à températures inférieures à 600°C

✓ Précipitation de la phase α' (ou démixtion)

A température inférieure à 600°C, les aciers austéno-ferritiques peuvent présenter une fragilisation de la ferrite par transformation localisée de la ferrite α en phase α' . La phase α' est très riche en chrome, jusqu'à 80%, et possède une structure cubique centrée cohérente avec la structure de la ferrite α (**riche en fer**). Elle se forme par décomposition spinodale, (pour entre les températures comprises entre 280°C à 475°C) ou par germination et croissance des températures voisinant les 500°C. Cette transformation appelée **démixtion** (ou fragilisation à 475°C) conduit à la fragilisation de la ferrite et donc du matériau duplex. Une étude de la fragilisation des aciers duplex par formation de la phase α' peut être trouvée chez [8].

✓ **Autres phases :**

D'autres phases, telles que τ , π , et ε , peuvent également précipiter dans DSS à des températures plus basses et des temps plus longs (Voir le tableau récapitulatif Tableau A.2 en annexe A). Ces phases, cependant, ne précipitent généralement pas lors du soudage et n'ont donc aucun effet sur les propriétés finales des joints soudés nous ne les étudierons donc pas plus en détail. Des informations supplémentaires peuvent être obtenues dans [8].

I.3 Soudage des aciers duplex :

Dans le chapitre précédent, nous avons discuté l'influence d'un traitement thermique sur l'évolution microstructurale des aciers duplex. Dans la pratique, les traitements thermiques d'hypertrempe sont bien maîtrisés (les paramètres temps de maintien, température max, refroidissement sont généralement contrôlables) ce qui permet de produire des aciers duplex à proportions approximativement équivalentes d'austénite et de ferrite ; notamment de s'affranchir de la présence de précipitations souvent néfastes pour les propriétés mécaniques et/ou la résistance à la corrosion.

Cependant, les modifications microstructurales apportées à l'acier par l'opération de soudage peuvent dégrader plus ou moins la tenue en service des assemblages soudés. Les soudures d'aciers austéno-ferritiques sont caractérisées par une élévation de la teneur en ferrite dans la ZAT et dans le métal déposé de même composition que le métal de base. Cet enrichissement est imputable au cycle thermique de soudage dont la vitesse de refroidissement est trop rapide pour une retransformation complète en austénite de la ferrite formée au chauffage. Par ailleurs, la multiplicité des réaffectations thermiques en soudage multipasse pour les aciers austéno-ferritiques peut provoquer des précipitations de phases intermétalliques, des carbures ou nitrures.

De ce fait, l'obtention d'un métal déposé duplex avec des propriétés structurales, mécaniques et de résistance à la corrosion aussi proches que celles du métal de base nécessite une bonne optimisation des différents paramètres de soudage.

I.3.1 Structure de solidification dans les soudures inoxydables duplex

Afin de mieux comprendre l'évolution microstructurale dans une soudure inoxydable duplex et les inhomogénéités chimiques, il paraît utile d'abord de rappeler certains concepts de base sur solidification des alliages.

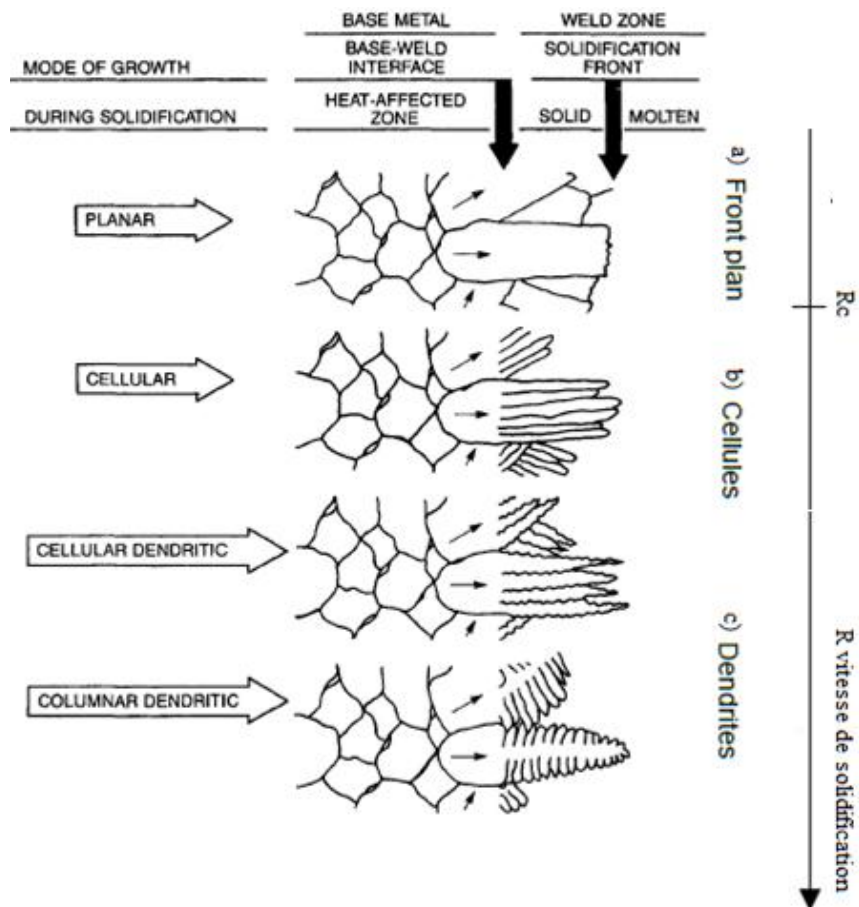
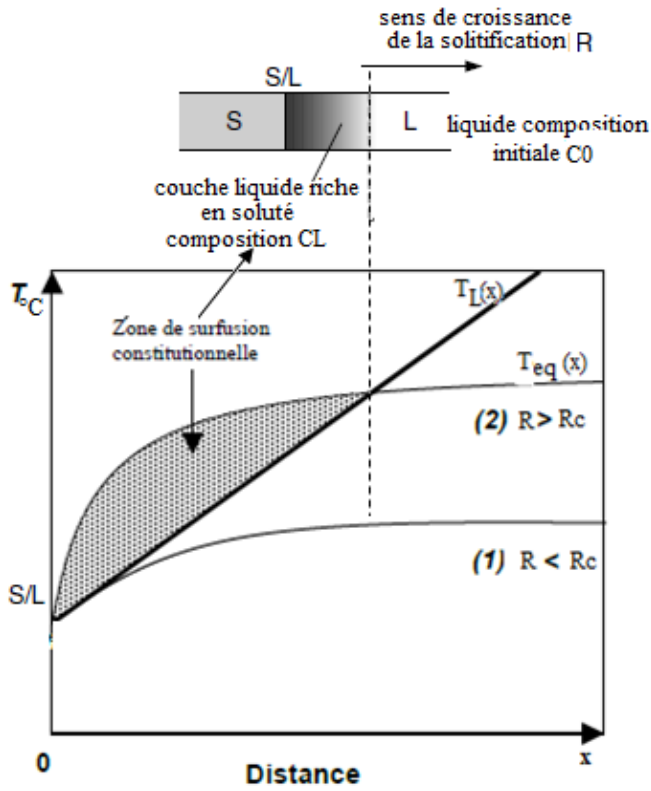
1.3.1.1 Rappel sur le principe de base de solidification

Lorsqu'un liquide de composition uniforme se solidifie, le solide formé restaure rarement cette uniformité chimique. Les atomes de soluté dans le liquide se redistribuent au cours de la solidification. La redistribution du soluté dépend de plusieurs facteurs tels que les conditions thermodynamiques (diagramme de phase), la cinétique (liée à la diffusion), degré de surfusion ...etc.

Lors de la solidification d'un alliage, si les conditions d'équilibre (dans le cas $k < 1$) sont maintenues, le soluté est rejeté à l'interface solide-liquide et diffuse vers le liquide pour former une couche de diffusion en avant de l'interface ; la solidification est alors dite à front plan. Il faut pour cela que la température réelle du liquide soit toujours supérieure ou égale à celle du liquidus. Cela se traduit par un gradient thermique G élevé en avant de l'interface élevé ($G = dT_L(x) / dx$ où T_L est la température du liquidus, x est la distance à l'interface liquide-solide).

Lorsque le refroidissement est trop rapide, la diffusion dans le solide est limitée, l'interface solide/liquide contient donc un excédent de soluté qui a pour conséquence le phénomène de "surfusion constitutionnelle" :c'est-à-dire que le gradient thermique est suffisamment faible pour que sur une certaine distance x en avant du front de solidification la température réelle du liquide T_L soit inférieure à la température d'équilibre T_{eq}

La conséquence de cette instabilité d'interface est la disparition du front plan. L'interface présente alors une structure de type cellulaire ou dendritique selon la vitesse de solidification (**figure I.12**).



Figure

I.12:

Représentation schématique des différentes morphologies d'interface S/L en fonction de la vitesse de solidification

❖ **Relation vitesse de solidification avec la vitesse de soudage :**

La vitesse de solidification R est définie comme étant la vitesse de migration de l'interface solide/liquide vers l'intérieur du liquide. Lors de l'exécution des soudures, le mouvement du bain de fusion suit le déplacement de la source de chaleur le long de la partie soudée formant ainsi une géométrie uniforme. Pendant ce déplacement, la vitesse de solidification du liquide est directement liée à la vitesse de soudage. **La figure I.13** est une représentation schématique en 3D du bain de fusion où:

- V indique la vitesse de soudage.
- R vitesse de solidification.
- n vecteur unitaire normal au front de la soudure.

Partant du fait qu'en n'importe quel point du bain de fusion (figure I.14) la vitesse de solidification R est perpendiculaire à l'interface liquide/solide au même titre que le gradient thermique maximum, cette dernière est donc liée à la vitesse de soudage par la relation:

$$R = V \cdot \cos\theta$$

θ est défini comme étant l'angle entre la normale aux isothermes et la direction de soudage.

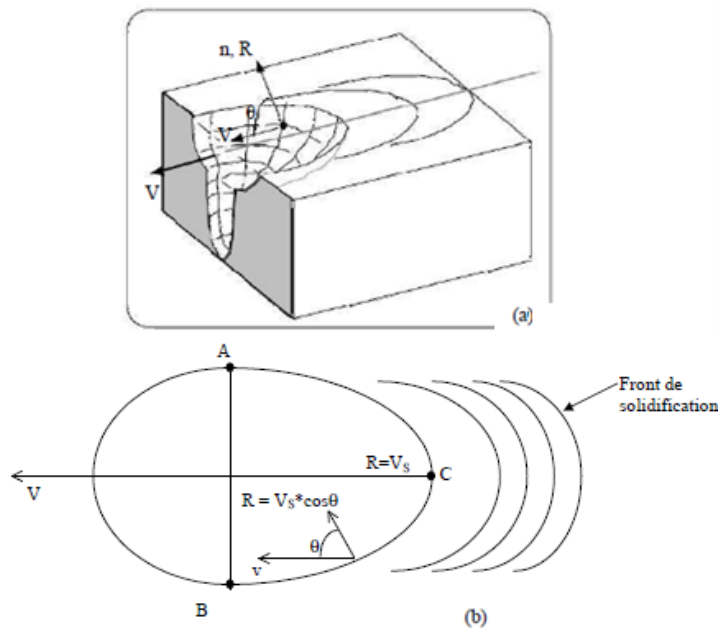


Figure I.13 : Représentation schématique du bain de fusion : a) schéma en 3D, b) schéma en 2D

On constate alors que R est minimale sur les bords du bain de fusion et maximale et égale à V au centre du bain. A l'opposé, le gradient thermique $G = \partial T / \partial x$ est maximal sur les bords (croissance planaire) et minimal au centre (croissance dendritique). La solidification se produit à l'arrière du bain, entre les points A et B ($\theta = 90^\circ$) et le point C ($\theta = 0^\circ$).

1.3.1.2 Modes de solidification:

Un point capital concernant la microstructure des aciers inoxydables austéno-ferritiques, est la manière dont ils se solidifient. Pour comprendre la séquence de solidification et de transformation de ces aciers, il faut observer le diagramme d'équilibre de l'alliage. Un diagramme ternaire Fe-Ni-Cr est nécessaire. Une section à 70% de Fe est montrée sur la Figure (I.12). On note sur ce diagramme qu'on peut avoir 4 séquences de solidification selon la composition chimique (Tableau I.5):

- solidification austénitique (A),
- austéno-ferritique (AF) (l'austénite est la phase primaire) ;
- solidification ferrito-austénitique (FA)
- et ferritique (F) (la ferrite est la phase primaire).

Tableau I.5: Modes de solidification des aciers inoxydables microstructures finales

Phase primaire	Mode de solidification	Réaction	Microstructure
l'Austénite (γ)	A $Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1.25$	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$	100% austénite
	AF $1.25 < Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1.48$	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta$	Ferrite δ eutectique à la frontière des structures cellulaires et dendritiques
Ferrite δ	FA $1.48 < Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1.95$	$L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \gamma + \delta \rightarrow \delta + \gamma$	Ferrite squelettique et/ou lattes de ferrite issues de la transformation $\delta \rightarrow \gamma$
	F $Cr_{eq}/Ni_{eq} > 1.95$	$L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta \rightarrow \gamma + \delta$	Ferrite aciculaire δ ou matrice ferritique avec de l'austénite Widmanstätten aux joints de grains.

Les soudures d'aciers inoxydables duplex se solidifient en mode totalement ferritique[3]. La croissance de la ferrite s'effectue par épitaxie ; les cristaux du solide en formation adoptent

l'orientation des cristaux du métal de base sur lequel ils reposent. La croissance des premiers cristaux formés suit le sens du gradient thermique [1,3]. Cette solidification est suivie d'une transformation ultérieure en austénite à l'état solide.

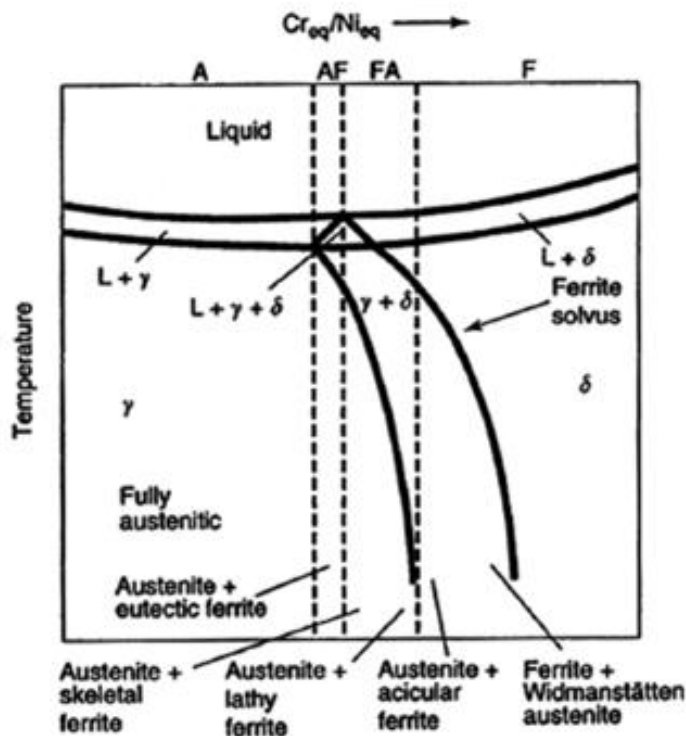
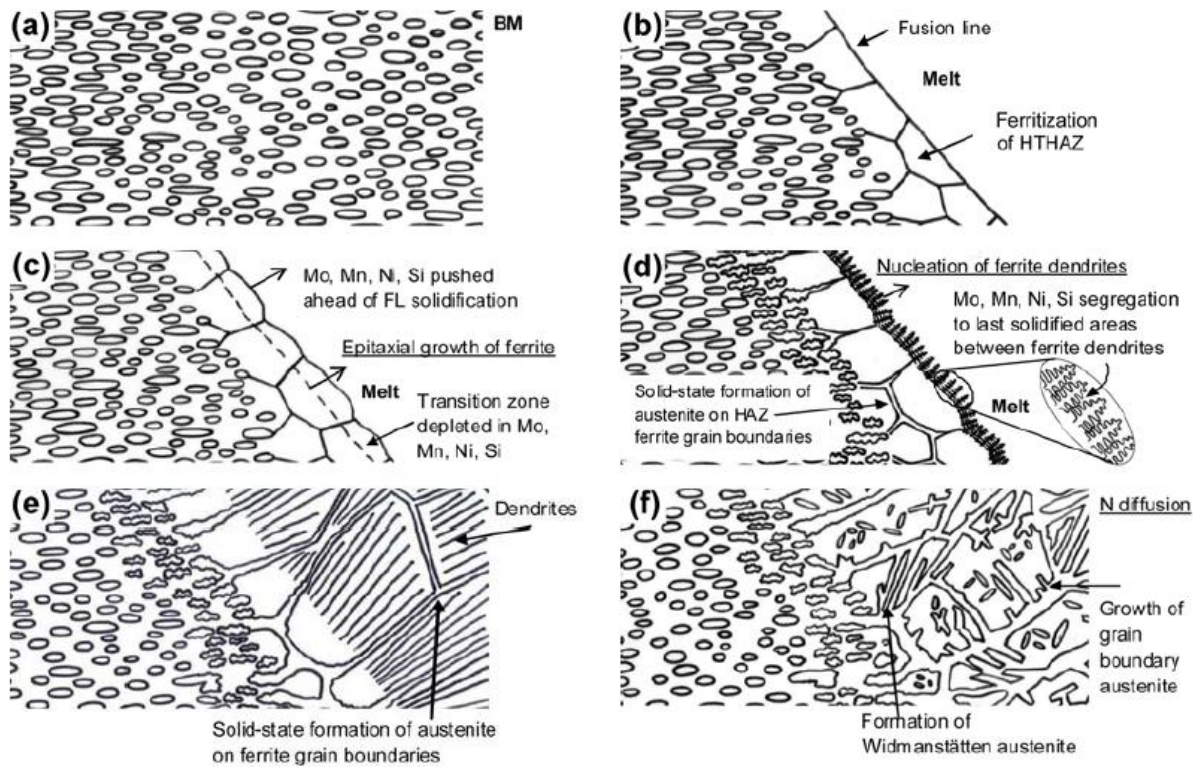


Figure I.14 : Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fe-Cr-Ni à 70%Fe : relation mode de solidification et composition chimique.

L'étendue de la transformation $\delta \rightarrow \gamma$ dans les métaux d'apport de ces aciers dépend essentiellement de la composition chimique et de la vitesse de refroidissement. Dans le cas du soudage multipasses des structures de fortes épaisseurs, les zones internes du métal fondu se refroidissent en dernier, et sont donc caractérisées par de fortes teneurs en austénite par rapport aux passes externes. C'est donc cette transformation qui détermine la balance de phase δ/γ et la répartition de l'austénite dans le métal fondu. Sur la base de ces considérations métallurgiques, la séquence de transformation proposée pour les aciers inoxydables duplex est donnée comme suit [3]: $L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta \rightarrow \gamma + \delta$

Au début de la transformation, l'austénite se forme dans les joints de grains ferritiques par un mécanisme de germination et de croissance et prend souvent des aspects de type Widmanstätten. Cette transformation se poursuit avec le refroidissement et donne lieu à la formation d'austénite intragranulaire.

La figure I.15 illustre la solidification et la formation de l'austénite dans un acier duplex LDX 2101.



La figure I.15 : Principe de solidification et formation de l'austénite dans un acier duplex LDX 2101

Enfin, il convient de mentionner que certains auteurs [11] classent l'austénite dans les aciers inoxydables duplex selon le mécanisme de formation de l'austénite (**voir tableau I.6**).

Tableau I.6 : Types d'austenite formée dans les aciers inoxydables duplex [11]

Type	Formation
Austénite primaire γ_1	Durant la solidification $L \rightarrow \delta + \gamma_1$
Austénite secondaire γ_2	Précipitation à partir de la ferrite $\delta \rightarrow \delta + \gamma_2$
Austénite ternaire γ_3	Réaction eutectoïde $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_3$

I.3.2. Transformations en ZAT

Comme dans plusieurs cas de soudage d'aciers, la zone affectée thermiquement des soudures d'aciers duplex est constituée de deux parties principales :

- la zone de surchauffe adjacente à la zone fondue (ZAT- Haute Température)
- et la zone de recuit partiel adjacente au métal de base (ZAT- Moyenne Température)

Le cycle thermique dans la ZAT d'un acier duplex peut être subdivisé en trois régions (**figure I.16**).

- ❖ **Région 1** : le niveau atteint par le cycle thermique déclenche la transformation $\gamma \rightarrow \delta$ par un mécanisme de croissance contrôlée par diffusion [12]. Cette transformation peut dans certains cas se poursuivre jusqu'à ce que toute l'austénite soit transformée en ferrite.
- ❖ **Région 2** : le niveau du gradient thermique dans cette zone favorise la forte croissance des grains ferritiques du fait de l'absence de l'austénite qui peut gêner cette croissance. On assiste ainsi à un cas similaire à celui des aciers ferritiques monophasés.
- ❖ **Région 3** : Lors d'un refroidissement ultérieur à partir de cet état, l'austénite se reforme par précipitation aux joints de grains ferritiques de manière analogue à ce qui se passe lors de la solidification des soudures. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe suivant avec plus de détails.

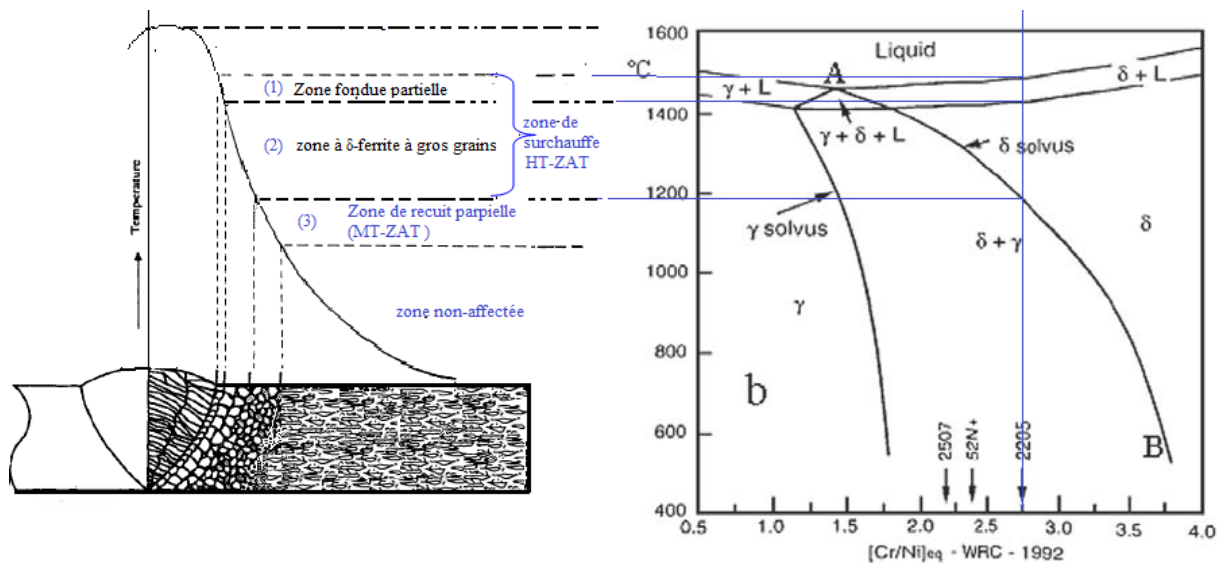


Figure I.16 : Représentation schématique du cycle thermique dans une soudure (monopasse) duplex

Pour une nuance donnée, l'étendue de la transformation $\delta \rightarrow \gamma$ dans cette zone dépend fortement de la vitesse de refroidissement. Les refroidissements rapides empêchent l'achèvement de cette transformation et entraînent l'obtention d'une ZAT à forte teneur en ferrite qui affecte non seulement les propriétés mécaniques (ductilité et ténacité) mais aussi les propriétés de résistance à la corrosion de la soudure.

On note que la taille des grains ferritiques dans le métal fondu et la ZAT augmente avec l'apport de chaleur utilisé dans l'opération de soudage. Dans l'acier 2205 (figure I.17), la taille des grains augmente de presque 5 fois quand l'apport de chaleur passe de 0.25 à 1.7KJ/mm. L'acier superduplex 2507 présente un comportement similaire ; cependant la croissance des grains dans la ZAT est légèrement retardée.

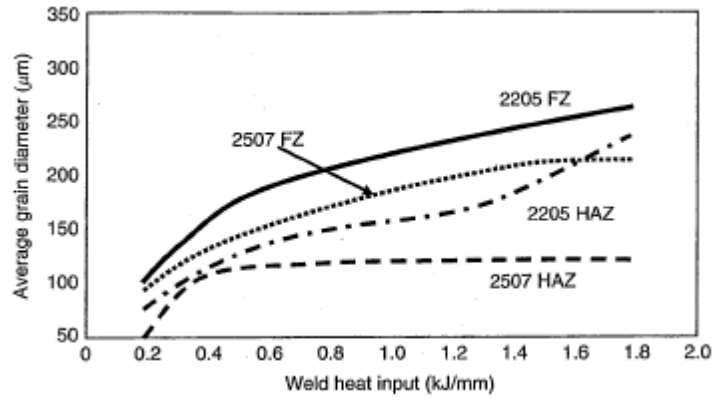


Figure I. 17 : Effet de l'apport de chaleur sur la taille des grains ferritiques [12]

Partie II :

La corrosion des aciers duplex

2.1 Introduction :

La corrosion des nuances duplex ou austéno-ferritiques a été largement étudiée dans des tests de laboratoires, par exemple, tests par immersion à une certaine température , ou de type « corrosion accélérée par test électrochimique »[13].

2.2 Les différentes formes de corrosion rencontrées dans les aciers austéno-ferritiques :

2.2.1 La corrosion généralisée :

Sur les aciers inoxydables, la corrosion généralisée se rencontre par exemple dans les acides « forts » (acide sulfurique, acide phosphorique) et constitue un mode de corrosion fréquemment rencontré dans l'industrie chimique ; on peut aussi rencontrer des conditions de corrosion localisée (piqûre, caverne, corrosion intergranulaire ou corrosion sous tension), qui sont par nature beaucoup plus difficiles à quantifier et à prévoir.

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables austéno-ferritiques, comme pour les autres types d'aciers inoxydables, est due à l'existence d'une couche passive superficielle dont les propriétés sont déterminées principalement par la composition du métal (**Figure.I.1**).

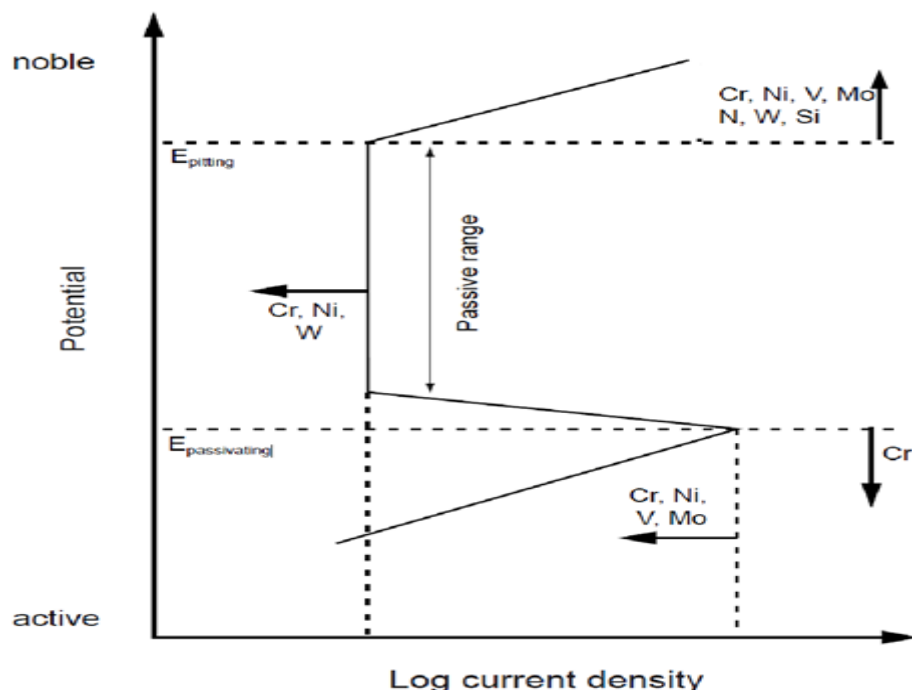


Figure II.1 : Résumé schématique des effets des éléments d'alliage sur la courbe de polarisation anodique de l'acier inoxydable[13]

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

Les couches superficielles sont plus épaisses sur la phase ferritique que sur celle de l'austénite, mais cela ne signifie pas que la ferrite soit plus résistante à la corrosion généralisée que l'austénite ; c'est en effet le contraire que l'on a observé sur les courbes intensité-potentiel, où il est montré que l'austénite est moins attaquée en raison de sa plus forte teneur en nickel.

Les autres éléments, répartis différemment entre l'austénite et la ferrite influencent également la résistance à la corrosion : le molybdène se concentre dans la ferrite et améliore considérablement cette résistance ; le cuivre et l'azote se concentreraient dans l'austénite, qui contient déjà beaucoup de nickel.

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

Le nickel améliore la résistance à la corrosion caverneuse, car il contrôle le pourcentage γ/α .

Le meilleur compromis est d'avoir ce pourcentage voisin de 50% et, par conséquence, la teneur en nickel ne peut pas dépasser 7 - 8% environ : une teneur trop élevée augmente les risques de formation de la phase σ .

Le molybdène [13,14,15,16] limite la corrosion par piqûration, par crevasses et la corrosion en milieu acide réducteur, mais cet élément a un très fort effet alphasé et de plus, sa teneur ne peut pas dépasser 3 - 4% environ, en raison des risques de précipitation de la phase σ .

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

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

Non seulement la composition chimique est importante, mais également la présence de plusieurs phases modifie la résistance à la corrosion des aciers inoxydables austéno-ferritique: les diverses phases qui peuvent précipiter sont très chargées en chrome, molybdène et nickel.

Ces précipités appauvrissent en ces éléments essentiels la matrice ferritique, dont la résistance à la corrosion peut localement diminuer. Il semble que la phase α' soit moins dangereuse car probablement elle appauvrit moins la matrice ferritique. De même, la phase ϵ riche en cuivre ne semble pas être la cause d'une corrosion localisée très marquée. Les carbures et nitrures de chrome sont rarement la cause d'une sensibilité à la corrosion.

Les phases intermétalliques peuvent aggraver les phénomènes de corrosion sous contrainte.

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

2.2.2 Résistance à la corrosion par piqûres et crevasses.

La résistance des aciers inoxydables austéno-ferritiques à la corrosion localisée par piqûres ou crevasses en milieux chlorurés dépend surtout de leur composition chimique (teneur en chrome et molybdène) et de la propreté inclusionnaire (sulfures en particulier), mais assez peu de leur structure.

La résistance à la corrosion par piqûres peut être exprimée par l'indice PRE (Pitting Resistance Equivalent) [17,18] :

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo} + k \% \text{N}$$

où k est un nombre compris entre 10 et 30. Généralement on utilise $k = 16$. Cet indice de résistance à la piqûration ne tient pas compte de l'effet du nickel et du cuivre, qui ont une grande influence sur la propagation de fissures. L'expérience montre qu'une bonne résistance à la piqûration en eau de mer nécessite une valeur de PRE égale ou supérieure à 30. Cet indice est surtout utile pour déterminer la température critique de piqûration (TCP) suivant la composition chimique de chaque acier, **figure I.2.**

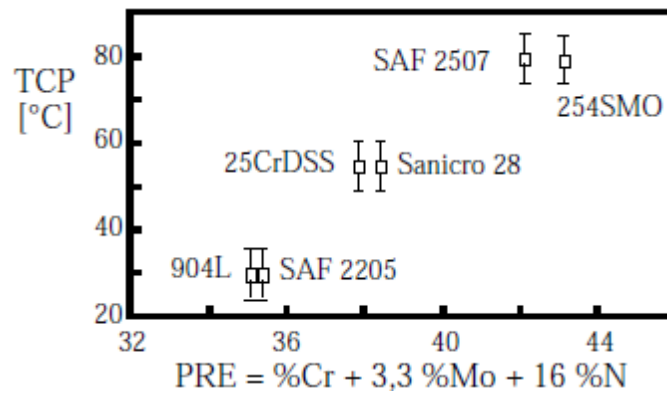


Figure II.2 : Température critique de piqûration et indice de résistance à la piqûration pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques, [13, 19].

Dans la relation précédente les teneurs en soufre et en inclusions non métalliques (sulfures, silicates et oxydes) ne sont pas prises en compte. Une description plus complète de l'influence des autres éléments est donnée par BERNHARDSSON [18].

Cependant, dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques, l'attaque par piqûration se produit habituellement aux interfaces des phases où la quantité en impuretés est plus élevée. Le phénomène de la corrosion par piqûration peut être divisé en deux étapes :

- **amorçage** : les éléments les plus efficaces semblent être le chrome, le molybdène et l'azote, alors que le nickel a une action faible et le cuivre une action quasi-nulle ; il faut rappeler que le

chrome et le molybdène se concentrent dans la ferrite, alors que le nickel et l'azote se concentrent dans l'austénite.

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

La répartition des éléments chimiques entre l'austénite et la ferrite, la formation de gradients de concentration en chrome, la précipitation d'autres phases (Cr_2N , χ , γ_2) pendant le revenu, le milieu agressif (teneur en chlorures, température, pH, potentiel d'oxydo-réduction) influent sur l'attaque intergranulaire, soit pendant l'amorçage, soit pendant la propagation des piqûres.

Le tableau II.1 donne la répartition des différents éléments dans la ferrite et l'austénite et leur indice PRE.

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques ont habituellement une très bonne résistance à la corrosion par piqûration et par crevasse : cette bonne résistance dépend de leur état métallurgique. Les variations de la composition chimique, à l'échelle microscopique, peuvent

être à l'origine de la corrosion : les différentes phases qui peuvent précipiter dans la ferrite (σ, χ, α' , carbures et nitrures de chrome) sont toutes riches en chrome et en molybdène et elles sont entourées de régions appauvries en ces éléments. Ces régions peuvent être des sites d'amorçages de corrosion par piqûration.

TABLEAU II.1 : Indice PRE dans l'austénite et la ferrite pour un acier duplex 2507 [20].

	Cr	Ni	Mo	Cu	N	IRP
Duplex 2507	25	6	3	1.5	0.18	37.6
Ferrite	27.6	4.8	3.5	0.93	0.036	39.7
austenite	23.9	7.3	2.2	1.5	0.144	33.3

2.2.3 Résistance à la corrosion intergranulaire.

Les aciers inoxydables, soit ferritiques soit austénitiques, peuvent être sensibles à la corrosion intergranulaire après revenu entre 500°C et 800°C pour les aciers inoxydables austénitiques, et au delà de 900°C pour les ferritiques. Ceci est dû à la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains, appauvrissant ainsi la teneur en chrome en deçà de 12% dans les régions situées autour des joints, et alors la fonction protectrice de l'oxyde de chrome est neutralisée [14, 21, 22] dans ces régions.

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

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

- la teneur en chrome dans la ferrite est élevée, même après précipitation des carbures ;

➤ la diffusion du chrome dans la ferrite (réseau cristallin moins compact que celui de l'austénite) est beaucoup plus rapide que dans l'austénite (les coefficients de diffusion du chrome dans la ferrite et dans l'austénite, à 700°C sont dans le rapport 100 à 1) ; si la précipitation de carbures de chrome a lieu aux joints de grains, il est possible de remplacer plus rapidement le chrome formant M_23C_6 avec le chrome contenu dans la matrice ;

➤ le mécanisme le plus plausible d'action de la ferrite semble être le suivant : après traitement à haute température, avant revenu de sensibilisation, le carbone se rassemble aux interfaces, notamment autour des îlots de ferrite qui entourent les grains d'austénite. Pendant le revenu à 700°C, le carbone précipite autour et à l'intérieur de ces îlots (si la durée de revenu est suffisante). Les carbures ne forment donc pas un réseau continu comme dans les aciers inoxydables austénitiques. Le cheminement de l'attaque corrosive intergranulaire n'est pas continu[13].

2.2.4 Résistance à la corrosion sous contrainte

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

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

La contrainte a aussi un rôle très important sur la fissuration des aciers inoxydables austéno-ferritiques[13, 21]:

- aux fortes contraintes, avec des déformations notables, la ferrite, dont la résistance mécanique est plus élevée que celle de l'austénite, serait suffisamment sollicitée pour que la fissuration débute et se propage rapidement de façon préférentielle : la ferrite a une plus

grande sensibilité à la fissuration que l'austénite, due au maclage mécanique et à la noblesse de l'austénite par rapport à la ferrite. Il n'est pas étonnant que l'interface □□□□ soit la plus exposée à la fissuration car la sollicitation y est maximale.

- aux faibles contraintes, en raison de la plus faible résistance mécanique de la matrice austénitique, celle-ci se déforme pratiquement seule, la ferrite n'étant guère sollicitée. Cependant, l'austénite est suffisamment protégée cathodiquement par la ferrite qui est toujours anodique, et subit seulement une faible corrosion générale, et non plus une fissuration.



Partie III : Résultats de la recherche bibliographique

III.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous donnerons quelques résultats des recherches sur les phénomènes de corrosion des soudures en acier duplex.

En effet, les modifications microstructurales apportées à l'acier par l'opération de soudage peuvent dégrader plus ou moins la tenue en service des assemblages soudés. Les soudures d'aciers austéno-ferritiques sont caractérisées par une élévation de la teneur en ferrite dans la ZAT et dans le métal déposé de même composition que le métal de base. Cet enrichissement est imputable au cycle thermique de soudage dont la vitesse de refroidissement est trop rapide pour une retransformation complète en austénite de la ferrite formée au chauffage. Par ailleurs, la multiplicité des réaffectations thermiques en soudage multipasse pour les aciers austéno-ferritiques peut provoquer des précipitations de phases intermétalliques, des carbures ou nitrides.

De ce fait, l'obtention d'un métal déposé duplex avec des propriétés structurales, mécaniques et de résistance à la corrosion aussi proches que celles du métal de base nécessite une bonne optimisation des différents paramètres de soudage.

Les diverses évolutions de la structure qui peuvent intervenir dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques au cours d'un traitement thermique isotherme ou encore lors d'un cycle de soudage, entraînent des modifications importantes tant sur la résistance à la corrosion que sur le comportement mécanique des soudures. Ces différentes transformations sont brièvement résumées illustrées par **la figure III.1.**

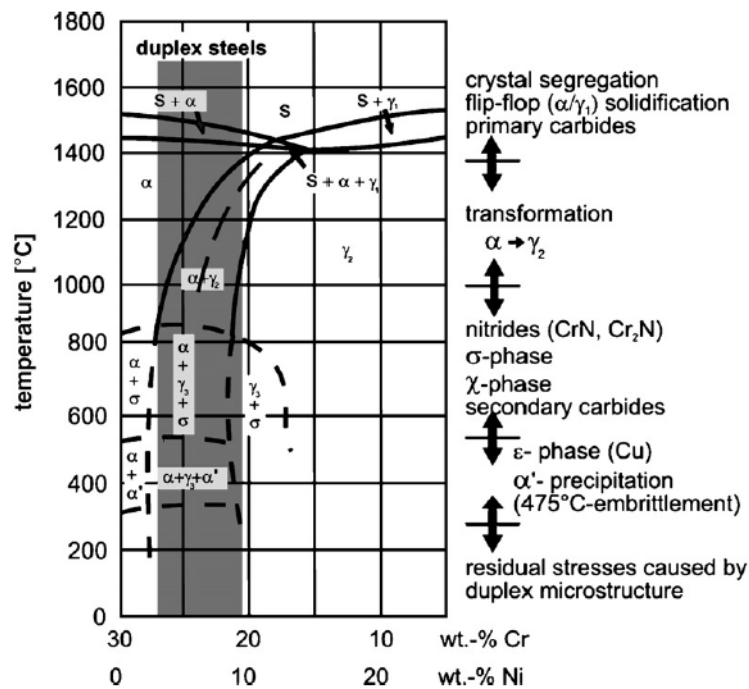


Figure III.1 : Diagramme pseudo-binaire Fe-Cr-Ni [23]

Dans ce chapitre, nous présentons quelques résultats des recherches effectuées sur le comportement à la corrosion des soudures duplex. Que nous résumons comme suit :

III.2 Les facteurs influant sur la sensibilité des soudures duplex à la corrosion

III.2.1 Influence des paramètres du procédé sur les de résistance à la corrosion des soudures Duplex

Différents procédés de soudage existent et peuvent être utilisés sur les aciers duplex. Ainsi on notera entre autres les techniques :

- SMAW (ShieldedMetal Arc Welding)
- GTAW (Gas Tungsten Arc Welding)
- GMAW (Gas Metal Arc Welding)
- SAW (Submerged Arc Welding)

Ces diverses méthodes s'effectuent avec du métal d'apport. D'autres procédés, ne nécessitant pas de métal d'apport, existent mais conduisent généralement à une zone soudée trop riche en ferrite, qui amoindrit les propriétés de résistance à la corrosion [24]. Quelle que soit la méthode de soudage employée, certaines conditions d'exécutions (énergie de l'arc, température, vitesse de refroidissement ...) sont indispensables à connaître pour l'obtention de la meilleure zone soudée possible, tant au point de vue résistance mécanique que résistance à la corrosion.

✓ **Effet de la vitesse de refroidissement :**

Les transformations structurales apparaissent dans la phase de refroidissement. Par conséquent, la vitesse de refroidissement à partir des hautes températures, est d'une importance capitale [25]. Elle influe non seulement sur la microstructure de la ZAT mais également sur sa largeur comme il peut être observé sur la **figure III.1**. Par exemple, pour un acier à 5,5%Ni, le diagramme d'équilibre (établi pour un refroidissement lent) montre que la transformation de la ferrite δ en austénite s'effectue vers 1250°C (point a). Par conséquent, pour une température inférieure (point b) le matériau présente une structure biphasée.

Or si l'on se réfère au diagramme TTT, il est montré que suivant la vitesse de refroidissement, le point b peut être soit de structure purement ferritique si le refroidissement est rapide (point b'), soit de structure biphasée si le refroidissement est lent (point b"). La largeur de la ZAT dépend également de la vitesse de refroidissement : si celle-ci est rapide, la ZAT sera étroite (voire inexistante), et plus elle est lente, plus la ZAT s'élargit [26]. Afin d'obtenir la meilleure ténacité au niveau de la ZAT, il a été préconisé une vitesse de refroidissement comprise entre 50 et 20°C/s [24]. Certains travaux [23] sont orientés vers la simulation d'une ZAT de façon à contrôler d'une part la température maximale et d'autre part, la vitesse de refroidissement. Ces simulations se sont révélées en bonne corrélation avec une zone soudée réelle, d'un point de vue métallographique.

✓ **L'énergie de l'arc :**

La vitesse de refroidissement dépend d'un autre paramètre qui est l'énergie de l'arc à souder (rapportée sur la longueur à souder). Une étude, menée sur l'influence de cette énergie à la fois sur les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion de plusieurs duplex, a conduit à des valeurs situées entre 0,5 et 2,5 kJ/mm [28]. D'un point de vue économique, il a été préconisé une énergie de l'arc ne dépassant pas 1,5 kJ/mm [29]. Pour des alliages contenant de l'azote, il faut une énergie supérieure à 0,5 kJ/mm afin d'obtenir une teneur en austénite de la ZAT acceptable [30].

✓ **Le métal d'apport :**

Le métal d'apport est un point très important dans les opérations de soudage. Le choix de celui-ci est déterminant pour les teneurs finales en ferrite et en austénite. Le métal d'apport doit avoir une composition chimique similaire à celle du métal de base avec cependant un enrichissement en nickel [30,31] de l'ordre de 3 à 4%, qui permet d'augmenter la teneur en

austénite dans la ZAT et la ZF et d'obtenir ainsi une structure se rapprochant de 50% δ / 50% γ . De même, l'azote a une action bénéfique [32], tant dans le métal de base que dans le métal d'apport, sur la résistance à la corrosion car il permet de limiter les précipitations de carbures de chrome aux joints de grains.

Une opération de soudage conduit généralement à la formation d'une couche d'oxyde en surface, lors du refroidissement. Cette couche peut être protectrice si elle contient notamment des oxydes de chrome type Cr_2O_3 [23].

Enfin, il a été observé que si toutes les précautions sont prises pour limiter les transformations structurales (température, métal d'apport, énergie de l'arc ...) alors les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion du joint soudé sont similaires à celles du métal de base [30].

Finalement, les conditions de soudage sont d'une importance capitale dans la mesure où elles réduisent les changements microstructuraux pouvant entraîner des modifications sur le plan de la résistance mécanique et de la résistance à la corrosion.

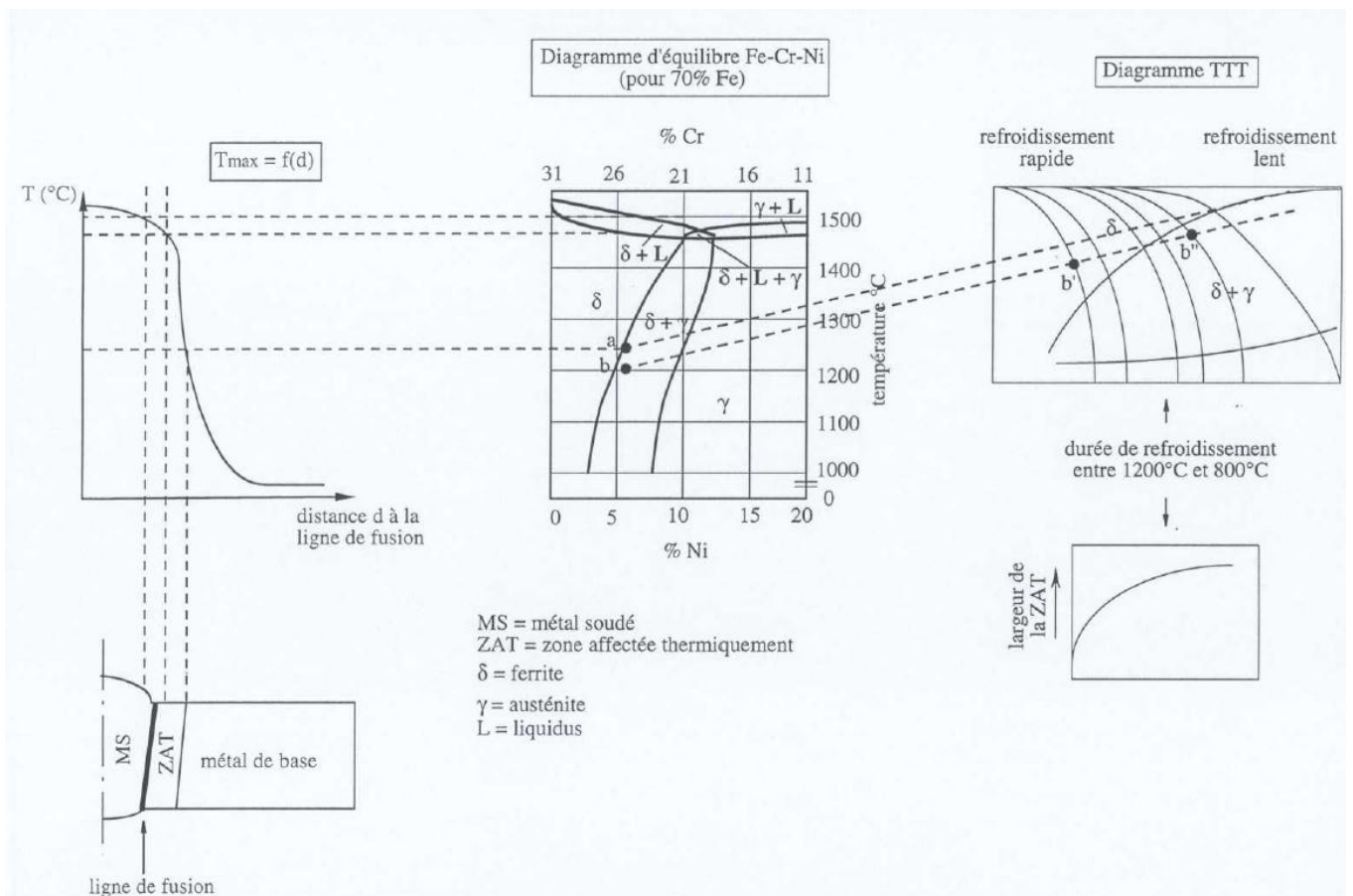


Figure III.2 . Influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure de la ZAT (d'après Spaehn[27])

III.2.2 influence du milieu sur la résistance à la corrosion des soudures duplex

En ce qui concerne la résistance à la corrosion, une étude effectuée en milieu chloruré et en milieu contenant H₂S [33] a montré une légère baisse de résistance au niveau des zones hautement ferritiques. Toutefois le matériau soudé semble avoir une résistance à la fissuration par corrosion sous contrainte comparable à celle du métal de base. Ceci est confirmé par d'autres travaux effectués dans des solutions NaCl ou CaCl₂ [34] : les différents duplex soudés n'ont pas montré de fissuration . De même, le potentiel de piqûration mesuré sur plusieurs types de duplex s'est avéré identique pour la ZAT et le métal de base [25] . Des études dans MgCl₂ effectuées sur un duplex non équilibré (pourcentage de ferrite et d'austénite différent) soudé, ont montré une très faible sensibilité à la corrosion sous contrainte lors d'essais à charge constante [29]. Une zone très mince proche de la ZAT a été sensibilisée, et la CSC s'est développée dans la ferrite de la ZAT due à la diffusion du nickel dans cette phase.

D'autres travaux dans MgCl₂ ont montré que le mode de fissuration est transgranulaire dans le métal de base mais passe en mode interphase dans la zone de fusion (la fissure se propage le long des interfaces ferrite/austénite) [26]. Cette fissuration serait due à la

déchromisation produite par les précipitations au niveau des interfaces. Or des observations en microscopie électronique à transmission ont permis d'identifier un enrichissement en chrome au niveau des joints de phase du métal soudé. Mais il semblerait que ces observations aient été effectuées sur les précipités eux-mêmes et non pas sur les interphases, entraînant une erreur d'interprétation.

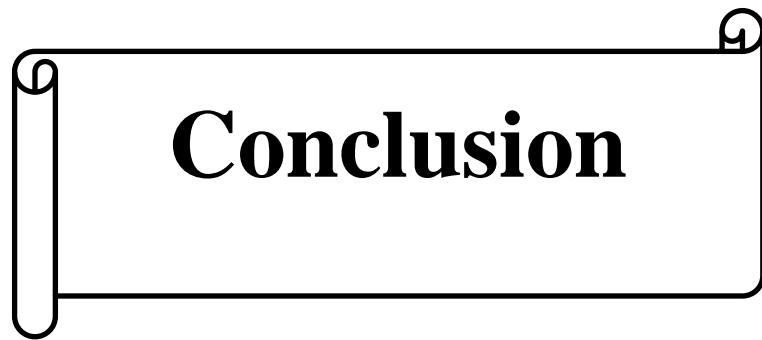
III.2.3 Dans le cas des assemblages hétérogènes :

Plusieurs auteurs ont étudié les phénomènes de corrosion des soudures hétérogènes. Ces assemblages concernent particulièrement les combinaisons suivantes : DSS/SS, DSS/DSS, DSS/acier au carbone.

Toutes ces études ont montré encore une fois que le phénomène de la corrosion de ce type de soudure est lié aux différents facteurs suivants :

1. Les paramètres du procédé (métal d'apport, énergie de l'arc,...) qui influent sur la vitesse de refroidissement et par conséquent sur les transformations de phases et précipitation qui à leur tour dégradent la résistance à la corrosion.
2. La teneur en ferrite a été évoquée à plusieurs reprises. Nous rappelons de façon sommaire que cette teneur en ferrite dépend :
 - de l'équilibrage entre éléments alphagènes (Cr, Mo, Si, etc.) et éléments gammagènes (Ni, Cu, C, N, etc.);
 - de la température à laquelle le métal est chauffé au cours des traitements thermiques ou au cours des cycles de soudage.
 - Pour un alliage donné, cette teneur dépend donc beaucoup des procédés de soudage et des gammes de soudage : ces paramètres doivent être examinés avec beaucoup de soins en raison de leur grande influence non seulement sur les propriétés mécaniques mais surtout sur la résistance à la corrosion.

La maîtrise correcte de la teneur en ferrite est en effet le point essentiel dans la mise en œuvre industrielle de ces aciers, en raison de ses répercussions, essentiellement, sur les propriétés de résistance à la corrosion.



Conclusion

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons élaboré une synthèse bibliographique sur les résultats des études effectuées sur le comportement à la corrosion des soudures en aciers inoxydables duplex.

Lors d'une opération de soudage, l'équilibre de la ferrite-austénite est perturbé à la fois dans le métal fondu (MF ou ZF) et dans la zone affectée par la chaleur (ZAC ou ZAT). En effet, les soudures d'aciers austéno-ferritiques sont caractérisées par une élévation de la teneur en ferrite dans la ZAT et dans le métal déposé de même composition que le métal de base. Cet enrichissement est imputable aux cycles thermiques de soudage dont la vitesse de refroidissement est trop rapide pour une retransformation complète en austénite de la ferrite formée au chauffage. Ce nouvel état microstructural altère les propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion de l'acier.

Les principaux des résultats de cette synthèse bibliographique sont énoncés ci-après.

1-La microstructure et l'équilibre de phase δ/γ dans les aciers duplex change de manière significative lors de l'opération de soudage. Dans la zone de surchauffe (ZAT adjacente à la ligne de fusion), la microstructure de l'acier est portée jusqu'au domaine ferritique monophasé lors du chauffage par le cycle thermique du soudage. En raison du refroidissement rapide une grande partie de cette ferrite persiste à température ambiante. La microstructure résultante est donc caractérisée par de fortes teneurs en ferrite. Dans la zone de recuit partiel (zone adjacente au métal de base), la microstructure est sujette à des phénomènes de recristallisation et de croissance des grains. L'équilibre de phase δ/γ dans cette zone est moins perturbé que celui dans la zone de surchauffe. Dans la zone fondue, la structure de solidification résulte du mode de solidification ferritique ; elle est constituée de gros grains de ferrite δ dans lesquels précipite l'austénite sous différentes morphologies. La microstructure finale et le rapport de phase δ/γ dans cette zone varient en fonction du procédé de soudage (nombre de passe par exemple).

2-Plusieurs facteurs peuvent influencer la sensibilité à la corrosion des soudures duplex. Les principaux sont les suivants :

3-Les paramètres procédés de soudage : Quelle que soit la méthode de soudage employée, certaines conditions d'exécutions (énergie de l'arc, température, vitesse de refroidissement, le métal d'apport..) sont indispensables à connaître pour l'obtention de la

meilleure zone soudée possible, tant au point de vue résistance mécanique que résistance à la corrosion :

4-Effet de la vitesse de refroidissement :Les transformations structurales apparaissent dans la phase de refroidissement. Par conséquent, la vitesse de refroidissement à partir des hautes températures, est d'une importance capitale. Elle influe non seulement sur la microstructure de la ZAT mais également sur sa largeur

5-L'énergie de l'arc : La vitesse de refroidissement dépend d'un autre paramètre qui est l'énergie de l'arc à souder (rapportée sur la longueur à souder). Une étude, menée sur l'influence de cette énergie à la fois sur les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion de plusieurs duplex, a conduit à des valeurs situées entre 0,5 et 2,5 kJ/mm [28]. D'un point de vue économique, il a été préconisé une énergie de l'arc ne dépassant pas 1,5 kJ/mm [VAROL.I]. Pour des alliages contenant de l'azote, il faut une énergie supérieure à 0,5 kJ/mm afin d'obtenir une teneur en austénite de la ZAT acceptable [30].

6-Le métal d'apport : Le métal d'apport est un point très important dans les opérations de soudage. Le choix de celui-ci est déterminant pour les teneurs finales en ferrite et en austénite. Le métal d'apport doit avoir une composition chimique similaire à celle du métal de base avec cependant un enrichissement en nickel de l'ordre de 3 à 4%, qui permet d'augmenter la teneur en austénite dans la ZAT et la ZF et d'obtenir ainsi une structure se rapprochant de 50% δ / 50% γ . De même, l'azote a une action bénéfique [25], tant dans le métal de base que dans le métal d'apport, sur la résistance à la corrosion car il permet de limiter les précipitations de carbures de chrome aux joints de grains.

7- Une opération de soudage conduit généralement à la formation d'une couche d'oxyde en surface, lors du refroidissement. Cette couche peut être protectrice si elle contient notamment des oxydes de chrome type Cr_2O_3 [23].

8-Influence du milieu sur la résistance à la corrosion des soudures duplex

La plupart des études effectuées(corrosion dans les milieux chlorurés et H_2S) ont montré une légère baisse de résistance au niveau des zones hautement ferritiques .

9-Dans le cas des assemblages hétérogènes :

Plusieurs auteurs ont étudié les phénomènes de corrosion des soudures hétérogènes. Ces assemblages concernent particulièrement les combinaisons suivantes : DSS/SS, DSS/DSS, DSS/acier au carbone.

Toutes ces études ont montré encore une fois que le phénomène de la corrosion de ce type de soudure est lié aux différents facteurs suivants :

10-Les paramètres du procédé (métal d'apport, énergie de l'arc,...) qui influent sur la vitesse de refroidissement et par conséquent sur les transformations de phases et précipitation qui à leur tour dégrade la résistance à la corrosion.

11-La teneur en ferrite a été évoquée à plusieurs reprises. Nous rappelons de façon sommaire que cette teneur en ferrite dépend :

12-de l'équilibrage entre éléments alphagènes (Cr, Mo, Si, etc.) et éléments gammagènes (Ni, Cu, C, N, etc.);

13-de la température à laquelle le métal est chauffé au cours des traitements thermiques ou au cours des cycles de soudage.

14-Pour un alliage donné, cette teneur dépend donc beaucoup des procédés de soudage et des gammes de soudage : ces paramètres doivent être examinés avec beaucoup de soins en raison de leur grande influence non seulement sur les propriétés mécaniques mais surtout sur la résistance à la corrosion.

15-La maîtrise correcte de la teneur en ferrite est en effet le point essentiel dans la mise en œuvre industrielle de ces aciers, en raison de ses répercussions, essentiellement, sur les propriétés de résistance à la corrosion.



Références

Références :

- [1]. BADJI, M. BOUABDALLAH, B. BACROIX, C. KAHLOUN, B. BELKESSA, H. MAZA. Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds, Mater Charact.
- [2]. T. WATANABE ET ALL, "Grain-boundary behaviour in the heat affected zone of an austenitic stainless steel and its relation to weld metal grain growth", Welding International 1995 9 (12) 967-975
- [3]. ANTHONY JOHN COMER, "Corrosion fatigue of a superduplex stainless steel weldment", school of mechanical and manufacturing engineering, faculty of engineering and computing", Dublin City University. Doctorat thesis 2003
- [4]. POHLM., STORZO., GLOGOWSKI. "Effect of intermetallic precipitation on the properties of duplex stainless steel", Materials Characterization, vol. 58, no. 1, p. 65-71, 2007.
- [5]. B. CHASSIGNOLE. "Influence de la structure métallurgique des soudures en acier inoxydable austénitique sur le contrôle non destructif par ultrasons". Thèse de doctorat, INSA Lyon 2000.
- [6]. SHAHRIAR SHARAFI "Microstructure of super-duplex stainless steels". Doctorat thesis, University of Cambridge 1993
- [7]. W. F. SAVAGE. "Solidification, ségrégation et imperfections des soudures. Soudage et techniques connexes", vol 34, n°11-12 (1980), pp .388-403.
- [8]. H. Granjon. "Bases Métallurgiques du soudage".
- [9]. C. J. LONG, W.T. DELONG, "The ferrite content of austenitic stainless steel weld metal". Welding journal, 52 (1973) 281-287.
- [10]. JEAN-LOUIS MOIRON, "Souder les aciers inoxydables", edit. SIRPE, Août 2000
- [11]. ALVAREZ "Duplex Stainless Steels Edited by Iris Alvarez-Armas Suzanne Degallaix-Moreuil", Published by ISTE Ltd and John Wiley 2009.
- [12]. V. MUTHUPANDIA ET ALL, "mechanical properties of power beam processed duplex stainless steel (UNS 31803) weld metals", Materials Letters 59 (2005) 2305 – 2309.
- [13]. KHATAK H.S ET BALDEVRAJ, "Corrosion of austenitic stainless steels, mechanism, mitigation and monitoring", 2002, Narosa publishing house

- [14] J.O. NILSSON. “ Overview: Super duplex stainless steels”, Mater.Sci.Tech, 8(8), (1992), 685-700.
- [15] . V.S. MOURA, L.D. LIMA, J.M. PARDAL, A.Y. KINA, R.R.A. Corte and S.S.M.
- [16] .Y.H. YANG, B. YAN, J. Wang and J.L. Yin, “ The Influence of Solution Treatment Temperature on Microstructure and Corrosion Behavior of High Temperature Ageing in 25%”,
- [17] J.K.RAVINDRANATHS.N.MALHOTRA , “ The influence of aging on the intergranular corrosion of 22 chromium-5 nickel duplex stainless steel. Corrosion Science Volume 37”, Issue 1, January 1995, Pages 121-129, 131-132
- [18] .SVEN BERNHARDSSON , “ Corrosion performance of a high-nickel alloy Materials & Design ,Volume 10”, Issue 4, July–August 1989, Pages 186-196
- [20]. FRANCESCO IACOVIELLO, “ Fragilisation par l’hydrogène de l’acier inoxydable austeno-ferritique Z2CND2205- rôle de la microstructure”, thèse de doctorat 1997
- [21]. ROBERT GUNN. “ Duplex stainless steel, microstructure, properties and application”,
- [22]. R. DOHNKE, C. GILLESSEN, “ T. Ladwein and U. Reichel, StainlessSteel Europe”,
- [23]. CHEN S H, HEHR t ., YANGI.j. “ Hydrogensulphide stress corrosion cracking of TIG and laser welded 304 stainless steel”, ,Corrosion Science, vol .36, n°12, pp .2029-2041 (1994) .
- [24] . LIPPOLD J.C., VAROL I., Baeslack.W.”Microstructural evolution in duplex stainless steel weldments”, “Duplex Stainless Steel'91” ,Beaune, France, Editions de physique, pp .383-391(1992) .
- [25] LARDON J.M., CHARLES J., DUPOIRON F., PUGEAULT P., CATELIN D”Duplex stainless steel as modern material : corrosion resistance of base metal and welded joints”, “Stainless Steel'87”, York, UK, septembre, pp.14-16 (1987)
- [26] LYLE JR F.F.”Stress corrosion cracking susceptibility of weldments in duplex stainless steels”, Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries, St Louis, Missouri, USA, p .69(1989).

- [27] .OGAWA K., MIURA M., AZUMA S., KUDO T."Ni diffusion at ayinterface and SCC resistance of weldment in non-equilibrium duple x stainless steel", Welding International, vol .4, n°11, pp .857-862 (1990) .
- [28] . LUNDQVIST B ., NORBERG P."Weldability aspects and weld joint properties of duplex stainless steels", Welding journal, vol.67, n°7, pp.45-51 (1988) .High Perform .Alloys", mai-juin, vol.25, n°3, pp.12-13 (1989) .
- [29]. VAROL I ., LIPPOLD J.C., BAESLACK W .A. "Welding of duplex stainless steels", Key Engineering Materials, vol .69 & 70, pp .217-251(1992).
- [30] . YATES D., URMSTON S ., MEDFORTH J."The weldability and properties of duplex stainless steels", "Materials United in the Service of the Man", Perth, Western Australia, septembre, vol.2, pp.17-21 (1990) .
- [31] . YATES D., URMSTON S ., MEDFORTH J. "The weldability and properties of duplex stainless steels", "Materials United in the Service of the Man, " Perth, Western Australia, septembre, vol.2, pp.17-21 (1990) .
- [33].GOOLH J "A review of stress corrosion cracking of welded duplex ferritic/austenitic stainless steels" ,Welding in the World, vol .24, n°7/8, pp .148-166 (1986) .
- [34] . RAVI R., HONAVAR D.S . "Welding of duplex stainless steels", Tools & Alloy Steels, vol.24, n°8, pp .247-254 (1990).