

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA



-

Faculté des sciences de l'ingénierat

Année : 2014/2015

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

## MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER

***Résistance à la corrosion des joints soudés par le procédé  
TIG, d'un assemblage hétérogène 304L /A9étamé, dans  
NaCl 32g/l.***

Option

**Rhéologie et Génie des Surfaces**

Par

***Badreddine MAALEM***

**DIRECTEUR DE MEMOIRE : D<sup>R</sup> Omar ASSALA**

**MCA Université ANNABA**

**DEVANT LE JURY :**

**PRESIDENT : MOHAMED ZINE TOUHAMI**

**Prof Université ANNABA**

**EXAMINATEURS : MOHAMED LABAIZ**

**Prof Université ANNABA**

**HAMIDA ESSOM**

**Prof Université ANNABA**

**LOUAFI SNANI**

**MCA Université ANNABA**

## **DEDICACE**

*Je dédie ce Mémoire*

*A ma mère et mon père pour leur soutien indéfectible,*

*A la mémoire de mon beau-père Mohamed, ainsi qu'à ma belle-mère  
pour son continuel soutien et encouragement,*

*A ma chère **femme**, et mes petits-enfants Chifa, Dhia, et Ibrahim,*

*A mes chers amis Saad, Belgacem, Youcef et Hakim,*

*A mes frères et sœurs,*

*A tous mes proches,*

*A tous mes enseignants du primaire à l'université notamment mon  
encadreur D<sup>r</sup> Omar ASSALA,*

*A toute la promotion de post-graduation 2005/2006.*

*Badreddine.*

# *Remerciements*

Ce travail a été effectué au laboratoire de département de métallurgie et génie des matériaux, faculté de sciences de l'ingénierat, université Badji Mokhtar Annaba en collaboration avec le centre de soudage et contrôle CSC à Chéraga –Alger-.

Je tiens tout d'abord à remercier Mr le **P<sup>f</sup> M.Z.TOUHAMI** d'avoir accepté de présider mon jury, je lui exprime mon éloge et gratitude pour l'encouragement et l'attention constante qu'il a portés à cette étude.

Je remercie tout particulièrement mon directeur de thèse Mr **D<sup>f</sup> O.ASSALA**, pour son encadrement, sa confiance, pour ses conseils techniques qu'il m'a prodigués et pour l'encouragement et l'attention constante qu'il a porté à cette étude, et pour être rendu disponible tout au long de mes travaux je lui exprime de tout mon cœur respect et considération dans les moments les plus difficiles que j'ai rencontrés.

Je suis très sensible à l'intérêt que Mr **P<sup>f</sup> M. LABAIZ**, en acceptant de faire partie de ce jury et je l'en remercie vivement.

Mes remerciements vont également à Mr **P<sup>f</sup> H.ESSOM** pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de faire partie de ce jury malgré ces occupations, j'exprime mes sentiments très respectueux et reconnaissants.

Mes remerciements les plus distingués vont également à Mr **D<sup>R</sup> L.SNANI** pour l'intérêt qu'il me fait en acceptant de faire partie de ce jury, je lui exprime toute ma gratitude et reconnaissance.

Je tiens à remercier **M<sup>f</sup> S.OUALAM** du centre de soudage et contrôle CSC, pour son aide précieuse qu'il m'a portée tout au long de la réalisation de la soudure, pour sa patience, sa très grande disponibilité mais également pour sa gentillesse.

Mes sincères remerciements vont également aux membres de laboratoire de métallurgie et de l'URASM. Ainsi qu'à tous les gens de près ou de loin qui ont contribué à la réalisation de ce modeste travail.

# **SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>PREMIERE PARTIE</b>	
<i>I.1 Le soudage TIG (Tungsten Inert Gas) : application aux aciers inoxydables.</i>	<b>4</b>
<i>I.2 Principe.</i>	<b>4</b>
<i>I.3 - Paramètres technologiques.</i>	<b>5</b>
<i>I.3.1 Nature du courant de soudage.</i>	<b>5</b>
<i>I.3.2 Intensité et vitesse de soudage.</i>	<b>7</b>
<i>I.3.3 Nature de l'électrode.</i>	<b>7</b>
<i>I.3.4 Gaz de protection.</i>	<b>7</b>
<i>I.3.5 Effet des paramètres de soudage.</i>	<b>8</b>
<b>DEUXIEME PARTIE</b>	
<i>I.4. Aciers inoxydables austénitiques.</i>	<b>8</b>
<i>I.4.1. Caractéristiques générales.</i>	<b>9</b>
<i>I.4.2. Rôle des principaux éléments d'addition.</i>	<b>10</b>
<i>I.5.1 Soudabilité des aciers inoxydables austénitiques.</i>	<b>11</b>
<i>I.5.2 Moyens utilisés de prévention contre la corrosion.</i>	<b>13</b>
<i>I.5.3. Les assemblages hétérogènes.</i>	<b>14</b>
<i>I.5.4. Aspect généraux.</i>	<b>14</b>
<i>I.6 Les principaux défauts de soudage.</i>	<b>15</b>
<i>I.6.1 Les fissures de solidification.</i>	<b>15</b>
<i>I.6.2. La fissuration à froid.</i>	<b>19</b>
<i>I.6.3. Les porosités.</i>	<b>21</b>

## CHAPITRE II

### TYPES DE CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

<i>II.1 La corrosion intergranulaire.</i>	23
<i>II.2 La corrosion par piqûration.</i>	28
<i>II.3 Sensibilisation des aciers inoxydables à la corrosion localisée.</i>	29
<i>II.3.1. Mise en évidence.</i>	29
<i>II.3.2. Mécanisme.</i>	29
<i>II .3.3. Quantification.</i>	30
<i>II .3.4 Remèdes.</i>	34
<i>II.4. Réactions électrochimiques.</i>	35
<i>II.4.1. Cinétique de corrosion.</i>	36
<i>II.4.2. Méthode électrochimique.</i>	36
<i>II.4.3. Loi de Tafel.</i>	37
<i>II.4.4. Equation de Stern et Geary.</i>	38
<i>II.5. Techniques non stationnaires.</i>	38
<i>II.5.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique.</i>	38
<i>II.5.2. Principe de la méthode.</i>	39
<i>II.5.3. Circuit équivalent.</i>	41

## CHAPITRE III

<i>III .1. Moyens utilisés dans le cadre de l'étude.</i>	59
<i>III .1.1. Dispositif de soudage TIG.</i>	59
<i>III.1.2.Choix des matériaux.</i>	60
<i>III.2. Préparation des échantillons.</i>	62
<i>III.3.1. Conditions opératoires.</i>	66
<i>III.3.2. Dureté dans le cordon de soudure TIG A9/AISI304L.</i>	67
<i>III.4. Tests électrochimiques.</i>	70
<i>III.4.1. Techniques opératoires.</i>	71

<i>III.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique.</i>	73
<b>CHAPITRE IV</b>	
<i>IV. Résultats expérimentaux et analyses.</i>	80
<i>IV.1 joints soudés 304L/304L.</i>	80
<i>IV.1.1 Microstructure.</i>	80
<i>IV.1.2 Filiation de microdureté.</i>	81
<i>IV.1.3 Analyses électrochimiques.</i>	82
<i>IV.2 joints soudés A9/A9.</i>	94
<i>IV.2.1 Microstructure.</i>	94
<i>IV.2.2 Filiation de microdureté.</i>	97
<i>IV.2.3 Analyses électrochimiques.</i>	98
<i>IV.3 Etude de jonction hétérogène AISI304L/A9.</i>	102
<i>IV.3.1 Microstructure.</i>	102
<i>IV.3.2 Dureté dans le cordon de soudure TIG A9/AISI304L.</i>	103
<i>IV.3.3. ANALYSES ELECTROCHIMIQUES - TESTS DE CORROSION.</i>	105
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	109
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	111

## LISTE DES FIGURES

Page

<i>Figure I.1 : Principe du procédé de soudage TIG simple flux.....</i>	<i>4</i>
<i>Figure I.2: Caractéristiques des modes de fonctionnement possibles pour le soudage TIG... </i>	<i>5</i>
<i>Figure I.3: Diagramme d'équilibre Fe – Cr.....</i>	<i>10</i>
<i>Figure I.4: Diagramme de Schaeffler.....</i>	<i>12</i>
<i>Figure I.5: Localisation de fissures de solidification.....</i>	<i>15</i>
<i>Figure I.6: Exemple de fissuration à froid. ....</i>	<i>19</i>
<i>Figure II.1: Joint de grain d'un acier inoxydable sensibilisé.....</i>	<i>24</i>
<i>Figure II.2: appauvrissement local en chrome pouvant être à l'origine de corrosion.....</i>	<i>25</i>
<i>Figure II .3: mécanismes de la corrosion intergranulaire.....</i>	<i>27</i>
<i>Figure II.4: schéma du profil de concentration en chrome près des carbures.....</i>	<i>30</i>
<i>Figure II.5 : Courbe intensité-potentiel de deux aciers inoxydables.....</i>	<i>31</i>
<i>Figure II.6 : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure II.7 : Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique.....</i>	<i>41</i>
<i>Figure II.8 : Tracé dans le plan complexe d'impédance d'une interface électrochimique et circuit équivalent.....</i>	<i>42</i>
<i>Figure II.9 : Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption.....</i>	<i>43</i>
<i>Figure II.10 : Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie.....</i>	<i>44</i>
<i>Figure II.11: Modèle physique du revêtement parfait, et le circuit électrique équivalent... </i>	<i>44</i>
<i>Figure II.12 : Schéma électrique équivalent d'un système avec revêtement poreux sans interface métal / électrolyte. ....</i>	<i>45</i>
<i>Figure II.13 : Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal.....</i>	<i>46</i>
<i>Figure II.14 : Schéma électrique équivalent du système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière. ....</i>	<i>46</i>
<i>Figure II.15 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.....</i>	<i>47</i>
<i>Figure II.16 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.....</i>	<i>48</i>
<i>Figure II.17 : Courbe d'impédance de Nyquist, Soudure A9/304L.....</i>	<i>52</i>

<b>Figure II.18</b> : Courbe d'impédance de Nyquist, Soudure 304L/304L.....	53
<b>Figure II.19</b> : Courbe d'impédance de Nyquist, Soudure A9/A9.....	55
<b>Figure III.1</b> : Machine de soudage (Square Wave TIG – 355). [CSC Chéraga-Alger].....	59
<b>Figure III.2</b> : microscope optique zwick [Laboratoire de métallurgie-Annaba].....	62
<b>Figure III.3</b> : Macrographies des cordons de soudure de différentes configurations.....	63
<b>Figure III.4</b> : Microduromètre ZWICK. [Laboratoire de métallurgie, Annaba].....	64
<b>Figure III.5</b> : Filiation de microdureté sur échantillons en coupe transversale.....	64
<b>Figure III.6</b> : Empreinte du pénétrateur dans la pièce à tester. ....	65
<b>Figure III.7</b> : schéma du joint soudé.....	66
<b>Figure III.8</b> : Filiation de microdureté A9/AISI 304 L.....	67
<b>Figure III.9</b> :micrographie de joint hétérogène A9/304L.....	67
<b>Figure III.10</b> : micrographie du joint inox. X200 (Acide oxalique 10%).....	68
<b>Figure III.11</b> : Schéma D'installation Du Système De Mesure Electrochimique.....	71
<b>Figure III.12</b> : cellule électrolytique.....	72
<b>Figure III.13</b> : Schéma d'une fonction de transfert.....	73
<b>Figure III.14</b> : Schéma d'un système électrochimique non linéaire.....	74
<b>Figure III.15</b> : Représentation schématique du double couche par Kauffman.....	75
<b>Figure III.16</b> : Schéma électrique équivalent du système.....	76
<b>Figure III.17</b> : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique....	76
<b>Figure III.18</b> : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique....	77
<b>Figure IV.1</b> : MICROGRAPHIES 304L X200(ACIDE OXALIQUE 10%).....	80
<b>Figure IV.2</b> : Filiation de la microdureté selon la largeur du joint inox304L.....	81
<b>Figure IV.3</b> : Aspect de la microstructure obtenu après l'essai de corrosion.....	82
<b>Figure IV.4</b> : le potentiel d'abandon en fonction de temps du joint soudé inox304L/304l....	83



<b>Figure IV.5:</b> variation du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'inox 304L sans soudure dans la solution NaCl 32g/l.....	84
<b>Figure IV.6a:</b> courbe de polarisation de l'échantillon inox 304L sans soudure dans la solution de NaCl 32g/l.....	85
<b>Figure IV.6b :</b> courbe de polarisation de l'échantillon inox 304L avec soudure dans la solution de NaCl 32g/l.....	86
<b>Figure IV.7 :</b> Rupture localisée du film passif.....	88
<b>Figure IV.8 :</b> Courbe de polarisation cyclique linéaire de l'échantillon 304L.....	90
<b>Figure IV.9 :</b> Courbe de polarisation cyclique standard montrant les potentiels de corrosion $E_c$ , de piqûration $E_p$ et de repassivation $E_{rep}$ .....	92
<b>Figure IV.10 :</b> Micrographies optiques avec attaque A9 (Nital à 4%).....	94
<b>Figure IV.11a:</b> micrographie de l'acier A9, attaque Nital 4%. (MB). X200.....	95
<b>Figure III.11b:</b> micrographie de l'acier A9, attaque Nital 4%. (MB) x500 .....	96
<b>Figure IV.11c :</b> micrographie de l'acier A9, attaque Nital 4%. (MB) X500.....	96
<b>Figure III.12 :</b> filiation des microduretés des joints soudés.....	97
<b>Figure IV.13 :</b> Variation du potentiel libre de la soudure A9/A9.....	99
<b>Figure IV.14:</b> Courbe de polarisation de l'échantillon A9 avec soudure dans la solution de NaCl 32g/l.....	100
<b>Figure IV.15 :</b> Micrographie optique : Aspect de la microstructure de part et d'autre du joint soudé hétérogène. Acide oxalique 10%. X200.....	102
<b>Figure IV.16a :</b> micrographie de l'acier AISI304L, attaque Acide oxalique 10% (MB)...	104
<b>Figure IV.16b:</b> micrographie de l'acier AISI304L, attaque Acide oxalique 10% (ZF).....	104
<b>Figure IV.17:</b> Variation du potentiel libre de la soudure A9/304L.....	106
<b>Figure IV.18:</b> Courbe potentiodynamique de la jonction A9/304L.....	107

## **LISTE DES TABLEAUX**

**Page**

<i>Tableau II.1: quelques valeurs du coefficient de diffusion et du temps caractéristique de Diffusion pour différentes températures possibles de traitement thermique de « désensibilisation ».</i> .....	35
<i>Tableau II.2: valeurs impédance électrochimique des joints soudés</i> .....	50
<i>Tableau III.1: Caractéristiques de la machine de soudage TIG.</i> .....	58
<i>Tableau III.2: Composition chimique de l'acier A9.</i> .....	59
<i>Tableau III.3: Composition chimique de l'acier AISI 304L.</i> .....	60
<i>Tableau III.4: Paramètres de soudage</i> .....	61
<i>Tableau IV.1 : résultats potentiodynamiques obtenus pour les échantillons 304L.</i> Sans soudure dans NaCl 32g/l.....	80
<i>Tableau IV.2 : résultats potentiodynamiques obtenus pour les échantillons 304L.</i> Avec soudure dans NaCl 32g/l.....	87
<i>Tableau IV.3: résultats potentiodynamiques obtenus pour les échantillons A9</i> .....	100
<i>Tableau IV.4 : valeurs de microdureté sur le joint hétérogène 304L/A9.</i> .....	103
<i>Tableau IV.5 : Paramètres de corrosion des différentes configurations réalisées</i> .....	107

## Liste Des Acronymes

<i>AC</i>	<i>Alternative Current</i>
<i>AISI</i>	<i>American Iron and Steel Institute</i>
<i>DC</i>	<i>Direct Current</i>
<i>DDC</i>	<i>Ductility Dip Cracking</i>
<i>EDS</i>	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i>
<i>GTAW</i>	<i>Gas Tungsten Arc Welding</i>
<i>SIE</i>	<i>Electrochemical Impedance Spectrometry</i>
<i>TIG</i>	<i>Tungsten Inert Gas</i>
<i>UCS</i>	<i>Unit Cracks Susceptibility</i>

304L تم باستعمال طريقة TIG ( ) .

الغير المتجانس للفولاذ الفائق الليانة A9

فالحامات تمت من أجل تعويض التجميع الميكانيكي ( ) في بعض التطبيقات. ومن ناحية أخرى، من أجل تقييم مقاومة الوصلات الملحمة للصدأ لبعض أصناف التآكل، على سبيل المثال التجميع الم .

ثلاث هياكل تم إنجازها، الفولاذين كل على حدا الفائق الليانة A9 304L ثم مع بعضهما.

إن مقارنة متغيرات التآكل (سرعة الصدأ، جهد وتيار التآكل) للهياكل الثلاث تبين أن اللحمة الغير المتجانسة لديها مقاومة أفضل داخل محلول مالح مشبع بالهواء دون اهتياج 32 / NaCl مقارنة مع التجميع المتجانس A9.

**المفاتيح:** اللحام الغير متجانس، TIG

## **Résumé**

Le soudage hétérogène d'un acier extra doux A9 et l'acier inoxydable austénitique AISI304L a été réalisé par le procédé TIG (soudage autogène).

Les soudures ont été faites dans le but de substituer l'assemblage mécanique (rivetage, boulonnage) dans certaines applications. D'un autre côté, pour évaluer la résistance à la corrosion des joints soudés à certains types de corrosion par exemple couplage galvanique.

Trois configurations ont été réalisées, les deux aciers soudés séparément l'acier extra-doux A9 et l'acier inox 304L puis ensemble.

Une comparaison des paramètres de corrosion (vitesse de corrosion, potentiel et courant de corrosion) des trois configurations montre que le joint hétérogène est mieux résistant dans une solution saline aérée sans agitation à 32g/l NaCl que l'assemblage homogène A9.

**Mots clés :** soudage hétérogène, TIG, corrosion galvanique, acier inoxydable.

## **Abstract**

The heterogeneous welding of extra-soft steel A9 and a rustproof austenitic steel AISI304L has been achieved by the TIG process (autogeneous welding).

Soldering have been made in the goal to substitute the mechanical assembly (clinch, bolting) in certain applications. In the other hand, to value the resistance to the corrosion of joints welded to certain types of corrosion galvanic coupling for example.

Three profiles have been achieved; the two welded separately the extra-soft steel A9 and rustproof austenitic steel AISI304L then together steels.

A comparison of corrosion parameters (speed of corrosion, potential and current of corrosion) of the three profiles shows that the heterogeneous joint is good resistant in a saline solution aired without agitation to 32g/l NaCl that homogeneous assembly A9.

**Keywords:** heterogeneus welding, TIG, galvanic corrosion, rustproof steel.

# *INTRODUCTION GENERALE*

---

## **INTRODUCTION**

Ce travail a trait à l'étude de joints soudés hétérogènes inox 304L destiné à l'industrie de l'agro-alimentaire et un acier A9 extra-doux étamé dans le même domaine à l'aide de procédé de soudage TIG.

Grâce à leurs propriétés, les aciers inoxydables austénitiques constituent le principal matériau des équipements agro-alimentaires et plus particulièrement la nuance 304L.

Du fait de sa résistance à la corrosion, aux détergents et aux produits désinfectants ; ils peuvent subir l'entretien, leur grande résistance mécanique, associée à une longévité avérée et un coût relativement réduit en font un matériau idéal pour la réalisation de cuves de collecte de lait et équipement de stockage de viande.

Le procédé de soudage TIG a été inventé pendant la Seconde Guerre Mondiale pour répondre aux besoins de l'industrie aéronautique Américaine pour une méthode d'assemblage du Magnésium Aluminium. Russel Meredith a utilisé le premier procédé TIG pour le soudage du Magnésium en utilisant une électrode en Tungstène et l'Hélium comme gaz de protection à la fin des années 1930.

Le procédé de soudage TIG (Tungsten Inert Gas) ou aussi connu sous le nom de GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) aux États-Unis, est un procédé de soudage très connu ; utilisé dans des applications tels que le domaine aéronautique et naval, industrie pétrolière et pétrochimique, du fait qu'il est soit un procédé associé à des énergies de soudage importantes et de faibles vitesses d'autant qu'il permet une grande flexibilité d'application.

C'est le procédé le plus souple de soudage à l'arc car il ne nécessite pas obligatoirement de métal d'apport pour transmettre la chaleur à la pièce à souder, contrairement au soudage à l'électrode fusible ou enrobée.

La simplicité technologique du dispositif et l'absence de projection en font un procédé de haute qualité facilement automatisable pour des joints de petites dimensions et faibles d'accès.

Ce procédé est également le plus répandu pour le soudage des alliages à base Ti et à base Ni.

## *INTRODUCTION GENERALE*

---

Depuis peu, scientifiques et industriels s'intéressent au soudage des métaux et alliages de composition chimique différente ce qu'on appelle soudage hétérogène. Un procédé qui suscite beaucoup d'intérêt tant sur le volet économique que celui des propriétés mécaniques et métallurgiques de la construction. C'est précisément dans ce contexte que se situe notre travail que nous avons organisé de la manière suivante :

**Le Premier Chapitre** est divisé en deux parties, la première sera consacrée au procédé de soudage TIG, dans laquelle nous aborderons l'historique du procédé, son principe, nous citerons aussi les paramètres technologiques du soudage.

Dans la deuxième partie nous décrirons les aciers inoxydables austénitiques, leurs applications, la soudabilité ainsi que leur résistance à la corrosion. Nous présenterons des résultats obtenus sur quelques assemblages hétérogènes.

**Le Deuxième Chapitre** sera consacré au protocole expérimental. Nous y décrirons les différentes étapes depuis l'exécution de l'opération de soudage jusqu'aux moyens de caractérisation.

Les moyens classiques de caractérisation utilisés permettent de comprendre les différents phénomènes accompagnant l'exécution de l'opération de soudage et post-soudage.

La métallographie, la filiation de microdureté et les techniques relatives aux essais de corrosion dans un milieu préalablement choisi.

**Le Troisième Chapitre** sera consacré à l'interprétation et aux commentaires des résultats obtenus.

Nous discuterons l'effet du milieu sur le comportement de l'assemblage dans les différentes configurations réalisées à la résistance à la corrosion.

Une **Conclusion** générale résumera l'ensemble des résultats obtenus, ainsi que la résistance à la corrosion des joints soudés des configurations réalisées.

**CHAPITRE I,II: SYNTHÈSE**

**BIBLIOGRAPHIQUE**





### I.1 Le soudage TIG (Tungsten Inert Gas) : application aux aciers inoxydables :

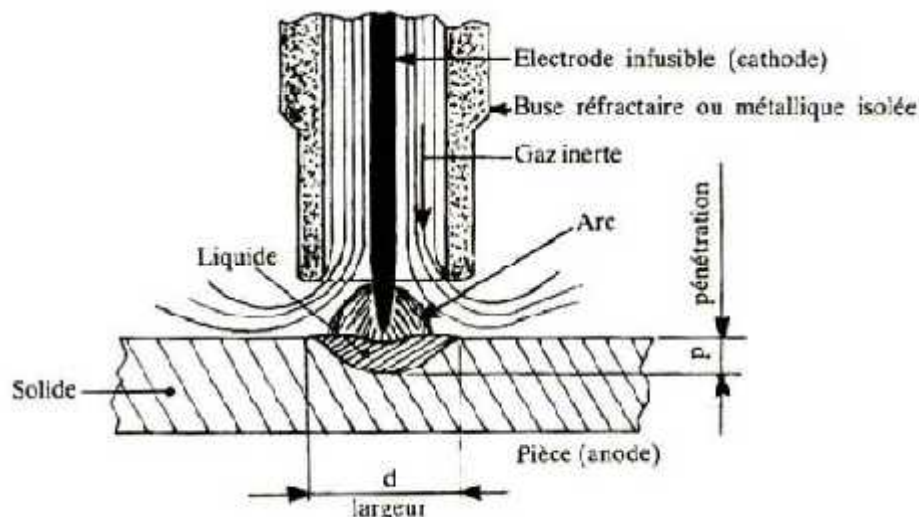
Des soudures de bonne qualité sont facilement obtenues si une protection sous gaz inertes pour des températures au-dessus de 420°C est utilisée et si la propreté des matériaux est assurée.

Le préchauffage n'est pas requis et les fissurations qui peuvent se créer sont souvent en relation avec une contamination du cordon de soudure. En configuration de soudage bord à bord, le pointage avant soudure permet un accostage optimal des bords à souder en évitant un équipement trop élaboré. [1]

### I.2 Principe :

A l'aide d'un courant électrique, on fait jaillir dans une veine d'argon un arc électrique entre une électrode infusible de tungstène et la pièce à souder de polarité opposée. Cet arc électrique engendre un champ magnétique auto-induit qui crée à son tour des forces de Lorentz qui vont entraîner le gaz en projection vers la surface de la pièce.

L'énergie calorifique provenant du plasma constitué des particules d'ionisation du gaz de protection, des électrons de l'arc électrique et d'éléments métalliques vaporisés, permet de faire fondre localement la pièce formant ainsi le joint soudé après refroidissement.[1]



**Figure I.1 : Principe du procédé de soudage TIG simple flux. [1]**

La chaleur générée par l'arc électrique  $H$  est donnée par :

$$H = EI / v \text{ (J/mm)}, \quad (\text{I.1})$$

E : tension de l'arc (V)

I : intensité du courant (A)

v : vitesse d'avance de la torche (mm/s)

$H_n$  : énergie réelle déposée (J/mm)

Cependant, à cause des faibles pertes électriques de l'arc, toute la chaleur n'est pas transmise à la pièce à souder.

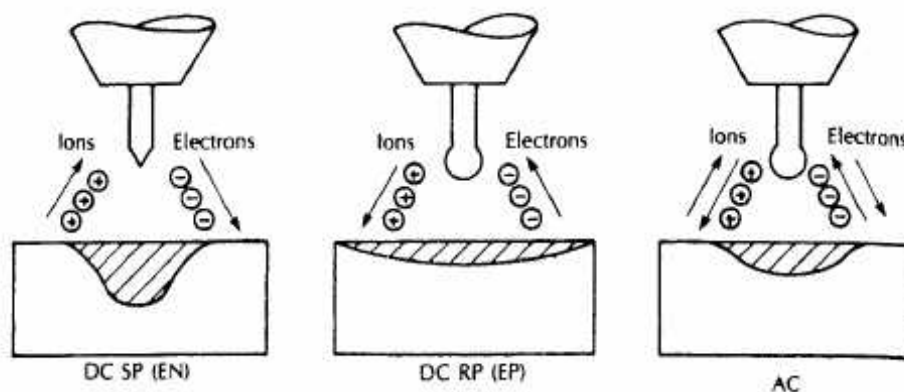
$$\text{La chaleur réellement transmise est : } H_n = f_1 EI / v \quad (\text{I.2})$$

Où  $f_1$  est le coefficient d'efficacité du transfert de chaleur qui est à peu près égal à 0,7 pour le procédé de soudage TIG. [1]

### I.3 - Paramètres technologiques :

#### I.3.1 Nature du courant de soudage :

Les procédés de soudage à l'arc peuvent être utilisés en courant continu (DC), avec l'électrode négative (EN) ou positive (EP), ou en courant alternatif (AC). Ces différentes configurations présentées sur la figure I.2 se traduisent par des différences de morphologies du bain de fusion.



**Figure I.2:** Caractéristiques des modes de fonctionnement possibles pour le soudage TIG. [1]

En courant continu, lorsque l'électrode est connectée à la borne négative (DC-), les électrons sont émis de l'électrode de tungstène vers la pièce de travail de polarité positive.

Ces électrons hautement énergétiques rentrent en collision avec la pièce en abandonnant leur énergie cinétique et génèrent un échauffement considérable.

Il en résulte une pénétration importante, un cordon de soudure étroit mais aussi un apport de chaleur significatif pouvant induire des contraintes résiduelles et des déformations non désirables.

Cependant ce mode est le plus employé pour des procédés comme le TIG où l'électrode est non consommable.

Lorsque l'électrode est connectée à la borne positive (DC+) l'effet de l'apport de chaleur des électrons par leur énergie cinétique se concentre sur l'électrode plutôt que sur la pièce de travail.

Ceci nécessite un refroidissement plus important des électrodes et cela engendre un cordon moins pénétrant, plus large, et un faible échauffement de la pièce de travail. De plus les ions positifs qui rentrent en collision avec la pièce de travail en provenance de l'électrode positive ont un effet nettoyant sur la surface oxydée.

Ce mode de soudage est préconisé pour le soudage de faibles épaisseurs des métaux s'oxydant rapidement comme l'aluminium et le magnésium.

Le courant continu en mode pulsé engendre une succession de temps froids, avec maintien de l'arc, et de temps chauds (pics d'intensité) assurant la pénétration.

Cette technique permet de mieux maîtriser l'énergie apportée à la pièce.

Enfin le courant alternatif peut être utilisé pour alterner les avantages des deux modes cités précédemment durant la moitié des cycles ; la pénétration est assez bonne avec une action de nettoyage des surfaces. [1,2]

**I.3.2 Intensité et vitesse de soudage :**

L'intensité et la vitesse de soudage sont les paramètres les plus importants à contrôler parce qu'ils sont directement liés à la profondeur de pénétration, à la largeur du bain de fusion, et à la qualité du joint soudé.

L'intensité affecte également la tension si la longueur de l'arc (distance entre la pointe de l'électrode et la pièce à souder) est fixée.

Cette étude a également montré que les structures de solidification à gros grains sont reliées à un rapport P/L de la zone de fusion important.

Par conséquent, afin de réduire la taille des grains en zone de fusion tout en conservant une pénétration débouchante nécessaire pour la tenue mécanique de l'assemblage, un compromis vitesse/intensité de soudage doit être établi. [3]

**I.3.3 Nature de l'électrode :**

L'électrode est généralement en tungstène, le tungstène assure une efficacité du courant produit ce qui donne une meilleure condition de soudabilité pour le procédé TIG.

**I.3.4 Gaz de protection :**

Traditionnellement le soudage TIG dans le domaine pétrochimique et pétrolier est effectué sous atmosphère de gaz inerte, mais le soudage à l'air est très pratiqué avec l'utilisation de techniques de protections gazeuses adaptées.

Pour le soudage TIG des aciers inoxydables l'électrode est protégée par un gaz inerte comme l'argon ou l'hélium.

L'argon est le gaz le plus utilisé actuellement dû à un moindre coût et à son faible potentiel d'ionisation qui favorise la formation d'un plasma au passage de l'arc électrique. [4]

**I.3.5 Effet des paramètres de soudage :**

Les paramètres de soudage contrôlent la forme, les dimensions et les structures des régions chauffées du cordon de soudure.

L'énergie nécessaire à la fusion du métal, qui dépend des paramètres tel que la puissance et la vitesse de soudage, contrôle la vitesse de refroidissement.

La vitesse de soudage régit directement la vitesse de croissance du front de solidification et donc également la forme du bain de fusion.

La structure et le mode de croissance des grains dépendent de l'apport calorifique linéaire. La croissance des grains devient très rapide et donne lieu à une structure grossière avec un apport calorifique croissant alors qu'une structure fine est obtenue avec une énergie linéaire modérée.

Ces paramètres affectent également les contraintes thermiques induites qui s'appliquent sur la soudure et qui entraînent la formation de contraintes résiduelles et des distorsions géométriques. [5]

**I.4. Aciers inoxydables austénitiques :**

Les aciers inoxydables austénitiques du type Fe-Cr-Ni représentent 80% du marché mondial des aciers inoxydables.

Ceci est dû au fait que leur structure cristallographique de type CFC leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelles sur un très large domaine de température.

A température ambiante, ces aciers présentent un bon compromis entre résistance mécanique et allongement. La limite d'élasticité est comprise entre 350 et 400 MPa, la résistance à la rupture dépasse 800 MPa et l'allongement à la rupture (A%) peut atteindre 50%.

Un écrouissage du matériau permet d'augmenter la limite d'élasticité et la résistance à la rupture tandis que l'allongement à la rupture diminue, il faut ajouter une excellente soudabilité qui facilite la mise en œuvre.

Fondamentalement, ce sont des alliages Fer - Chrome - Nickel avec des additions variables de Carbone et d'autres éléments qui permettent d'obtenir des propriétés particulières vis à vis de la corrosion, l'oxydation ou la résistance mécanique à haute température (fluage).[5,6]

Ils présentent une structure austénitique à toutes températures (cubique à faces centrées) et ne peuvent donc pas durcir par trempe.

Ils sont beaucoup moins sensibles au phénomène de grossissement de grain à haute température que les aciers ferritiques et, du fait de leur structure (CFC), ils ne présentent pas de rupture par clivage (rupture fragile) ce qui minimise considérablement les conséquences du grossissement des grains et fait d'eux des matériaux de choix pour les applications cryogéniques. [6]

L'absence de transformation structurale en fonction de la température fait que les propriétés mécaniques de ces aciers dépendent uniquement de leur composition chimique (effet de solution solide) et éventuellement du degré d'écrouissage. [6]

#### **I.4.1. Caractéristiques générales :**

Le Fer, le Chrome et le Nickel sont les éléments fondamentaux des aciers inoxydables. Ils sont équilibrés en fonction des conditions particulières de corrosion ou des impératifs de caractéristiques mécaniques à haute température.

Le Carbone par ailleurs est maintenu bas ou stabilisé par du Titane ou du Niobium si l'acier est utilisé pour des raisons de résistance à la corrosion.

C'est cependant le Chrome qui est l'élément fondamental car responsable de la passivité des aciers. Ainsi, pour qu'un acier soit dit inoxydable, il est nécessaire mais aussi suffisant qu'il contienne au moins 13 % de Chrome. [7]

Dans ce cas, la combinaison des actions alphagène et gammagène du chrome et du nickel donne des structures variées suivant la composition dans le diagramme ternaire. pour des teneurs croissantes en nickel et pour une teneur donnée en chrome (18%), montre nettement l'influence du nickel.

On constate une croissance du domaine  $\alpha$  et une diminution progressive des domaines  $\beta$  et  $\gamma$ .

L'addition du nickel élargit, en teneur et température, le domaine austénitique.

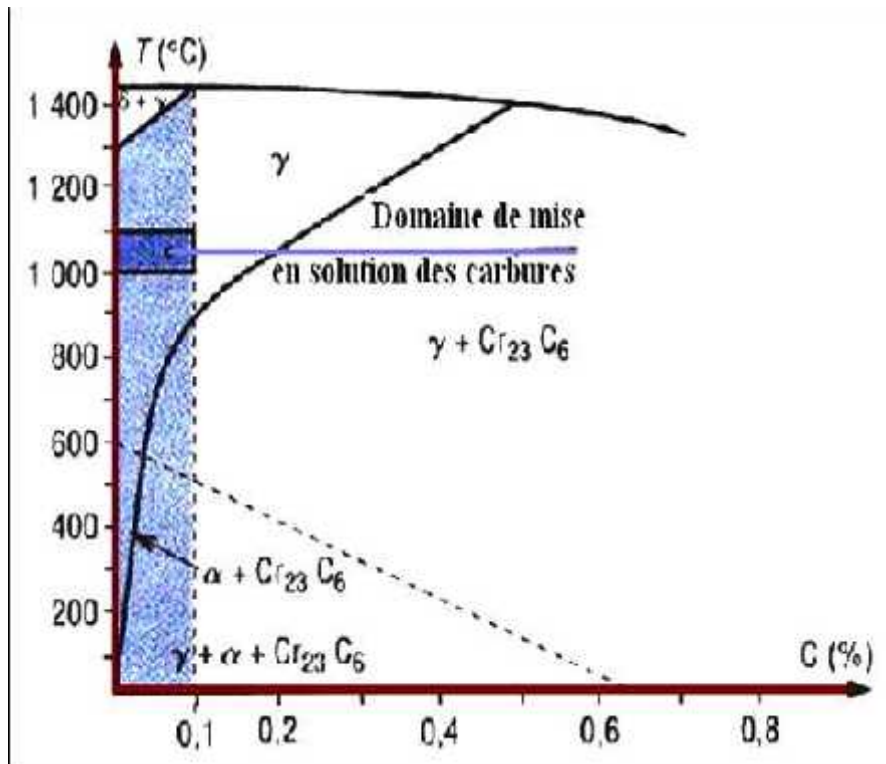


Figure I.3: Constitution des alliages type 18-09 à l'équilibre. [7]

Le diagramme d'équilibre de la figure I.3 montre que selon la teneur en chrome on peut avoir ou ne pas avoir la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  en fonction de la température.

Suivant le type d'application visée (c'est-à-dire les conditions de service) ainsi que les conditions de mise en œuvre, de nombreux alliages répondant à des utilisations plus spécifiques ont été développés.

Ces développements sont basés sur l'influence isolée ou combinée des éléments d'alliage sur les propriétés de l'acier. [8]

#### I.4.2. Rôle des principaux éléments d'addition :

**Le chrome** : élément de base de tous les aciers inoxydables, augmente la résistance à la corrosion (sauf en milieu sulfurique) et la résistance à l'oxydation à chaud.

**Le nickel** : grâce à son rôle gammagène, stabilise l'austénite aussi bien à température ambiante qu'aux températures très basses. Il favorise ainsi la mise en œuvre par déformation plastique.

**Le manganèse** : bien que classé comme élément gammagène, devient alphagène aux teneurs supérieures à 7 %, renforçant ainsi la résistance à la fissuration à chaud lors de solidifications rapides (telles que celles rencontrées dans des opérations de soudage).

**Le carbone** : élément fortement gammagène, contribue à stabiliser l'austénite lors de déformation à froid.

Par contre, il peut provoquer la formation de carbures de chrome  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  intergranulaires qui diminuent la résistance à la corrosion intergranulaire.

**Le silicium** : autre élément alphagène, améliore les propriétés d'emploi à haute température mais diminue la résistance à la fissuration lors du soudage.

Les aciers inoxydables austénitiques contiennent généralement entre 0,02 et 0,10 % de carbone, 17 à 20 % de chrome et 7 à 25 % de nickel. [8.9]

### **I.5. Soudabilité des aciers inoxydables austénitiques :**

Ces aciers ne subissent pas de transformation de phase en fonction de la température. Ils sont donc insensibles au phénomène de trempe et ne présentent donc pas d'augmentation de dureté dans la zone affectée thermiquement.

De plus dans le cas de constructions soudées, ils sont la plupart du temps utilisés à l'état hypertrempé (refroidissement rapide depuis 1050 à 1100° C), c'est-à-dire non écrouis.

- ✓ suivant la composition, il existe ou non à très haute température, un domaine de stabilité de la ferrite . Or, l'expérience montre que la formation d'un minimum de ferrite dans la zone fondue lors de la solidification permet de diminuer considérablement les risques de fissuration à chaud).
- ✓ la quantité de ferrite formée dépend de l'ensemble des éléments alphagènes et gammagènes de la zone fondue. Elle peut être prédite avec une approximation souvent suffisante en calculant les concentrations en chrome et nickel équivalents et en se reportant au diagramme de Schaeffler (figure I.4). [7]



- ✓ Elle peut être prédite avec une approximation souvent suffisante en calculant les concentrations en chrome et nickel équivalents et en se reportant au diagramme de Schaeffler (figure I.4).

En effet, après un maintien prolongé entre 450° et 900° C environ, elle donne naissance à la phase  $\alpha$  particulièrement fragile.

L'apparition de cette phase (composée Fe-Cr à 45% de chrome) provoque une importante diminution de la résistance à la corrosion, de la ductilité ainsi que de la résilience et une augmentation de la dureté.

Cette phase peut être dissoute par un chauffage à une température supérieure à 1000° C.

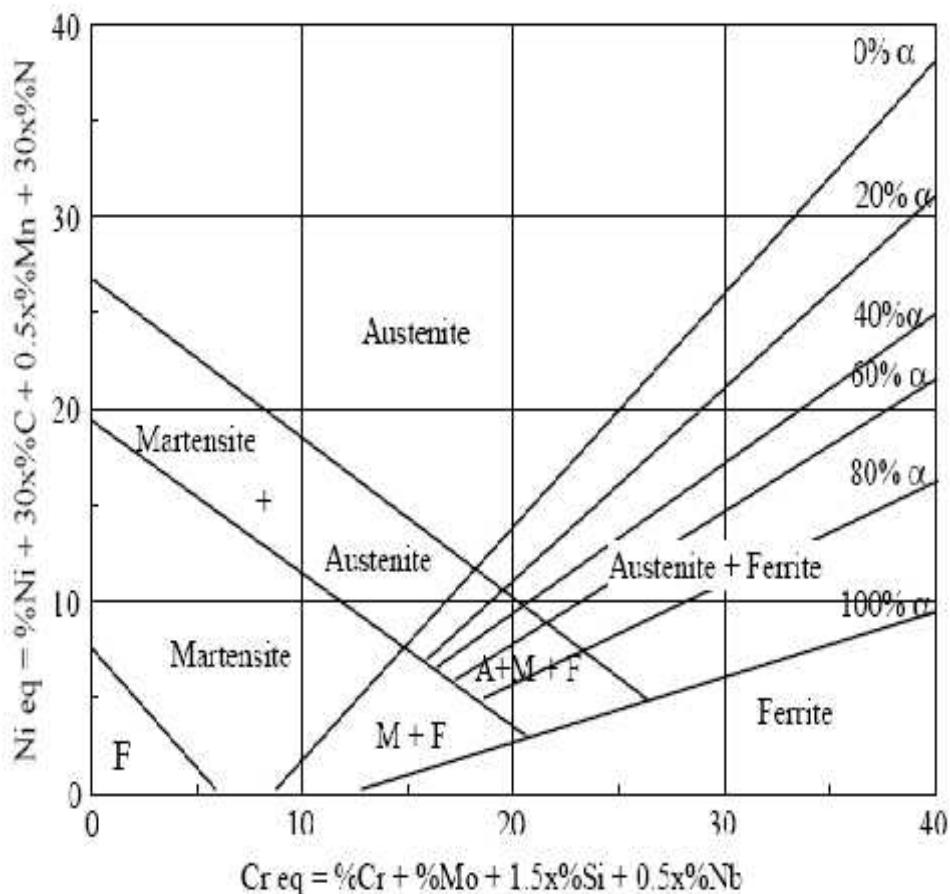


Figure I.4 : diagramme de Schaeffler. [7]

- ✓ La précipitation de carbures de chrome  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (94 % de Cr) après maintien entre 420 et 650 °C peut entraîner, suivant la teneur en carbone de l'acier, une déchromisation importante au voisinage des joints de grains et donc une grande sensibilité à la corrosion de ces zones (corrosion intergranulaire). [9]
- ✓ Le temps de maintien nécessaire à, la précipitation étant très court, ce phénomène se produira dans la zone affectée thermiquement par le soudage. [12,13]

### I.5.2 Moyens utilisés de prévention contre la corrosion :

Utiliser des aciers à basse teneur en carbone (C 0.03).

Dans ces conditions, la quantité de carbures précipités sera faible et la teneur en chrome au voisinage des joints de grains ne descendra pas en dessous du seuil critique d'inoxydabilité (13%).

Effectuer une hypertrempe : un chauffage vers 1050 c suivi d'un refroidissement rapide permet la redissolution des carbures de chrome.

Cette opération est cependant souvent impossible à réaliser immédiatement après soudage.

Utiliser des aciers stabilisés par des additions des éléments fortement carburigènes (Ti, Nb,...) : l'affinité de ces éléments pour le carbone étant supérieure à celle du chrome, les carbures de chrome ne se formeront généralement pas.

L'emploi d'acier stabilisé ne supprime toutefois tous risque de corrosion car il existe au voisinage immédiat des cordons de soudure des zones qui ont été portées au-dessus de la température de mise en solution des carbures de Ti (ou Nb...).

Si ces zones sont ensuite portées dans le domaine de température de précipitation des carbures de chrome, les cinétiques de précipitation propres aux divers types de carbures font que ce sont les carbures de chrome qui vont apparaître entraînant une sensibilisation de ces zones (corrosion dite en lame de couteau).

Pour éviter ce phénomène, il faudrait après soudage, faire précipiter les carbures de Ti (ou Nb...), ce qui peut être obtenu par un revenu à une température supérieure à 650 c environ. [12.13]

### **I.5.1. Les assemblages hétérogènes :**

Sous cette appellation sont rassemblés les assemblages de matériaux identiques au moyen de produits d'apport ou non appelé soudage autogène permettant d'obtenir un métal fondu de structure et donc de propriétés très différentes de celles du métal de base mais aussi, les assemblages de matériaux différents.

Nous limiterons donc à examiner la manière d'aborder le problème dans le cas des aciers inoxydables austénitiques.

### **I.5.2. Aspect généraux :**

Le diagramme de *Shaeffler*, déjà présenté dans le chapitre consacré aux aciers inoxydables (figure I.4), permet de prédire la structure d'un dépôt à l'état brut de soudage à partir de son analyse chimique (mesurée ou estimée) en considérant d'une part:

- ✓ la somme des principaux éléments alphagènes en affectant à chacun d'entre eux un coefficient caractéristique de son action alphagène par rapport à celle du Chrome. (Chrome équivalent, axe des abscisses)
- ✓ et d'autre part. la somme des principaux éléments gammagènes en affectant à chacun un coefficient caractéristique de son action gammagène par rapport à celle du Nickel (Nickel équivalent, axe des ordonnées).

Le grand intérêt de ce diagramme vient de ce que l'on peut attribuer des caractéristiques générales à chaque domaine et, de ce fait, prédire la nature des risques métallurgiques propre à chacun d'eux (figureI.4).[10]

- ✓ domaine austénitique: risque de fissuration à chaud,
- ✓ domaine martensitique: risque de fissuration à froid,
- ✓ domaine ferritique: Faible ductilité

A noter de plus, que le risque de fissuration à chaud associé à la structure austénitique résulte en fait du mode de solidification (totalement en phase  $\gamma$ ) si bien que dans la partie supérieure du domaine martensitique, il va y avoir coexistence des risques de fissuration à chaud (lors de la solidification) et à froid (après que la transformation en martensite soit achevée). [14,15]

## I.6 Les principaux défauts de soudage :

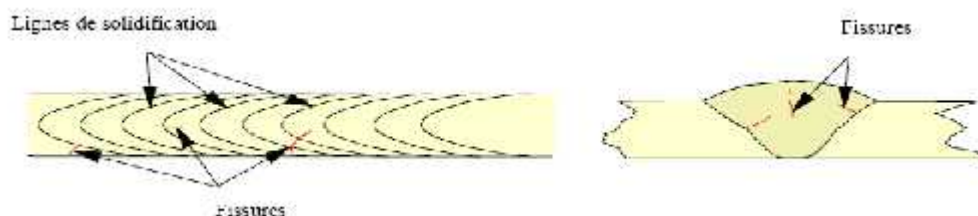
Nous n'aborderons pas ici les défauts ayant une origine purement opératoire tels que caniveaux, manque de pénétration, collage ... ; nous envisagerons uniquement les défauts internes que sont les fissures à chaud, les fissures à froid, les fissures au réchauffage et les porosités.

Nous nous attacherons à expliciter les critères qui permettent de les identifier et à montrer les mécanismes de formation afin d'en déduire les précautions à prendre pour les éviter ou les remèdes à apporter lorsque les problèmes apparaissent.

### I.6.1 Les fissures de solidification :

Elles apparaissent en fin de solidification. Elles peuvent être internes ou débouchées en surface mais elles sont toujours localisées dans les espaces interdendritiques et suivent donc les directions de solidification, De ce fait, elles sont en tous points perpendiculaires aux isothermes figure I.5.

Comme elles se forment à haute température, elles sont oxydées au contact de l'air lorsqu'elles débouchent en surface. Enfin elles sont toujours larges du fait de la contraction du métal environnant durant le refroidissement. [16]



**Figure I.5:** Localisation de fissures de solidification. [16]

Les facteurs ayant une influence sur la fissuration à chaud sont pour une part tributaire de l'analyse du métal fondu et pour une autre part, de la procédure de soudage.

Un grand intervalle de solidification, la présence de composés à bas point de fusion, font que les phases solide et liquide vont coexister dans un grand domaine de température.

Durant le refroidissement dans ce domaine, le liquide se transforme en solide en se contractant (variation de volume à la solidification) tandis que le solide déjà formé se contracte selon son propre coefficient de dilatation.

On comprend alors que plus l'intervalle de solidification est grand, plus on a de risque d'avoir un manque de matière en fin de solidification et qu'une fissure apparaisse dans les zones qui se solidifient en dernier c'est à dire dans les espaces interdendritiques.

L'influence de la limite d'élasticité du métal de base et du bridage des pièces à assembler est d'une autre nature.

Lorsque la zone fondue refroidit, elle se contracte si bien que des contraintes aillent se développer si le retrait ne peut pas se faire librement. Ces contraintes de retrait vont s'appliquer sur le métal fondu en cours de refroidissement, l'obligeant à se déformer ce qu'il pourra ou non supporter. Elles seront d'autant plus grandes que le bridage interne ou externe sera important et limitera ainsi les déformations de l'assemblage.

Bien que souvent sous-estimée, la forme des cordons de soudure et la vitesse de soudage ont une influence capitale. La zone qui se solidifie en dernier concentre les impuretés du fait de leur rejet dans la phase liquide lors de la solidification.

Cela la rend chimiquement plus sensible au risque de fissuration et, lorsque la soudure a une surface concave, cette zone est aussi celle de plus faible section si bien que les contraintes résultant du retrait pourront plus facilement engendrer la fissuration que lorsque la surface est convexe (Figure I.5).

De même, lorsqu'un cordon est très fortement pénétré (rapport Largeur / Pénétration faible), ses bords latéraux sont sensiblement parallèles bien que la phase finale de la solidification concerne toute sa hauteur (colonne centrale) ; au contraire, lorsque la forme est triangulaire, la solidification se termine en surface du cordon ce qui réduit les risques de fissuration.

Enfin, une réduction de la vitesse de soudage et donc de solidification permet plus facilement au liquide encore présent de venir combler les vides créés entre les espaces interdendritiques par la diminution de volume lié au passage Liquide – Solide ; ainsi, les risques d'apparition de fissures s'en trouvent réduits. [18]

Ces considérations sont générales et s'appliquent donc à tous les types de matériaux, mais énoncer qu'un grand intervalle de solidification ou la présence de composés à bas point de fusion aggravent le risque de fissuration n'est pas en pratique d'une très grande utilité pour l'ingénieur soudeur qui doit mettre en œuvre des matériaux pour lesquels il ne connaît généralement pas ces caractéristiques. Il est pour lui plus intéressant de pouvoir appréhender les risques à partir de l'analyse chimique.

Dans le cas des aciers doux et faiblement alliés, Bailey [3] a déduit d'un plan d'expérience factoriel le paramètre « UCS » (Units of Crack Susceptibility) qui caractérise la susceptibilité à la formation de fissures de solidification en soudage à l'arc submergé à partir de l'analyse du métal fondu :

$$\text{UCS} = 230\text{C}^* + 190\text{S} + 75\text{P} + 45\text{Nb} - 12,3\text{Si} - 5,4\text{Mn} - 1$$

Avec  $\text{C}^* = 0,08$  si  $\text{C} < 0,08$  et  $\text{C}^* = \text{C}$  si  $\text{C} = 0,08$

Il indique comme domaine de validité : C < 0,23 % ; S 0,010-0,050 % ; P 0,010-0,045 % ;

Si 0,15-0,65 % ; Mn 0,45-1,6 % ; Nb < 0,07 % ; Ni < 1 % ; Cr < 0,5 % ; Mo < 0,4 % ;

V < 0,07 % ; Cu < 0,3 % ; Ti < 0,02 % ; Al < 0,03 % ; B < 0,002 % ; Pb < 0,01 % ; Co < 0,03%. [17]

Ultérieurement, Bailey a précisé qu'une augmentation du chrome, du molybdène ou du vanadium au delà du domaine de validité réduit le risque de fissuration à la solidification tandis qu'une augmentation du nickel et du bore a un effet négatif.

Bailey considère enfin que le risque de fissuration est infime lorsque le paramètre UCS est inférieur à 10 et très grand lorsqu'il est supérieur à 30, la valeur 20 correspondant au seuil d'apparition des fissures lors de l'exécution des soudures en angle.

A partir de cette formule, on voit que le carbone n'a pas d'effet jusqu'à 0,08 % mais se révèle être l'élément le plus néfaste au delà de cette valeur c'est-à-dire à partir du moment où la solidification fait intervenir la réaction péritectique.

Cela est en général interprété par le fait que la solubilité du soufre et celle du phosphore sont beaucoup plus faibles dans l'austénite que dans la ferrite bien que l'apparition de la réaction péritectique se traduit par une augmentation de la ségrégation de ces éléments et favorise la formation de films interdendritiques à bas point de fusion donc le risque de fissuration.

Les coefficients des éléments qui interviennent dans ce paramètre **UCS** sont relatifs à des soudures à l'arc submergé. Ils ne peuvent être généralisés aux autres procédés, en particulier parce que les autres facteurs qui ont une influence sur la fissuration (géométrie des cordons, vitesse de soudage) diffèrent profondément d'un procédé de soudage à un autre.

Néanmoins, les éléments chimiques ayant des effets négatifs ou positifs restent les mêmes. Face à un problème de fissuration à la solidification dans une soudure d'acier C-Mn ou faiblement allié, on aura donc toujours intérêt à réduire la teneur en éléments C, S, P et Nb et à augmenter Mn et Si dans le métal fondu.

En pratique, si leurs teneurs sont à un niveau inacceptable dans le métal fondu, c'est qu'ils proviennent de la dilution du métal de base. On devra alors mettre en œuvre une procédure de soudage qui permet de minimiser la dilution.

Dans le cas des aciers inoxydables austénitiques, le risque de fissuration à la solidification est intimement lié aux phases en présence à ce moment.

En effet, selon leur composition chimique, les soudures d'aciers inoxydables austénitiques peuvent solidifier totalement en austénite ou en austénite primaire puis ferrite ou encore en ferrite primaire puis austénite ou enfin totalement en ferrite.

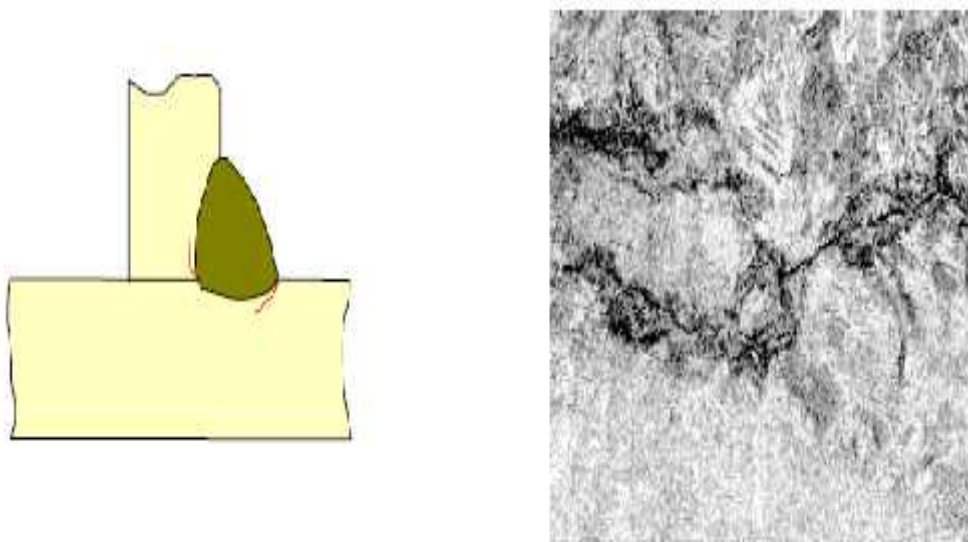
Or, nous avons déjà vu que la solubilité des impuretés telles que soufre et phosphore étaient beaucoup plus grande dans la ferrite que dans l'austénite et que la ségrégation de ces éléments pouvait conduire à la formation de films interdendritiques à bas point de fusion.

Si l'on considère les résultats des nombreuses études portant sur la sensibilité à la fissuration des aciers inoxydables austénitiques et que l'on classe ceux-ci par rapport au mode de solidification [22], on observe une résistance croissante en passant du mode purement austénitique au mode austénite primaire puis au mode totalement ferritique et enfin au mode ferrite primaire, la plus grande résistance du mode ferrite primaire par rapport au mode totalement ferritique résultant probablement de ce que la solidification mixte ferrite + austénite engendre une plus grande longueur d'interfaces et de ce fait, minimise les ségrégations.

### I.6.2. La fissuration à froid :

Ces fissures apparaissent à basse température ( $< 200\text{ °C}$ ). De ce fait, elles sont fines et présentent une surface non oxydée.

Elles n'ont pas d'orientation privilégiée par rapport à la microstructure. Elles se développent le plus souvent dans la zone affectée par la chaleur mais peuvent parfois se rencontrer dans le métal fondu lorsque celui-ci possède une très haute limite d'élasticité. Sur la figure I.6 elles sont tributaires du champ de contraintes ce qui explique qu'elles prennent naissance dans les zones de concentration que constituent les défauts de surface (mauvais mouillage, caniveaux) ou les discontinuités liées à la conception de l'assemblage (pénétration partielle par exemple). [21]



**Figure I.6** : exemple de fissuration à froid. [21]



Pour apparaître, ces fissures nécessitent la conjugaison de trois facteurs:

- ✓ une structure peu ductile (martensite),
- ✓ des contraintes,
- ✓ de l'hydrogène.

Ainsi l'hydrogène apparaît comme un facteur fondamental de la fissuration à froid.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la fissuration à froid peut se produire dans le métal fondu lorsque l'on soude des aciers à haute limite d'élasticité.

Le plus souvent, elle est alors transversale au cordon mais peut aussi être longitudinale lorsqu'une discontinuité existe sous la racine du cordon (pénétration partielle) ou prendre l'apparence d'une fissuration en chevron (microfissures orientées à 45° par rapport à la direction de soudage) dans les soudures ayant des caractéristiques de traction intermédiaires.

Ce transfert de localisation de la fissuration à froid de la zone affectée thermiquement vers le métal fondu est d'autant plus probable que la limite d'élasticité du métal que l'on dépose est élevée et que l'on soude des aciers de conception moderne dont la teneur en carbone est faible. [31]

Ainsi, lors du soudage de ces aciers, ce n'est plus l'analyse du métal de base qui conditionne la température de préchauffage pour éviter la fissuration dans la ZAT, mais bien l'analyse du métal fondu afin d'éviter la fissuration du cordon.

En procédant ainsi, il a été montré que l'on pouvait diminuer la température de préchauffage de 50 à 100 °C par rapport à l'utilisation d'un produit unique et ceci bien entendu sans affecter les caractéristiques de traction du joint dans sa globalité.

Dans de nombreux cas, cela revient à supprimer le préchauffage ce qui en plus de présenter un avantage économique direct et immédiat pour le constructeur, améliore considérablement les conditions de travail du soudeur et se traduit généralement par une diminution du taux de défauts opératoires donc de réparations. [32, 33]

**I.6.3. Les porosités :**

Nous distinguerons quatre mécanismes susceptibles de donner naissance à des porosités dans le métal fondu :

- ✓ l'instabilité du capillaire gazeux dans le cas des soudures effectuées au moyen des procédés à haute densité d'énergie,
- ✓ une surpression gazeuse sous la racine du cordon,
- ✓ une teneur en gaz dissous dans le métal liquide supérieur à la limite de solubilité dans le métal solide à la température de solidification,
- ✓ une réaction chimique au sein du bain liquide donnant naissance à un gaz.

Lorsque les conditions opératoires ne permettent pas de maintenir un état d'équilibre parfaitement stable, la paroi liquide située à l'arrière du capillaire peut s'effondrer de manière plus ou moins périodique et enserrer une partie des vapeurs métalliques qui la maintenaient, formant ainsi des porosités.

Ces porosités d'origine hydrodynamique pourront en général être évitées en modifiant la distribution de la densité de puissance du faisceau incident (point de focalisation, vibration ...) et en réduisant la vitesse de soudage.

Lorsque les porosités résultent d'une surpression gazeuse sous la racine du cordon, elles prennent une forme allongée et conservent une liaison avec la zone à l'origine de cette surpression.

Celle-ci peut résulter de l'échauffement d'air emprisonné sous le cordon ; c'est typiquement le cas de soudures bord à bord avec une préparation lorsque la pénétration est insuffisante.

Elle peut aussi provenir d'un dégagement de gaz résultant de la décomposition ou la volatilisation de produits recouvrant la surface des tôles comme c'est le cas lors du soudage en angle de tôles pré-peintes ou encore du soudage à clin de tôles galvanisées.

Elle peut enfin avoir pour origine un dégazage des faces à assembler ; c'est par exemple le dégagement d'azote des faces découpées par plasma air qui explique les très nombreuses porosités qui se forment dans la 1re passe d'un assemblage bout à bout lorsqu'il n'y a pas d'écartement des bords inférieurs du joint.

La diminution brutale de la solubilité d'un élément gazeux lors du passage de l'état liquide à l'état solide est la principale cause de porosités dans les cordons de soudure car cette variation est commune à tous les matériaux. En effet, lorsque la concentration en gaz dissous dans le métal liquide est supérieure à la limite de solubilité dans le métal solide à la température de solidification, il y a rejet du gaz à l'interface solide – liquide.

Cela provoque localement, dans le liquide, une augmentation de la teneur en gaz dissous et lorsque celle-ci devient supérieure à la limite de solubilité dans le liquide, il y a formation d'une bulle gazeuse.

En soudage, le bain liquide peut être contaminé par l'azote et l'oxygène de l'air si la protection n'est pas bien assurée, ou encore par l'hydrogène provenant de produits de soudage ayant repris l'humidité, de vapeur d'eau qui condense à la surface d'une tôle froide, de fuite dans le circuit de refroidissement de la torche ou de la décomposition d'huile ou de graisse présentes à la surface d'un joint mal préparé.

L'oxygène n'est généralement pas à l'origine de porosités car il réagit avec la plupart des matériaux pour former des oxydes.

L'hydrogène est l'origine de porosité dans les aciers inoxydables austénitiques bien que ceux-ci en tolèrent beaucoup plus que les alliages légers. Une réaction chimique donnant naissance à un gaz au sein du bain liquide constitue la dernière cause de porosités que nous aborderons ici.

La formation de monoxyde de carbone était à l'origine des porosités qui se formaient inévitablement lors du soudage TIG des aciers effervescents à moins d'utiliser un métal d'apport très riche en désoxydants mais, même si l'on ne rencontre plus ce genre d'acier, le dégagement de CO dans le métal fondu peut encore se produire lorsque l'oxygène résiduel de l'acier est sous forme de silicates car à très haute température (> 1600°C) ceux-ci peuvent être réduits par le carbone de l'acier.

Cette réaction est particulièrement intense lors du soudage par faisceau d'électron car le vide environnant déplace les équilibres thermodynamiques et favorise cette réduction, il est impossible d'obtenir une soudure saine si l'acier ne contient pas un résiduel d'aluminium (0,02% environ), les aluminates étant plus stables que le monoxyde de carbone à la température du bain liquide.

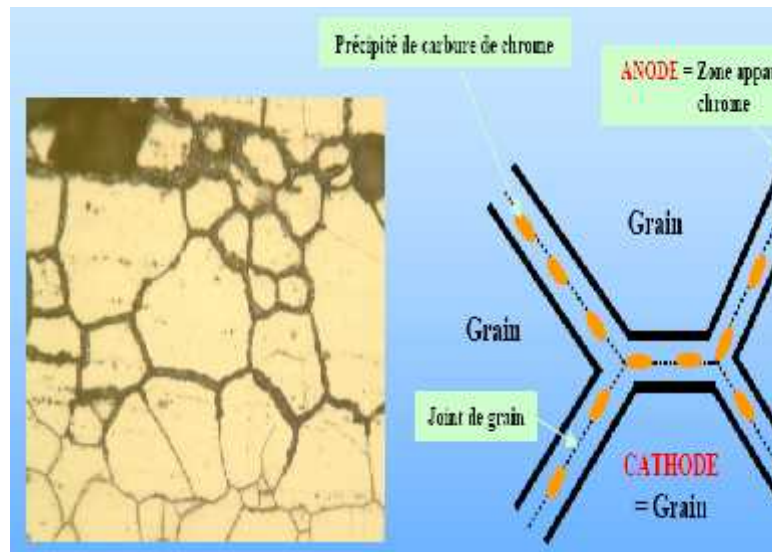
La formation de vapeur d'eau dans le bain liquide peut aussi être à l'origine de porosités. Cela se produira en présence d'hydrogène avec les matériaux pour lesquels l'enthalpie de formation des oxydes est plus faible en valeur absolue que celle de la vapeur d'eau à la température du bain liquide. [38,42]

**CHAPITRE II :****CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES ET TECHNIQUES DE  
CARACTERISATION :****II .1 La corrosion intergranulaire :**

Dans certains métaux ou alliages il existe des régions qui se distinguent par leur composition chimique.

Par exemple les zones contiguës aux joints de grains peuvent s'enrichir ou s'appauvrir en éléments d'addition de l'alliage ou présenter naturellement un taux élevé en impuretés.

Ce qui provoque, en présence d'un milieu plus ou moins corrosif, des micros couplages galvaniques entre ces zones moins nobles et les grains de l'alliage plus noble. sur la figure II.1 les zones intercrystallines subissent dans ce cas une corrosion préférentielle pouvant conduire au « déchaussement » des grains et à la désagrégation de la surface métallique.



**Figure II.1 :** Joint de grain d'un acier inoxydable sensibilisé. [40]

Cette forme de corrosion affecte plus particulièrement les aciers inoxydables austénitiques.

Elle est provoquée par une précipitation de carbures de chrome  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  aux joints de grains lors d'un maintien plus ou moins prolongé de la pièce dans une certaine plage de température (500 à 850°C).

Les zones contiguës aux joints de grains se trouvent appauvries en chrome, et présentent une résistance à la corrosion semblable à celle d'un acier ordinaire.

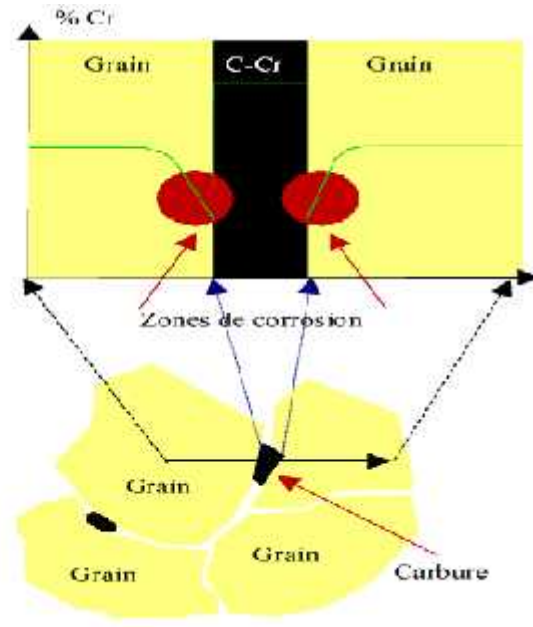
Les aciers inoxydables présentant cette caractéristique sont dits sensibilisés.

Dans certaines conditions les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué, figure II.2.

Cette manifestation est pratiquement invisible à l'oeil nu mais affecte considérablement la cohésion et les propriétés mécaniques du matériau. Ce type de corrosion est associé à la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains qui conduit à un appauvrissement en chrome des zones alentours et les rend plus sensibles à la corrosion.

La précipitation du carbure de chrome est favorisée par un refroidissement lent entre 900 et 500 °C au cours de la fabrication des pièces ou lors de traitements thermiques. [37.41]

Ce phénomène se rencontre particulièrement dans les zones proches des soudures.



**Figure II.2:** appauvrissement local en chrome pouvant être à l'origine de corrosion. [40]

La sensibilisation de l'acier inoxydable austénitique est généralement en raison de la précipitation des carbures de chrome aux joints de grains.

La cinétique globale du processus dépend du taux de deux phénomènes. D'une part, le taux de nucléation augmente avec l'augmentation de la sursaturation, ainsi que la diminution de la température et, d'une autre part, le taux de diffusion de carbone vers le grain entraînant des augmentations de frontières avec la température.

Le temps requis pour sensibiliser l'alliage comme la fonction de la température traverse donc un minimum. [40]

Le carbure de chrome a la formule  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , mais les carbures auxquels se précipitent au niveau des joints de grains contiennent normalement le fer.

Leur formule est donc habituellement écrite en tant que  $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ . En raison de leur plus grande taille, les atomes de chrome se répandent davantage lentement en acier que des atomes de carbone.

Par conséquent, la précipitation des carbures de chrome aux joints de grains cause un épuisement de chrome à proximité immédiate.

Une basse concentration en chrome est connue pour rendre la passivation plus difficile. Les zones épuisées près des joints de grain passivent donc moins facilement que le reste de la surface. La figure II.3: épuisement de chrome au joint de grain dus à la précipitation des carbures de chrome.

Sous certaines conditions, elles peuvent être en activité, alors que les noyaux de grains demeurent passifs.

Une cellule de corrosion peut se former, avec la zone épuisée agissant en tant qu'anode et le noyau de grain en tant que cathode.

Le petit rapport anode/ cathode extérieur mène ainsi à la corrosion rapide des zones anodiques. [52]

La sensibilité de l'acier inoxydable à la corrosion intergranulaire n'est pas toujours due à la précipitation de carbure de chrome.

Au potentiel élevé, près de la région transpassive, quand ceux-ci ou les précipités semblables se dissolvent, elles causent une attaque sélective.

Correspond à une dissolution préférentielle des zones d'émergence des joints de grains à la surface des matériaux, mis en présence de milieux agressifs.

Les milieux susceptibles d'entraîner l'attaque intergranulaire sont très variés : gaz, solutions, sels fondus, métaux liquides... Les phénomènes observés ont plusieurs origines.

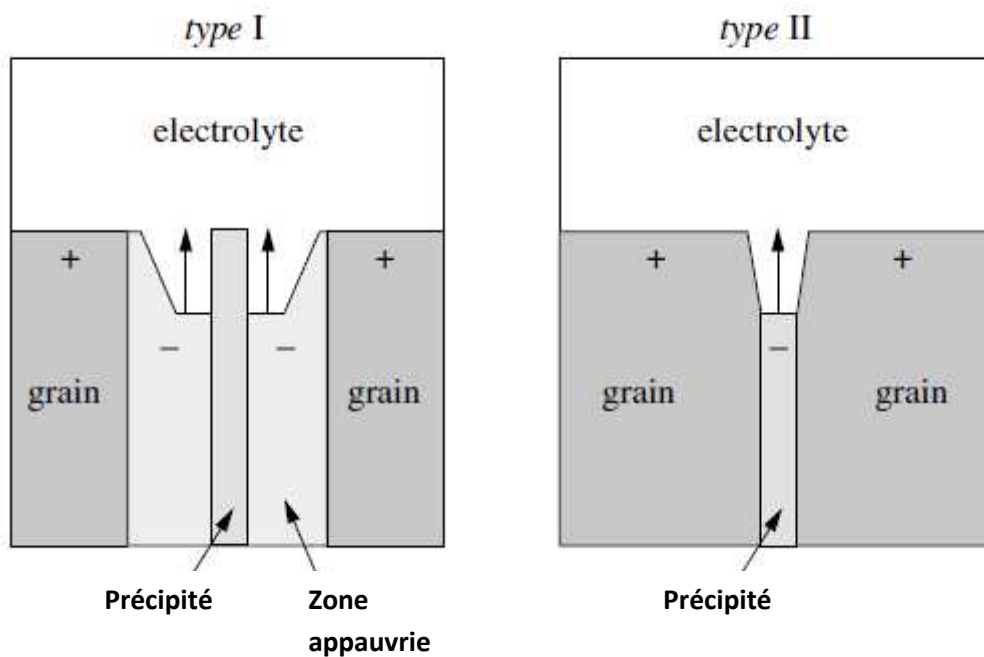
Ainsi, la précipitation de phases étrangères au voisinage des joints de grains peut entraîner, suivant la nature de l'environnement agressif, la dissolution préférentielle des précipités ou des zones voisines des précipités appauvries en un élément constituant la matrice.

C'est le cas de la corrosion intergranulaire de certains alliages légers et des aciers inoxydables austénitiques ou ferritiques, sensibilisés.

Le mécanisme de la corrosion intergranulaire de l'acier inoxydable austénitique a été intensivement étudié.

Nous concluons de cette discussion que deux mécanismes peuvent mener à la corrosion intergranulaire.

Ils sont schématiquement représentés sur la Figure II.3



**Figure II .3 : mécanismes de la corrosion intergranulaire. [52]**

Type I : zone épuisée du métal passivant.

Type II : précipité anodique:

Dans le premier mécanisme (le type I), le précipité est inerte ou même cathodique avec respect de la zone immédiatement adjacente, qui est appauvrie des éléments qui favorisent la passivation.

La zone appauvrie étant anodique, le reste de la surface se corrode sélectivement.

La Corrosion intergranulaire d'acier inoxydable austénitique, due à la précipitation du carbure de chrome, est l'exemple le plus connu Corrosion intergranulaire du type I.

Dans le deuxième mécanisme (le type II), le précipité agit en tant qu'anode et se dissout préférentiellement. Généralement, la dissolution d'intermétalliques ou de non métalliques, les précipités exigent des potentiels relativement élevés. [52]

Les joints de grains sont, d'une façon générale, des zones désordonnées séparant des grains d'orientations cristallographiques différentes. Ils constituent de ce fait des sites favorables à :



- La précipitation de composés métalliques comme les carbures ou

Encore de phases intermétalliques comme la phase sigma ;

- la ségrégation de nombreux éléments solutés. [53]

Ces zones intergranulaires peuvent donc présenter une forte sensibilité à une attaque localisée dans certains milieux corrosifs : ce type d'attaque est appelé corrosion des aciers inoxydables passivables qui, par ailleurs, résistent aux autres formes de corrosion dans les conditions d'emploi.

La corrosion intergranulaire la plus fréquemment rencontrée est due à l'état sensibilisé de l'acier ; celui-ci résulte de la précipitation de composés riches en chrome qui provoque un appauvrissement de la matrice en cet élément au voisinage des joints de grains. [53]

Cependant, un tel état n'entraîne pas nécessairement d'attaque; cela dépend notamment du milieu en présence.

Dans les aciers inoxydables, la corrosion intergranulaire peut aussi résulter de la ségrégation d'éléments solutés dans les joints de grains : cette attaque ne se rencontre en fait qu'en présence d'un milieu fortement oxydant ;

## **II.2 La corrosion par piqûration :**

La corrosion par piqûres (pitting corrosion) est une forme de corrosion localisée au cours de laquelle le métal se dissout très rapidement en certains sites discrets de la surface, le reste de cette surface n'étant sensiblement pas attaqué. Cela se traduit souvent par la formation de trous de faibles dimensions mais de profondeur importante. La conséquence d'une telle attaque peut être la destruction rapide et inattendue des structures sur lesquelles elle se manifeste.

La corrosion par piqûres est d'autant plus insidieuse qu'elle se produit sur des matériaux passivables, présentant donc une excellente résistance à la corrosion généralisée. [53]

Il convient cependant de noter qu'elle concerne également des matériaux non passivables tels que les alliages de cuivre pour lesquels les mécanismes sont différents et souvent particuliers.

La plupart des matériaux sont sensibles à la corrosion par piqûres mais la présence d'espèces agressives spécifiques est nécessaire. Ce sont le plus souvent les ions halogénures dont l'agressivité se manifeste vis-à-vis d'une grande majorité des

matériaux. Parmi ceux-ci, les chlorures revêtent une importance particulière en raison, d'une part, de leur grande distribution dans la nature et, d'autre part, de leur agressivité généralement plus élevée que celles des bromures et des iodures. [55]

### **II.3 Sensibilisation des aciers inoxydables à la corrosion localisée :**

Les aciers inoxydables austénitiques montrent une résistance élevée à la corrosion généralisée (dissolution uniforme) et à la corrosion localisée par piqûration (couplages galvaniques locaux près d'un précipité, par exemple). Ils sont largement utilisés dans l'industrie chimique et agroalimentaire. Ils peuvent néanmoins subir une forme de corrosion sévère que nous allons examiner dans cette partie.

#### **II.3.1 Mise en évidence :**

La microstructure du matériau est composée de grains d'une taille de 100 à 200  $\mu\text{m}$  environ. Les joints de grains apparaissent « épais » et sombres : c'est là qu'est apparue la corrosion. Ils ont été attaqués par le milieu environnant. La zone endommagée s'étend sur environ 500  $\mu\text{m}$ .

On peut craindre un déchaussement des grains, ce qu'on voit à certains endroits, avec pour conséquences une perte de matière et une forte augmentation de la rugosité.

#### **II.3.2 Mécanisme :**

Les carbures se forment principalement dans les joints de grains pour deux raisons principales :

- ✓ L'énergie d'interface nette créée y est moins élevée que dans le reste du matériau, ce qui favorise la germination.
- ✓ La diffusion du chrome (étape limitante car c'est un soluté en substitution) y est sans doute plus rapide que dans les grains, ce qui favorise une croissance rapide.

On s'attend à un appauvrissement local en chrome près des carbures, le chrome étant « pompé » par ceux-ci sans avoir le temps de diffuser suffisamment vite vers l'interface matrice-précipité. On s'attend donc à un profil de concentration en chrome de la forme donnée par la Figure II.4. La teneur en chrome risque de s'abaisser localement au point que l'acier ne sera plus « inoxydable » au voisinage des carbures.

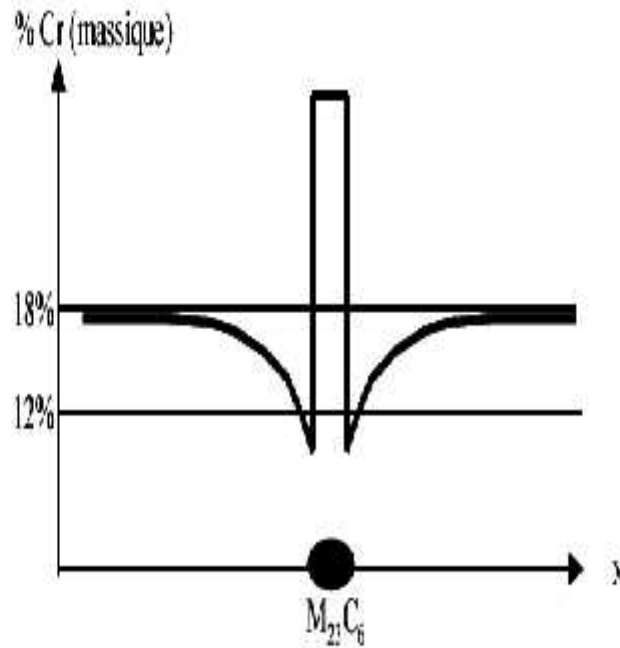


Figure II.4 : schéma du profil de concentration en chrome près des carbures. [35]

### II .3.3 Quantification :

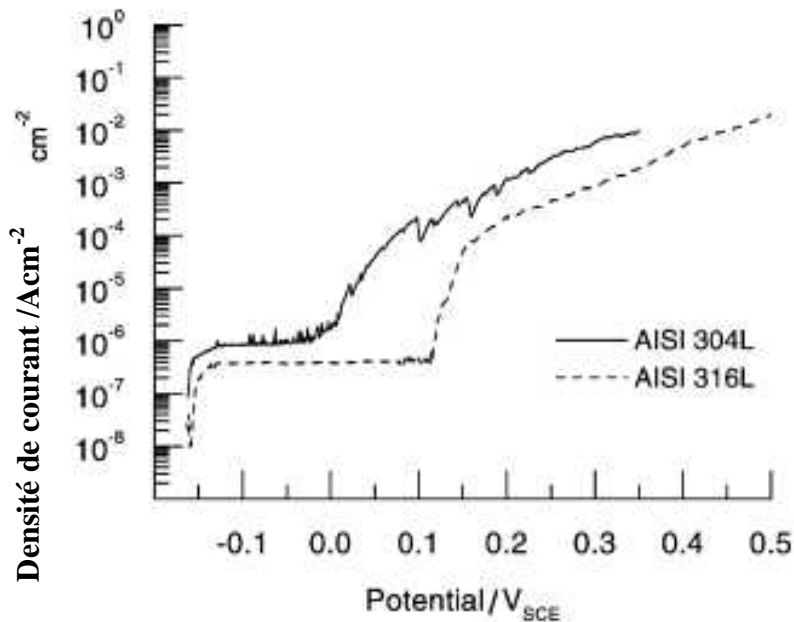
Un acier est dit « sensibilisé » lorsque la teneur en chrome au voisinage des carbures tombe en dessous de 10%.

La Figure II.5 montre une courbe obtenue par un test électrochimique, dite « courbe intensité-potentiel ». Pour établir cette courbe, on plonge un échantillon du matériau dans le milieu considéré et on fait lentement varier son potentiel tout en mesurant l'intensité du courant induit par les réactions électrochimiques. Une intensité positive signifie que l'acier est anodique (donc s'oxyde) tandis qu'une intensité négative signifie qu'il est cathodique.

Sur la courbe de la Figure II.5 on distingue essentiellement quatre zones (potentiels croissants) :

- ✓ La zone cathodique ( $i < 0$ )
- ✓ La zone active : dissolution rapide du matériau
- ✓ La zone passive : le matériau se corrode mais le film formé par les produits de réaction est suffisamment protecteur pour ralentir la diffusion des ions et la vitesse de corrosion devient faible

- ✓ La zone transpassive : le film perd son caractère protecteur et la corrosion devient catastrophique.



*Figure II.5 : Courbe intensité-potentiel de deux aciers inoxydables dans un milieu de 5% NaCl. [24]*

Le soudage des aciers inoxydables peut avoir une incidence importante sur la résistance à la corrosion, si celui-ci n'est pas réalisé dans les règles de l'art.

Il n'existe pas de mode de corrosion spécifique aux cordons de soudure. Cependant, suivant le type de milieu corrosif en contact avec la soudure, c'est une ou plusieurs transformations induites par le soudage qui auront une influence sur la tenue à la corrosion de l'assemblage.

Le soudage provoque trois effets principaux :

- ✓ Un effet chimique : le métal fondu subit, en effet, l'ensemble des réactions qui peuvent se produire lors de l'élaboration d'un alliage d'aciérie.

- ✓ Un effet thermique local et rapide concernant aussi bien le métal de base que le métal fondu et qui peut conduire à des transformations microstructurales.
- ✓ Un effet mécanique dû au caractère local de la zone chauffée et qui peut provoquer des déformations et un champ de contraintes résiduelles lors du refroidissement.

L'effet chimique se manifeste à deux niveaux pour la corrosion, d'une part au niveau de la composition globale du métal fondu par rapport au métal de base et d'autre part au niveau des ségrégations interdendritiques. Même en utilisant des produits d'apport dit " homogènes " il existe toujours une différence de composition chimique des soudures par rapport au métal de base qui peut conduire à des risques de couplage galvanique (le matériau le moins noble va se corroder).

Il est donc important de bien choisir le métal d'apport.

La soudure possède une microstructure brute de solidification avec une ségrégation dendritique nécessairement plus importante que dans le métal de base qui a subi un corroyage et une recristallisation.

Une des principales conséquences est que la résistance intrinsèque à la corrosion d'un métal déposé, même parfaitement homogène, est inférieure à celle du métal de base. Cependant, la différence est souvent minime et ne pose pas de problèmes dans l'immense majorité des cas.

Contrairement à l'effet chimique du soudage qui ne concerne que le métal fondu, l'effet thermique s'applique au métal fondu et au métal de base jusqu'à une certaine distance de la ligne de fusion. Il dépend de la température, de la durée de maintien ainsi que de la vitesse de montée et de descente.

Le caractère local du traitement thermique permet de prédire avec une précision relativement bonne la localisation des transformations de phases qui peuvent se produire dans le matériau.

La vitesse de refroidissement doit être suffisamment grande pour éviter la précipitation de phases intermétalliques, provoquant des risques de corrosion intergranulaire, et qui s'opère, pour la plupart des alliages, dans le domaine 600-900 °C.

La principale différence entre les alliages est la cinétique de précipitation ou le temps de maintien dans le domaine de température avant de faire apparaître ces précipités.

Le risque est d'autant plus grand que le matériau est allié. L'existence de ces précipités néfastes ne se voit pas, ni à l'œil nu, ni à l'aide des techniques classiques de contrôle habituellement utilisées sur les soudures. Pour limiter la corrosion liée à l'effet thermique il est important de bien maîtriser les paramètres de soudage : énergie de soudage, voltage, vitesse de soudage, température d'interpasse, rendement thermique des procédés. [43]

Tout assemblage soudé comporte des contraintes résiduelles.

Elles sont d'autant plus importantes que l'énergie de soudage est élevée et, dans la plupart des cas, bien supérieures aux contraintes de procédé dues par exemple à la pression de service. [47]

Cet effet mécanique du soudage engendre de la corrosion sous contrainte qui se manifeste par l'apparition de très fines fissures, dont la détection est souvent délicate, et qui peuvent conduire à des ruines d'appareils.

Ces fissures se rencontrent principalement au voisinage des cordons de soudure dans le métal de base.

Une des possibilités pour limiter ce phénomène est de diminuer les contraintes dans le matériau. Le niveau de contraintes est relié à la largeur de la zone chauffée.

On peut donc diminuer ce dernier en abaissant l'énergie de soudage et en effectuant par exemple un soudage par petites passes plutôt qu'en balayage. Le bridage des assemblages joue également un rôle.

Il s'oppose fortement aux contractions du métal qui se refroidit et met, par conséquent, celui-ci en forte contrainte. Une fois le soudage réalisé, il ne reste que le détensionnement pour abaisser le niveau de contraintes résiduelles dues à la soudure.

Les détensionnements par traitement thermique local peuvent être effectués sur des aciers non ou faiblement alliés.

Par contre, les aciers inoxydables austénitiques, qui constituent la majorité des alliages utilisés dans les industries chimiques, ne se prêtent pas à ce type de traitement thermique.

On peut retenir une règle générale pour le soudage des aciers inoxydables qui consiste à minimiser l'énergie de soudage afin de limiter les risques de fissuration à chaud, les contraintes résiduelles et les risques de précipitation de phases intermétalliques.

Après soudage l'ensemble doit être correctement nettoyé (meulage, brossage, sablage...) pour éviter tout couplage galvanique de matériaux.

### II .3.4 Remèdes :

Eviter la précipitation des carbures  $M_{23}C_6$

A 550°C, dans cet état métallurgique, la précipitation des carbures intervient dès une centaine d'heures soit environ 4 jours : c'est évidemment inacceptable pour une pièce devant tenir des dizaines de milliers d'heures.

Cet acier est donc inutilisable dans cet état métallurgique pour l'application visée.

Limiter les conséquences néfastes de la précipitation.

- ✓ L'acier 304L est sensibilisé par le traitement thermique pratiqué après le soudage puisque à 650°C la précipitation intervient au bout d'environ une heure. [34]
- ✓ La distance de diffusion est estimée à environ 0,5  $\mu\text{m}$  soit la distance entre carbures.
- ✓ On calcule les valeurs du coefficient de diffusion en utilisant la loi d'Arrhenius :

On prend garde d'exprimer l'énergie d'activation Q en J/mol pour utiliser la valeur de R donnée dans le Tableau II.1 de l'énoncé.

Les valeurs du coefficient de diffusion et du temps caractéristique sont données dans le Tableau I.1 pour quelques températures typiques.

$T (^{\circ}C)$	650	700	750	800	850
$D (m^2.s^{-1})$	$7,54 10^{-19}$	$3,45 10^{-18}$	$1,36 10^{-17}$	$4,71 10^{-17}$	$1,46 10^{-16}$
<i>temps (h)</i>	92	20	5,1	1,5	0,5

**Tableau II.1:** quelques valeurs du coefficient de diffusion et du temps caractéristique de Diffusion pour différentes températures possibles de traitement thermique de « désensibilisation ». [39]

#### II.4 Réactions électrochimiques :

La corrosion des métaux en milieu aqueux est essentiellement un phénomène de nature électrochimique dans lequel un métal se dissout en abandonnant des électrons, la réaction anodique de dissolution prend alors la forme suivante



Cette équation représente un métal M se dissolvant à l'état d'ions  $M^{n+}$  libérant n électrons.

Etant donné que des charges électriques (électrons en particulier) ne peuvent être accumulées dans une partie d'un système conducteur, les électrons abandonnés par les ions positifs du métal (cations) sont alors acceptés par un autre système.

Ainsi, pour qu'il ait corrosion, il est nécessaire que se déroule simultanément à la réaction (1), une réaction cathodique de la forme suivante :



Où Ox représente une espèce oxydée (un oxydant) existant en solution et Red est la forme réduite.

Les électrons mis en jeu dans les réactions (II.1) et (II.2) peuvent être source de courant électrique, un courant anodique  $i_a$  (positif par convention) et un courant cathodique  $i_c$  (négatif).



A l'équilibre, en l'absence de circuit électrique extérieur, le taux de réaction d'oxydation est égal au taux de réaction de réduction par conséquent, les courants anodique et cathodique sont égaux :

$$i_a = i_c = i_{\text{corr}} \quad (\text{II.3})$$

Où  $i_{\text{corr}}$  est le courant de corrosion. Le potentiel correspondant à ce courant est le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ . [47]

#### II.4.1 Cinétique de corrosion :

La vitesse de corrosion est fonction de plusieurs paramètres qui dépendent du métal et du milieu (gazeux, liquide, diphasique).

Ces paramètres sont les suivants : la composition chimique du métal, l'homogénéité, la microstructure, l'état de surface, la composition chimique du milieu, la température, le pH, la concentration en oxygène et autres gaz.

Dans le cas d'une électrode composite c'est-à-dire d'une surface métallique qui possède des piles locales (régions anodiques et cathodiques) la vitesse de corrosion dépend essentiellement du courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  qui s'établit entre la région anodique et cathodique.

La vitesse de corrosion (taux de corrosion) peut être déterminée par la méthode électrochimique et par la méthode de perte de masse.

Nous décrirons ici la méthode électrochimique.

#### II.4.2 Méthode électrochimique :

Cette méthode utilise le phénomène de polarisation électrochimique pour déterminer un courant de corrosion. Ces courbes de polarisation sont obtenues soit par la méthode potentiocinétique ou par la méthode intensiocinétique.

Ces deux méthodes nécessitent l'utilisation d'un montage comprenant trois électrodes : une électrode de travail (métallique), une électrode de référence (calomel saturé ECS) et une électrode auxiliaire (par exemple du platine).

La méthode potentiocinétique consiste à appliquer un potentiel variable à l'électrode métallique par rapport à l'électrode de référence et à mesurer l'intensité de courant qui circule entre l'électrode métallique et l'électrode auxiliaire.

Avec la méthode intensiocinétique, c'est le courant qui est imposé et la variation de potentiel de l'échantillon est mesurée pour chaque valeur correspondant. [52]

Ainsi, chacune des réactions anodiques et cathodiques est représentée par une courbe de polarisation  $E=f(\log i)$ .

Ces courbes traduisent les mécanismes de polarisation qui gouvernent ces réactions.

A partir de ces courbes, le courant de corrosion peut être déduit en utilisant la loi de Tafel ou l'équation de Stern et Geary. [54]

#### II.4.3 Loi de Tafel

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension  $\eta$ , qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution due à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant ( $i$ ) par la relation suivante :

$$\eta = a \pm b \log i \quad (\text{II.4})$$

Où  $a$  et  $b$  représentent les constantes de Tafel qui peuvent être positives ou négatives, selon que la surtension est anodique ou cathodique, cette équation s'exprime également sous la forme suivante :

$$a = \eta_a \log i / i_{\text{corr}} \quad (\text{II.5})$$

$$c = \eta_c \log i / i_{\text{corr}} \quad (\text{II.6})$$

$$\eta = E \times E_{\text{corr}} \quad (\text{II.7})$$

Où  $\eta_a$ ,  $\eta_c$  et  $a$  et  $c$  représentent respectivement les surtensions anodique et cathodique et les pentes de Tafel anodique et cathodique,  $i$  est un courant et  $i_{\text{corr}}$  est le courant de corrosion ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

Chaque courbe est une droite correspondant aux droites de Tafel.

En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  et du courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$ .

Cette loi n'est valable que pour des surtensions finies, positives ou négatives, non voisines de zéro.

En général, la zone de linéarité de la courbe de polarisation peut être observée pour des valeurs de surtensions (positives ou négatives) comprises entre 50 mV et 300 mV, de chaque côté du potentiel de corrosion. [44]

#### II .4.4 Equation de Stern et Geary :

En 1957, Stern et Geary ont démontré que la résistance à la polarisation est reliée au courant de corrosion par la relation suivante : [54]

$$R_p = \frac{a \cdot |c|}{2.303 [a + |c|]} i_{\text{corr}} \quad (\text{II.8})$$

Où  $R_p$  est la résistance à la polarisation et  $a$  et  $c$  représentent les pentes de Tafel.

La résistance à la polarisation est déterminée en évaluant la tangente de la courbe à  $i=0$  au voisinage du potentiel de corrosion (10-20mV).

#### II .5 Techniques non stationnaires :

Pour contourner les limitations des techniques stationnaires, il a été mis au point un certain nombre de techniques transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en fait partie.

##### II .5.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique :

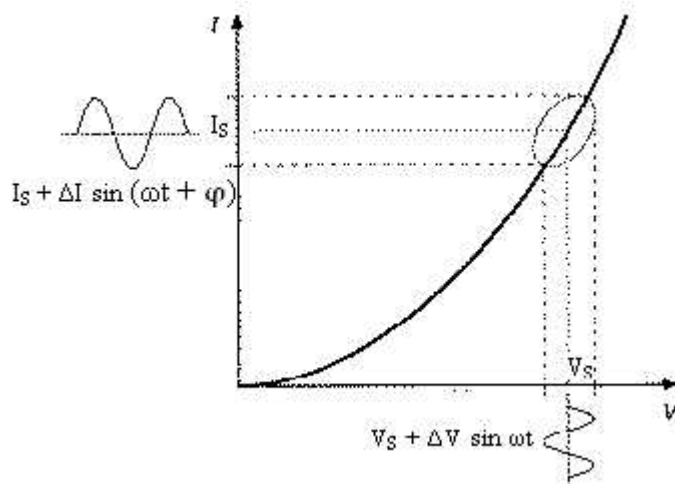
La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle permet également de suivre l'évolution des propriétés électrochimiques d'un échantillon conducteur revêtu ou non. [60]

La SIE est une technique puissante pour évaluer rapidement les performances des métaux par les mesures de valeurs de l'impédance. Elle peut surveiller rapidement les changements dans les propriétés électrochimiques des métaux, comparées aux

méthodes traditionnelles. La SIE fournit également des données précises pouvant être exploitées pour la prédiction de l'efficacité d'un revêtement dans le temps. [41,42]

### II .5.2 Principe de la méthode :

Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude à la valeur de la tension appliquée à l'électrode de travail, puis analyser la réponse en courant du système en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude,...); (Figure II.6). Les différents types de réponses en fonction de la fréquence permettent de séparer les processus élémentaires. [51]



**Figure II.6 :** Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique. [51]

Comme il est montré sur la figure II.6, une tension sinusoïdale de faible amplitude,  $V(t) = V \sin t$ , est superposée à la tension de polarisation continue  $V_S$ . Par suite, un courant sinusoïdal de faible amplitude,  $I(t) = I \sin ( t + )$ , se trouve superposé au courant continu  $I_S$ .

Si les deux signaux sinusoïdaux sont enregistrés sur un enregistreur X-Y, une figure de Lissajous (ellipse), similaire à celle représentée sur la figure II.6 Peut être observée. Ainsi, la mesure de l'impédance électrochimique tout au long de la courbe de polarisation permet une caractérisation complète de l'interface.

L'impédance du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant. Elle peut être définie par un nombre complexe.

$$Z(\check{S}) = \frac{\Delta V}{\Delta I} \exp j\{\quad\quad\quad\} \quad (\text{II.9})$$

$Z(\quad)$  peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module  $Z$  et sa phase ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire ( $\text{Re } Z, \text{Im } Z$ ) :

$$\text{Nous pouvons aussi démontrer que : } Z^2 = (Z_{\text{re}})^2 + (Z_{\text{im}})^2 \quad \text{et} \quad \tan \{ \quad \quad \quad \} = \frac{Z_{\text{im}}}{Z_{\text{re}}}$$

**(II.10)**

La représentation graphique d'une impédance dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist (Figure II.7b).

Dans ce cas, la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme. Les diagrammes de Enquis permettent de déterminer les paramètres  $R_e$  (résistance de l'électrolyte) et  $R_t$  (résistance de transfert de charge), et de calculer la valeur de  $C_{dc}$  (capacité de la double couche).

Le diagramme de Bode par contre, consiste à porter le logarithme du module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (Figure II.7c). **[51,54]**

$$Z(\quad) = Z \exp(j\quad) = \text{Re } Z + j \text{Im } Z. \quad (\text{II.11})$$

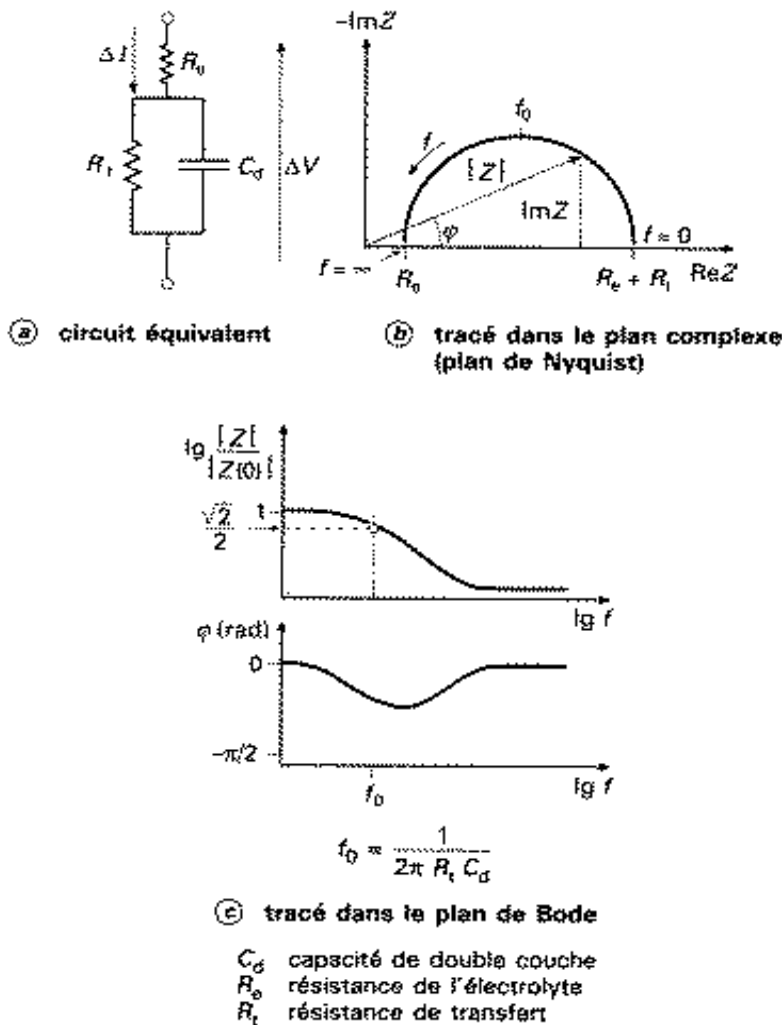


Figure II.7 : Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique. [54]

II .5.3 Circuit équivalent :

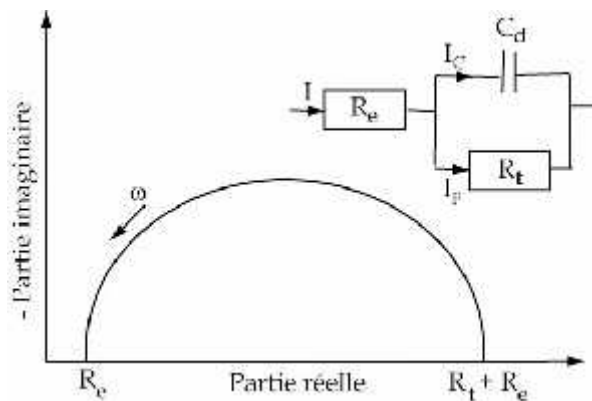
Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est utile de modéliser l'impédance d'un système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments simples : résistances, capacités, inductances ainsi que des éléments à phase constante (CPE) et des éléments de Warburg (liés aux phénomènes de diffusion). [60,61]

Ils interviennent comme intermédiaires de calcul destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permet de différencier divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps).

**a. Correspondance entre un élément simple d'un circuit équivalent et les phénomènes électrochimiques :**

Le circuit de la figure II.8 comprend les éléments qui permettent de déterminer la tenue à la corrosion d'un acier en contact avec l'électrolyte. Il est composé d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte  $R_e$ , de la capacité de la double couche  $C_d$  et de la résistance de transfert de charge  $R_t$ .



**Figure II.8 :** Tracé dans le plan complexe d'impédance d'une interface électrochimique et circuit équivalent. [60]

L'impédance électrochimique traduit la contribution électrochimique du système à la réponse électrique observée, elle comprend toujours une résistance au transfert d'ions et d'électrons impliquée dans la dissolution, appelée résistance de transfert de charge  $R_t$ , en série avec des résistances de concentration. [60]

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' \tag{II.12}$$

L'impédance totale du circuit représentée dans la figure II.8 peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\left[ Z' - \left( R_e + \frac{R_t}{2} \right) \right]^2 + (Z'')^2 = \left( \frac{R_t}{2} \right)^2 \tag{II.13}$$

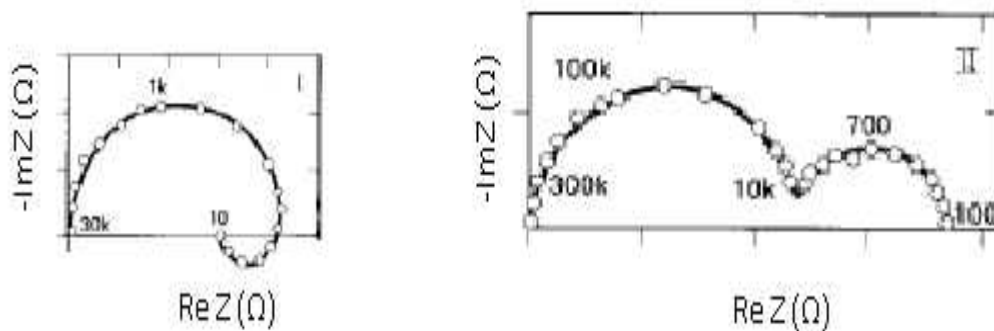
Qui est l'équation d'un cercle de rayon  $R_t / 2$  centré à  $(R_e + R_t / 2)$  sur l'axe réel.

**b. Adsorption à l'électrode:**

Les réactifs, les produits de réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent s'adsorber sur l'électrode.

D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités.

Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (Figure II.9). [61]



**Figure II.9 :** Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption. [61]

**c. Diffusion :**

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence.

Pour une perturbation sinusoïdale du potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence est:

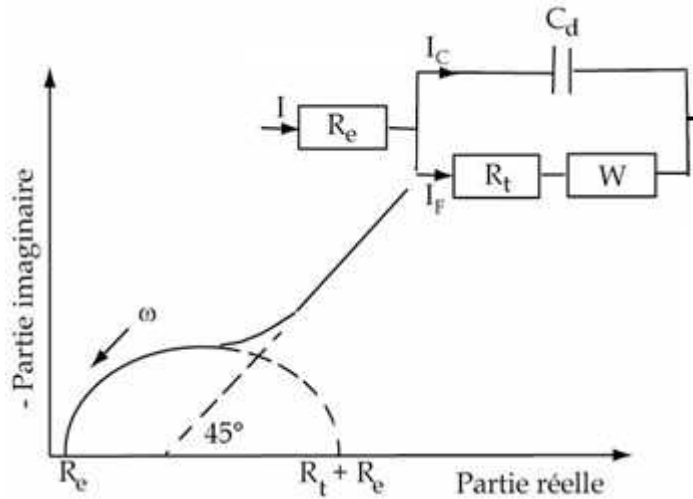
$$Z(\check{S}) = (1 - j)\dagger\check{S}^{-\frac{1}{2}} \tag{II.14}$$

Où  $\dagger$  désigne le coefficient de Warburg. [51]



A noter que l'impédance de Warburg demeure l'impédance de diffusion minimale.

Dans le plan complexe, elle est représentée par une droite à 45° des axes (Figure II.10) [55,62]



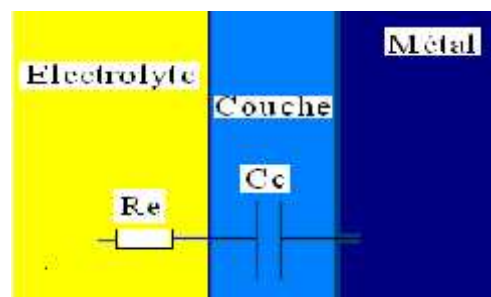
**Figure II.10 :** Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie. [51]

**d. Application de la SIE aux revêtements :**

Dans le cas idéal, un revêtement protège le substrat métallique contre la corrosion car il est isolant, adhérent et étanche (Figure II.11).

Le revêtement se comporte donc comme une capacité pure  $C_c$ , et l'interface se comporte comme un circuit électrique RC en série.

La résistance  $R_e$  correspond à la résistance de l'électrolyte.



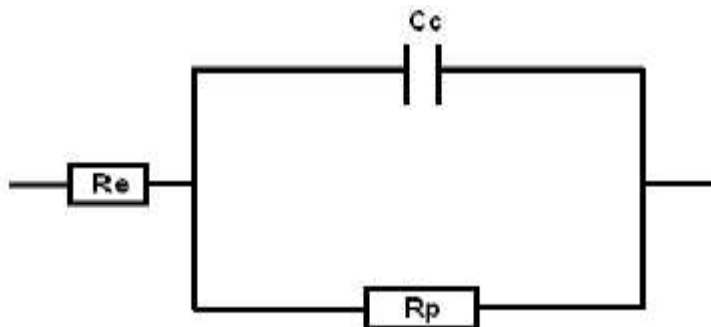
**Figure II.11 :** Modèle physique du revêtement parfait, et le circuit électrique équivalent. [53]

Cependant, dans la réalité, on arrive généralement à mesurer le potentiel de corrosion du métal.

Ceci est dû à la diffusion des ions de l'électrolyte à travers les pores du revêtement. [53]

Lorsqu'il y a une dégradation significative du revêtement, il se crée une résistance  $R_p$  reflétant la porosité et provoquant une fuite de courant et le modèle proposé précédemment n'est plus applicable.

Ce qui nécessite l'utilisation d'un nouveau schéma électrique équivalent (Figure II.12). [50,62]

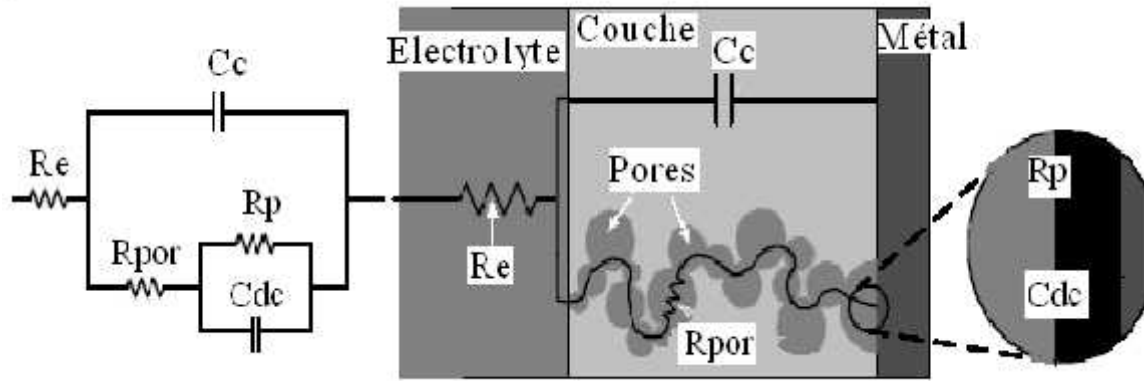


**Figure II.12 :** Schéma électrique équivalent d'un système avec revêtement poreux sans interface métal / électrolyte. [62]

Dans le cas des revêtements dégradés, l'électrolyte entre assez rapidement en contact avec le métal et une nouvelle interface apparaît.

Il se forme une double couche dont le comportement électrique est équivalent à un circuit RC parallèle placé en série avec la résistance d'électrolyte  $R_e$ . [51,52]

La Figure II.13 représente le circuit équivalent et le modèle physique d'un revêtement poreux, après la formation d'une interface métal/film. On notera  $C_{dc}$  la capacité de la double couche formée, et  $R_p$  la résistance de polarisation ayant lieu au niveau de cette interface.

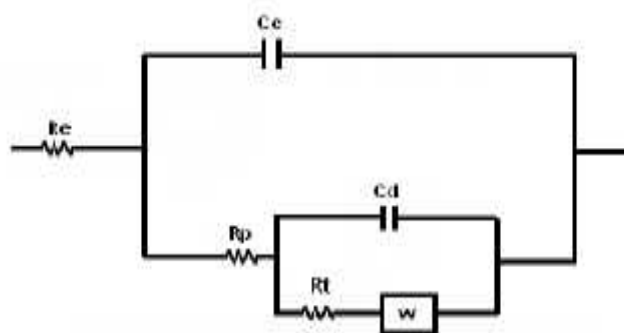


**Figure II.13 :** *Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal. [53]*

Lorsque les ions atteignent la surface du métal par diffusion et si l'on suppose que les phénomènes de corrosion résultent de la réaction de l'électrolyte avec le métal, alors il est indispensable de tenir compte du transport des espèces réactives dans ce même électrolyte.

Si cette diffusion est une des étapes lentes, elle contribue dans l'expression de la vitesse de corrosion du métal sous revêtement. [48,53]

La figure II.14, représente le schéma du circuit électrique équivalent d'une électrode, lorsque celle-ci est le siège simultanément d'une réaction de transfert de charge et d'un transport de matière par diffusion.



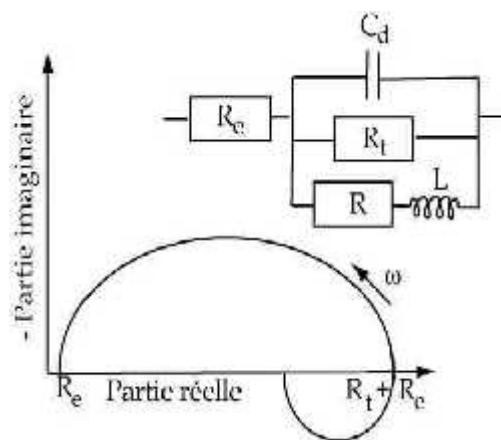
**Figure II.14 :** *Schéma électrique équivalent du système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière. [54]*

**e. Etape d'adsorption :**

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode.

Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (figure II.15).

Elle est modélisée par une résistance  $R$  et une inductance  $L$  en parallèle avec le circuit de Randles. [55]



**Figure II.15 :** Représentation dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent. [55]

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion.

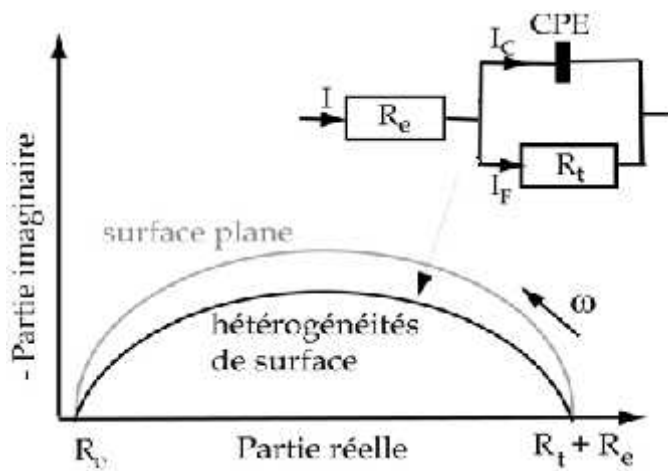
**f. Hétérogénéités de surface :**

Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de

charges et la capacité de la double couche dans la plan de Nyquist est aplati (figure II.16).

La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite.

Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE).



**Figure II.16 :** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent. [53]

A partir des paramètres du  $CPE_{dc}$ , il est possible de remonter à une valeur de la capacité à l'aide de l'équation rappelée ici [62] :

$$cdc = Qdc^{\frac{1}{a}} \left( R e^{-1} + R t c^{-1} \right)^{\frac{a-1}{a}} \quad \text{(II.15)}$$

Dans le cas où

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Qdc(j\tilde{S})^a} \quad \text{(II.16)}$$

Dans l'équation (I.17),  $Q_{dc}$  est une constante, et  $a$  est un paramètre de réglage.

Dans le cas limite où  $a = 1$ , l'impédance du  $CPE_{dc}$  se réduit à celle d'un condensateur idéal,

À l'autre cas limite où  $a = 0$ , l'impédance représente celle d'une résistance.

Pour les valeurs de  $a$  comprise entre 0,5 et 1, l'impédance du  $CPE_{dc}$  représente celle d'une électrode poreuse et/ou rugueuse.

Si  $a = 0,5$ , l'impédance représente celle d'une résistance de Warburg.

#### **II.4 Tests d'impédance électrochimique:**

La spectrométrie d'impédance électrochimique est une technique qui consiste à quantifier les phénomènes observés à l'interface électrolyte- métal.

L'application d'une perturbation sinusoïdale au cours de la mesure de l'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche à l'interface qui se comporte comme un condensateur électrique.

Préparation des échantillons:

Les électrodes de travail (joints soudés) sont découpées sous forme carrée afin que la section présente une surface de  $1\text{cm}^2$ . Les échantillons sont ensuite enrobés dans de la résine époxy puis polis au papier SiC en utilisant successivement les grades 600, 800 1000 et 1200.

La finition est assurée par un polissage à la pâte diamantée.

La surface ensuite nettoyée dans un bain d'acétone avant d'être séché par un courant d'air chaud. La qualité de cette préparation est importante, car les mesures d'impédance électrochimique locale sont sensibles à l'état de surfaces telles qu'hétérogénéité ou impuretés.

Mesure de l'impédance électrochimique grâce à un système d'analyseur de réponse de fréquence.

Electrode de référence / ECS.

Balayage fréquentiel : de 100kHz à 10mHz.

Amplitude : 10

<i>Paramètres</i>		<i>Re Ohm.cm<sup>2</sup></i>	<i>Rtc Ohm.cm<sup>2</sup></i>	<i>Cdc μF/cm<sup>2</sup></i>
<i>304 I/A9</i>	<i>0.943</i>	<i>18.3</i>	<i>332</i>	<i>270.65</i>
<i>304I/304I</i>	<i>0.876</i>	<i>14.6</i>	<i>485</i>	<i>352.24</i>
<i>A9/A9</i>	<i>0.921</i>	<i>15.3</i>	<i>298</i>	<i>168.72</i>

*Tableau II.2: valeurs impédance électrochimique des joints soudés.*

L'appareil utilisé est un potentiostat-galvanostat modèle 263A à logiciel intégré Zview couplé à un micro-ordinateur Dell.

Pour les mesures d'impédance électrochimique conventionnelle, la cellule électrochimique est formée de l'échantillon à analyser.

L'électrode de travail a donc une aire de 1cm<sup>2</sup>, l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS) et la contre-électrode est en platine.

L'amplitude de perturbation est fixée à 10 mV autour du potentiel libre.

L'électrolyte utilisé est une solution agressive de NaCl au contact de l'air, non agitée et à température ambiante.

Sa concentration est de 32g/l (0.5M), dans le cas de mesures d'impédance conventionnelle (SIE).

Un champ de fréquences de travail est choisi :

100 kHz à 10 mHz. Le choix est un compromis entre la durée de la mesure et l'observation de la corrosion localisée dont la contribution apparaît également dans les basses fréquences en impédance conventionnelle.

Dans le cas des métaux traités, les courants mesurés sont très faibles, ce qui rend les méthodes stationnaires classiques peu fiables.

La technique de l'impédance électrochimique permet de surmonter cette difficulté puisqu'elle est fondée sur la mesure des variations alternatives du potentiel ou du courant.

Cette méthode appliquée au potentiel de corrosion, est non destructive et permet un contrôle continu de l'état de dégradation des métaux au cours du temps d'immersion.

Les balayages en potentiel sont effectués à diverses fréquences dans la gamme 100 KHz à 10 mHz. La surface de l'électrode de travail, pour tous les échantillons, est de 1 cm<sup>2</sup>.

Les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique, en représentation de Nyquist, obtenus pour les différentes nuances étudiées sont présentés sur les figures II.17, II.18 et II.19.

#### **II.4.1 JOINT SOUDE A9/304L :**

Pour l'assemblage hétérogène 304L/A9, Aux hautes fréquences ainsi qu'aux moyennes fréquences la boucle est attribué au processus de transfert de charges, (figure II.17). Ensuite ; la réponse capacitive à basse fréquence est associée aux mécanismes de diffusion à travers le matériau sous piqûres.

La stabilisation du courant de piqûration est toujours précédée par des oscillations de courant et indique une légère stabilité de la couche de passivation.

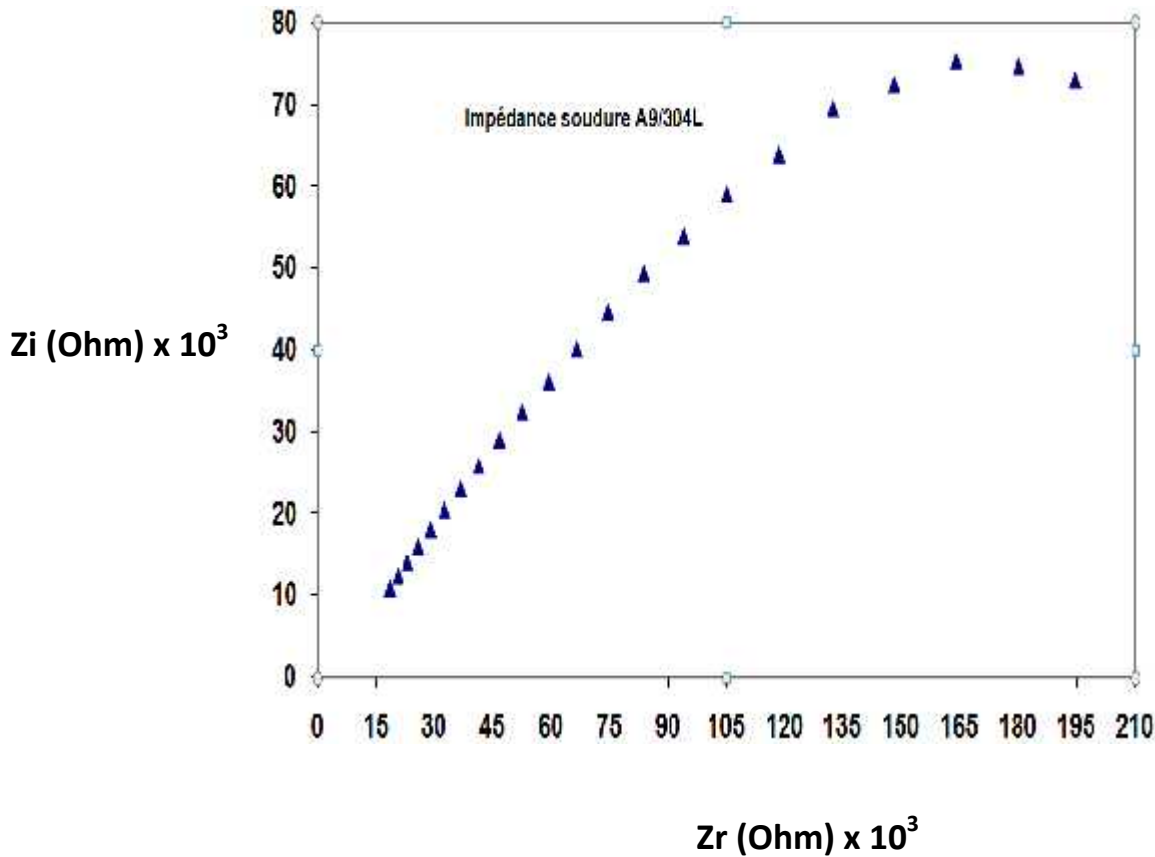
Le temps d'amorçage pourrait être le temps nécessaire aux ions agressifs pour pénétrer dans le film passif, soit par un processus d'échange anionique, soit sous l'action du champ électrique.

Le mécanisme d'adsorption de Kolotykin, débute avec l'adsorption des anions agressifs sur la surface de l'oxyde, ce qui augmente catalytiquement le transfert de cations métalliques de l'oxyde vers l'électrolyte.

Le mécanisme de pénétration nécessite le transfert des anions agressifs à travers le film passif jusqu'à l'interface métal –oxyde.



Ceci conduit à l'amincissement du film passif et éventuellement à sa disparition totale et au démarrage d'une intense dissolution locale.



*Figure II.17 : Courbe d'impédance de Nyquist, Soudure A9/304L.*

Les spectres d'impédance électrochimiques obtenus à 25 ° en milieu 32g/l NaCl.

Montrent une décroissance de la résistance de polarisation avec le temps.

Nous observons une décroissance importante de la résistance du joint ce qui s'accompagne d'une baisse de la résistance de transfert de charge avec le temps.

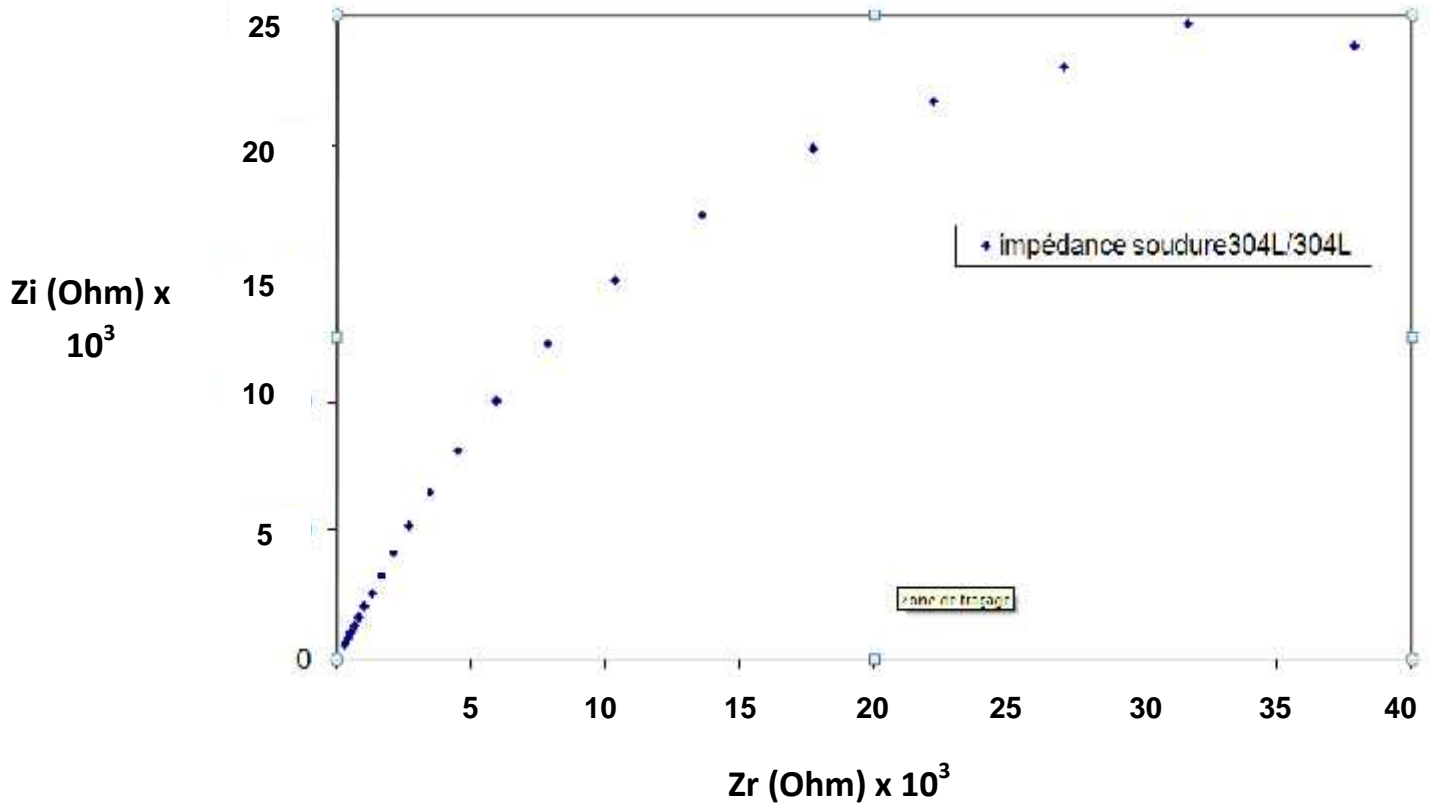
#### **II.4.2 : JOINT SOUDE 304L/304L :**

C'est sur ce principe que repose le caractère d'inoxydable des aciers austénitiques.

En effet, le chrome présent en surface de l'alliage réagit avec le dioxygène de l'atmosphère.

Les oxydes et hydroxydes de chrome ainsi formés ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) constituent une couche dense et non poreuse, qui gêne la diffusion de l'oxygène et le transfert d'électrons nécessaires à l'oxydation (Bjornsted *et al.* 1999).

Cette couche passive mesure 1 à 3 nanomètres d'épaisseur. [54]



**Figure II.18 :** Courbe d'impédance de Nyquist, Soudure 304L/304L.

Pour la nuance AISI 304L en soudure homogène, en représentation de Nyquist (Figure II.18), le diagramme d'impédance se compose d'une seule boucle capacitive, le diamètre de cette boucle représente la résistance de polarisation  $R_p$  du système.

On observe que l'impédance obtenue pour la nuance vierge est petite par rapport à celle de la soudure hétérogène.

En absence de couche solide isolante à la surface du substrat métallique, la boucle à hautes fréquences est généralement considérée comme liée au processus de transfert de charge.

La boucle à basses fréquences correspond quant à elle à une contribution liée au transport de masse dû à la dissolution de l'acier.

La boucle traduit la sensibilité de l'acier 304L à la piqûration en présence des ions chlorures.

Elle est due à une accélération de la vitesse de corrosion en fond de pores formés au cours du balayage.

Les états initiaux de surface sont bien connus pour être des paramètres importants qui affectent beaucoup l'amorçage des piqûres.

La rugosité de surface ; ne permet pas au film passif de se développer d'une façon homogène, le champ électrique local y est plus intense et les lignes de courant seront concentrées. La rupture du film est alors plus aisée, et donc les piqûres ont plus de chance d'y apparaître. [54]

La réponse du système aux variations de fréquences imposées, peut être représentée par un circuit électrique équivalent qui met en jeu différentes contributions correspondant aux diverses gammes de fréquences.

Ainsi, le circuit envisagé tient compte, aux hautes fréquences, d'une part, de la résistance de l'électrolyte  $R_e$  et, d'autre part, de l'impédance faradique qui englobe la résistance au transfert de charge  $R_{tc}$  et la capacité de double couche  $C_{dc}$ .

Les spectres obtenus par simulation après l'application du circuit équivalent sont présentés sur les figures ci-dessus, un très bon accord entre spectre calculé et spectre réel obtenu ce qui valide notre circuit équivalent adopté.

#### **II.4.3 JOINT SOUDE A9/A9 :**

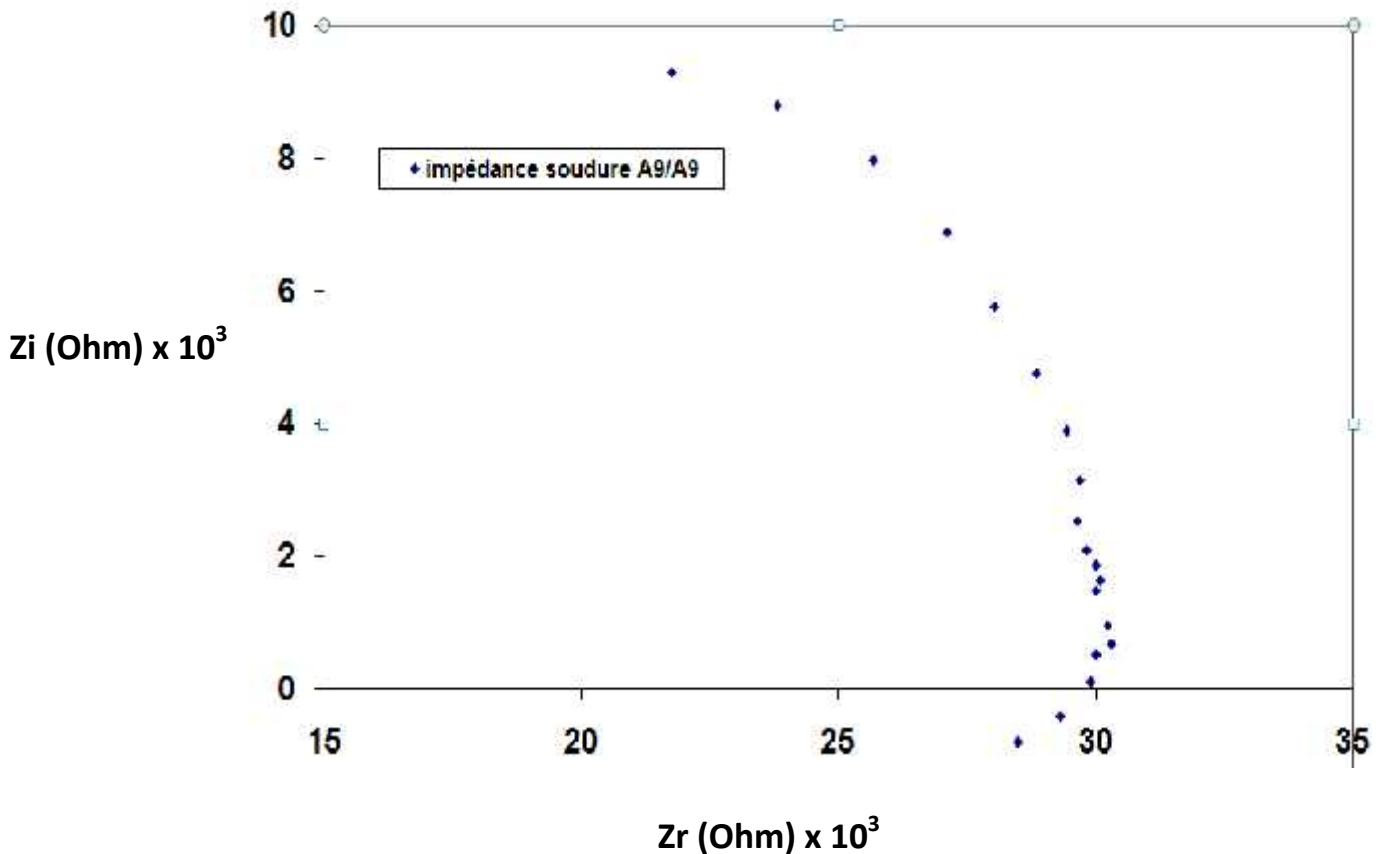
Plusieurs études électrochimiques ont montré l'intérêt d'utiliser la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Elle permet de séparer les phénomènes élémentaires susceptibles de se développer à l'interface métal/solution en fonction de leur cinétique respective.

Dans le but de montrer l'importance de l'étamage, les propriétés de résistance à la corrosion de l'acier étamé ont été étudiées.

Des mesures d'impédance ont été réalisées dans les mêmes conditions (température ambiante, dans une solution de chlorure de sodium 0.5M, durée d'immersion 30 minutes) sur les électrodes de travail pour les différents échantillons.

Les spectres d'impédance électrochimique enregistrés après stabilisation du potentiel libre, sont obtenus en imposant des variations de potentiel sinusoïdales de 10 mV d'amplitude autour du potentiel libre.



*Figure II.19: Courbe d'impédance de Nyquist, Soudure A9/A9.*

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'une demi boucle synonyme d'adsorption d'une espèce qui peut avoir lieu à l'électrode.

Le processus lent, par exemple la diffusion, est représentée en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion.

Pour la nuance A9 étamé, en représentation de Nyquist (Figure II.19), le diagramme d'impédance se compose d'une boucle capacitive pour les hautes fréquences suivie d'une petite boucle dans le domaine négatif de la représentation de Nyquist dans le plan complexe pour les basses fréquences.

Ce phénomène est dû à la diffusion des espèces dans d'électrolyte, en ralentissant d'éventuels mécanismes d'adsorption.

**En conclusion :**

L'acier inox 304L se prête bien au soudage et manifeste des propriétés intéressantes vis-à-vis de la corrosion.

Le procédé de soudage TIG pour l'acier 304L favorise le grossissement des grains.

Par ailleurs, l'acier 304L est sensible à la corrosion par piquûration ainsi qu'à la corrosion intergranulaire.

Le vanadium parmi les éléments ayant le plus d'affinité pour le carbone. Il entre faiblement en solution dans la cémentite et forme principalement le carbure  $V_4C_3$ . Ce dernier, qui se présente toujours sous la forme très divisée, ne se dissout que lentement et difficilement dans l'austénite. et inhibe la formation de carbures de chrome qui se précipitent au niveau des joints de grains austénitiques.

L'acier extra-doux A9 présente une corrosion généralisée.

Les tests d'impédances électrochimiques montrent les mécanismes de transfert de charges qui se manifestent aux hautes et moyennes fréquences. représentés par un circuit électrique équivalent dit de Randles.

Aux basses fréquences le mécanisme de diffusion qui aura lieu avec d'éventuels processus d'adsorption.

***CHAPITRE III :***  
***PROCEDURE EXPERIMENTALE***

**Introduction**

Dans le deuxième chapitre, nous menons notre protocole de caractérisation en utilisant les méthodes et techniques suivantes.

Une étude métallographique révélant l'aspect des soudures, des configurations ainsi réalisées et la morphologie de la structure au niveau des zones délimitant le métal de base au cordon.

Des tests de corrosion dans un milieu salin assimilé à la salinité de l'eau de mer 32g/l de NaCl.

Deux tests à envisager, le premier est le test potentiostatique qui consiste à un suivi du potentiel de corrosion à l'abandon en fonction du temps, en décrivant les cinétiques et processus de développement des couches d'oxydes.

Le second est le test potentiodynamique qui décrit l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du courant de corrosion.

Des tests d'impédance électrochimique qui a pour but d'analyser le comportement à l'interface des joints soudés métal/solution, et par conséquent connaître le schéma électrique équivalent qui modélise les mécanismes électrochimiques intervenant.

L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode.

Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent.

La partie suivante détaille les différents profils des diagrammes dans le plan de Nyquist qui peuvent être observés en corrosion, et lorsque les processus opérant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent, qui permet de modéliser le diagramme, est proposé.

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique.

La représentation de Nyquist et celle de Bode, mais dans notre étude s'est limité à celle de Nyquist.

Elle peut être tracée en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs  $Z_r(\omega)$  en abscisse et  $-Z_j(\omega)$  en ordonnée (contrairement aux conventions utilisées en électrotechnique).

Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée.

La diffraction des rayons X et MEB n'a pas été utilisée dans le protocole expérimental, qui restera utile pour mieux appréhender d'une façon rigoureuse d'éventuelles formations de composés tels que carbures de chrome qui sont sujet de corrosion intergranulaire pour les aciers inoxydables austénitiques.



**III .1 Moyens utilisés dans le cadre de l'étude****III .1.1 Dispositif de soudage TIG :**

Des soudures TIG longitudinales autogènes (sans métal d'apport) des échantillons avec une pénétration complète ont été réalisés en manuel en configuration bord à bord.

L'acier inox304L et l'acier extra-douxA9 ont été assemblés en configuration homogène et hétérogène.

La machine de soudage utilisée est *Lincoln Electric Magnum square wave TIG-355*.

Une torche simple flux utilisant un gaz de protection d'argon industriel, et une électrode de Tungstène.

<i>paramètres</i>	<i>unité</i>	<i>valeur</i>
Courant de soudage	A	300-375
Tension de l'arc	V	32-35
Intervalle de courant de soudage	A	2-400
Perte au repos	KW	1.1
Tension monophasée 50 Hz	V	220/380/440
Autres tensions possibles	V	380/415/500
Facteur de puissance	Cos	0.76

**Tableau III.1:** Caractéristiques de la machine de soudage TIG.



*Figure III.1: Machine de soudage (Square Wave TIG – 355). [CSC Chéraga-Alger]*

Le soudage s'est effectué en courant continu pour les assemblages:

- ✓ A9 / 304L,
- ✓ AISI 304L / 304L.

Et en courant alternatif pour l'assemblage homogène A9 / A9.

### III.1.2 Choix des matériaux :

Un acier extra-doux (A9) destiné à l'industrie agro-alimentaire de composition chimique:

Éléments	C	Mn	Si	S	P	Al	N (ppm)	Fe
%	0,09	0,35	0,04	0,025	0,025	0,05	130	balance

*Tableau III.2 : Composition chimique de l'acier A9.*

Et un acier inoxydable austénitique 304L de composition chimique présentée sur le tableau suivant.

Élément	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	V	Fe
%	0.02	2.01	0.52	0.03	0.01	7.93	16.79	0.12	0.02	0.09	reste

*Tableau III.3: Composition chimique de l'acier 304L.*

L'analyse chimique a été effectuée au laboratoire central à Arcelor mittal par la technique EDS. Dans la pratique de soudage, pour l'assemblage de tôles minces épaisseur < 4mm, les joints étant sans chanfreinage.

Une préparation bout à bout à bord droits. Les bords à souder doivent être bien rectilignes c'est-à-dire perpendiculaire aux peaux et parallèles l'une à l'autre.

Cette opération est économique, elle demande peu de travail et sans métal d'apport.

L'écartement est nul si l'épaisseur est < 2mm,  $Ecartement = 0.5 \times \text{épaisseur}$ .

Pour une épaisseur < à 4mm à bords non chanfreinés, le pointage se fait sans métal d'apport. Il consiste à exécuter sur le joint des points de soudures au milieu et aux extrémités.

Dans un ordre qui limite les effets de dilatation et de retrait du métal.

Les paramètres de soudage résumés dans le tableau III.4, ont été établis en collaboration avec les opérateurs de Soudage TIG du centre de soudage et contrôle CSC à Cheraga-Alger.

Pour éviter au maximum les déformations et l'écartement des échantillons qui se produisent au chauffage, un pointage préliminaire des échantillons à souder au milieu et aux extrémités est effectué avec un écartement de 1mm respecté.

<b>Configuration d'assemblage</b>	<b>A9/A9</b>	<b>304L/304L</b>	<b>A9/304L</b>
<b>Épaisseur (mm)</b>	<b>2/2</b>	<b>2/2</b>	<b>2/2</b>
<b>Electrode</b>	<b>Tungstène</b>		
<b>Nature du courant</b>	<b>Alternatif</b>	<b>Continu</b>	<b>Continu</b>
<b>Intensité moyenne (A)</b>	<b>72</b>	<b>125</b>	<b>55</b>
<b>Tension (V)</b>	<b>15</b>	<b>27</b>	<b>12</b>
<b>Gaz de protection</b>	<b>Argon industriel</b>		
<b>Débit torche l/mn)</b>	<b>8</b>	<b>6</b>	<b>9</b>

*Tableau III.4: Paramètres de soudage.*

### **III .2 Préparation des échantillons :**

Les échantillons pour l'étude microstructurale ont été découpés sous forme carrée de dimensions 10x10mm<sup>2</sup>.

Les échantillons une fois découpés sont dégraissés à l'acétone, puis enrobés. Un polissage mécanique est alors réalisé avec une vitesse de 150 tours/min. Les différents disques de polissage utilisés sont :

- ✓ disques SiC 180/240/400/600/800/1000, lubrification à l'eau,
- ✓ disque à feutre, lubrifiant alumine.

**Microscope utilisé pour l'étude métallographique**

L'observation a été réalisée à l'aide d'une microscopie métallographique optique de type ZWICK avec différents grossissements.



**Figure III.2 :** *microscope optique zwick [Laboratoire de métallurgie-Annaba].*

Les échantillons une fois polis, en procédant à l'attaque appropriée de chaque acier.

En utilisant le Nital pour l'acier extra-doux A9. 4% HNO<sub>3</sub> .

Pour l'acier inoxydable 304L on a utilisé une solution d'acide oxalique à 10%.

Acide Oxalique C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10g, Eau distillée 100 cm<sup>3</sup>

Attaque électrolytique quelques seconde à 6V.

Macrographies en vue de dessus et envers des cordons de soudure TIG sur échantillons réalisés.



Assemblage hétérogène

A9 / 304L (endroit)



Assemblage homogène

A9 / A9 (envers)



Assemblage homogène

304L / 304L (endroit)

*Figure III.3: Macrographies des cordons de soudure de différentes configurations.*

Les fissures ne sont pas admises et les soudures doivent présenter une couleur grise argentée brillant, et un léger bleu en zone affectée thermiquement est accepté. [17]

#### **Contrôles visuels :**

Les cordons de soudure TIG présentent un aspect argenté brillant synonyme d'une absence de contamination et donc de la grande efficacité du système de protection gazeuse utilisé.

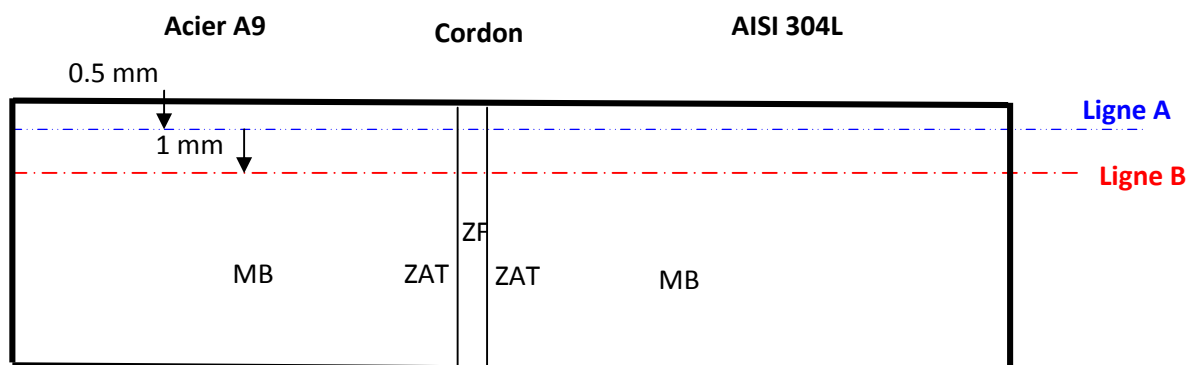
Ceci peut être constaté visuellement sur les cordons de soudure.



**Figure III.4:** Microduromètre ZWICK. [Laboratoire de métallurgie, Annaba]

Conditions expérimentales des essais :

- ✓ la charge appliquée 100g.
- ✓ la vitesse de mise en charge  $V=20\text{mm/s}$ .
- ✓ le polissage est mécanique avec une finition à la pâte diamantée.

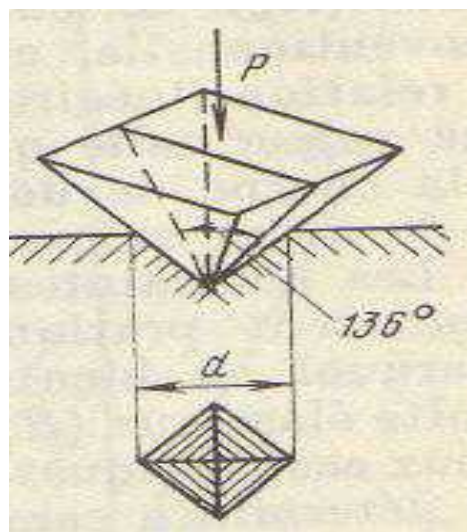


**Figure III.5:** Filiation de microdureté sur échantillons en coupe transversale.

### III .3.1 Conditions opératoires:

Les essais de microdureté Vickers ont été réalisés sur des coupes transversales aux cordons de soudure, afin d'établir une filiation sur l'ensemble des zones comprises entre le métal de base et la zone de fusion.

Ces mesures ont été effectuées avec le microduromètre ZWICK avec une charge de 100g. Cette charge a donné des empreintes à base losange de longueurs de diagonales d'environ 30-40 $\mu$ m clairement visibles, et mesurables dans les différentes structures des soudures.



*Figure III.6: Empreinte du pénétrateur dans la pièce à tester.*

Une distance minimale de 100  $\mu$ m a été prise entre les empreintes successives et la valeur de dureté retenue a été obtenue à partir de la moyenne des mesures des longueurs des diagonales de l'empreinte.

Les filiations de dureté ont été réalisées à la moitié de l'épaisseur des tôles afin d'éviter les zones surfaciques susceptibles d'être contaminées par absorption d'oxygène au cours des opérations de soudage.

Les soudures homogènes présentent des profils symétriques.



### III. 3.2 Dureté dans le cordon de soudure TIG A9/AISI304L

La dureté en métal de base et en ZAT du côté A9 est la plus faible alors qu'en ZAT du côté AISI304L elle est la plus importante. En zone de fusion la dureté est globalement constante avec des variations ponctuelles en rapport avec les variations de composition en éléments d'alliages.

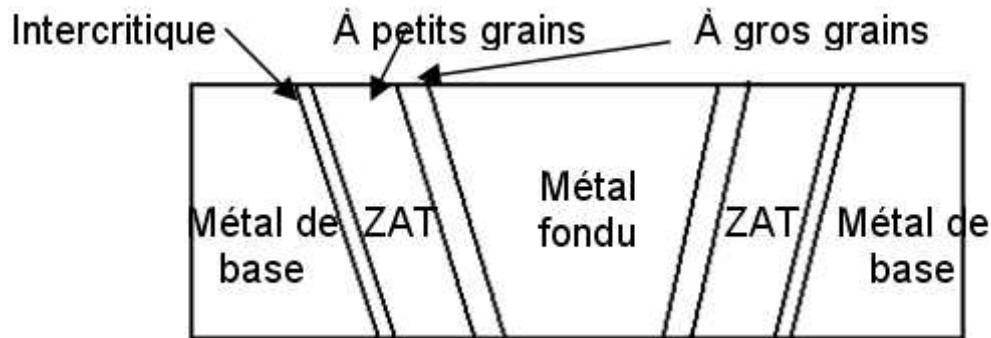


Figure III.7 : schéma du joint soudé.

(La faible dureté, avec des valeurs comprises entre 90 et 105 Hv, malgré la finesse de la microstructure, indique la formation de la phase  $\sigma$  au refroidissement. L'essai de micro dureté Vickers sous charge 100g, nous a permis de mettre en évidence les 03 zones observées par microscopie optique.

Nous remarquons que le métal de base A9 présente des valeurs entre 90 et 105 unités Hv, et que celle de AISI 304L présente des valeurs entre 450 et 480 unités Hv. Cependant, une dureté élevée au niveau de la zone d'assemblage entre 460 et 490 unités Hv.

La zone fondue, à l'interface entre les deux métaux et la zone thermiquement affectée, montrent respectivement des microstructures restaurées et dynamiquement recristallisées.

La dureté de la zone de jonction étant plus élevée que celle observée dans les matrices de part et d'autre de la soudure. Elle serait due aux fortes densités des dislocations et des sous-joints de grains.

La soudure TIG du AISI304L présente un profil de microdureté croissant à partir de l'entrée de la zone affectée thermiquement (ZAT), jusqu'au centre de la zone de fusion (ZF).

Figure III.8 : Filiation de microdureté de l'assemblage hétérogène A9/AISI 304 L.

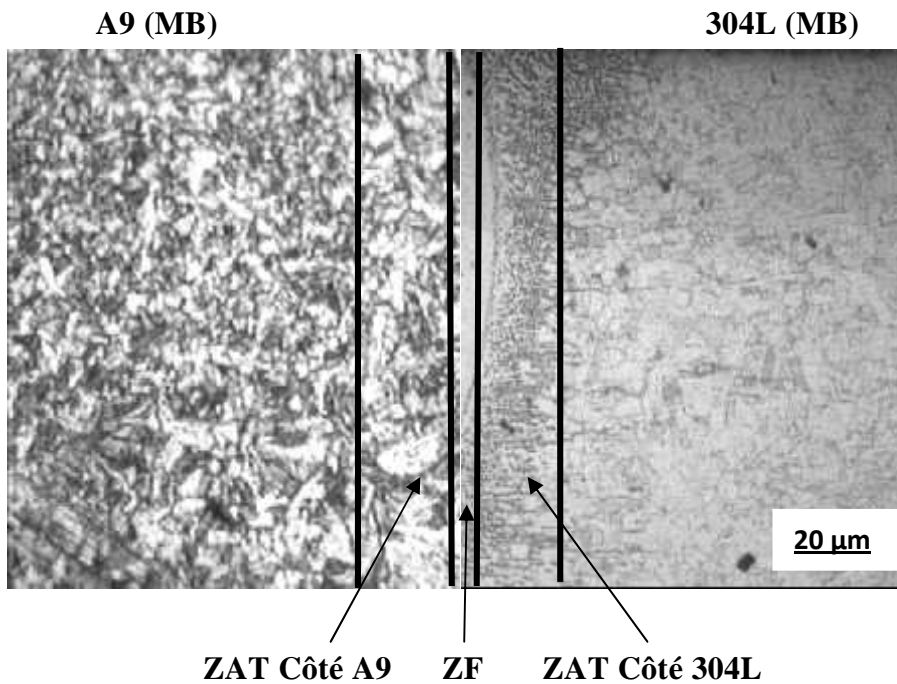
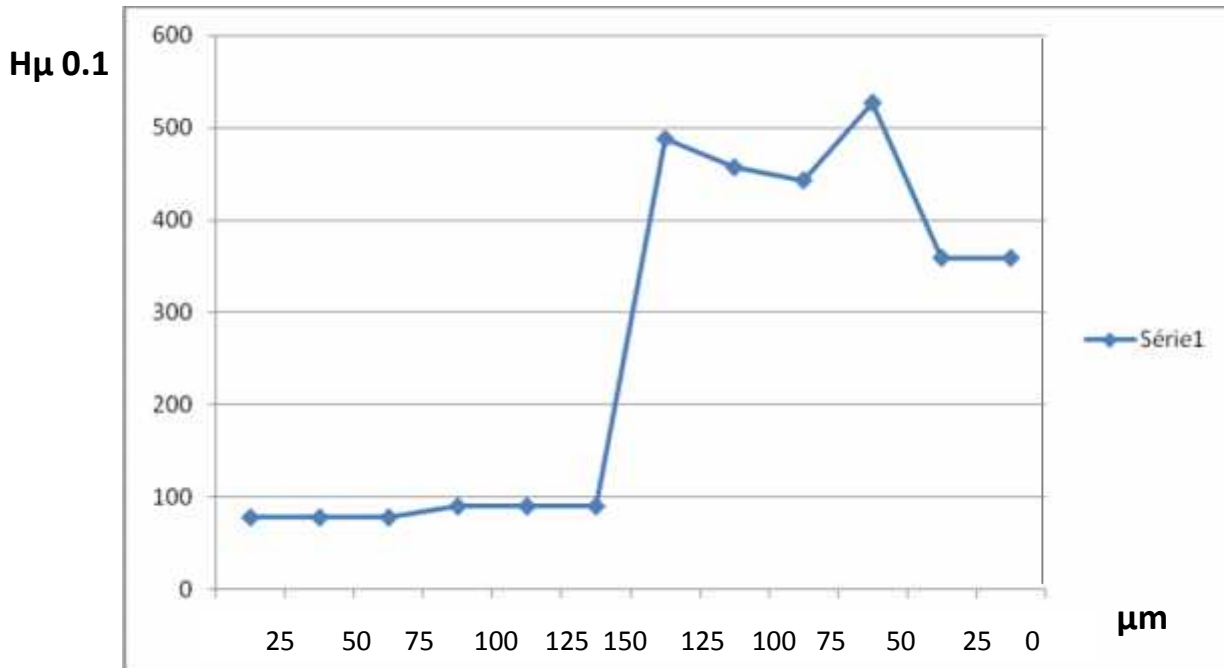


Figure III.9 : micrographie de joint hétérogène A9/304L.

En zone affectée thermiquement la dureté augmente de 480 à 490Hv pour le cordon de soudure de l'AISI304L. En zone de fusion conduit à une dureté moyenne de 460 Hv.

La filiation de dureté pour la soudure TIG de l'AISI304L formée par fusion est donnée pour comparaison.

Le profil est identique avec des valeurs de dureté supérieures même en zone affectée thermiquement, alors que la microstructure observée ne présente pas de différences significatives et que l'homogénéité chimique a été constatée dans les cordons à l'état formé.

L'intérieur des ex-grains pouvant expliquer cette différence de microdureté. En ZAT et ZF les structures de soudage sont semblables, et la différence de dureté qui subsiste peut être attribuée aux contraintes résiduelles de soudage figure III.10.



**Figure III.10** : micrographie du joint côté inox. X200 (Acide oxalique 10%)

Dans la zone qui délimite le joint et la partie A9 on voit le développement d'une structure dite de widmanstätten, c'est le développement de grains ferritiques aux limites des joints de grains austénitiques résultant d'un refroidissement long après soudage.

La soudure TIG de l'AISI304L présente une zone affectée thermiquement de largeur moyenne, supérieure à celle de l'A9, associée à une conductivité thermique de l'AISI304L supérieure à celle de l'A9 avec une zone de fusion de largeur semblable.

Les mesures de dureté sont homogènes le long du cordon de soudure avec une dureté moyenne de 460 Hv. Le grossissement des grains, qui a été constaté en microscopie optique en se rapprochant de la ligne de fusion, n'entraîne pas de variations significatives de la dureté.

#### **III .4 Tests électrochimiques :**

L'examen des courbes intensité-potentiel permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement d'un métal plongé dans un réactif donné en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation ou aussi à la corrosion galvanique qui se manifeste par la présence d'oscillations de l'intensité dans un domaine de potentiel plus ou moins grand.

Cependant, il faut signaler que la forme des courbes et les potentielles qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs :

- ✓ l'état de surface ou l'état structural du métal,
- ✓ l'agitation de la solution,
- ✓ la présence de traces d'impuretés dans le réactif,
- ✓ la vitesse de balayage des potentiels.... etc.

Il en résulte qu'il est souvent très difficile d'effectuer des expériences dans des conditions correspondantes exactement à la réalité.

On réalise la cellule électrochimique selon les protocoles expérimentaux après polissage, nettoyage et séchage de l'électrode de travail ; nous utilisons une solution aqueuse de NaCl à 32g/l préparée préalablement.

Nous mesurons sans agitation de la solution le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  de l'électrode de travail. On impose entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (E. C. S.), un potentiel compris entre -1V et +1V avec une vitesse de balayage en tension de l'ordre de 1 mV/s.

La réactivité du matériau à étudier est déterminée par les tracés des courbes de polarisation logarithmique ou linéaire courant-potentiel qui donnent en outre accès aux paramètres cinétiques des réactions d'oxydo-réductions du processus de corrosion.

Les essais électrochimiques indiquent le potentiel de piqûre lors d'une polarisation anodique. On impose le potentiel (essai potentiodynamique).

La composition de l'électrolyte représente généralement le milieu auquel le métal sera exposé, mais on supprime l'oxydant, dont l'effet est remplacé par la polarisation anodique.

Le courant anodique augmente fortement au potentiel de piqûre.

Parfois, juste avant d'atteindre cette valeur, le courant fluctue, car des amorces de piqûre se forment, mais se désactivent à nouveau aussitôt.

Le potentiel de piqûre équivaut donc au potentiel minimal permettant une croissance stable des piqûres.

Généralement, il augmente avec la vitesse de balayage du potentiel. Pour obtenir une valeur représentative du métal, il faut donc réaliser l'essai avec une vitesse de balayage faible (courbes de polarisation pseudo-stationnaires).

### **III .4.1 TECHNIQUES OPERATOIRES**

#### *Préparation de la solution :*

Les essais ont été effectués dans des milieux aérés, sans agitation durant la période d'essai.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat EGG piloté par un ordinateur à logiciel permettant de donner directement Ecor et Icor correspondant. La solution est préparée à partir des réactifs de qualité chimique pure.

a- Préparation de la solution salée:

La solution de chlorure de sodium (NaCl) à partir d'eau distillée et NaCl pure, préalablement pesé à l'aide d'une balance électronique.

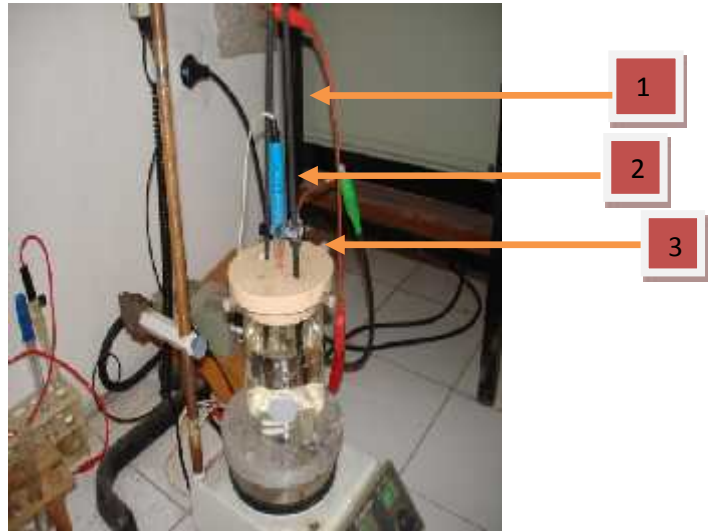
Ce qui donne une solution Salée à 32g/l (0.5M).



**Figure III.11 :** Schéma D'installation Du Système De Mesure Electrochimique Nécessaire Au Tracé Des Courbes De Polarisation. [Laboratoire de métallurgie, Annaba].

**Figure III.12: cellule électrolytique**

- 1) électrode auxiliaire (contre électrode).
- 2) électrode de référence :calomel saturé (ECS).
- 3) électrode de travail :représente l'échantillon



A fin de caractériser notre métal et voir son comportement dans la solution, nous avons effectué des mesures électrochimiques représentées par des courbes potentiocinétiques et potentiodynamiques.

### III .5 Spectroscopie d'impédance électrochimique:

Plusieurs types de diagrammes sont utilisés pour représenter l'impédance électrochimique  $Z(\omega)$ .

Le diagramme de Nyquist est obtenu en traçant dans le plan complexe l'impédance graduée en pulsation  $\omega$  ou en fréquence.

Les électrochimistes, à la différence des électriciens, portent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance  $-Z_{Im}(\omega)$  en fonction de sa partie réelle  $Z_{Re}(\omega)$ .

Les diagrammes de Bode (module et phase) sont eux obtenus en traçant respectivement  $\log |Z(\omega)|$  et la phase en fonction de  $\log(\omega)$  ou  $\log(f)$ .

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires.

La présentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist.

Elle permet de mieux visualiser les points d'inflexion du module de l'impédance, les variations de phase ainsi que les différentes constantes de temps des phénomènes mis en jeu.

A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist qui permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ), la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) et la capacité de double couche ( $C_{dc}$ ).

Notre étude s'est limitée par la représentation de Nyquist.

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié.

Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$  (figure III.13).

Les deux signaux  $x(t)$  et  $y(t)$  sont alors reliés par une fonction de transfert  $H(w)$  telle que  $Y(w) = H(w).X(w)$ ,  $X(w)$  et  $Y(w)$  étant respectivement les transformées de Fourier de  $x(t)$  et  $y(t)$ .



**Figure III.13 :** Schéma d'une fonction de transfert.

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme :

$X(t) = A \sin(\omega t)$  et la réponse du système est  $y(t) = B \sin(\omega t + \phi)$  avec une fréquence  $f$ , une pulsation  $\omega = 2\pi f$  et un déphasage.

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

$$Z(\omega) = E(\omega) / I(\omega). \quad \text{(III.1)}$$

Où, en mode potentiostatique,  $E(\omega)$  est la perturbation imposée à un potentiel choisi  $E_0$ , et  $I(\omega)$  la réponse en courant du système étudié avec une composante continue  $I_0$  (Fig III.14).

Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique.

Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée.

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :  $Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\phi(\omega)}$  (III.2)

$$\text{Où } Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \text{ avec } j = -1$$



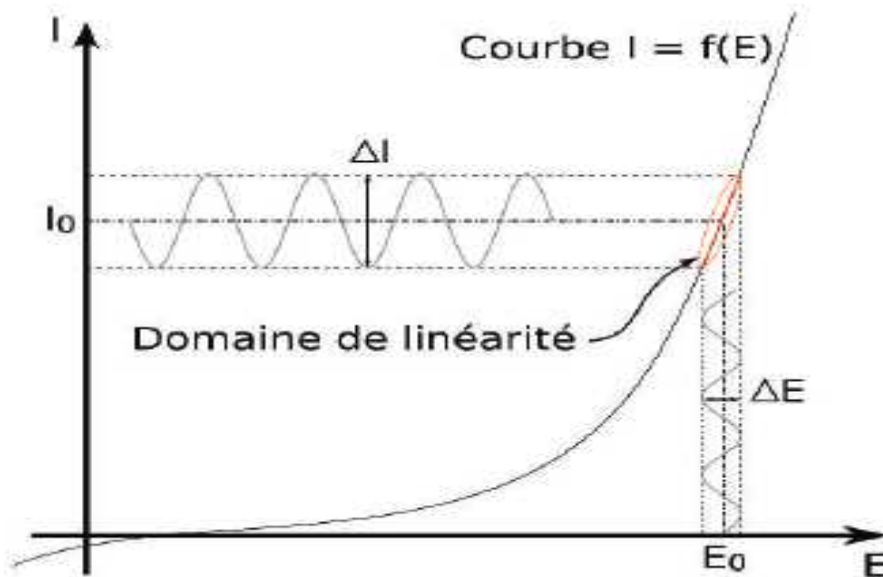
$|Z|$  étant le module de l'impédance,  $(\ )$  le déphasage,  $Z_r$  la partie réelle et  $Z_j$  la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2$$

$$\phi = \tan^{-1} Z_j / Z_r$$

$$\text{Où, } Z_r = |Z| \cos \phi \quad \text{et } Z_j = |Z| \sin \phi \quad (\text{III.3})$$



**Figure III.14 :** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose.

Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction  $I = f(E)$  soit linéaire dans le domaine perturbé (Fig III.14).

Le tracé de la fonction :

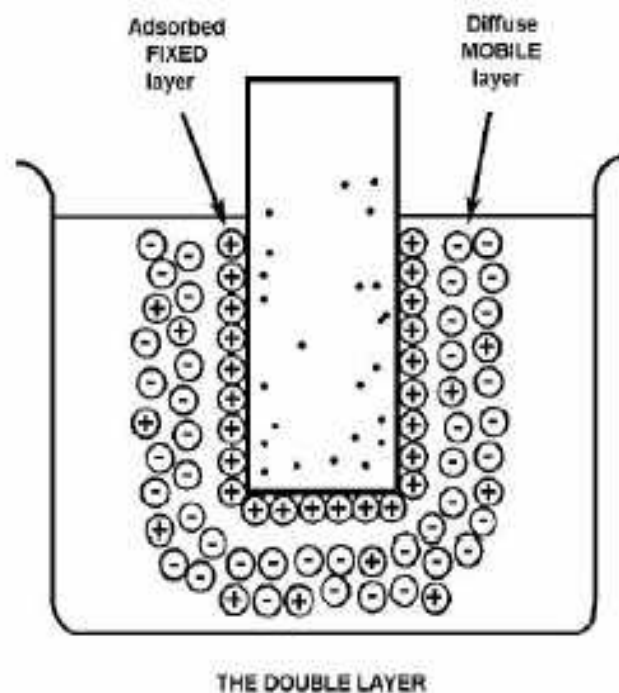
$$\frac{\left| \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|_f}{\left| \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|_{f=0}} = f(\Delta E) \quad (\text{III.4})$$

Permet de s'assurer que l'amplitude est adaptée pour que la perturbation reste dans le domaine linéaire.

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions.

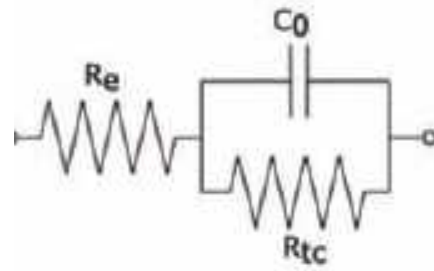
L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique.

La réponse de cette double couche génère d'un courant  $I_{dc}$  qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes. [51]



**Figure III.15** : Représentation schématique de la double couche par Kauffman (les points dans l'électrode représentent des charges négatives). [51]

Peut aussi se produire des processus faradiques, c'est-à-dire des réactions d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode. Le schéma électrique équivalent est du type modèle de Randles.

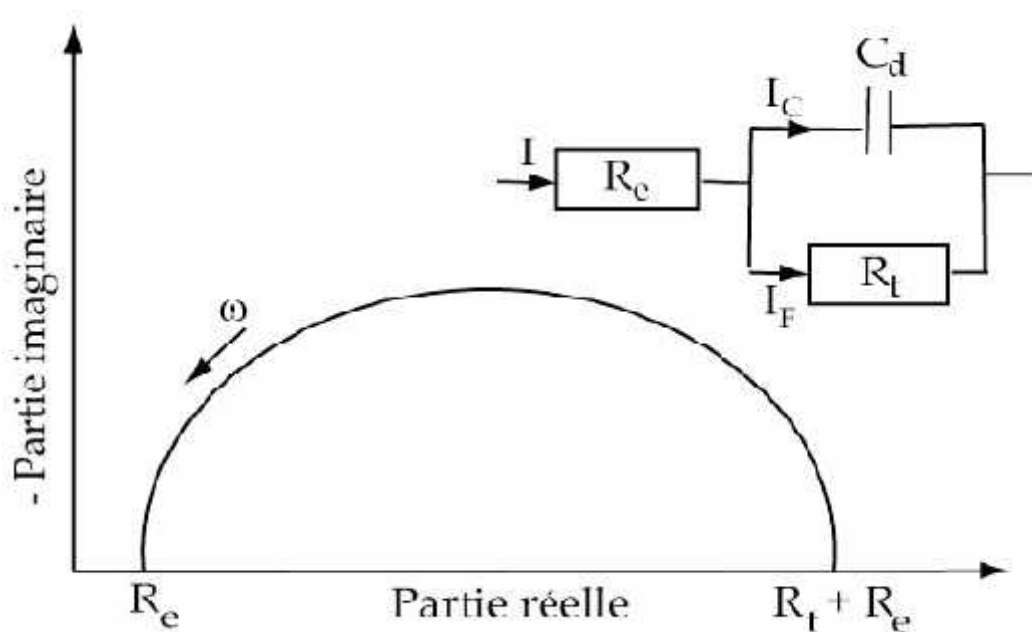


**Figure III.16** : Schéma électrique équivalent du système.

Où  $R_e$  : résistance de l'électrolyte

$C_o$  : capacité de la double couche

$R_{tc}$  : résistance de transfert de charge

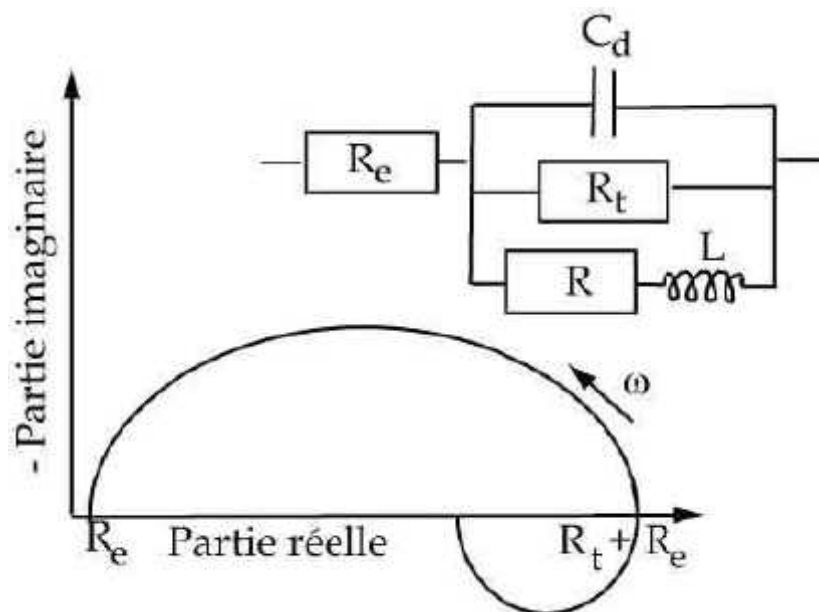


**FigIII.17** : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent. [53]

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode.

Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (figure III.18).

Elle est modélisée par une résistance  $R$  et une inductance  $L$  en parallèle avec le circuit de Randles.



**Figure III.18** : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance Electrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent. [53]

***CHAPITRE IV :***  
***RESULTATS ET DISCUSSIONS***

**Introduction :**

A la lumière du protocole expérimental suivi dans notre travail, depuis la réalisation de l'assemblage hétérogène A9/AISI304L jusqu'aux méthodes de caractérisation classiques utilisées pour mieux appréhender la structure et le comportement mécanique et électrochimique des joints soudés, ainsi que les phénomènes accompagnant l'opération de soudage.

Nous essayons d'expliquer les résultats obtenus.

Les courbes potentiocinétiques et potentiodynamiques ainsi que les impédances électrochimiques, de plus les filiations de microdureté des différentes configurations de soudure réalisées afin d'évaluer leur résistance mécanique.

Bien que les valeurs s'approchent dans l'ensemble de celles rencontrées dans la littérature [27,43], on tient d'élucider les causes probables qui influent sur les propriétés mécaniques et électrochimiques des joints soudés.

Le soudage des aciers inoxydables peut avoir une incidence importante sur la résistance à la corrosion, si celui-ci n'est pas réalisé dans les règles de l'art. Cependant, suivant le type de milieu corrosif en contact avec la soudure, c'est une ou plusieurs transformations induites par le soudage qui auront une influence sur la tenue à la corrosion de l'assemblage.

Dans les couplages dits galvaniques les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué.

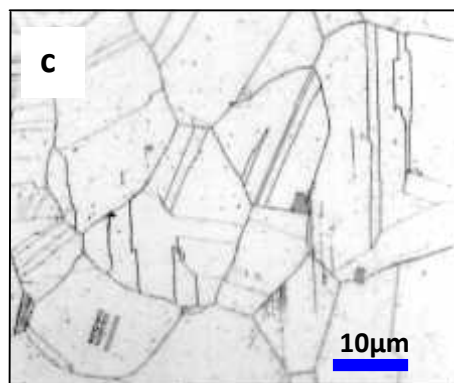
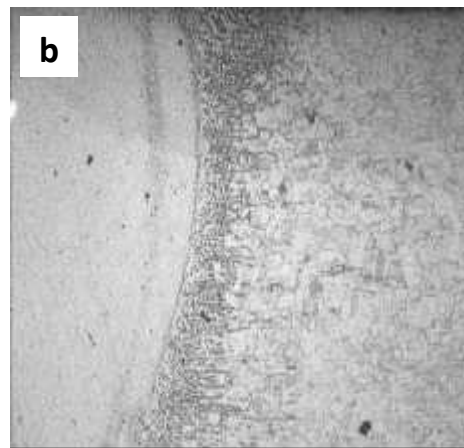
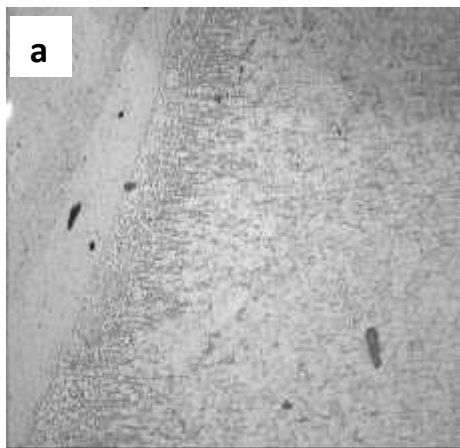
Cette manifestation est pratiquement invisible à l'œil nu mais affecte considérablement la cohésion et les propriétés mécaniques du matériau.

Ce phénomène de corrosion localisée se rencontre particulièrement dans les zones proches de soudure.

**IV. Résultats expérimentaux et analyses :****IV.1 joints soudés 304L/304L :****IV.1.1 Microstructure :**

Les microstructures révèlent au moins deux zones.

- La première constituée de grains allongés type « dendritiques » et représente la zone de fusion ou Z.F (figure IV.1 a)
- La deuxième : une structure à grains réguliers et maclés type « austénitiques ». (Figure IV.1c).



**(a)** La région du **cordon de soudure (Z.A.T)**

(Acide Oxalique 10%) x100

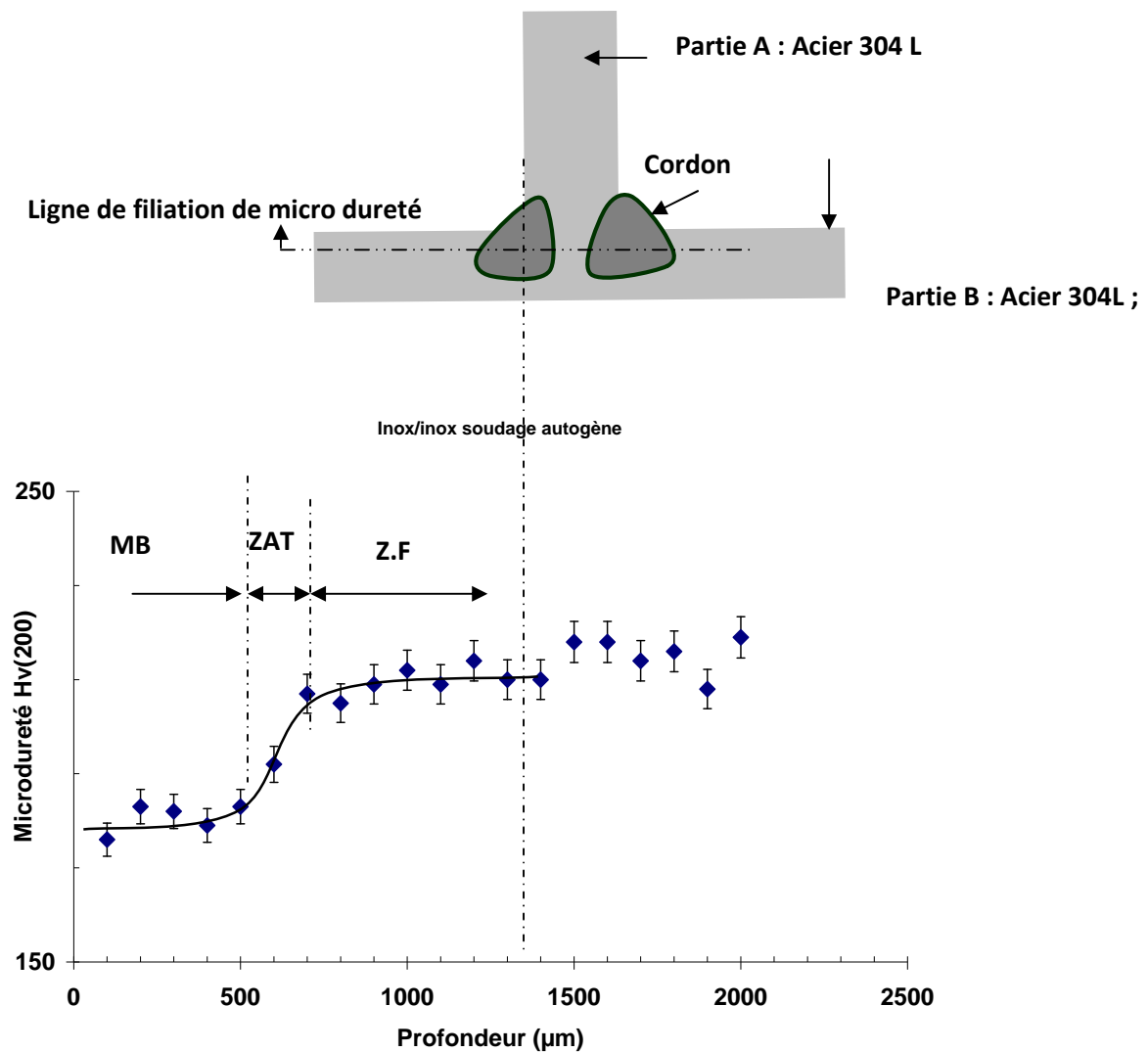
**(b)** Agrandissement de la zone de fusion notée  
**(Z.F)** (Acide oxalique 10%) x100

**(c)** Microstructure de l'acier inox 304L **sans soudage** (Acide oxalique à 10%)

**FIGURE IV.1 : MICROGRAPHIES 304L. X100 (ACIDE OXALIQUE 10%)**

## IV .1.2. FILIATION DE LA MICRO DURETE

IV.1.2 Filiation de microdureté :



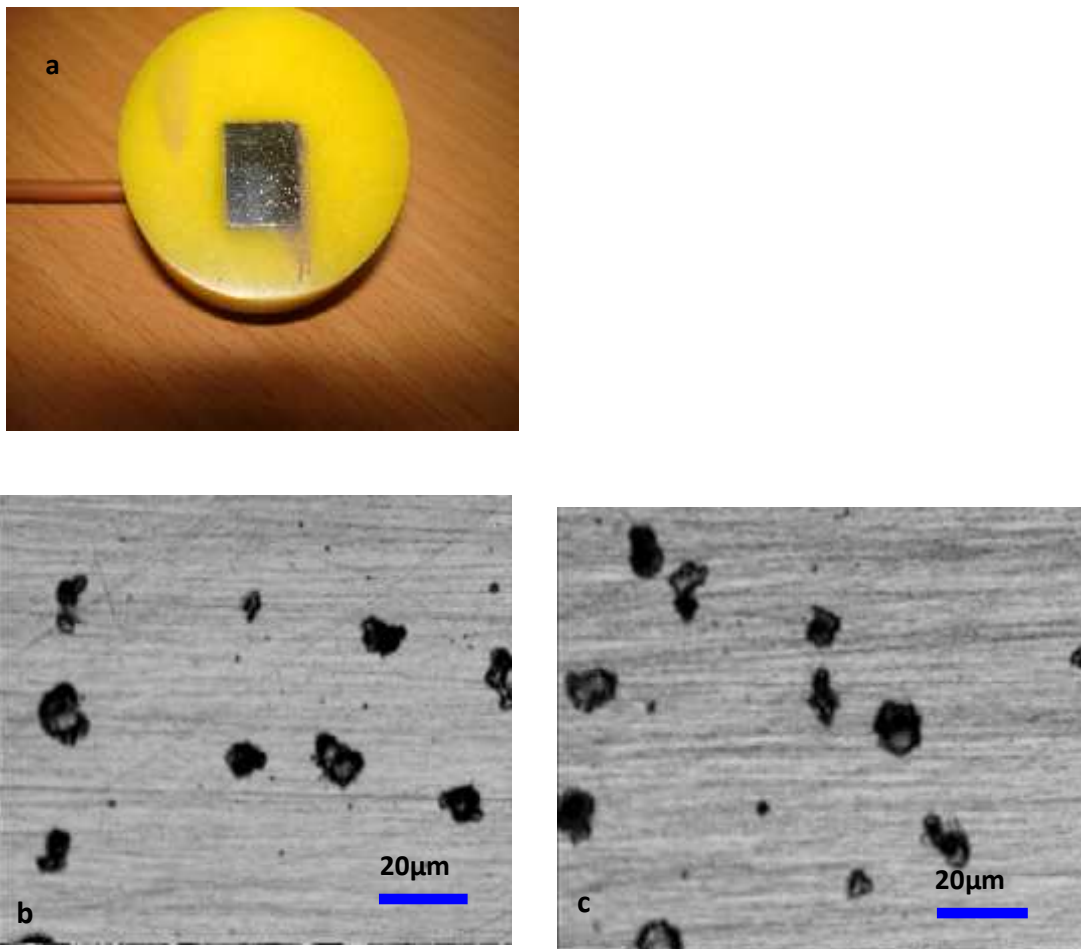
*Figure IV.2 : Filiation de la microdureté selon la largeur du joint inox304L.*

L'essai de micro dureté Vickers sous charge 200 g, nous a permis de mettre en évidence **03 zones** :

La zone de fusion (**ZF**) présente des valeurs assez élevées (200 à 210 unités Hv) par rapport au métal de base (**MB**) pour qui les valeurs fluctuent autour de 180 Hv.



## IV.1.3 Analyses électrochimiques :

**Courbe de polarisation anodique dans NaCl (0.5M):**Vitesse de balayage :  $V = 1 \text{ mV/s}$ Température de tests :  $25^\circ\text{C}$ **Données expérimentales**Surface des échantillons :  $1 \text{ cm}^2$ Champ de balayage :  $E_{\text{initiale}} = -1, E_{\text{finale}} = +1$ **1-Aspect macroscopique des éprouvettes soumises aux tests de corrosion**

**Figure IV.3 :** Aspect de la microstructure obtenu après l'essai de corrosion.

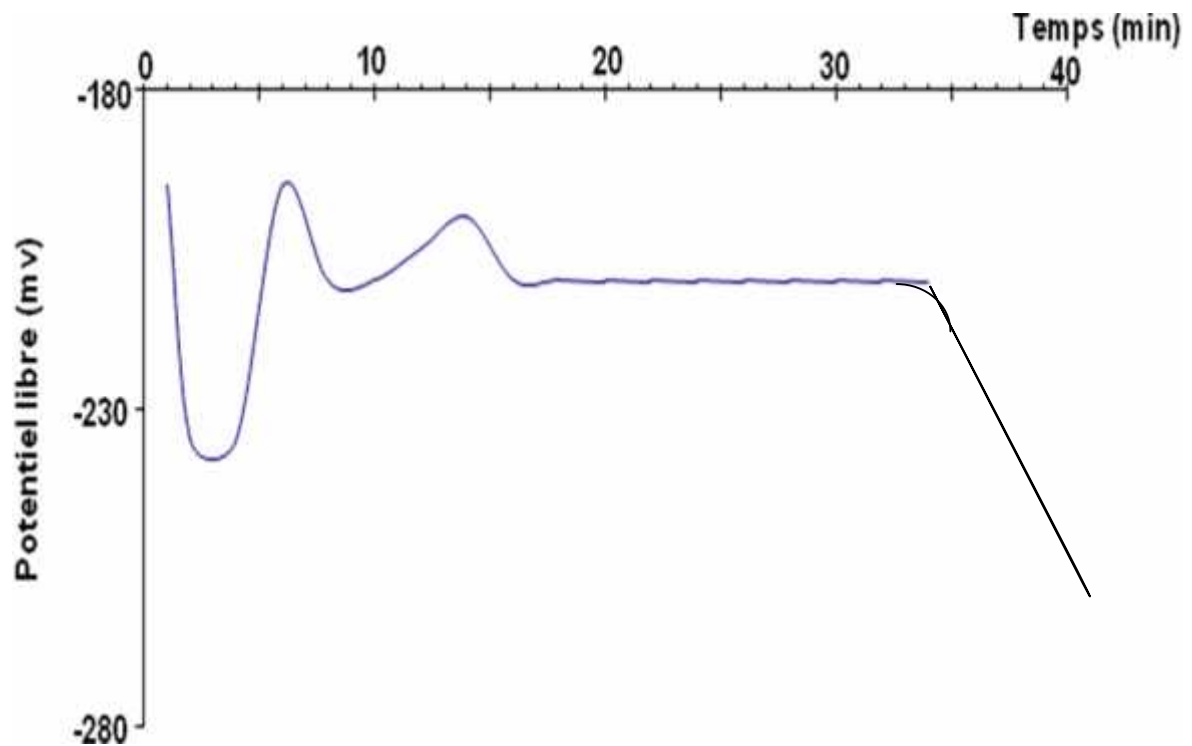
Nous remarquons que les échantillons subissent une corrosion par piqûration comme le montre les figures(IV.3a,IV.3b et IV.3c).

Dans cette expérience on a obtenu les courbes de polarisation logarithmique avec les deux droites de TAFEL pour l'acier inox dans un milieu corrosif (NaCl 32g/l) comme le montre les figures IV 6a et IV 6b.

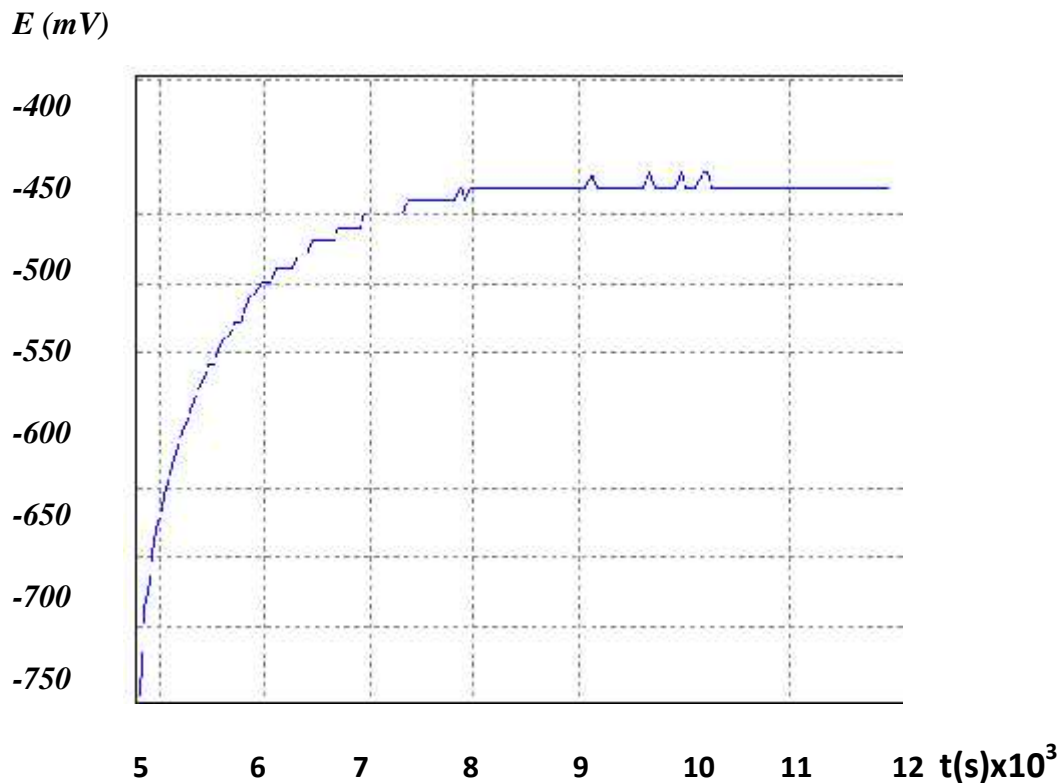
1. Courbe de potentiel d'abandon en fonction du temps des joints soudés 304L/304L:

Après l'immersion dans une solution à 0.5M de NaCl et à température ambiante 25°C en utilisant une vitesse de balayage de 1mV/s, le potentiel se stabilise après 18 minutes à une valeur de -200 mV/ECS.

L'allure de la courbe du potentiel d'abandon figure IV.4 précise que la durée de formation du film passif est d'environ 15 à 20 mn pour la partie comprenant le joint Soudé [46].



*Figure IV.4 :le potentiel d'abandon en fonction de temps du joint soudé inox304L/304L.*



*Figure IV.5 : variation du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'inox 304L sans soudure dans la solution NaC32g/l.*

On remarque que l'acier inoxydable 304L subit une dissolution rapide (pente accrue dans la partie négative du potentiel) due au premier contact avec la solution, puis l'alliage a un comportement passivable dû à la formation d'une couche protectrice qui empêche la mise en solution des ions métalliques.

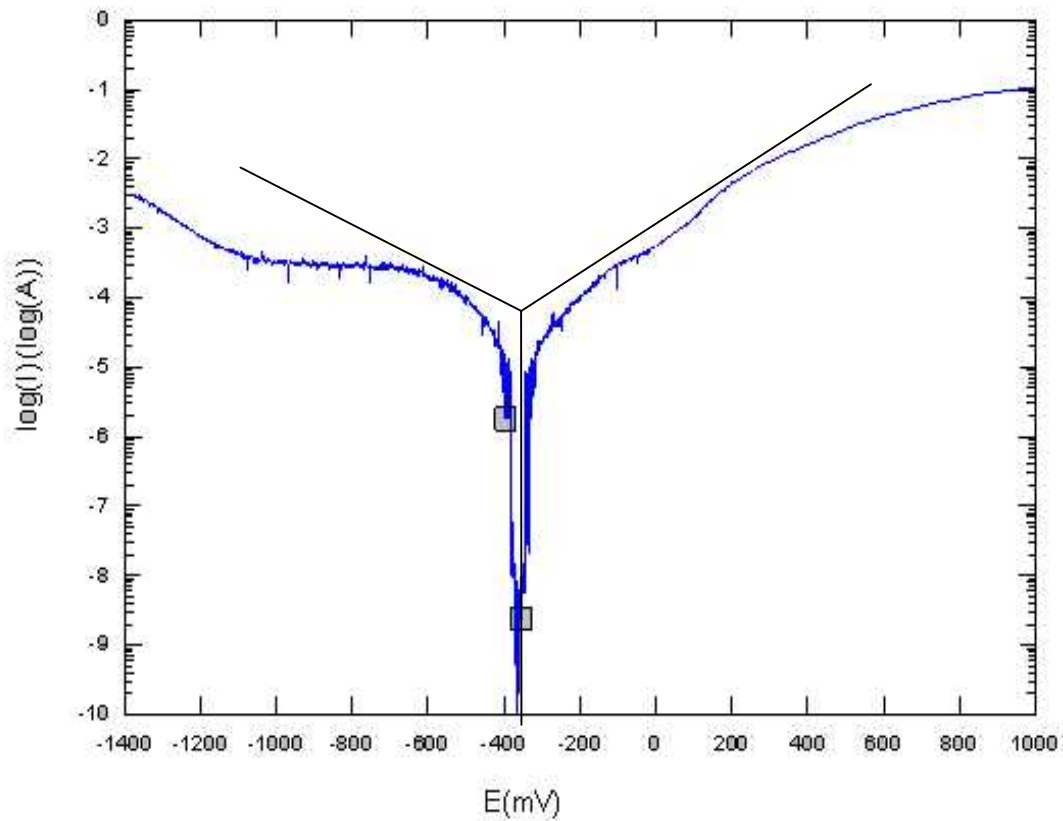
La stabilité du potentiel est d'environ 2 heures 10 min. figure IV.5

L'adsorption des anions de  $Cl^-$  sur le film passif de l'acier inoxydable 304L est une des raisons de développement de ces piqûres et il est connu qu'une attaque par des chlorures est initiée par l'adsorption d'ions chlorures sur une surface métallique.

La partie du film adsorbé est appelée "l'oxyde contaminé" et la corrosion par piqûres est due à la dissolution locale de cette partie. [38]

La dégradation du film de passivation apparaît quand le potentiel atteint une valeur qui déclenche le processus de germination de piqûres qui favorise l'appauvrissement local du film.

L'intersection des droites de Tafel et sa projection sur l'axe des ordonnées correspond bien à la densité de courant de corrosion.



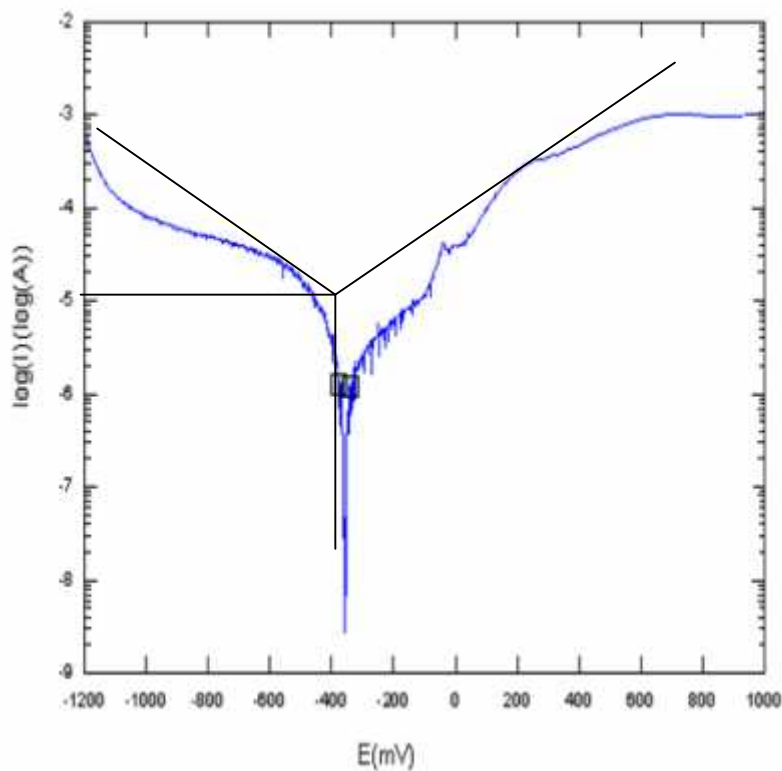
**Figure IV.6a** : courbe de polarisation de l'échantillon inox 304L sans soudure dans la solution de Na Cl 32g/l.

<i>A= Échantillons 304L sans soudure dans NaCl 32g/l.</i>			
<i>Surface Cm<sup>2</sup></i>	<i>V<sub>c</sub> mm/an</i> <i>X10<sup>-3</sup></i>	<i>E<sub>c</sub> (mV)</i>	<i>i<sub>c</sub> (μA/cm<sup>2</sup>)</i>
<i>1</i>	<i>11.49</i>	<i>- 409</i>	<i>3.6</i>

**Tableau IV. 1** : résultats potentiodynamiques obtenus pour les échantillons 304L sans soudure dans NaCl 32g/l.

L'intersection des droites de Tafel et sa projection sur l'axe des ordonnées correspond bien au courant de corrosion. L'acier 304L est sensible à la corrosion par piqûration qui se manifeste sur des endroits bien précis dépendant de facteurs liés au matériau.

Sur la figure IV.6b l'intersection des droites de Tafel et leurs projections sur les axes donnent respectivement la densité de courant de corrosion et le potentiel de dissolution du joint soudé de l'inox 304L.



**Figure IV.6b** : courbe de polarisation de l'échantillon inox 304L avec soudure dans la solution de NaCl 32g/l.

<i>B = Échantillons inox 304L avec Soudure dans NaCl 32g/l.</i>			
<i>Surface Cm<sup>2</sup></i>	<i>ic (μA/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Vc mm/an)</i> <i>X10<sup>-3</sup></i>	<i>Ec (mV)</i>
<i>1</i>	<i>4.5</i>	<i>17.83</i>	<i>-356.8</i>

*Tableau IV. 2 : résultats potentiodynamiques obtenus pour les échantillons 304L avec soudure dans NaCl 32g/l.*

**La présence d'inclusions de MnS :** l'observation des échantillons en surface après les tests électrochimiques révèle que le manganèse, qui est présent en grande quantité, facilite la germination des piqûres, probablement associée à la formation des inclusions de MnS.

En effet, MnS est connu comme le site le plus fréquent de la germination des piqûres car il peut être polarisé anodiquement dans le domaine de la passivité observée pour les aciers inoxydables. [32]

Dans ces conditions, les inclusions de MnS ne sont pas stables et tendent à se dissoudre.

L'inclusion de MnS se comporte comme une microélectrode lorsque l'acier est en contact avec la solution.

A son voisinage, le film passif est modifié. Plusieurs travaux montrent que la dissolution des inclusions de sulfures dans des solutions contenant des chlorures constitue l'étape initiale avant la propagation de la piqûre. [40]

On constate que la densité du courant de corrosion rend la passivation du joint soudé facile.

Le potentiel de dissolution de la structure soudée est de l'ordre de -380 mV/ECS.

Cependant, un potentiel de piqûration atteint une valeur de l'ordre de +70 mV.

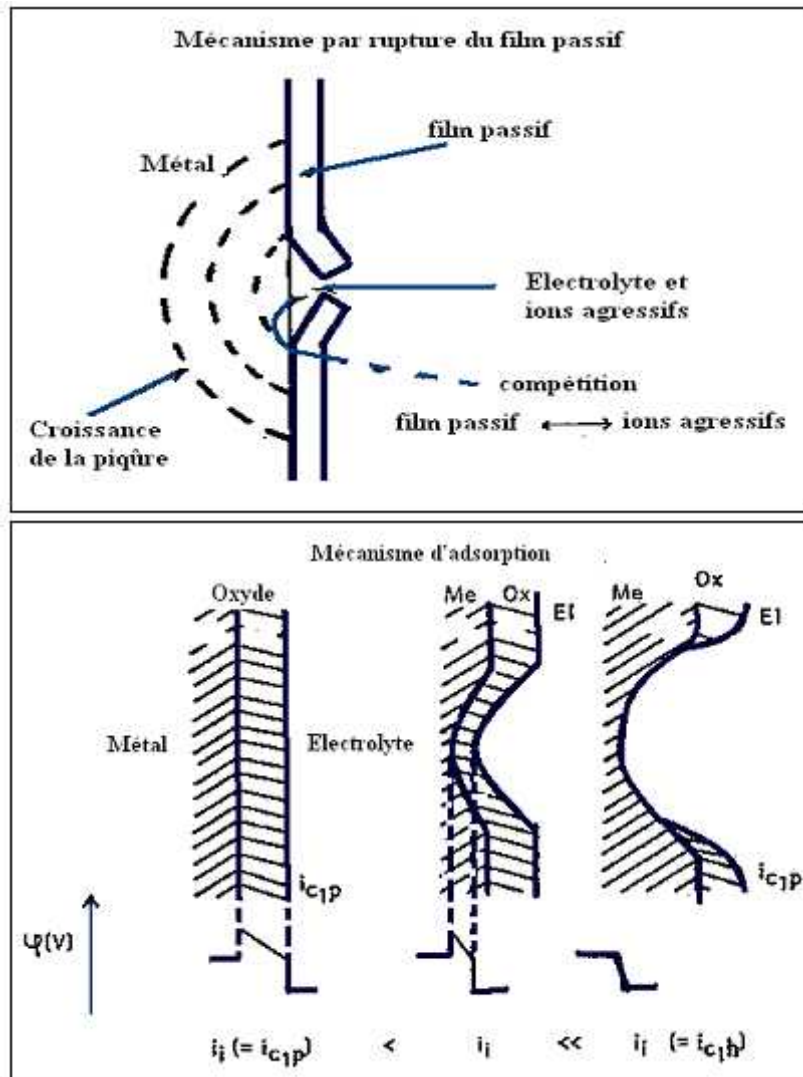


Figure IV.7 : Rupture localisée du film passif. [35]

D'après Hong, cette pénétration peut ne concerner qu'une partie de l'épaisseur de la couche passive. [35]

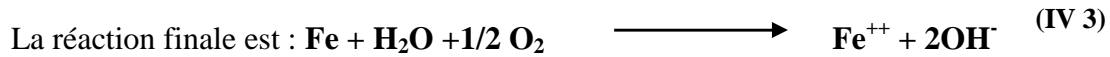
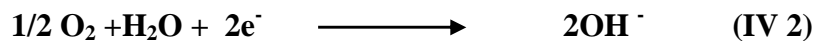
La migration des ions dans la solution qui produit alors un phénomène d'hydrolyse des produits de corrosion en dehors de la piqûre, conduisant à une acidification locale, avec risque possible d'augmentation de la vitesse d'attaque.

L'apparition locale de pores dans la couche passive conduit à la formation de piqûres.

**La réaction d'oxydation** du métal c'est-à-dire toute réaction entraîne la libération d'électrons, notre cas il s'agit de la réaction:



**La réaction cathodique :** c'est-à-dire toute réaction qui entraîne la capture d'électrons ou la **réduction** de l'oxygène dissous dans l'eau :



A la place de la densité de courant d'échange à l'équilibre «  $I_0$  » et du potentiel réversible d'électrode «  $E_{\text{rév}}$  » on parlera dans ce cas de densité de courant de corrosion «  $i_{\text{cor}}$  » et de potentiel de corrosion «  $E_{\text{cor}}$  » qui sera, tel qu'en l'absence de courant extérieur on aura égalité des valeurs absolues des densités de courant anodique et cathodique.

Cette courbe résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et la courbe cathodique de l'oxydant.

les résultats des deux échantillons sont résumés sur le tableau ci-dessous :

A: Joint soudé inox/inox (dans une solution NaCl à 32g/l).

B : 304L sans soudure.

La Polarisation cyclique c'est la technique qui mesure la tendance à la corrosion d'un échantillon dans un système de métal-solution donné.

Elle consiste à appliquer un potentiel début de balayage à  $E_{\text{corr}}$  dans la direction anodique jusqu'à ce qu'une augmentation importante sur le courant se produit.

La densité de courant maximale 15 mA/cm<sup>2</sup>.

Le potentiel final de l'analyse devrait être négatif à l'égard de  $E_{\text{pro}}$  tel que déterminé par une analyse préliminaire.

Le potentiel où la boucle se termine sur l'analyse inverse est le potentiel de protection (ou repassivation) ( $E_{\text{pro}}$ ).

Si la boucle n'est pas fermée,  $E_{\text{pro}}$  peut être estimée en extrapolant l'analyse inverse à courant zéro.

Le potentiel au cours duquel le courant augmente brusquement est défini comme le potentielle de piqûration ( $E_{\text{piq}}$ ), Fig IV.8

Plus la boucle est grande plus le matériau a tendance à la piqûration. [54,55]

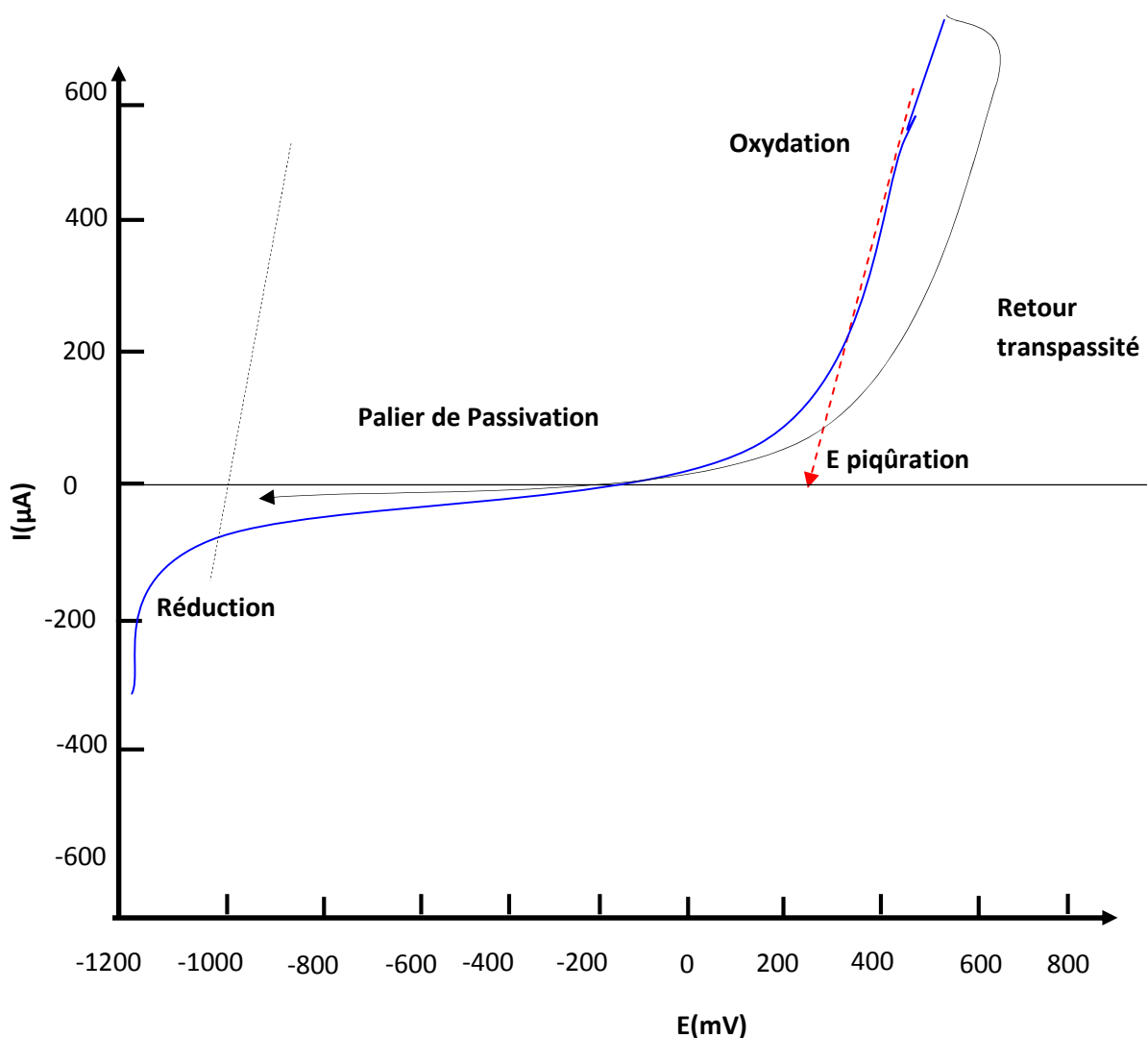


L'hétérogénéité du matériau est un facteur primordial de la corrosion localisée en milieu aqueux.

Les fluctuations moléculaires au sein de la double couche produit une hétérogénéité à l'interface métal-électrolyte.

Cette dernière peut s'amplifier et conduire à des vitesses d'attaque différentes selon les zones considérées.

Dans de nombreux cas, ce processus conduira à une augmentation de la rugosité plutôt qu'à une corrosion localisée au sens habituel du terme. [40,52]



**Figure IV.8:** Courbe de polarisation cyclique linéaire de l'échantillon 304L.

La figure IV.8, représente les résultats des essais de polarisation cyclique. On observera, un phénomène caractéristique aux aciers inoxydables austénitiques ;

La courbe présente 3 étapes distinctes :

Etape I : Partie correspondante à la réduction

Etape II : Le palier de passivation.

Etape III : Partie correspondante à la corrosion par piqûration représentée par l'augmentation de la courbe  $I=f(E)$ .

Lors du retour on voit que la courbe donne des valeurs du potentiel  $E$  supérieures à celles enregistrées au départ ceci illustre parfaitement le processus de corrosion par piqûration mais on ne peut pas avec cette méthode obtenir une valeur **précise** du potentiel de corrosion.

Ce phénomène correspond à la rupture du film de passivation et apparition des piqûres de corrosion.

Pour l'échantillon avec un joint soudé, ce phénomène n'apparaît pas. Il n'y a pas de corrosion par piqûration mais plutôt une corrosion uniforme avec un potentiel de corrosion égale à -356.8 mV

Dans ce cas, la partie non soudée (échantillon A) présente une bonne résistance à la corrosion ( $I_{cor}$  avec soudure >  $I_{cor}$  sans soudure) comparée avec la partie comprenant le joint soudé (échantillon A).

La structure soudée peut présenter un couplage galvanique qui va s'établir entre les parties soudées et celles non soudées.

Il faut tout de même remarquer que le potentiel déterminé pour l'échantillon B (-410 mV) ne reflète pas l'attaque réelle du film parce qu'on a une attaque par piqûration. [34].

Les courbes de polarisation sont caractérisées par la présence d'une boucle anodique reflétant une transition d'activités passives suivies du potentiel de piqûres.

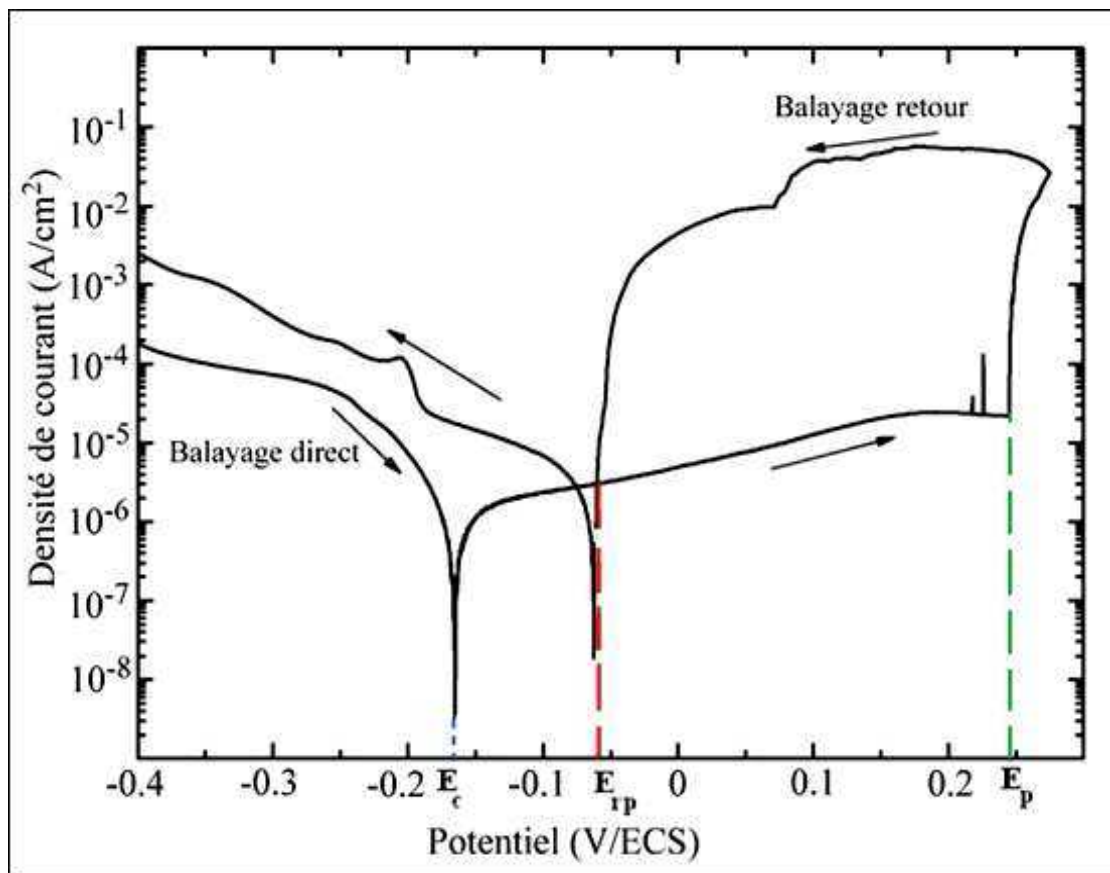
Le potentiel de repassivation est celui au-dessous duquel une piqûre même déjà formée est protégée contre la corrosion et la repassivation de celle-ci est donc possible. [50]

La faible différence ( $E_p - E_{rep}$ ) indique une bonne résistance à la croissance des piqûres, plus la largeur est faible, plus la résistance à la corrosion est élevée.

La largeur du domaine ( $E_p - E_{rep}$ ) traduit l'aptitude des piqûres à se repasser [34]. C'est pourquoi l'on considère que la différence de potentiel ( $E_p - E_{rep}$ ) est un paramètre que l'on peut directement associer à la prépondérance de la corrosion localisée par piqûres.

Le domaine tranpassif est atteint à environ 350 mV, l'hystérésis positive dans les courbes de polarisation cyclique avec un potentiel de retour plus négatif -395 mV.

On a constaté dans tous les cas la formation d'une boucle d'hystérésis positive liée à la stabilité du film passif et à la possibilité de repassivation des piqûres. [52]



**Figure III.9 :** Courbe de polarisation cyclique standard montrant les potentiels de corrosion  $E_c$ , de piqûration  $E_p$  et de repassivation  $E_{rep}$ . [52]

Différentes interprétations ont été avancées sur le temps d'amorçage de piqûres.

il pourrait être le temps nécessaire à la piqûre pour croître jusqu'à une taille telle que le courant de piqûration excède le courant de passivité sur le reste de la surface métallique et puisse donc être détecté.

Ou bien, il serait le temps nécessaire pour que les réactions locales à la base de défauts du film passif produisant une décroissance du pH jusqu'à une valeur suffisamment faible pour que la dissolution se produise et se maintienne, permettant ainsi le développement des piqûres.[49,51]

L'hétérogénéité du milieu, dû à la variation de sa composition, conduira à un effet de couplage galvanique. Cette variation du milieu entraînera une variation de l'intensité de la réaction cathodique. C'est notamment le cas des attaques par piles de concentration : d'après la loi de Nernst, plus la concentration du milieu en ions augmente, plus le potentiel du métal est élevé.

#### **En conclusion :**

Nous avons réalisé un soudage TIG sur une tôle en acier inoxydable austénitique de type AISI 304L de 2 mm, et nous avons étudié le comportement à la corrosion des joints. Une seule passe est réalisée, il s'agit donc d'une configuration simplifiée par rapport à une opération de soudage réelle.

Les résultats des tests de corrosion obtenus dans une solution saline aérée sans agitation à 32g/l NaCl ont montré que le joint soudé présente une résistance à la corrosion appréciable.

Cette corrosion a lieu sous forme de corrosion par piqûration dans la partie non soudée et une corrosion uniforme dans le cordon.

Le joint soudé se présente sous forme de grains allongés avec un aspect dendritique contrairement aux parties éloignées de la soudure qui gardent leur structure austénitique à grains équiaxes.

La différence de structure se traduit par une variation de la dureté qui nous a permis de mettre en évidence des zones assez distinctes qui se sont formées au cours de l'opération de soudage. La résistance à la corrosion des aciers austénitiques est du essentiellement à la formation en surface d'un film passivant.

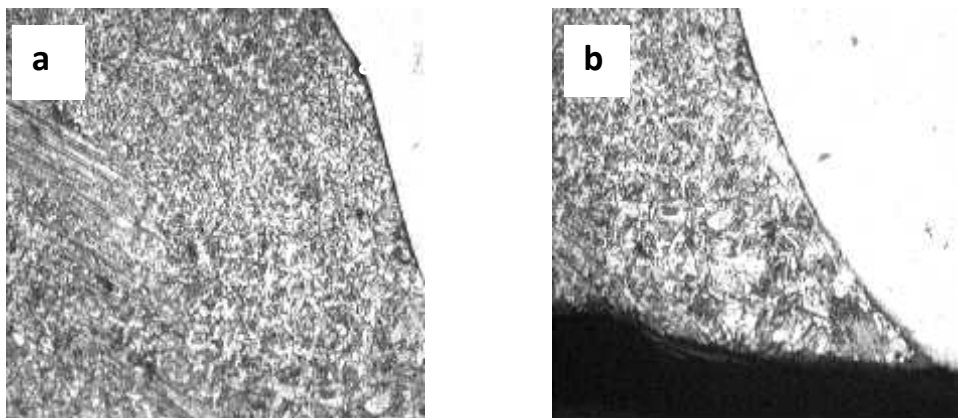
Ce film est décrit dans la littérature comme étant un oxyde de chrome de type  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Les caractéristiques physiques de l'acier inoxydable austénitique (rugosité, hétérogénéité), ainsi que sa nature métallique et la présence d'un film passif et d'une couche de contamination en extrême surface, influencent les caractéristiques physico-chimiques du matériau (énergie de surface, charge) et par conséquent, jouent un rôle sur l'adhésion des microorganismes, dans des domaines aussi diversifiés que les industries agro-alimentaires (laiteries, brasseries, boulangeries et boucheries) et industrielles (raffineries, installations pétrolières).

## IV.2 joints soudés A9/A9 :

### IV.2.1 Microstructure :

D'après la structure de la ZAT cordon-A9, on voit clairement le développement de la structure dite de widmanstatten des soudures résultant d'un refroidissement long après soudage. Figure IV.10b.



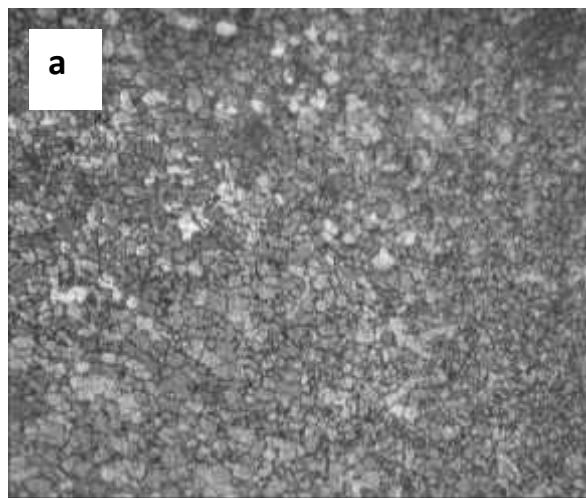
**Figure IV.10 :** Micrographies optiques avec attaque A9 (Nital à 4%)

(a): Cordon ZAT-Substrat .X100

(b) Micrographie ensemble. X100

**1) le métal de Base :**

La microstructure est constituée de grains ferritiques équiaxes et de cémentite aux joints de grains. Ces grains ont une structure recristallisée typique aux aciers à bas carbone obtenue lors du processus de fabrication des tôles c'est-à-dire après laminage à chaud, Laminage à froid et enfin d'un recuit de recristallisation.

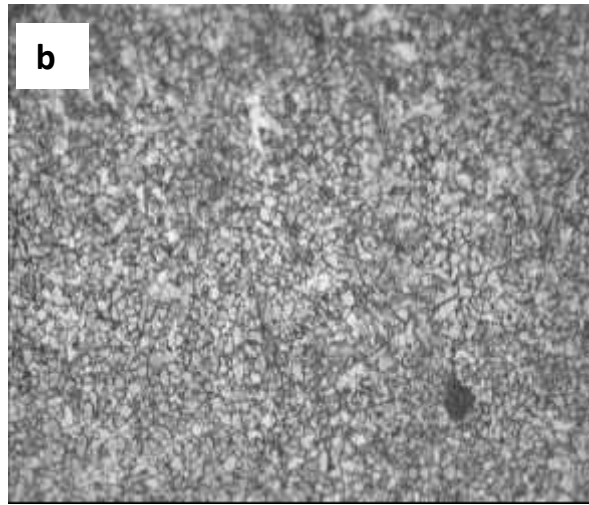


*Figure IV.11a : micrographie de l'acier A9, attaque Nital 4%.(MB). X200*

**2) La zone de fusion :**

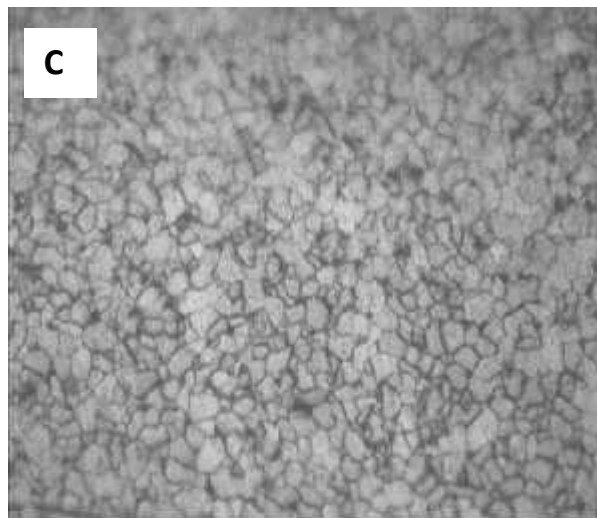
La microstructure de la zone de fusion est constituée de ferrite aciculaire. Cette microstructure est classique et apparaît le plus souvent dans les aciers à bas carbone sans éléments d'alliages lors d'un soudage TIG sans métal d'apport [Cochrane, 1978].

La formation de cette structure ou de ce constituant (la ferrite aciculaire) a pour origine la présence **d'inclusions** qui permettent la germination intragranulaire de **la ferrite** à l'intérieur des grains **austénites**. La trace des anciens grains austénitiques est assez visible sur la micrographie b.



**Figure III.11b** : micrographie de l'acier A9, attaque Nital 4%. (MB) x500

Aux forts grossissements, on peut également distinguer une fine précipitation aux joints des grains de ferrite alpha (micrographie c) qui serait de la cémentite tertiaire.



**Figure IV.11c** : micrographie de l'acier A9, attaque Nital 4%. (MB) X500

La zone affectée thermiquement (ZAT) n'a pas pu être révélée par la microscopie optique. Cependant, sa présence a été mise en évidence par la filiation de micro dureté.

IV.2.2 Filiation de microdureté :

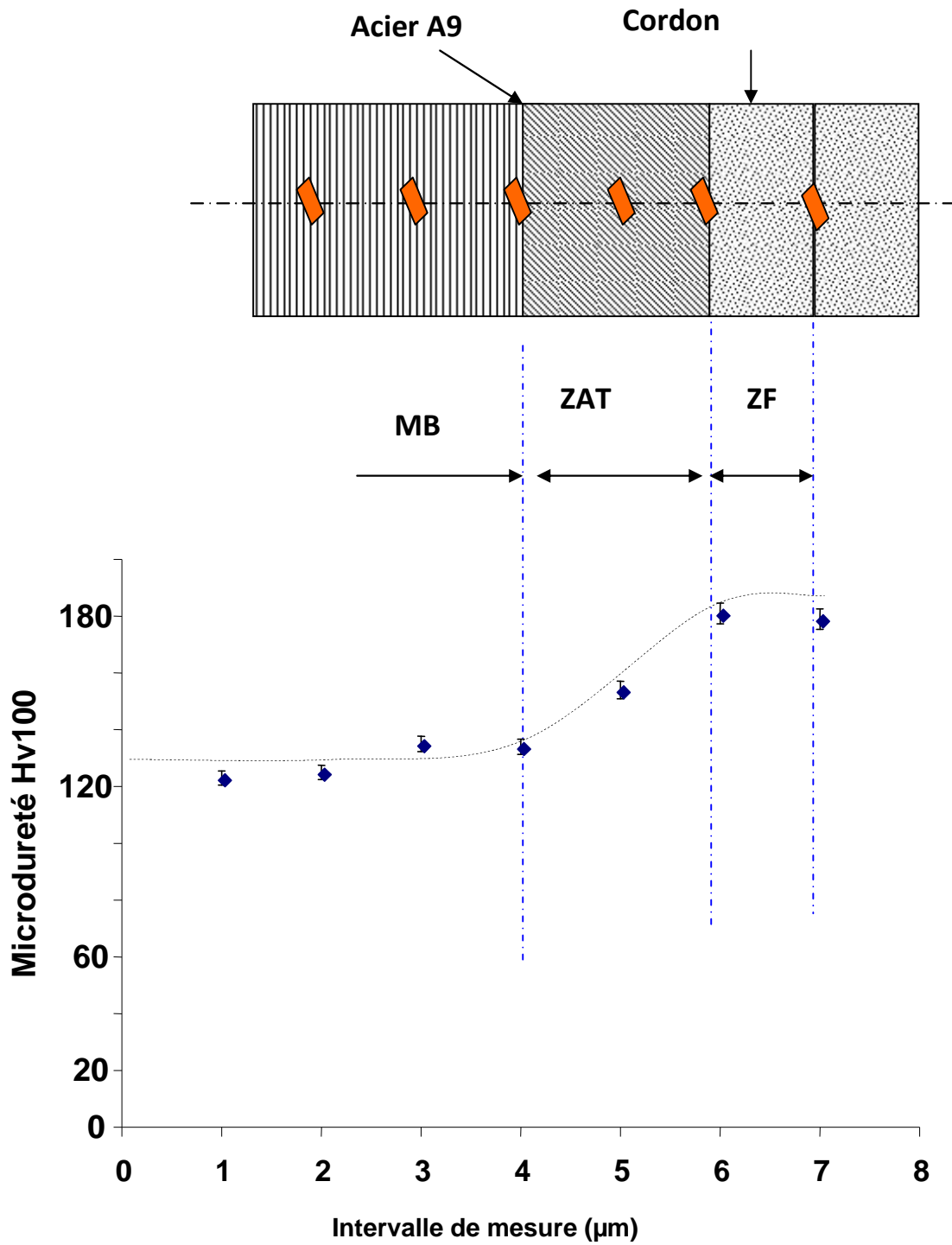


Figure IV.12 : filiation des microduretés des joints soudés.



L'essai de micro dureté Vickers sous charge 100 g, nous a permis de mettre en évidence 03 zones :

La zone de fusion (ZF) présente des valeurs assez élevées (179 à 182 unités Hv) par rapport au métal de base (MB) (123 à 135 unités Hv).

La zone affectée thermiquement : ZAT présente des valeurs (145 à 155 unités Hv).

### IV.2.3 Analyses électrochimiques :

Courbe de polarisation anodique dans NaCl (0.5M) :

Vitesse de balayage :  $V = 1 \text{ mV/s}$

Température de tests :  $25^\circ\text{C}$

Données expérimentales :

Surface des échantillons :  $1 \text{ cm}^2$

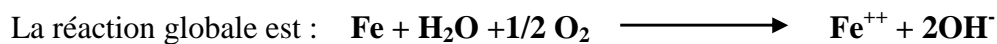
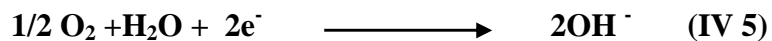
Champ de balayage :  $E_{\text{initiale}} = -1, E_{\text{finale}} = +1$

Les courbes traduisent les mêmes réactions que celles obtenues pour le cas de la jonction 304L/ 304L.

#### La réaction anodique

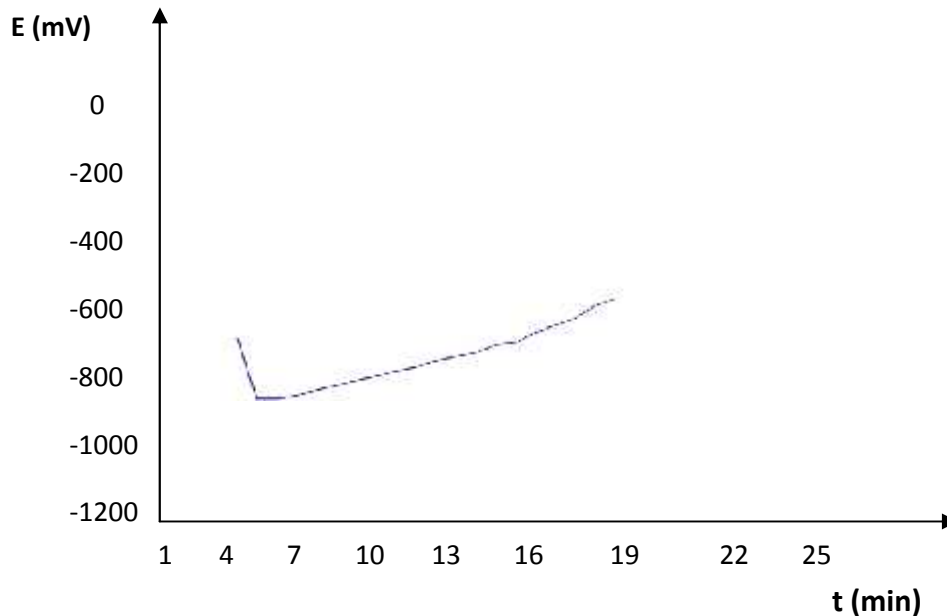


#### La réaction cathodique :



(IV 6)

## 2. Courbe de potentiel d'abandon en fonction du temps des cordons A9/A9:



**Figure IV.13** : Variation du potentiel libre de la soudure A9/A9.

Après 20 minutes d'immersion dans les mêmes conditions citées auparavant, le potentiel se stabilise à une valeur de -600 mV/ECS.

Le phénomène d'oxydation s'amorce en atteignant des valeurs de -1000 mV/ECS; après quoi, un équilibre s'établit qui amène le potentiel à une valeur proche de celle de la dissolution du fer pur.

Dans ce film, la présence de SnOx peut être attribuée à une réduction incomplète au cours de mécanisme de passivation.

Cet oxyde n'est pas stratifié, le mélange SnOx et Cr hydroxyde est homogène.

La densité de courant des joints soudés est de l'ordre de  $60\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , valeur qui rend la structure vulnérable à l'attaque chimique des ions  $\text{Cl}^-$ .

Le joint s'oxyde rapidement et devient susceptible à de phénomène de fissuration ultérieure. Le potentiel de dissolution atteint la valeur de -750 mV/ECS.

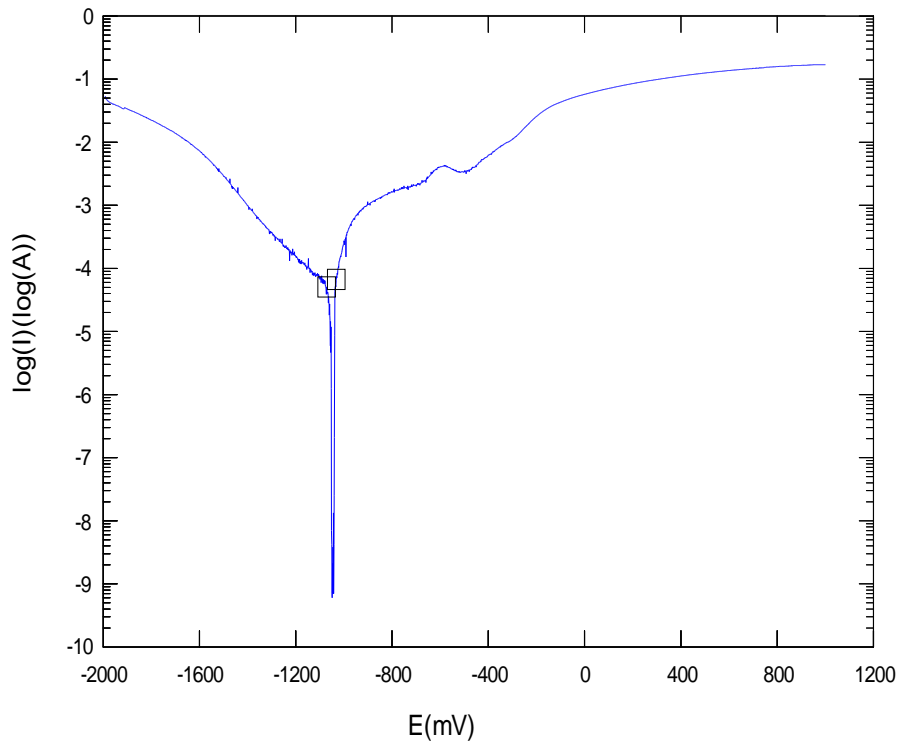


Figure IV.14: Courbe de polarisation de l'échantillon A9 avec soudure dans la solution de NaCl 32g/l.

Les résultats des deux échantillons sont résumés sur le tableau ci-essous :

<i>SOLUTION NaCl 32g/l</i>							
<i>Échantillons avec Soudure</i>				<i>Échantillons sans soudure</i>			
<i>Surface Cm<sup>2</sup></i>	<i>I<sub>c</sub> (μA/mm<sup>2</sup>)</i>	<i>V<sub>c</sub> (mm/an)</i>	<i>E<sub>c</sub> (mV)</i>	<i>Surface Cm<sup>2</sup></i>	<i>V<sub>c</sub> (mm/an)</i>	<i>E<sub>c</sub> (mV)</i>	<i>I<sub>c</sub> (μA/mm<sup>2</sup>)</i>
<i>1</i>	<i>60.54</i>	<i>1.78*10<sup>-3</sup></i>	<i>-750</i>	<i>1</i>	<i>25.6*10<sup>-3</sup></i>	<i>-568.1</i>	<i>56.71</i>

Tableau IV. 3 : résultats potentiodynamiques obtenus pour les échantillons A9.

On remarque que l'échantillon sans soudure a un meilleur comportement à la corrosion en milieu marin que le fer pur (Fer pur:  $E_{corr} = (-600 \text{ mV/ECS})$  [Hand book corrosion]).

D'après les valeurs obtenues dans le tableau, on remarque que cette résistance à la corrosion diminue lorsqu'il présente une partie soudée. On peut dire que la partie soudée est un « point faible » de la structure.

Car lorsque la structure se trouve dans un milieu marin il peut se former un couplage galvanique et dans ce cas le cordon va subir une corrosion accélérée.

La mesure du potentiel d'abandon montre qu'il y'a une différence très nette entre les deux échantillons.

### **En conclusion :**

L'analyse métallographique Les résultats mettent en évidence les zones suivantes :

Une zone de fusion (ZF)

Une zone affectée thermiquement

Une zone non affectée : constitué de l'alliage à souder

#### **Le métal de base**

Est constituée de ferrite et de cémentite aux joints de grains. C'est une structure classique des aciers à bas carbone après recristallisation.

#### **La zone de fusion**

Constituée de gros grains ayant l'aspect dendritique, grains allongés de ferrite alpha avec une précipitation aux joints des grains d'une phase cémentite ( $Fe_3C$ ). Ces dendrites ont des orientations bien définies.

La zone affectée thermiquement n'a pas pu être révélée par métallographie optique cependant sa présence est clairement indiquée par l'essai de microdureté.

#### **L'analyse électrochimique**

Les résultats des tests de corrosion obtenus dans une solution saline aérée à 32g/l NaCl montrent que : La partie soudée (joint) présente une densité de courant de corrosion plus élevée par rapport à la partie de l'échantillon non soudée. De même que d'un point de vue potentiel de corrosion ce résultat semble se corroborer.

On peut donc dire que l'opération de soudage doit être effectué avant le processus d'étamage car lorsque la structure soudée est en présence des ions chlorures (eau de

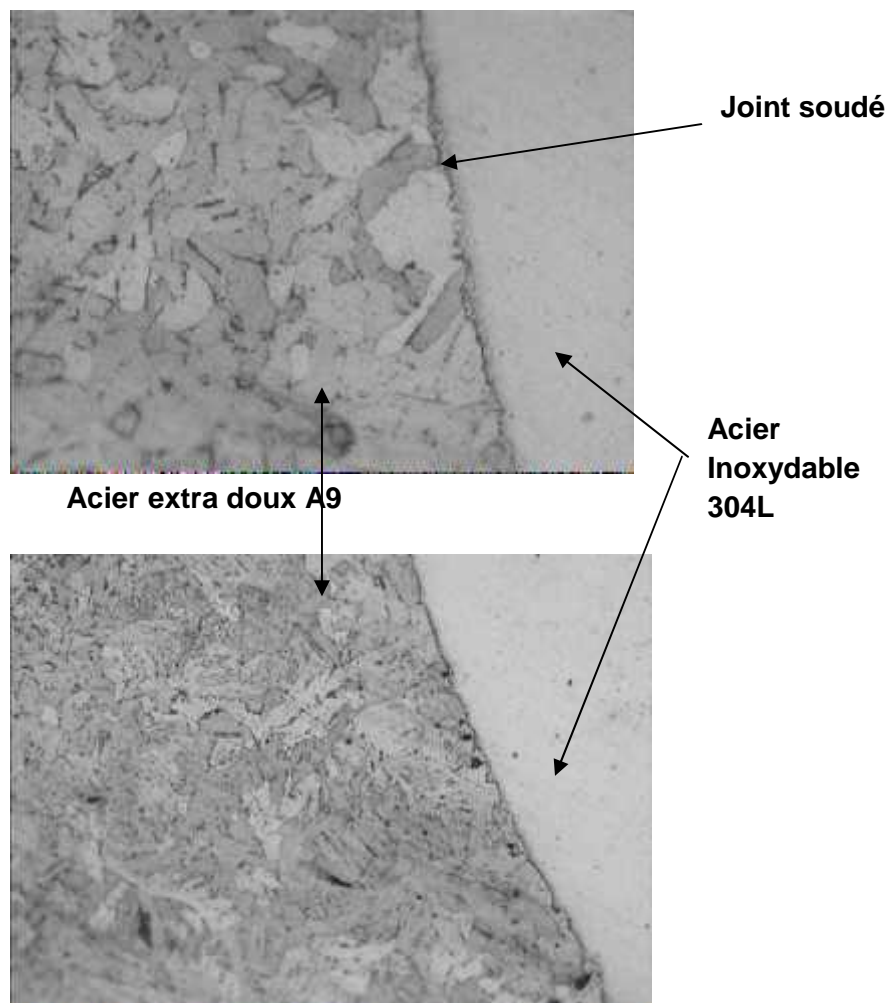
mer) il se forme des couples galvaniques et c'est précisément le joint soudé qui va se détériorer en faveur du reste du métal.

Une structure à grains allongés avec des taches noires à la limite du joint de grains, pouvant être d'éventuelle précipitation de carbures de fer  $Fe_3C$ .

L'effet de l'apport thermique joue considérablement sur la forme des précipités. [48]

### III.3 Etude de jonction hétérogène AISI304L/A9 :

#### III.3.1 Microstructure



**Figure IV.15 :** Micrographie optique : Aspect de la microstructure de part et d'autre du joint soudé hétérogène. Acide oxalique 10%. X200

**III.3.2 .FILIACTION DE LA MICRODURETE**

<b>DISTANCE MM</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>6</b>	<b>9</b>	<b>12</b>	<b>15</b>	<b>18</b>	<b>21</b>	<b>24</b>
<b>HV 0.1</b>	<b>100</b>	<b>105</b>	<b>115</b>	<b>145</b>	<b>320</b>	<b>310</b>	<b>185</b>	<b>175</b>	<b>170</b>

*TABLEAU IV.4 : valeurs de microdureté sur le joint hétérogène.***III.3.2 Dureté dans le cordon de soudure TIG A9/AISI304L :**

La dureté en métal de base et en ZAT du côté A9 est la plus faible alors qu'en ZAT du côté AISI304L elle est la plus importante. En zone de fusion la dureté est globalement constante avec des variations ponctuelles en rapport avec les variations de composition en éléments d'alliages.

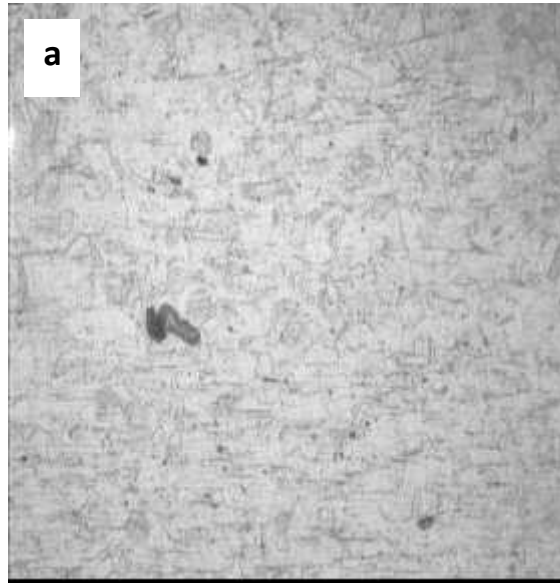
(La faible dureté, avec des valeurs comprises entre 90 et 105 Hv, malgré la finesse de la microstructure, indique la formation de la phase  $\alpha$  au refroidissement.

L'essai de micro dureté Vickers sous charge 100g, nous a permis de mettre en évidence les 03 zones observées par microscopie optique.

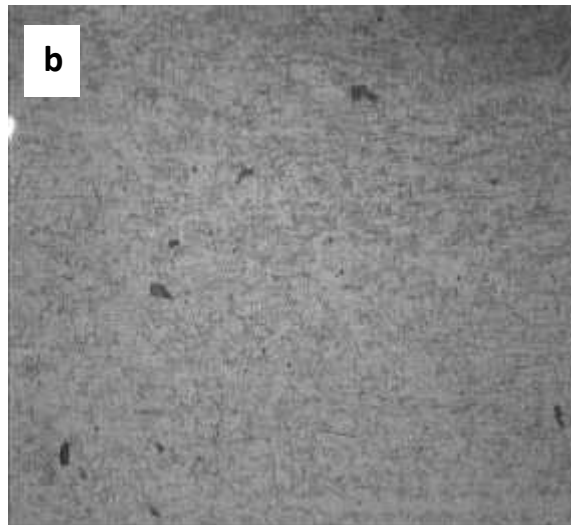
Les zones affectées par le soudage présentent une densité de dislocations plus élevées que le métal de base.

Nous remarquons que le métal de base A9 présente des valeurs entre 90 et 105 unités Hv, et que celle de AISI 304L présente des valeurs entre 450 et 480 unités Hv. Cependant, une dureté assez élevée au niveau de la zone d'assemblage entre 480 et 520 unités Hv.

La zone fondue, à l'interface entre les deux métaux et la zone thermiquement affectée, montre respectivement des microstructures restaurées et dynamiquement recristallisées.



*Figure IV.16a : micrographie de l'acier AISI304L, attaque Acide oxalique 10% (MB) X200.*



*Figure IV.16b : micrographie de l'acier AISI304L, attaque Acide oxalique 10% (ZF) X100.*

La dureté de la zone de jonction étant plus élevée que celle observée dans la matrice de part et d'autre de la soudure. Elle serait due aux fortes densités des dislocations et des sous joints de grains.

La soudure TIG du AISI304L présente un profil de microdureté croissant à partir de l'entrée de la zone affectée thermiquement (ZAT), jusqu'au centre de la zone de fusion (ZF).

En zone affectée thermiquement la dureté augmente progressivement de 360 à 520Hv pour le cordon de soudure de l'AISI304L. En zone de fusion conduit à une dureté moyenne de 450 Hv.

La filiation de dureté pour la soudure TIG de l'AISI304L formée par fusion est donnée pour comparaison. Le profil est identique avec des valeurs de dureté supérieures même en zone affectée thermiquement, alors que la microstructure observée ne présente pas de différences significatives et que l'homogénéité chimique a été constatée dans les cordons à l'état formé et non formé.

L'intérieur des ex-grains pouvant expliquer cette différence de microdureté. En ZAT et ZF les structures de soudage sont semblables, et la différence de dureté qui subsiste peut être attribuée aux contraintes résiduelles de soudage.

La soudure TIG de l'AISI304L présente une zone affectée thermiquement de largeur moyenne, supérieure à celle de l'A9, associée à une conductivité thermique de l'AISI304L supérieure à celle de l'A9 avec une zone de fusion de largeur semblable.

Apparemment, le soudage par procédé TIG, favorise la croissance des grains

Le modèle d'Ashby et Easterling (1982) rend d'ailleurs bien compte de cet aspect cinétique et prévoit assez correctement la taille de grain en fonction des paramètres de soudage.

Les mesures de dureté sont homogènes le long du cordon de soudure avec une dureté moyenne de 450 Hv. Le grossissement des grains, qui a été constaté en microscopie optique en se rapprochant de la ligne de fusion, n'entraîne pas de variations significatives de la dureté.

#### **IV .3.3. ANALYSES ELECTROCHIMIQUES - TESTS DE CORROSION :**

Après l'immersion dans une solution de chlorure de sodium à 32g/l et avec une vitesse de balayage de 1mV/ECS.

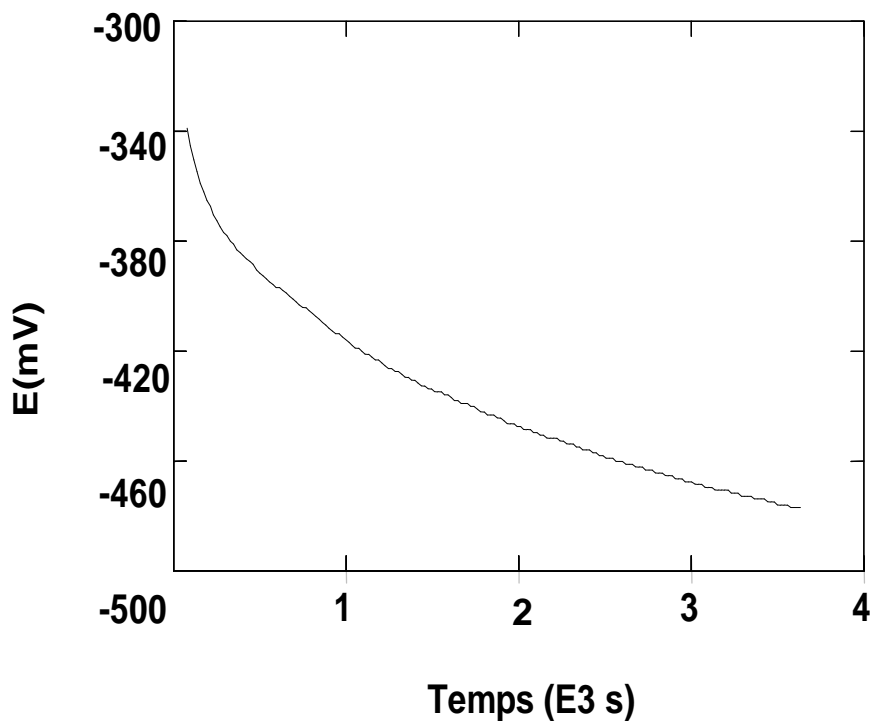


Le potentiel à l'abandon (en circuit ouvert) se stabilise à une valeur de -480 mV/ECS après 1 heure.

Aucune perturbation constatée sur la courbe du fait de l'évolution constante de la cinétique de formation de couche d'oxyde de chrome.

La densité du courant est de  $16\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , cette valeur d'après [COCHRANE ET ALL].

Est signe d'une dégradation progressive du film d'oxydes formé sur la surface.



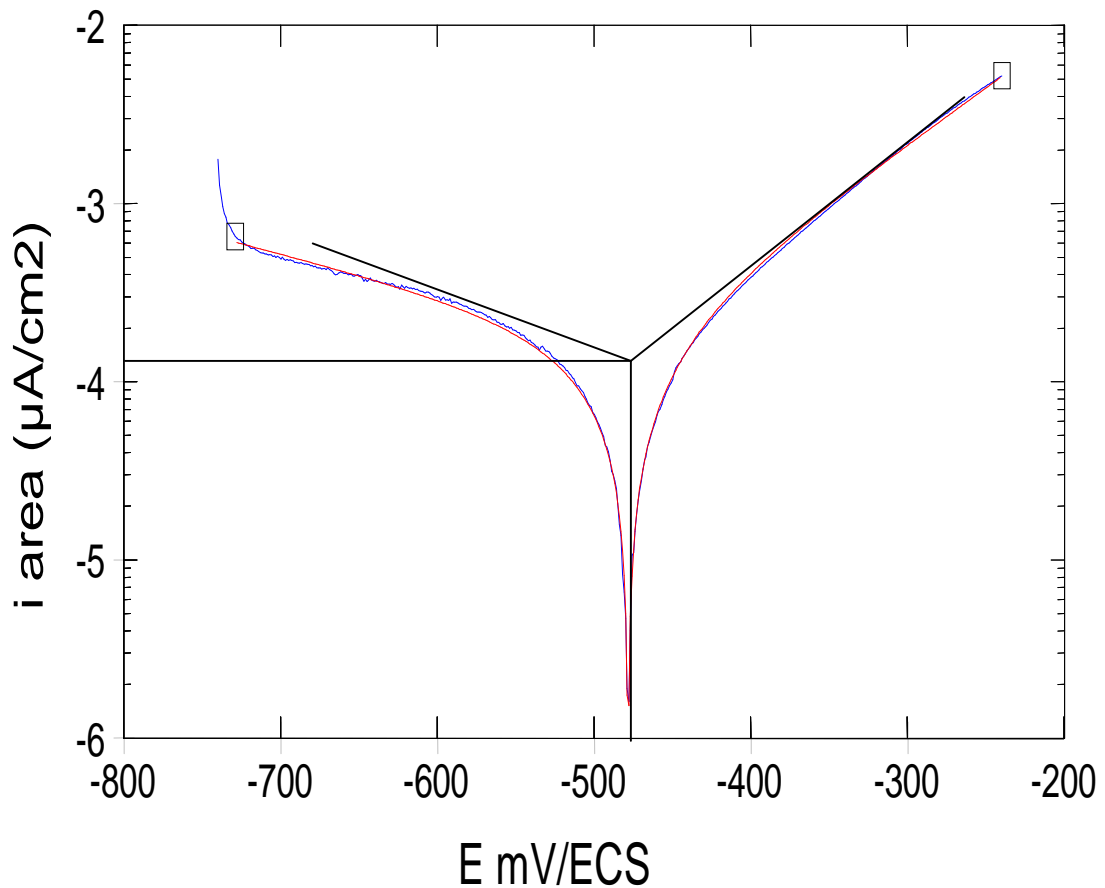
*Figure IV.17: Variation du potentiel libre de la soudure A9/304L.*

Une piqûre stable formée au-dessus du potentiel de piqûration continue à croître à des potentiels faibles jusqu'au potentiel de repassivation.

Dans le cas d'un matériau sensible à la piqûration, en potentiel anodique correspondant à une dépassivation de l'alliage se traduit par une poursuite de l'attaque amorcée tant que le potentiel n'est pas artificiellement ramené à la valeur de protection.

Une rupture accidentelle du film protecteur créant une zone de métal actif pourra donc donner lieu à l'apparition d'une corrosion localisée et à la formation d'une piqûre.

Le potentiel de repassivation est donc celui au-dessous duquel une piqûration même déjà formée, elle est protégée contre la corrosion.



*Figure IV.18: Courbe de polarisation de la jonction A9/304L.*

Sur la courbe Figure IV.18, les points caractéristiques représentent respectivement la dissolution du côté A9 et repassivation des piqûres côté 304L.

La cinétique de repassivation de petites piqûres dans leur premier stade de développement, semble être reliée au transport hors de la piqûre des anions agressifs tels que les chlorures accumulés localement pendant l'intense processus de dissolution.

<i>Paramètres</i>	<i>V<sub>corr</sub></i> <i>x10<sup>-3</sup></i> <i>mm/an</i>	<i>I<sub>corr</sub></i> <i>(μA)</i>	<i>E<sub>corr</sub></i> <i>(mV)</i>	<i>E<sub>p</sub></i> <i>(mV)</i>	<i>E<sub>rep</sub></i> <i>(mV)</i>	<i>E<sub>p</sub>-E<sub>rep</sub></i> <i>(mV)</i>
<b>304L/304L</b>	<b>17.89</b>	<b>4.5</b>	<b>-356</b>	<b>68</b>	<b>-180</b>	<b>248</b>
<b>304L/A9</b>	<b>1.62</b>	<b>3.8</b>	<b>-478</b>	<b>120</b>	<b>-265</b>	<b>385</b>
<b>A9/A9</b>	<b>1.78</b>	<b>60.5</b>	<b>-750</b>	<b>/</b>	<b>/</b>	<b>/</b>

**Tableau IV.5 :** Paramètres de corrosion des différentes configurations réalisées.

Les oxydes sont généralement moins solubles que les sulfures, mais possèdent souvent un potentiel cathodique qui conduit à favoriser la dissolution de leur voisinage.

La présence d'oxygène dissous affecte aussi les potentiels de germination par un anoblissement de ceux-ci.

Mais d'autres espèces sont susceptibles de déstabiliser localement les films passifs.

Les ions chlorures auront tendance à se substituer aux ions hydroxydes.

Le couplage galvanique n'est pas la seule raison qui fait qu'un assemblage de deux métaux différents est plus sensible à la corrosion que les deux métaux pris séparément.

Prenons notre exemple d'un assemblage acier doux et d'acier inoxydable. Le couplage est favorable à l'acier inoxydable (métal noble) et défavorable à l'acier doux (métal moins noble), qui donc voit sa dissolution accélérée au contact de l'inox.

Le produit de corrosion de l'acier doux est pour l'essentiel un cation ferrique ou ferreux (suivant le potentiel) susceptible de s'hydrolyser et donc d'acidifier le milieu environnant. Si le pH atteint est inférieur au pH de dépassivation de l'inox.

L'acier « inoxydable » se retrouve donc en situation de corrosion.

D'après les résultats obtenus des tests potentiodynamiques, le potentiel de corrosion du joint soudé 304L/A9 est de l'ordre de -480mV/ECS,

Les résultats ainsi obtenus par les tests électrochimiques sur les joints soudés sont en corrélation avec ceux rencontrés dans la littérature. Cependant, la différence semble être due aux conditions expérimentales (l'état de surface des échantillons, nature de la solution, température).

Toutefois, d'après Cochrane le fait que le temps d'amorçage soit une fonction de l'épaisseur du film passif supporte l'idée selon laquelle le mécanisme de germination des piqûres est une pénétration ou une détérioration graduelle du film passif et non une rupture brutale.

Lors des essais potentiocinétiques, en 1976 Shibata et Takeyama émirent alors l'hypothèse que la dispersion des mesures expérimentales serait due à la nature intrinsèque aléatoire de la germination des piqûres et donc que ces mesures devraient être analysées d'un point de vue statistique.

Leur théorie suppose que le processus de germination des piqûres est un processus markovien.

Cela exprime l'indépendance mutuelle des apparitions des piqûres sur les échantillons.

La structure soudée peut présenter un couplage galvanique qui va s'établir entre le joint et le reste de la pièce.

D'après Uhlig [50], lorsqu'un ion agressif (un chlorure, par exemple) vient occuper la place initialement réservée à une espèce passivante, la rupture locale du film passif se produit. Hong et Nagumo ont présenté la formation d'un complexe entre plusieurs ions voisins de la couche passive. Ceci conduit à une diminution d'épaisseur en ce point ; il en résulte une augmentation du champ électrique d'où une rupture locale du film. [54]

On peut noter que la densité de courant n'augmente pas après avoir atteint le potentiel de passivation, formation de film mince de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Le pH de dépassivation chute à une valeur de 4.8 avec présence de  $\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  [60,62].

***CONCLUSION***  
***GENERALE***

## *CONCLUSION GENERALE*

---

### *CONCLUSION GENERALE*

A la lumière du travail réalisé, le comportement à la corrosion des joints soudés hétérogènes assemblés en utilisant le procédé TIG et sans métal d'apport (soudage autogène) sur l'acier inoxydable austénitique AISI304L.

Le procédé de soudage a une influence primordiale sur les soudures austénitiques. De nombreux types de structures de solidification sont susceptibles d'être rencontrés. Ils présentent un point commun : une anisotropie locale des propriétés élastiques due à une croissance préférentielle des grains selon un axe cristallographique bien défini. Le soudage autogène a conduit à des soudures qui répondent aux exigences, une ZAT étroite qui semble être due au mode de préparation des échantillons sans chanfreinage.

La pénétration dépend de l'énergie de soudage créée par l'arc électrique d'une part et de la dilution des deux aciers d'autre part.

Le joint soudé 304L/304L présente au niveau de la ZF une structure interdendritique sous forme de grains allongés.

La susceptibilité de l'acier inoxydable 304L à la corrosion apparaît visiblement sur la surface des échantillons inox, synonyme de la présence des ions Cl<sup>-</sup> dans le milieu. La rupture du film passif, c'est le domaine transpassif. Ce phénomène est dû à la présence de chlore après corrosion ce qui atteste que les ions de Cl<sup>-</sup> ont été absorbés par la couche passive de l'acier inoxydable 304L qui produit la corrosion par piqûres. La soudure de l'acier extra-doux A9/A9 présente un comportement médiocre dans un milieu chloruré.

La jonction hétérogène qui est le but de notre recherche présente un potentiel de corrosion proche de la soudure inox homogène. Dans ce cas le matériau le moins noble se dissout le premier.

L'étude détaillée des caractéristiques morphologiques des différents types de jonction a été entreprise en mettant en œuvre la microscopie optique, elle visait principalement la caractérisation microscopique des joints soudés dans un milieu chloruré.

Les propriétés mécaniques des joints réalisés inox dans ses deux configurations ainsi que leur résistance à la corrosion ont une très grande concordance avec la littérature.

## *CONCLUSION GENERALE*

---

Les tests d'impédances à balayage fréquentiel ont mis en évidence le transfert de charges à haute et moyenne fréquences qui s'établit entre le substrat et la solution saline.

En absence de couche solide isolante à la surface du substrat métallique (inox), la boucle aux hautes fréquences est généralement considérée comme liée au processus de transfert de charge. La boucle aux basses fréquences correspond quant à elle à une contribution liée au transport de masse dû à la dissolution de l'acier pour la jonction hétérogène 304L/A9.

L'inconvénient de ces mesures d'impédance réside dans leur interprétation qui est assez délicate et dans le fait que plusieurs théories co-existent, notamment pour l'explication de la formation des demi-cercles qui apparaissent aux moyennes fréquences.

Il conviendrait donc de continuer des recherches sur ce domaine, car les appréciations non destructives et fiables des états de corrosion des aciers présentent un intérêt certain pour le diagnostic des équipements.

Le corrosionniste peut difficilement s'intéresser à tous les mécanismes particuliers de corrosion localisée.

En outre, leur approche nécessite une connaissance complète et détaillée des conditions de service.

Tout témoignage indirect porte en effet en lui-même un début d'interprétation ce qui rend l'accès au fait brut financièrement épuisant, mais intellectuellement passionnant.

En perspective, répondre au besoin industriel et économique afin d'apporter des solutions moyennant l'assemblage par soudage de matériaux différents d'une part et d'optimiser la sensibilité à certains types de corrosion des assemblages par soudage comparativement à ceux assemblés mécaniquement (rivetage, boulonnage) dans certaines applications.

***REFERENCES***

***BIBLIOGRAPHIQUES***



## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

---

### **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Cyrille Ferdinand Mise en oeuvre ET caractérisation d'assemblages soudés par procédé TIG et LASER de tôles d'alliages de Titane réfractaires, Thèse Doctorat, nov. 2005.
- [2] Antunes M., Bonnet C, Société Française de Métallurgie / Société des Ingénieurs Soudeurs – Section sud-est, 14-15 mai 1981, Conférence N°9; Publication de la Soudure Autogène.
- [3] Bailey N., Jones S.B., « The solidification cracking of ferritic steel during submerged arc welding », *Welding Journal*, Aug. 1978 ; p 217s-231s.
- [4] Blais C., L'Espérance G., Evans G.M., *Science and Technology of Welding and Joining*, 1999, Vol. 4, No. 3, p. 143-150.
- [5] Bonnet C., *Soudage et Techniques connexes*, Juillet - Août 1980, p 6.
- [6] Bourdin E., Fauchais P., Boulos M., *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 26, N° 4, 1983, p. 567-582.
- [7] Burkhardt., Lau T., North T.H., L'Espérance C., « Effect of Aluminium on the Ti-O-B-N Balance in Submerged Arc Welding », *Welding Journal*, Aug. 1988, p. 25-30.
- [8] Charpentier J.P, Bonnet C, The Welding Institute, London, 15-17 Nov. 1983, Paper N° 8.
- [9] Ciesliak M.J, « Cracking Phenomena Associated With Welding », *ASM Handbook*, Vol. 6, 1993, p. 88-96.
- [10] Cochrane R.C., Kirkwood P.R., the Welding Institute London, 14-16 Nov 1978; p.106.
- [11] Debiez S, Gaillard L., Maltrud F, *Rapport Institut de Soudure N° 28406*, 1992.
- [12] Devillers L, Kaplan D, Marandet B, Ribes A, Riboud P.V, The Welding Institute, London, 15- 17 November 1983, Paper 1.
- [13] Evans G.M, Bailey N, *Metallurgy of Basic Weld Metal*, Abington Publishing, 1997.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

---

- [14] Gaspard-Angéli A, Bonnet C, Proceedings 3rd Intern. Conf., welding and Performance of Pipelines, London 18-21 Nov. 1986, Paper 42.
- [15] Courbes de transformation des aciers de fabrication française, Edité par le CPS, IRSID 1974.
- [16] Corrosion engineering: principles and practice, 2008 Pierre R. Roberge.
- [17] Jönsson P.G, Murphy A.B, Szekely J, Welding Journal, February 1995, p. 48s-58s.
- [18] Kotecki D.J, Sievert T.A, Welding Journal, May 1992, p. 171s-178s.
- [19] Kotecki D.J, « Welding of Stainless Steel », ASM Handbook, Vol. 6, 1993, p. 677-707.
- [20] Kou S., Welding Metallurgy, John Wiley & Sons Inc., 1987.
- [21] Lancaster J.F., Metallurgy of Welding, Sixth Edition, Abington publishing, 1999.
- [22] Ledoux B, Bonnet C, Damagnez P, Soudage et techniques connexes, Juillet-Aout 1992, p.15-19.
- [23] Lieu H, Hannerz N.E, Int. J. for the joining of materials, 8 (4) 1996, p. 134-144.
- [24] Mota J.M.F, Apps R.L, Welding Journal, July 1982, p 222s.
- [25] Pilarczyk J, Deerskin E, Proceedings, 3rd International conference Joining of Metals (JOM-3), Helsinki, Denmark, Dec. 1986.
- [26] Schaeffler A.L, « Constitution diagram for stainless steel weld metal » Metal Progress, 56, 1949, S 680.
- [27] St Laurent S, Etude de l'influence du Bore, de Titane et de l'Azote sur les propriétés de la zone fondue de dépôts soudés d'aciers microalliés, Thèse PhD, Université de Montréal, Ecole Polytechnique, Juillet 1996.
- [28] Suutala N, « Effect of solidification conditions on the solidification mode in austenitic stainless steels » Metall. Trans. 14A, 1983, p. 191-197.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

---

- [29] Tamaki K., Suzuki J, Imai I, Horii Y, Kumagai T, *Welding International*, 1995, 9,(12), p.960-966.
- [30] *Welding and cutting: A guide to fusion welding and associated cutting processes* 2001, PT Houldcroft et R John.
- [31] *Steels: metallurgy and applications*, 1998 David Liewellyn et Roger Hudd.
- [32] *La corrosion des soudures d'aciers inoxydables*, Delair J, *matériaux et techniques* 1996, vol84, pp 47-52.
- [33] Cojcaru V, Dascalescu V, Popa M, the corrosion of some stainless steels in sulfuric acid media *revue roumaine de chimie*, vol 41 pp 437-443, 1996.
- [34] *Corrosion of austenitic steels, Mechanism, Mitigation and Monitoring*, 2002, HS Khatak et B Raj.
- [35] Frankel G.C, pitting corrosion of metals, summary of the critical factors, *J. Electrochemical. Soc*, 145-2186, 1998.
- [36] Hong T, Nagumo M, the effect of chloride concentration on early stages of pitting for type 304 stainless steel revealed by the AC impedance method, *corrosion science*, vol.39 n°2, pp 285-293, 1997.
- [37] Sheer L.L, Jarman R.A, and Burstein G.T. *Corrosion (2), Metal/Environment reaction* 3<sup>rd</sup> edition 1994.
- [38] *Corrosion Resistance tables: Metals, Nonmetals, coatings*, 2004 Schweitzer,P.E, Philip A.
- [39] Antunes M., Bonnet C, *Société Française de Métallurgie / Société des Ingénieurs Soudeurs – Section sud-est*, 14-15 mai 1981, Conférence N°9; Publication de la Soudure Autogène.
- [40] *Stress corrosion cracking of duplex stainless steel weldments in sour conditions*. Schofield MJ, Bradshaw R, Cottis RA, *materials performance* 1996.
- [41] *La corrosion des soudures inoxydables* Delair J, *matériaux et techniques* 1996, vol4, n°3-4, pp47-52.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

---

- [42] DORLOT, J.M, Bâillon, J.P. et Masounave. J.Des Matériaux. 2e édition Ecole Polytechnique de Montréal, 1986, pp. 445-452.
- [43] American Society for Metals, Metals Handbook 9 Th Edition, Vol. 13, Corrosion, 1987, pp. 212-228.
- [44] ASTM, Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic anodic polarization measurements (G5), Vol. 3.02, Philadelphia, Pennsylvania, 1983.
- [45] ASTM, Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals (G31), Vol. 3.02, Philadelphia, Pennsylvania, 1983.
- [46] ASTM, Modified Salt Spray testing (G85), Vol. 3.02, Philadelphia, Pennsylvania, 1983.
- [47] Corrosion and Corrosion Protection Handbook, Edited by Philip A. Schweitzer, New York, 1983, pp. 469-495.
- [48] American Society for Metals, Metals Handbook 9th Edition, Vol. 13, Corrosion, 1987, pp. 893.
- [49] Corrosion and surface chemistry of metals, 2007, Dieter Landolt.
- [50] UHLIG, H.H, Corrosion and corrosion Control. J. Wiley and Sons, 1963.
- [51] Standard test method ASTM G150, Electrochemical critical pitting temperature testing of stainless steel.
- [52] Standard ASTM G61-86, Standard test method for conducting cyclic.potentiodynamic polarization measurements for localizaed corrosion susceptibility of iron.-, nickel-, or cobalt-based alloys.
- [53] P.A BJORNSTED, Active-Passive behaviour of high alloy stainless steel during uniform corrosion testing in hydrochloric acid, master thesis, Avesta, 1999.
- [54]Jean-baptiste Jorcin, SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE LECTROCHIMIQUE LOCALE .thèse Doctorat ; mars 2007.
- [55] A.E Hughes, R, J.Taylor, Surface Interface Analytic 1997.
- [56] F Mansfield ET all, Corrosion EIS 2002.
- [57] Corrosion control for offshore structures: Cathodic protection and high efficiency coating, Ramesh Singh, 2014.
- [58] Nuclear corrosion science and engineering, Damien Feron, 2012.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

---

[59] Procédé de soudage, Klas Weman, 2012.

[60] Impedance spectroscopy, theory, experiment and applications, Evgenij Barsoukov et J.Macdonald, 2005.

[61] Electrochemical impedance spectroscopy, Mark E.Orazem et Bernard Tribollet, 2008.

[62] Electrochemical impedance spectroscopy and its applications, Andrzej Lasia, 2014.

[63] High interstitial stainless austenitic steels, Hans Berns et Valentin G.Gavriljuk, 2012.