

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DA LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



## ***THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES***

Spécialité: *Chimie*

Option: *Chimie Métallurgie*

Présentée par :

**DJAMA Mustapha**

*Thème :*

***Effet de la cinétique de précipitation sur la résistance à la  
corrosion de l'acier inoxydable duplex 2205 et de l'alliage  
d'aluminium 2000***

Soutenue, le 23 / 12 /2018  
Devant le jury composé de :

<b>BOURAHLA</b>	<b>Boualem</b>	<b>Professeur</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Président</b>
<b>SAIDI</b>	<b>Djaffar</b>	<b>Directeur de Recherche</b>	<b>CRND / COMINA</b>	<b>Directeur de Thèse</b>
<b>KADRI</b>	<b>Abdelaziz</b>	<b>Professeur</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Codirecteur de Thèse</b>
<b>BRADAI</b>	<b>Djamel</b>	<b>Professeur</b>	<b>USTHB</b>	<b>Examineur</b>
<b>BENOUDIA</b>	<b>Med chérif</b>	<b>Maitre De Conférences</b>	<b>ENSMM/ ANNABA</b>	<b>Examineur</b>
<b>MATHIEU</b>	<b>Stéphane</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de NANCY</b>	<b>Invité</b>

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à ma chère mère qu'ALLAH prenne soin d'elle en lui souhaitant longue vie, à mon cher et exemplaire père qui me manque tant, ils ont fait en sorte qu'il naisse en moi l'esprit de combativité et de persévérance, toute ma révérence à vous mes parents.*

*À ma femme qui m'a tant soutenu et supporté durant toutes ces années. À mes chers enfants.*

*À ma sœur et à mes frères, je ne pourrai jamais les remercier assez, leur présence m'a été indispensable.*

## ***Remerciements***

Ce présent travail, est inscrit à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou sous la responsabilité de Monsieur Saidi Djaffar et Monsieur Kadri Abdel-Aziz, ma reconnaissance va tout d'abord au ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique de la république algérienne qui m'a octroyer une bourse PNE, cette aubaine m'a permis de mener à bien mes travaux de thèse à l'Institut Jean Lamour (IJL) Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces (CP2S) Equipe 206, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Lorraine, Nancy, France, sous la régie de Monsieur Stéphane Mathieu avec qui j'ai réalisé la majorité de mes expériences en m'offrant la possibilité de développer mon goût à la recherche, je ne saurai le remercier autant, je citerai également le centre de recherche en technologies industrielles (CRTI) où j'exerce mes fonctions en tant que chercheur permanent au sein de la division de Mécanique et de métallurgie.

Mes vifs remerciements vont à l'égard de Monsieur Djaffar Saidi, Maître de Recherche au Commissariat à l'énergie Atomique Nucléaire de Draria CRND, qui a dirigé ce travail en m'accordant toute sa confiance, ainsi qu'à Monsieur Kadri Abdelaziz Professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), pour avoir accepté de codiriger ce travail et pour son soutien.

Je tiens à remercier Monsieur Boualem BOURAHLA, Professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO) qui a accepté de présider le jury de cette thèse. Je remercie tout particulièrement Messieurs Djamel BRADAI, Professeur à la Faculté de Physique (USTHB), Mohamed Cherif BENOUDIA, Maître de conférences Grade A, à l'école Nationale Supérieure des Mines et Métallurgie (ENSMM-Annaba), Stéphane MATHIEU, professeur à Institut Jean Lamour UMR 7198 Nancy, France, qui ont accepté d'examiner cette thèse.

Mes remerciements les plus chaleureux vont aux profits de mes amis et collègues du CRTI, surtout Messieurs: KHERROUBA, MEHDI, IDIR, pour leurs précieux conseils, disponibilité et leurs soutiens ininterrompus le long de ce travail, sans oublier le grand Thierry Schweitzer qui de part sa forte connaissance des équipements a fait avancer les expériences d'une façon remarquable, également Monsieur Kouba professeur à (l'USTHB) pour son aide. Je tiens à exprimer mon entière gratitude à Mesieurs: Portebois, Midjahed, Dehmas, Vilasi de l'IJL, à Madame et Monsieur Belkessa, Melle Boukezouha, à Messieurs: Chiniti, Rabahi, Maza, Guertoufa, Hakam, Maamache, Yahmi, Bedjaoui, Soualili, enfin à tous les collègues du CRTI.

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I</b> .....	5
<b>LES ALLIAGES D'ALUMINIUM</b> .....	5
I.1. Alliages étudiés .....	6
I.1.a L'aluminium non allié 1050.....	6
I.1.b Les alliages de la série 2000 .....	6
I.2. Microstructure des alliages 2XXX.....	6
I.2.a. Les particules intermétalliques dites « Larges » .....	7
I.2.b. Les dispersoïdes .....	8
I.2.c. Les précipités durcissants .....	9
I.3. Transformations structurales des alliages 2XXX, suite aux traitements thermiques.....	9
I.4. Corrosion des alliages d'aluminium 2XXX.....	11
I.4.a. Corrosion par piquûre .....	11
I.4.b. Corrosion intergranulaire .....	15
I.5. Traitements de surface appliqués aux alliages d'aluminium .....	16
I.5.a. Dégraissage/décapage de l'aluminium et de ses alliages.....	17
I.5.b. Anodisation .....	20
Références Bibliographiques.....	27
<b>CHAPITRE II</b> .....	35
<b>LES ACIERS INOXYDABLES AUSTENO-FERRITIQUES (DUPLEX)..</b>	35
II.1. Microstructure des aciers duplex .....	36
II.1.a. Partage des éléments d'alliage .....	37
II.2. Transformations structurales suite à un traitement thermique.....	37
II.2.a. Transformations à température supérieures à 1050°C.....	38
II.2.b. Transformations à température entre 600°C et 1050°C.....	39
II.3. Résistance à la corrosion des aciers inoxydables austéno-ferritiques .....	44
II.3.a. Résistance à la corrosion intergranulaire .....	44
II.3.b. Résistance à la corrosion par piquure .....	44
II.4. Rappels sur la germination hétérogène dans les solides.....	47
II.4.a. Introduction.....	47
II.4.b. Germination hétérogène .....	47
II.4.c. Equations d'évolution des réactions hétérogènes .....	48
II.4.d. Modification des équations de Kolmogorov Johnson-Mehl-Avrami .....	51

II.4.e. Détermination des paramètres de la transformation .....	51
Références Bibliographiques.....	53
<b>CHAPITRE III.....</b>	<b>58</b>
<b>MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>58</b>
III-1 Matériaux utilisés.....	58
III-1-a Alliages d'aluminium .....	58
III-1-b Acier inoxydable duplex 2205.....	59
III-2 Traitements thermiques effectués .....	59
III-2-a Traitement l'alliage d'aluminium AA2214-T4.....	59
III-2-b Traitement thermique pour l'acier Duplex 2205 .....	60
III-3 Mode de préparation des surfaces des échantillons .....	61
III-3-a Polissage et préparation de surface pour les alliages d'aluminium .....	61
III-3-b Polissage et préparation de surface pour DSS 2205 .....	61
III-3-c Techniques et mode d'attaques utilisés .....	62
III-4 Caractérisation microstructurale .....	63
III-4-a Observation par microscopie optique .....	63
III-4-b Observation par microscopie électronique à balayage MEB.....	63
III-4-c Analyse de composition par Microsonde de castaing.....	64
III-4-d Analyse de par diffraction des rayons X.....	65
III-4-e Analyse par traitement d'images .....	67
III-5. Traitement d'anodisation des alliages d'aluminium .....	68
III-6. Caractérisation électrochimique.....	68
III-6.a Description de la cellule électrochimique .....	69
III-6.b Techniques quasi-stationnaires .....	70
III-6.d Technique non stationnaire .....	70
III-6.e. Exploitation des diagrammes dans le cas d'une couche anodique.....	71
Références Bibliographiques.....	73
<b>CHAPITRE IV .....</b>	<b>75</b>
<b>RÉSULTATS ET INTERPRETATIONS .....</b>	<b>75</b>
<b>Partie A .....</b>	<b>76</b>
<b>Influence de la microstructure de l'alliage d'aluminium AA2214 sur les morphologies et les propriétés électrochimiques des films d'oxyde d'alumine anodique (AAO). .....</b>	<b>76</b>
IV.A.1. Caractérisation microstructurale des alliages AA2214 -T6 et AA1050.....	76
IV.A .2 . Anodisation d'AA1050 et AA2214-T6 et d'AA2214-T4.....	80
IV.A .2.a . Caractérisation de l'AAO après anodisation du AA1050 et du AA2214-T6 .	81

IV.A .2.b . Caractérisation de l'AAO après anodisation d'AA2214-T6 et d'AA2214-T4 .....	85
IV.A.2.c . Étude et Caractérisation électrochimique des alliages AA2214-T6, AA2214-T4 et 1050 anodisés .....	87
IV.A .2.d . Exploitation et modélisation des diagrammes d'impédance .....	89
IV.A .3. Conclusions .....	91
<b>Partie B</b> .....	<b>93</b>
<b>Etude de corrélation entre l'évolution du potentiel de piquuration et</b> .....	<b>93</b>
<b>La cinétique de précipitation la phase <math>\sigma</math> dans l'acier inoxydable duplex 2205</b> .....	<b>93</b>
IV.B.1. Caractérisation microstructurale du DSS 2205 .....	93
V.B.2. Analyse et caractérisation par diffraction des Rayons X .....	97
IV.B.3. Effet du traitement thermique de vieillissement sur la résistance à la corrosion .....	99
IV.B.3.a Corrosion généralisée .....	99
IV.B.3.b Corrosion localisée .....	100
IV.B.4. Analyse de la cinétique de précipitation de la phase $\sigma$ à l'aide de l'équation KJMA .....	103
IV.B.5. Conclusions .....	108
Références Bibliographiques .....	109
 <b>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES</b> .....	 <b>113</b>

## Liste des figures

**Figure I.1:** Particules intermétalliques identifiées par Snogan pour l'alliage 7050 (a) et l'alliage 2214(b).

**Figure I.2:** Diagramme binaire Al-Cu.

**Figure I.3:** Mécanisme général de la corrosion par piqûre en milieu chloruré neutre aéré.

**Figure I.4:** Corrosion par piqûre lié aux particules intermétalliques dans les alliages d'aluminium.

**Figure I.5:** Microstructure des alliages à durcissement structural après traitement de vieillissement.

**Figure I.6:** Cellule électrochimique utilisée lors de l'anodisation de l'aluminium et ses alliages.

**Figure I.7:** Evolution du courant au cours de l'anodisation sous tension constante [Saf08].

**Figure I.8:** Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type barrière.

**Figure I.9 :** Réponse en densité de courant lors d'une anodisation de type poreux.

**Figure I.10:** Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type poreux.

**Figure I.11:** Schéma de la structure d'une couche d'oxyde d'anodisation sulfurique.

**Figure I.12 :** Dissolution de la couche anodique suite à une augmentation de température.

**Figure II.1:** Microstructures typiques des aciers inoxydables duplex : a) acier laminé, (b) acier moulé.

**Figure II.2:** Influence de la température de traitement sur le coefficient de répartition des éléments :  $K = (\text{ferrite/austénite})$ .

**Figure II.3:** Evolution de la teneur en ferrite en fonction de la composition de l'alliage et des températures d'hypertrempe de 1050°C et 1150°C.

**Figure II.4:** Section isotherme à 1000°C du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni) (A = Z2 CN 18-10 (AIS1 304 L); a = 22 CND 25 7 (structure austéno-ferritique) b = 22 CNDU.

**Figure II.5:** Cinétiques de précipitation des phases secondaires dans les aciers inoxydables duplex 2205 et 2507.

**Figure II.6:** Formation de l'austénite secondaire et phase  $\sigma$ .

**Figure II.7:** (a) Structure quadratique de la phase sigma avec  $a = 8.970 \text{ \AA}$  et  $c = 4.558 \text{ \AA}$ .

(b) Description de la germination de la phase sigma au niveau de l'interface  $\gamma/\alpha$  et sa croissance à l'intérieur de la ferrite.

**Figure II.8:** Température critique de piqûration et indice de résistance à la piqûration pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques, [Aud86].

**Figure II.9:** Comparaison du processus de corrosion par piqûre du DSS lors de la polarisation potentiodynamique: (a) variations plus faibles en teneur de Cr; (b) variations plus importantes en teneur de Cr.

**Figure II.10:** Formation d'un germe d'une phase solide  $\beta$  sur la phase  $\alpha$ .

**Figure II.11:** Effet de la constante  $k$  sur la courbe de JMA.

**Figure II.12:** Effet de l'exposant  $n$  sur l'allure de la courbe de JMA

**Figure III.1:** Etat de traitement thermique T6.

**Figure III.2:** Etat de traitement thermique T4.

**Figure III.3:** Dispositif du vide secondaire.

**Figure III.4:** Polisseuse ionique (Cross Section Polisher Jeol ib-09010CP).

**Figure III.5:** Microscope optique Olympus.

**Figure III.6:** Microscope électronique à balayage à émission de champ "Feg-Sem Jeol7600f".

**Figure III.7:** Diffractomètre de type Philips X'Pert Pro.

**Figure III.8:** Diffractomètre à rayon X Phaser BRUKERS D2

**Figure III.9:** Interface du logiciel de traitement d'images ATLAS.

**Figure III.10:** Cellule utilisée pour les mesures en électrochimie.

**Figure III.11:** Exemple de représentation de l'impédance : a) Bode, b) Nyquist

**Figure IV.1:** Spectre DRX de l'alliage AA2214-T6.

**Figure IV.2:** Observation SEM en surface de la microstructure de l'alliage AA2214-T6 à différents agrandissements.

**Figure IV. 3:** Observations SEM en surface de la microstructure d'AA2214-T4.

**Figure IV. 4:** Observations SEM de surface de la microstructure d'AA1050.

**Figure IV.5:** Observations SEM en section de l'AAO formé sur : a) AA2214-T6, b) AA1050.

**Figure IV.6:** Observations SEM en section de l'AAO formé sur AA2214-T6.

**Figure IV.7:** Observations SEM en section de l'interface substrat-AAO pour AA2214-T6.

**Figure IV.8:** Observations SEM en section des coupes transversales d'alliages anodisés  
a) 2214-T6 et b) 1050.

**Figure IV.9:** Observations SEM en section des alliages anodisés a) 2214-T6 et b) 2214-T4

- Figure IV.10:** Diagramme de Bode des éprouvettes AA1050, AA2214-T6 et AA2214-T4 dans  $K_2SO_4$  avant et après anodisation.
- Figure IV.11:** Diagramme de Nyquist des éprouvettes AA1050, AA2214-T6 et AA2214-T4 dans  $K_2SO_4$  avant et après anodisation.
- Figure IV.12:** Diagramme de Nyquist et circuit équivalent des éprouvettes AA1050, AA2214-T6 et AA2214-T4 dans  $K_2SO_4$  avant et après anodisation.
- Figure IV.13:** Effet du traitement de mise en solution à 1150 °C sur le DSS 2205.
- Figure IV.14:** Microstructures BSE (images électroniques rétrodiffusées) obtenues après vieillissement à 850 °C pendant 180, 420 et 1800 min.
- Figure IV.15:** Image BSE de l'échantillon traité à 1150° C suivie d'un vieillissement à 850°C pendant 420 min après attaque électrolytique (KOH 10N).
- Figure IV.1 :** Image BSE de l'échantillon traité à 1150°C suivie d'un vieillissement à 850°C pendant 420 min.
- Figure IV.17:** Evolution de la fraction volumique par analyse quantitative des phases  $\delta$ ,  $\gamma$  et  $\sigma$  en fonction du temps de vieillissement.
- Figure IV.18:** Spectres DRX des éprouvettes DSS 2205 a) à l'état reçu, b) traitée à 1150 °C
- Figure IV.19:** Spectres DRX des éprouvettes vieillis à 850 °C pendant : a) 180, b) 1800 mn
- Figure IV.20 :** Courbes de polarisation potentiodynamique des électrodes DSS 2205, vieilles à 850 °C après traitement en solution à 1150 °C, dans  $H_2SO_4$ , 5 M/l.
- Figure IV.21:** Suivi de potentiel OCP en fonction du temps d'immersion dans NaCl à 3,5% pour DSS 2205 vieilles à 850 °C à différents temps.
- Figure IV.22:** Courbes de polarisation potentiodynamique dans NaCl 3,5% des électrodes DSS 2205, vieilles à 850 °C après une mise en solution à 1150 °C.
- Figure IV.23:** Courbes de polarisation anodiques des électrodes DSS 2205, vieilles à 850 °C après traitement à 1150 °C, dans NaCl 3,5%.
- Figure IV.24:** Détermination des paramètres n et k pour l'équation de KJMA classique et modifiée.
- Figure IV.25:** Evolution de la fraction transformée expérimentale et calculée de la phase  $\sigma$  avec le temps de vieillissement.
- Figure IV.26:** Evolution de la vitesse de transformation avec le temps de vieillissement.

## Liste des tableaux

**Tableau I.1:** Principales particules intermétalliques des alliages 2000 et 1050.

**Tableau I.2:** Potentiels de corrosion des phases intermétalliques communes aux alliages d'aluminium.

**Tableau I.3:** Principales solutions de décapage acide utilisées dans l'industrie d'aluminium et ses alliages.

**Tableau I.4:** Densité surfacique des pores de diverses couches d'oxydes obtenues par anodisation de l'aluminium.

**Tableau II.1:** Indice PRE dans l'austénite et la ferrite pour un acier Z2 CNDU25-7.

**Tableau III.1:** Composition chimique (Wt.%) des alliages AA1050 et AA2214.

**Tableau III.2:** Composition Chimique (Wt.%) du DSS 2205

**Tableau III.3:** Description des solutions d'attaques utilisées.

**Tableau IV.1:** Composition chimique moyenne (% atomique) des phases intermétalliques larges  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu et Al<sub>16</sub>Mn<sub>4</sub>Si<sub>3</sub> déterminée par EPMA.

**Tableau IV.2:** Paramètres modélisés à partir du circuit électrique équivalent décrit.

**Tableau IV.3:** Composition chimique (Wt%) de la ferrite ( $\delta$ ), de l'austénite ( $\gamma$ ) et de sigma  $\sigma$

**Tableau IV.4:** Paramètres cristallographiques des phases : ferrite ( $\delta$ ), austénite ( $\gamma$ ), sigma ( $\sigma$ ) et Cr<sub>2</sub>N.

**Tableau IV.5:** Evolution d'Epit et de la fraction transformée  $f_{exp}$  de la phase  $\sigma$  avec le temps de vieillissement.

**Tableau IV.6:** Paramètres cinétiques obtenus à partir des équations KJMA classiques et modifiées.

## ملخص:

تنقسم هذه الأطروحة إلى قسمين رئيسيين، نهتم في القسم الأول بتأثير البنى الدقيقة لخليط الألمنيوم AA2214-T6 على شكل طبقة أكسيد الألومين الأنودي (AAO) وعلى خصائصها لإلكتروكيميائية. بعدها حاولنا معرفة ما إذا كانت المعالجة الحرارية T4 قد حسنت شكل طبقة الأكسيد ومقاومتها للتآكل. بنوجه اهتمامنا في القسم الثاني إلى ربط تغير كمون النقر Epit بحركية ترسب الطور  $\sigma$  في الحديد الصلب غير القابل للتأكسد 2205 الذي تعرض لمعالجة حرارية في درجة حرارة  $850^{\circ}\text{C}$  بعد معالجة حرارية في درجة حرارة  $1150^{\circ}\text{C}$ . دلت منحنيات الإستقطاب البوتونسيوديناميكي على انخفاض مقاومة التآكل بالنقر بدلالة الزمن حيث نزلت قيمة كمون النقر Epit من 0.65 إلى 0.40  $V_{SCE}$ . هذا يعني أنه بإمكاننا استخدام Epit من أجل حساب معايير حركية ترسب الطور  $\sigma$ . نسبة التحول المتحصل عليها تجريبيا توافق تلك المتحصل عليها حسابيا باستخدام معادلة Kolmogorov –Johnson–Mehl–Avrami مع معيار الإقحام  $c = 0.6$ .

**Résumé:** Cette thèse est subdivisée en deux grandes parties, on s'est intéressé en premier lieu à l'influence de la microstructure de l'alliage d'aluminium AA2214-T6 sur les morphologies et les propriétés électrochimiques des films d'oxyde d'alumine anodique (AAO) formés et par la suite voir si le traitement thermique T4 apporté à l'alliage AA2214 a apporté des améliorations en terme de morphologies du (AAO) et en terme de tenue à la corrosion de celle-ci.

En second lieu, on s'est orienté à corréliser l'évolution du potentiel de piqûration (*Epit*) avec la cinétique de précipitation en phase  $\sigma$  dans l'acier inoxydable duplex 2205 vieilli à  $850^{\circ}\text{C}$  après traitement en solution à  $1150^{\circ}\text{C}$ . Les courbes de polarisation potentiodynamique indiquent une réduction de la résistance à la corrosion par piqûration avec le temps de vieillissement, qui se traduit par une diminution des valeurs *Epit* de 0,65 à 0,40  $V_{SCE}$ . Ainsi, les valeurs *Epit* sont utilisées pour déterminer les paramètres cinétiques de la précipitation en phase  $\sigma$ . La fraction transformée expérimentale correspond bien à celle calculée en utilisant l'équation modifiée de Kolmogorov –Johnson–Mehl–Avrami avec un paramètre d'empîement  $c = 0.6$ .

**Abstract:** This thesis is subdivided into two main parts. First, the influence of the microstructure of the AA2214-T6 aluminum alloy on the morphologies and electrochemical properties of anodic alumina oxide films was investigated. (AAO) formed, and then to see if the heat treatment T4 brought to the AA2214 alloy brought improvements in term of the morphologies of (AAO) and in term of resistance to the corrosion of the anodic alumina oxide films .

Secondly, we orientate this work to correlate the pitting potential ( $E_{pit}$ ) evolution with the kinetics of  $\sigma$  phase precipitation in the 2205 duplex stainless steel aged at 850°C after solution treatment at 1150°C. The potentiodynamic polarization curves indicate a reduction of the pitting corrosion resistance with the aging time, which is revealed by a decrease in the  $E_{pit}$  values from 0.65 to 0.40  $V_{SCE}$ . Thus,  $E_{pit}$  values are used to determine the kinetics parameters of the  $\sigma$  phase precipitation. The experimental transformed fraction agrees well with the one calculated by using the modified Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami equation with an impingement parameter  $c = 0.6$ .

# ***INTRODUCTION GENERALE***

# INTRODUCTION GENERALE

L'objectif principal de la thèse est l'étude du phénomène de précipitation et son influence sur le comportement à la corrosion de deux matériaux métalliques complètement différents, soumis à des traitements thermiques, à savoir un alliage d'aluminium et un acier inoxydable duplex. Ceci, revient à étudier l'influence du processus du traitement sur les réactions et les transformations métallurgiques induites lors du traitement, et leurs conséquences sur les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion de chaque alliage. En effet, en raison de sa masse volumique particulièrement faible, l'aluminium et ses alliages sont largement répandus dans l'industrie notamment dans les secteurs de l'automobile et de l'aéronautique. Dans l'optique d'assurer une plus longue durée de vie des structures d'aluminium et /ou pour augmenter les propriétés tribologiques de la surface, un traitement de surface s'impose. En effet, de grands industriels optent pour une technique dite «d'oxydation anodique» plus communément appelée «anodisation».

Les alliages d'aluminium de la famille 2XXX, largement utilisés dans de nombreux domaines évoluant à la fois dans de sévères conditions de service et des sollicitations thermiques, mènent à la formation d'un certain nombre d'intermétalliques. Si certains, nanométriques ( $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu et Al<sub>16</sub>Mn<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>, etc.), sont nécessaires pour améliorer les propriétés mécaniques des pièces, d'autres de taille plus larges posent des problèmes de corrosion importants, qui apparaissent dans la couche anodique suite au procédé d'anodisation. En effet, avec un tel traitement (anodisation), on obtient un revêtement qui consiste en une couche compacte de quelques dizaines de nanomètres à l'interface substrat-couche d'oxyde (appelée couche barrière) et d'une couche poreuse épaisse (plusieurs microns) au sommet du revêtement [Sul70]. Un certain nombre d'études ont été effectuées sur des films anodiques poreux car l'oxydation anodique de l'aluminium pur permet la fabrication de films d'alumine anodique nanoporeuse (NPAA) avec une structure nanométrique bien ordonnée [Mas95, Tho81].

Récemment plusieurs articles [Wu07, Ske06, Zar10] ont mis en évidence l'effet des phases intermétalliques larges (de plusieurs microns), formées lors de la coulée des alliages d'aluminium 2XXX et 7XXX, sur leur morphologie AAO. Ces phases ne s'oxydent pas au même rythme que la matrice d'aluminium environnante pendant l'anodisation [Ma1,11, Ma2,11] de sorte que de gros trous sont présents dans la couche AAO affectant drastiquement l'efficacité du film qui devait protéger les alliages d'aluminium contre la corrosion.

Le nombre de ces défauts doit être réduit pour améliorer l'efficacité de cette couche d'AAO et l'idée serait de dissoudre ces phases intermétalliques avant le traitement d'anodisation. Néanmoins, un traitement thermique en solution peut être appliqué pour dissoudre les plus petits précipités de durcissement en  $Al_2Cu$  dans l'alliage AA2214 et un effet sur la couche AAO et, en particulier, sur la microstructure de la couche barrière pourrait être attendu. Par conséquent, les objectifs assignés consistent à préciser la relation entre la microstructure de l'alliage AA2214-T6 et sa couche d'AAO à l'échelle d'observation la plus précise et à évaluer l'effet du traitement thermique sur la microstructure de la couche AAO et sur le comportement électrochimique résultant.

D'autre part, les aciers inoxydables duplex riches en Chrome sont largement utilisés dans les industries pétrochimique, chimique, nucléaire et marine grâce à leur excellentes propriétés mécaniques et à leur bonne résistance à la corrosion [Aki12, Jin16]. Ces propriétés dépendent principalement du ratio austénite/ferrite [Ant08- Bre15]. Les travaux récents de Guo et al. [Guo16] montrent que le taux d'austénite dépend de la vitesse de refroidissement dans l'intervalle de température 1350-800°C. Cependant, lorsque les aciers inoxydables duplex sont soumis à des traitements thermiques, des phases intermétalliques riches en chrome (telles que la phase  $\chi$ , les carbures type  $Cr_{23}C_6$ , les nitrures type  $Cr_2N$ , etc.) se forment, particulièrement la phase  $\sigma$  qui précipite entre 600 et 900 °C. Cette phase dure et fragilisante cause une chute considérable de la résistance à la corrosion et la ténacité de ces aciers [Gre02- Kim15]. Yang et al. [Yang11] ont montré que la précipitation de la phase  $\sigma$  s'accompagne par la formation de l'austénite secondaire  $\gamma_2$  suite à une décomposition eutectoïde de la ferrite  $\delta$ . Pohl et al. [Poh07] ont rapporté que les cinétiques de précipitation de la phase  $\sigma$  les plus rapides sont obtenues dans l'intervalle de température 800-900 °C.

Cette précipitation s'accompagne par une perte de la résistance à la corrosion. Moura et al. [Mou08] ont étudié la résistance à la corrosion par piqûres de l'acier inoxydable duplex vieilli à 850°C dans une solution d'eau de mer artificielle contenant 3.5% NaCl et ont trouvé que le potentiel de piqûration  $E_{pit}$  diminue lorsque la teneur de la phase  $\sigma$  induite par le traitement de vieillissement augmente. Ainsi,  $E_{pit}$  peut être utilisé pour suivre la cinétique de précipitation de la phase  $\sigma$  qui est généralement déterminée par analyse quantitative (traitement d'image) ou par DRX.

Cette thèse est subdivisée en deux grandes parties, on s'est intéressé en premier lieu à l'influence de la microstructure de l'alliage d'aluminium AA2214 sur les morphologies et les propriétés électrochimiques des films d'oxyde d'alumine anodique (AAO) formés. La deuxième partie quant à elle, traite l'évolution de la cinétique de précipitation de la phase sigma  $\sigma$  dans la microstructure de l'acier inoxydable duplex 2205 suite aux différents traitements thermiques et la corrélation de cette cinétique avec l'évolution du potentiel de piquuration  $E_{pit}$ .

# **CHAPITRE I**

## ***LES ALLIAGES D'ALUMINIUM***

---

# CHAPITRE I

## LES ALLIAGES D'ALUMINIUM

---

En raison de sa masse volumique de  $2.7\text{g/cm}^3$ , l'aluminium et ses alliages sont largement répandus dans l'industrie notamment dans les secteurs de l'automobile et de l'aéronautique. De plus, sa conductivité électrique, et thermique, très intéressante puisqu'elle est environ égale à 60% de celle du cuivre [Ber90, Var05].

Dans l'optique d'assurer une plus longue durée de vie, un traitement de surface s'impose. En effet, les grands industriels optent pour une technique dite «d'oxydation anodique» plus communément appelée «anodisation», cette technique assure la formation et la croissance d'un film d'oxyde qui doit assurer la protection du matériau.

Si la résistance à la corrosion des alliages très faiblement alliés comme la nuance 1050 est satisfaisante à l'issue de ce type de procédé, il n'en va pas de même pour les alliages d'aluminium à hautes propriétés mécaniques des séries 2XXX. En effet, des travaux antérieurs ont pu montrer que la présence de phases intermétalliques dans la microstructure de ces alliages entraîne une multitude de défauts dans les protections de surface, ce qui rend très complexe le rendement de la surface de cet alliage en termes de protection.

Pour y remédier à ce type de défauts on s'intéressera dans ce chapitre à dresser un état bibliographique qui comprendra quelques généralités sur l'aluminium et ses alliages mais mettra également en évidence les connaissances actuelles sur la microstructure de ces matériaux. Puis, après avoir présenté les principaux modes de corrosion des alliages 2XXX et précisé les informations liées aux comportements électrochimiques des différentes phases intermétalliques présentes dans ce type d'alliages, nous ferons un état des lieux des principaux traitements de décapage, et surtout des procédés d'anodisation.

---

## I.1. Alliages étudiés

Les alliages d'aluminium sont multiples et leurs applications diversifiées (aéronautique, automobile, emballage, alimentaire, architecture, etc.) Nous nous attarderons sur les alliages qui ont été utilisés lors de cette étude, à savoir les alliages 1050 et 2214.

### I.1.a L'alliage 1050

L'alliage 1050 appartient à la série 1000, c'est-à-dire un alliage d'aluminium sans élément d'addition et ne comportant que les impuretés fer et silicium. Il s'agit d'un alliage dont la pureté est supérieure à 99,5%. Il est donc relativement homogène. La combinaison avec les impuretés peut, toutefois, conduire à la formation de différents types de phases intermétalliques [Camb00] :

- ✓ une phase stable  $Al_3Fe$ ,
- ✓ des phases métastables  $Al_6Fe$ ,  $Al_2Fe_9$  et enrichies en silicium  $\alpha-Al-Fe-Si$ ,  $\beta-Al-Fe-Si$ ,  $Al_3FeSi$ ,  $Al_4FeSi_2$ .

Ces phases contenant des impuretés en fer et en silicium sont plus nobles que la matrice. Elles ont donc un comportement cathodique par rapport à la matrice, cette dernière se dissout préférentiellement autour de ces particules.

### I.1.b Les alliages de la série 2000

Les alliages de la série 2000 sont des alliages dont le pourcentage massique en cuivre est compris entre 3 et 5%. Ils contiennent également du magnésium, du manganèse, du fer, du zinc, du silicium, du chrome et du titane en faible quantité pour l'alliage 2214. Ils sont généralement employés dans l'industrie aéronautique car ils possèdent de très hautes caractéristiques mécaniques (résistance à la fatigue élevée) dues à un durcissement structural. Par contre, ces nuances sont sensibles à la corrosion du fait de leur forte teneur en cuivre. Elles nécessitent donc une protection [Bla97].

## I.2. Microstructure des alliages 2XXX

Au regard des différents traitements thermiques qu'ils subissent, la microstructure des alliages 2XXX consiste en une solution solide  $\alpha-Al$  et en plusieurs phases intermétalliques. Bien que ces dernières soient toutes des composés intermétalliques, dans l'industrie le classement de ces derniers se fait selon leur moment d'apparition au cours de l'élaboration de l'alliage et surtout en fonction de leur taille [And04, Bir05].

Par conséquent on peut les répertoriés comme suite :

- les particules intermétalliques,
- les dispersoïdes,
- les précipités durcissants.

### I.2.a. Les particules intermétalliques dites « larges »

Ce type de particule apparaît dans la microstructure des alliages suite aux interactions entre les éléments d'alliages et les impuretés présentes (silicium et fer) au cours de la fusion, dans l'état liquide ou lors de la solidification [Ham00, Bel02a]. Ces particules ne seront pas affectées par les différents traitements thermiques car la solubilité notamment du fer et du silicium dans l'aluminium est faible [Ham00, Aye85, Pui98]. Elles peuvent atteindre des tailles importantes, comprises généralement entre 1 et 20  $\mu\text{m}$  et leur forme est souvent irrégulière [Geh07].

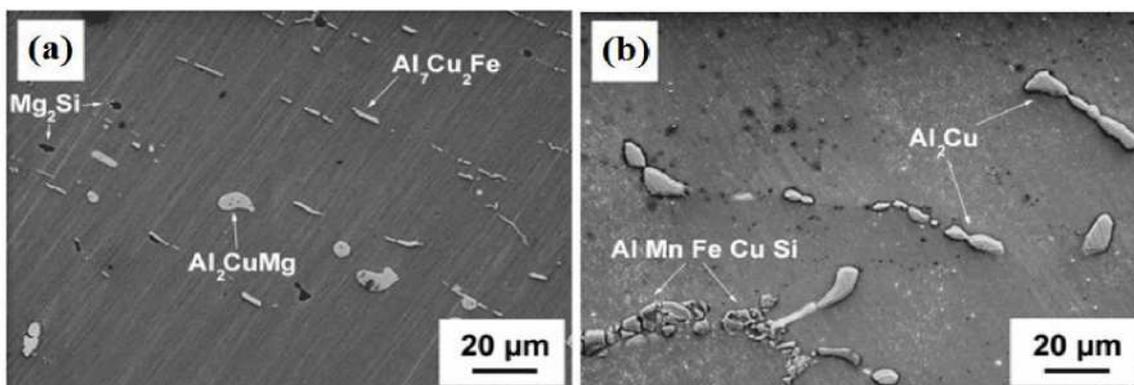
La distribution de ces particules dans l'alliage n'est pas homogène puisque dépendante de la présence d'impuretés, elles-mêmes réparties de façon hétérogène dans l'alliage. Il est possible aussi de rencontrer des agrégats de particules intermétalliques si la quantité d'impuretés est grande [Ham00, Muk96]. Il existe également, notamment pour la série 2XXX, des particules intermétalliques «larges» partiellement solubles. Elles sont généralement composées de magnésium, de cuivre, de zinc et d'aluminium [Idr05]. Le tableau I.1 regroupe les principales particules intermétalliques qui sont susceptibles d'apparaître dans les alliages série 2XXX et 1XXX [Idr05, Min03, Buc01, Che96, Pao00, Li01, Nak01, Cam00].

**Tableau I.1** : Principales particules des alliages 2000 et 1050.

Alliage 2000	Alliage 1050
$\text{Al}_2\text{Cu}$ (phase $\theta$ )	$\text{Al}_3\text{Fe}$
$\text{Al}_2\text{CuMg}$ (Phase S)	$\text{Al}_6\text{Fe}$
$\text{Mg}_2\text{Si}$	$\text{Al}_2\text{Fe}_9$
$\text{Al}_6\text{Mn}$	$\text{Al}_6\text{Fe}$
$\text{Al}_3\text{Fe}$	$\alpha\text{-Al-Fe-Si}$
$\text{AlCuFeMnSi}$	$\text{Al}_4\text{FeSi}_2$ .
$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	$\text{Al}_3\text{FeSi}$

Il est important de noter que la composition chimique de ces particules est généralement obtenue par analyse semi-quantitative (spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) et qu'elle dévie souvent de la composition stœchiométrique présentée au tableau I.1. Ceci est dû également à la substitution partielle de l'aluminium par le cuivre, le zinc et le magnésium.

De même, le manganèse et le chrome peuvent substituer le fer dans les particules intermétalliques riches en fer [Aye85, Gao98]. Par ailleurs, il est également évident que le volume irradié par le faisceau électronique lors de l'analyse EDS est supérieur au volume des particules intermétalliques, expliquant ainsi la surestimation de la quantité d'aluminium présente dans ce type de particule (effet de la matrice environnante) [Li01]. La figure I.1 montre la microstructure des alliages 2214 et 7050, elle permet également d'observer la taille, la morphologie ainsi que le type de particules [Sno01].



**Figure I.1** : Particules intermétalliques identifiées par Snogan [Sno01] pour l'alliage 7050 (a) et l'alliage 2214 (b).

### I.2.b. Les dispersoïdes

Les dispersoïdes sont généralement formés lors des traitements d'homogénéisation des alliages et résultent de l'interaction entre les additifs tels que le chrome, le manganèse et le zirconium avec l'aluminium [Sta96]. Ces particules de taille variable comprise entre 20 nm et 2  $\mu m$  permettent de contrôler la taille des grains et d'éviter la recristallisation des produits travaillés à chaud [Idr05]. Les dispersoïdes sont distribués de manière hétérogène dans l'alliage en raison des faibles teneurs en additifs, répartis également de façon hétérogène dans le matériau [Rob01]. Lorsque le chrome est présent dans l'alliage, il est possible de former le dispersoïde de composition  $Al_{18}Mg_3Cr_2$  [Aye85].

Si le zirconium est présent, il est probable de stabiliser la composition  $\text{Al}_3\text{Zr}$  [Sta96, Rob01]. Enfin, avec le manganèse, le dispersoïde formé sera du type  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  [Wan89, Zoe04]. En raison de leurs températures de fusion élevées, ces particules sont généralement insolubles et une fois formées ne peuvent plus être dissoutes.

### I.2.c. Les précipités durcissants

Les précipités durcissants des alliages 2XXX et 7XXX apparaissent généralement suite à un traitement de vieillissement naturel (à température ambiante) ou artificiel (à température contrôlée) aussi appelé revenu. Ces précipités sont principalement localisés à l'intérieur des grains mais peuvent également se retrouver au niveau des joints de grains. Ils ont une taille comprise entre 10 et 200 nm et assurent le durcissement structural des alliages [Par86, Par84]. Le traitement thermique permettant le durcissement consiste en 3 étapes :

- ✓ Première étape: mise en solution à environ 500°C.
- ✓ Deuxième étape: trempe à l'eau ou à l'huile jusqu'à température ambiante.
- ✓ Troisième étape: revenu ou vieillissement à des températures comprises entre 100 et 200°C.

### I.3. Transformations structurales des alliages 2XXX, suite aux traitements thermiques

Dans le cas des alliages 2XXX, dont le pourcentage massique en cuivre est compris entre 3 et 5%, la mise en solution aux alentours de 500°C permet de dissoudre le cuivre dans l'aluminium, au regard du diagramme binaire Al-Cu (Figure I.2), pour former une solution solide désordonnée d'aluminium où les atomes de cuivre viennent substituer localement ceux de l'aluminium (phase  $\alpha$ ) [Mur85]. Néanmoins, il est possible que la présence d'autres éléments tels que le magnésium, le manganèse, le silicium et le fer modifie la solubilité du cuivre dans l'aluminium [Dav93a].

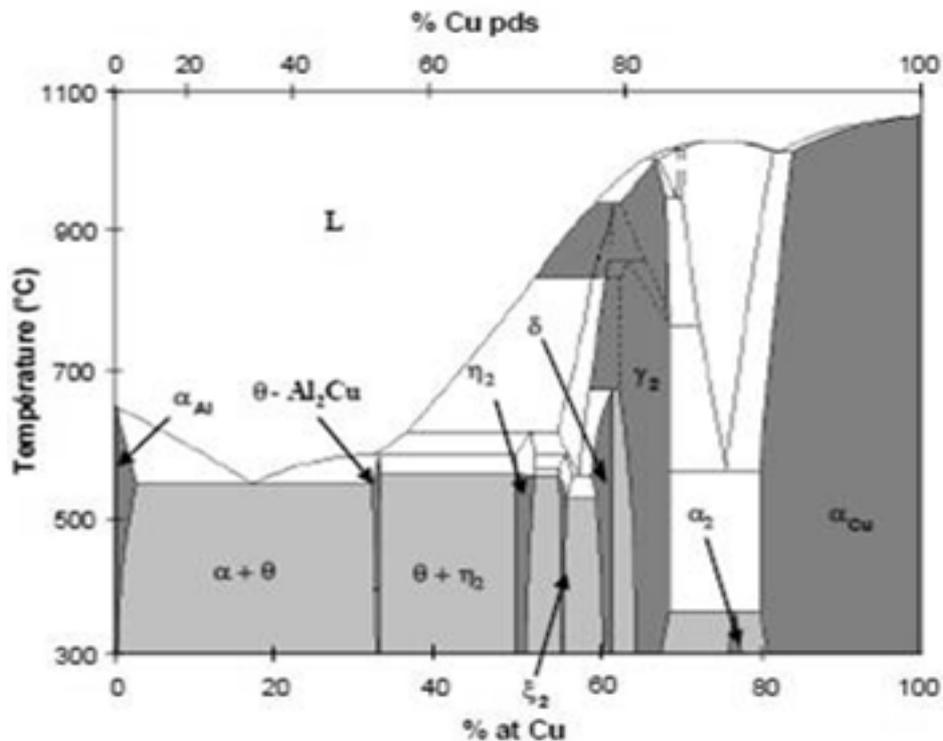
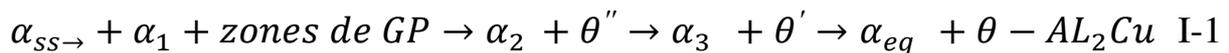


Figure I.2 : Diagramme binaire Al-Cu [Mur85].

Le refroidissement rapide de l'alliage jusqu'à température ambiante permet d'obtenir une solution solide sursaturée. Le vieillissement à température modérée ou revenu assure la décomposition de la solution solide sursaturée jusqu'à l'apparition de la phase  $\theta$ - $Al_2Cu$  selon la séquence de précipitation suivante [Idr05]:



Avec :

$\alpha_{SS}$  = Solution solide sursaturée d'aluminium,  $\alpha_{eq}$  = Solution solide d'équilibre.

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  = Solution solide dont la teneur en cuivre est comprise entre  $\alpha_{SS}$  et  $\alpha_{eq}$ .

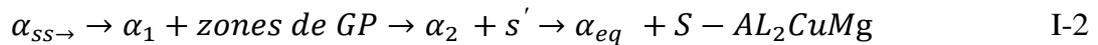
Zones de GP = Zones de Guinier Preston.

$\theta''$  et  $\theta'$  = Précipités métastables de composition  $Al_2Cu$ .

$\theta$  = Phase stable de composition  $Al_2Cu$ .

Un durcissement maximal correspond à un maximum de précipités cohérents (zones de GP et phases métastables) répartis de façon homogène et uniforme dans la matrice d'aluminium [Par86, Reb05, Par88].

Quand le magnésium entre dans la composition de l'alliage à des teneurs supérieures à 1% en masse, le mécanisme de précipitation de l'alliage devient alors [Idr05]:



Avec :  $S'$  = Précipités métastables de composition  $AL_2CuMg$ .

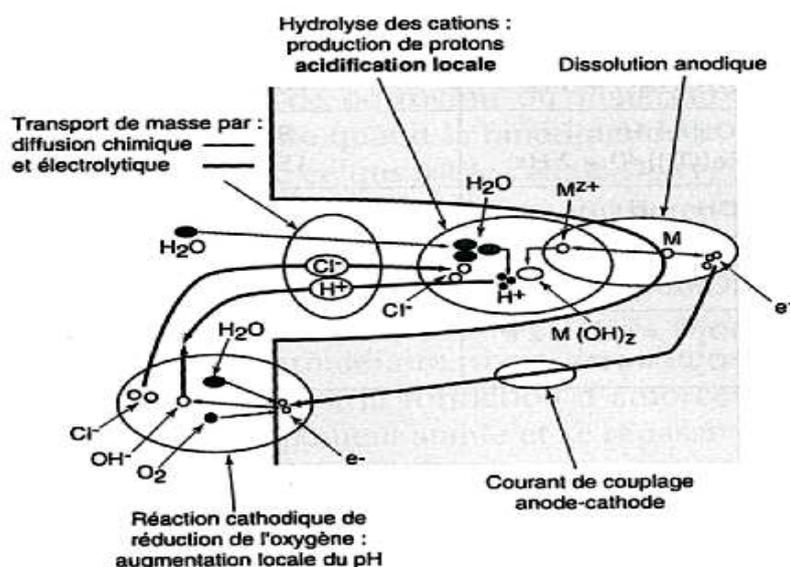
Concernant les alliages Al-Cu-Mg des séries 2XXX, le rapport Cu/Mg influe d'une façon considérable sur la nature et la proportion des précipités formés [Ber02].

#### I.4. Corrosion des alliages d'aluminium 2XXX

Compte tenue de leur passivité et de leur affinité pour l'oxygène, les alliages d'aluminium, particulièrement ceux des séries 2XXX et 7XXX sont sensibles à la corrosion. Celle-ci se développe souvent aux niveaux des imperfections de la couche protectrice [Reb05]. Nous pouvons inventorier deux principaux types de corrosion localisée à savoir: la corrosion par piqûre et la corrosion intergranulaire. Néanmoins, il existe d'autres formes de corrosion rencontrées pour ces alliages, telles que la corrosion sous contrainte mécanique, la corrosion caverneuse dans les corps creux ou sous dépôts ou la corrosion filiforme sous un film de peinture.

##### I.4.a. Corrosion par piqûre

Généralement dans des milieux contenant des chlorures, les alliages d'aluminium sont très susceptibles à la corrosion par piqûre. Le mécanisme global peut être décrit comme sur la figure I.3. Les ions chlorures migrent vers la surface entraînant une rupture locale du film passif protecteur. L'aluminium, «dévêtu» se dissout pour former des ions  $Al^{3+}$  qui s'hydrolysent au contact de l'électrolyte entraînant la production de protons. La chute du pH de la solution à l'intérieur du défaut accentue le phénomène de piqûration.



**Figure I.3 :** Mécanisme général de la corrosion par piqûre en milieu chloruré neutre aéré [Ber02].

Deux étapes fondamentales gouvernent le phénomène de corrosion par piqûre [Reb05]:

- L'amorçage des piqûres
- La propagation des piqûres

#### **Étape d'amorçage des piqûres :**

En milieu aéré, le phénomène de piqûration est fortement activé. En effet, l'oxygène présent se réduit aux sites cathodiques selon la réaction:



Les ions hydroxyle produits entraînent un accroissement local du pH entraînant ainsi la dissolution de la couche superficielle protectrice. De plus, la présence des ions  $Cl^{-}$  accélère la destruction locale de ce film d'oxyde ou d'hydroxyde d'aluminium jusqu'à sa rupture totale. [Ber02, McC95, Lan97].

Plusieurs mécanismes d'actions des chlorures sont à énumérés :

- ✓ phénomènes d'adsorption des ions  $Cl^{-}$  à la surface du film passif,
- ✓ pénétration des ions  $Cl^{-}$  au niveau des défauts du film passif tels que la porosité, les inclusions en modifiant ainsi les propriétés du film.

L'infiltration des ions chlorures au niveau des imperfections du film est un phénomène très important dans le cas des éléments nobles tels que le cuivre dans les séries 2XXX et 7XXX, car ceci modifie les étapes d'amorçage et de propagation des piqûres.

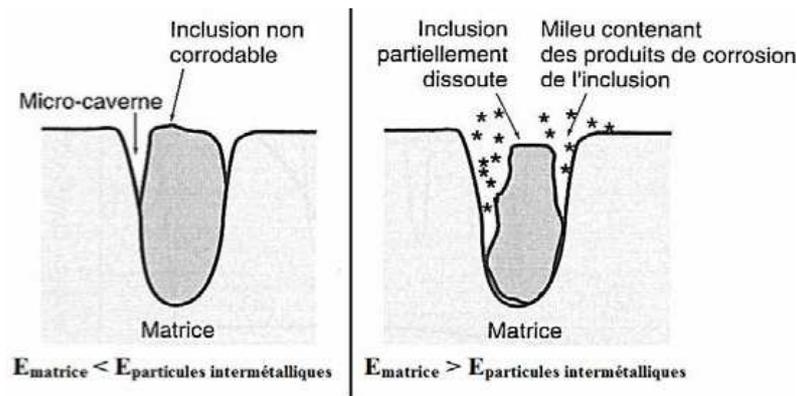
Ainsi, plusieurs auteurs ont noté que les phases intermétalliques de taille importante (1-20  $\mu\text{m}$ ) perturbent la croissance de la couche d'oxyde et constituent des points faibles facilitant l'amorçage de la corrosion par piqûre [Pao00, Sha03, Boa11, Sie01, Dun87, New92, Wei98, Woo74, Tho96].

Par conséquent, le mécanisme d'amorçage généralement admis fait intervenir la formation d'une micropile galvanique locale, qui résulte de la différence de potentiel entre ces phases intermétalliques et la matrice. Le Tableau I.2 regroupe les potentiels de corrosion en milieu NaCl 0,1 M des composés intermétalliques majeurs et des solutions solides d'aluminium [Bir11].

**Tableau I.2 :** Potentiels de corrosion des phases intermétalliques communes aux alliages d'aluminium.

Phases intermétalliques	Potentiel de corrosion (mV/SCE)
$\text{Al}_3\text{Fe}$	-539
$\text{Al}_2\text{Cu}$	-665
$\text{Al}_6\text{Mn}$	-779
$\text{Al}_3\text{Ti}$	-603
$\text{Al}_3\text{Zn}_{49}$	-1004
$\text{Mg}_2\text{Al}_3$	-1013
$\text{MgZn}_2$	-1029
$\text{Mg}_2\text{Si}$	-1538
$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	-551
$\text{Al}_2\text{CuMg}$	-883
$\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$	-565
$\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{Si}$	-810
Al (99,999)	-750
Al-2%Cu (solution solide)	-672
Al-4%Cu (solution solide)	-602

Deux cas de couplage galvanique peuvent être distingués (Figure I.4) :



**Figure I.4 :** Corrosion par piqûre lié aux particules intermétalliques dans les alliages d'aluminium.

- ✓ Dans le cas où le potentiel des particules intermétalliques est supérieur à celui de la matrice, ces particules se comportent alors comme une cathode favorisant ainsi la réduction de l'oxygène dissous. La matrice voisine quant à elle se comporte comme une anode conduisant à la dissolution périphérique de l'aluminium. La corrosion se localise autour des particules intermétalliques (corrosion circonférentielle), plus on s'éloigne de l'interface particules intermétalliques/matrice d'aluminium ce type de corrosion s'attenu. Le trou ainsi formé à l'interface matrice/particule intermétallique favorise ensuite la propagation de la piqûre.
- ✓ Dans le cas où le potentiel de la matrice est supérieur à celui des particules intermétalliques, alors ces dernières sont considérées comme une anode. Le couplage galvanique entraîne alors la dissolution sélective des composés intermétalliques. Les piqûres formées dans cette configuration, sont souvent plus profondes et plus dangereuses [Bir11].

Plusieurs auteurs ont montré que les traitements thermiques appliqués aux alliages d'aluminium permettent de diminuer leur sensibilité à la corrosion [Pui98]. Néanmoins cet effet est souvent assez faible du fait qu'il est basé, particulièrement, sur la diminution de la différence de potentiels dans l'alliage par un meilleur contrôle de la précipitation des phases intermétalliques.

### Étape de propagation des piqûres

La densité surfacique du substrat influe considérablement sur la vitesse de piqûration. En effet, plus la densité est grande plus les piqûres sont nombreuses et plus leur croissance sera faible, du fait que les piqûres présentes se partagent la totalité du courant cathodique généré par la réduction de l'oxygène [Phi02]. Les ions d'aluminium  $Al^{3+}$  formés par dissolution au fond de la piqûre sont hydrolysés selon la réaction suivante :



Les protons  $H^+$  produits provoquent en premier lieu la chute du pH (1 à 3) au fond de la piqûre puis la formation d'acide chlorhydrique en second lieu, favorisant ainsi la propagation du phénomène de piqûration suite à la dissolution de l'aluminium [Ber02]. On est donc en présence d'un phénomène auto-catalytique. L'espèce hydrolysée  $Al(OH)^{2+}$  peut ensuite précipiter à l'extérieur de la piqûre dans le milieu neutre pour former des amas d'hydroxydes d'aluminium à la surface (choux-fleurs blancs), caractéristiques de la présence d'une piqûre [Reb05].

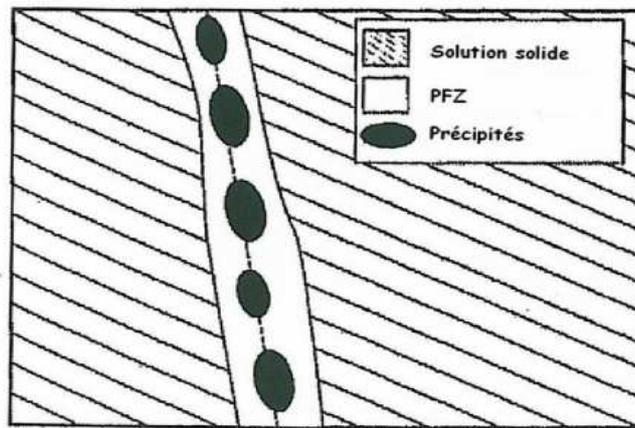
Une étude sur les alliages d'aluminium a montré que plus le taux du cuivre et important dans l'alliage plus la résistance de polarisation de ce dernier est faible et donc vulnérable à la corrosion, ceci est probablement due à l'enrichissement de la surface de l'alliage en cuivre, accélérant par conséquent la vitesse de réduction de l'oxygène, qui contrôle la propagation des piqûres [Men04].

#### **I.4.b. Corrosion intergranulaire**

La corrosion est une forme de corrosion, localisée aux joints de grains d'un matériau en raison de la précipitation préférentielle de phases intermétalliques entre les grains de solidification. Au intergranulaire voisinage du joint de grains, l'alliage présente trois zones différentes, comme le montre la Figure I.5 [Reb05]:

- ✓ la matrice, avec la précipitation fine et cohérente, responsable des propriétés mécaniques des alliages,
- ✓ le joint de grain, avec la présence de précipités stables de type  $\theta-Al_2Cu$  et  $\eta-MgZn_2$ ,
- ✓ une zone intermédiaire entre la matrice et le joint de grain, appauvrie en éléments d'alliage, appelée PFZ pour « Particles Free Zones ».

Les trois zones formées possèdent des potentiels électrochimiques différents.



**Figure I.5 :** Microstructure des alliages à durcissement structural après traitement de vieillissement.

Dans le cas des alliages des séries 2XXX, la précipitation de la phase  $Al_2Cu$  aux joints de grains entraîne la formation d'une zone adjacente PFZ « Particles Free Zones » appauvrie en cuivre, moins noble, celle-ci se comporte alors comme une anode locale. La zone appauvrie en cuivre est alors dissoute progressivement favorisant la propagation de la corrosion intergranulaire.

Dans le cas des alliages des séries 7XXX, la précipitation de la phase  $MgZn_2$  entraîne la formation d'une zone adjacente appauvrie en magnésium et en zinc, plus noble que la phase  $MgZn_2$ . Dans ce cas, la dissolution de la phase durcissante entraîne la propagation de la corrosion intergranulaire [Li07]. La longueur de la zone appauvrie est comprise entre quelques nanomètres et 50 nm [Pui98, Par84, Ram02].

Il est possible de réduire les hétérogénéités de composition entre le cœur des grains et les joints de grain en contrôlant les phénomènes de précipitation des phases durcissantes par divers traitements thermiques [Reb05, Tan02, Ram01].

### I.5. Traitements de surface appliqués aux alliages d'aluminium

Dans la majorité des cas, l'aluminium et ses alliages ne peuvent pas être employés sans protection contre la corrosion. Généralement, la gamme de traitement de surface comprend les 4 étapes successives suivantes :

- ✓ Dégraissage/décapage des pièces,
- ✓ Anodisation ou traitement de conversion,
- ✓ Colmatage,
- ✓ Mise en peinture.

Dans la suite de cette partie, nous dresserons une synthèse des différents traitements de dégraissage/décapage, d'anodisation. Les traitements de colmatage, de conversion autre que l'anodisation ainsi que la mise en peinture ne seront pas abordés.

### I.5.a. Dégraissage/décapage de l'aluminium et de ses alliages

L'étape de dégraissage/décapage a pour but principal d'éliminer toutes contaminations en surface (graisses et autres dépôts) et les oxydes résiduels et par conséquent obtenir une surface la plus proche du cœur de l'alliage. Ces traitements, de nature chimique ou électrochimique, peuvent être répertoriés en plusieurs classes différentes [Kap73]:

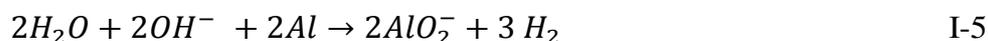
- ✓ les traitements à base de solvants organiques,
- ✓ les traitements alcalins,
- ✓ les traitements acides à chaud,
- ✓ le polissage chimique ou électrochimique.

Parmi les solvants organiques les plus utilisés, nous pouvons citer l'orthodichlorobenzène et le trichloroéthylène. Cependant, en raison de leur toxicité et des contraintes liées au traitement des effluents, ces solutions de dégraissage sont aujourd'hui peu utilisées, excepté dans des cas particuliers comme l'élimination des peintures lors de l'entretien des avions.

**Les dégraissage/décapage alcalins (entre pH 9 et 11):** sont aujourd'hui largement répandus dans l'industrie de l'aluminium en raison du faible coût de mise en œuvre. Dans la pratique, on distingue deux classes de traitements alcalins:

- ✓ traitement à action décapante pour des pH supérieurs à 11 (à base de NaOH,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).
- ✓ traitement à action non décapante à base de silicates [Saf08, Dav93b].

Les traitements alcalins non décapants contiennent des silicates en faibles quantités ou certains tensioactifs ou surfactants afin d'inhiber la dissolution de l'aluminium métal ; par contre les traitements alcalins avec action décapante contiennent généralement de la soude caustique afin d'enlever une quantité significative de métal suivant la réaction suivante [Kap70] :



Le dégagement d'hydrogène peut d'une certaine manière contribuer par effet mécanique au décrochage des souillures superficielles [Mon07]. En général, le rinçage des solutions alcalines sur le substrat s'avère souvent difficile à la surface des pièces métalliques, et il est souvent nécessaire de coupler les décapages alcalins avec un rinçage acide, encore appelé étape de blanchiment, réalisé à l'aide d'une solution d'acide nitrique dilué ou une solution d'acide sulfochromique.

L'effet des décapages alcalins sur les particules intermétalliques n'est pas bien connu mais plusieurs auteurs ont mis en évidence :

- ✓ Soit un enrichissement en cuivre à l'interface alliage/oxyde directement attribuable à la dissolution sélective de la phase  $Al_2CuMg$  [Dav01, Ran08].
- ✓ Soit la formation de cavités plus ou moins profondes suite à la dissolution des phases intermétalliques au contact de la solution de décapage [Pir00].

Dans le but de développer des surfaces adaptées pour le collage et l'anodisation notamment, l'étude des décapants acides s'est particulièrement développée. Le tableau I.3 répertorie quelques solutions de décapage et leurs conditions générales d'utilisation [Bro74].

**Tableau I.3 :** Principales solutions de décapage acide utilisées dans l'industrie de l'aluminium et ses alliages.

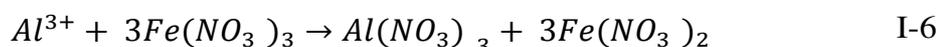
Solutions de décapage	Concentration	Température	Temps d'immersion
$HNO_3$ , Eau	2 parts, 1 part	Ambiante	-
$HNO_3$ , HF	3 parts, 1 part	Ambiante	3-6 secondes
$HNO_3$ , $H_2SO_4$ , HF	2 parts, 1 part, 1 part	Ambiante	3-6 secondes
$H_2SO_4$ , Acide chromique	150 ml/l, 50 g/l	50-70°C	30 minutes
$H_2SO_4$ , HF	100 ml/l, 15 ml/l	Ambiante	5-30 secondes
$H_2SO_4$	15% v/v	75-80°C	2-5 minutes
$H_3PO_4$	variable	Ambiante	5-120 secondes

Le décapage sulfochromique est probablement le plus connu et le plus ancien procédé de décapage de l'aluminium. Il combine le pouvoir dissolvant lié à la présence de l'acide sulfurique et l'action oxydante du chrome hexavalent.

Ce type de solution est principalement utilisé pour préparer la surface avant collage entre deux alliages ou encore avant anodisation dans le domaine de l'aéronautique pour favoriser la croissance de couches homogènes ordonnées [Cun86].

D'après certaines études, l'oxyde est constitué d'une fine couche barrière d'environ 5 nm à l'interface métal/oxyde recouverte par un réseau de pores peu profond [Dav93c]. Cette morphologie semble favoriser la réalisation de collage structurelle entre deux alliages.

Néanmoins, en raison de la toxicité et des effets carcinogènes du chrome hexavalent, plusieurs solutions ont été envisagées et notamment le remplacement du chrome (VI) par l'ion fer (I). Dans ce cas, la réaction d'oxydoréduction de l'aluminium avec le nitrate de fer (I) peut être décrite selon [Dav93]:



Il semble possible d'obtenir des vitesses de décapage similaires à celles obtenues avec le chrome (VI) (environ 7  $\mu\text{m/h}$ ) avec ce type de solutions [Cha00]. Par ailleurs, la morphologie de l'oxyde formé est similaire à celle obtenue avec un décapage sulfochromique qui correspond à un état de surface favorable à la réalisation de collage [Cun86].

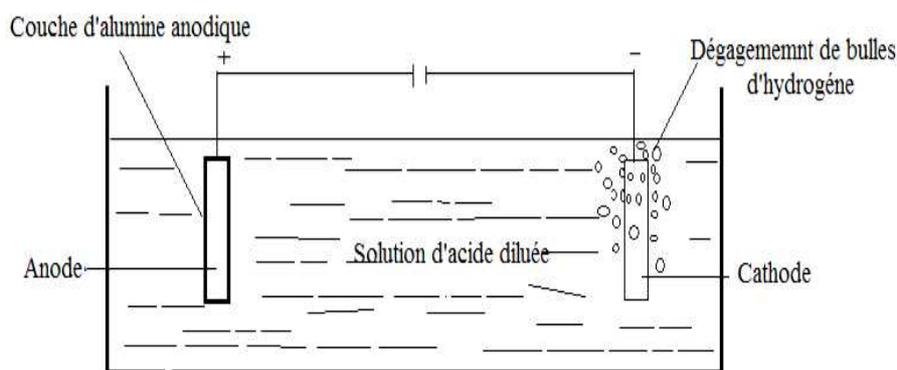
Williamson et al [Wil02] ont d'ailleurs montré que la force d'arrachement nécessaire pour rompre une liaison suite à un décapage sulfochromique est relativement proche de celle engendrée suite à un décapage en milieu fer (I) [Bij71]. Ces solutions de décapage à base de mélanges sulfo-nitriques avec des sels de fer (I) sont très proches des solutions de révélations métallographiques utilisées classiquement sur les alliages d'aluminium au même titre que des solutions à base d'acide nitrique, chlorhydrique et fluorhydrique (réactif de Keller) ou d'acide nitrique, chromique et fluorhydrique (réactif de Graff et Sargent) [Wil02]. Il est à noter que l'ajout de fluorures permet d'augmenter le pouvoir dissolvant des bains en complexant l'aluminium.

Les procédés électrochimiques de décapage sont principalement utilisés pour des applications de polissage ou brillantage. Ils permettent d'obtenir des surfaces lisses et brillantes à l'aide d'électrolytes concentrés et visqueux [Gra81, Cha03]. La vitesse de dissolution est alors plus élevée pour les aspérités du métal que pour les creux et par conséquent provoque un effet de nivellement [Kho64].

Une étude récente en 2001 déterminait l'impact de l'acide phosphorique sur les phases intermétalliques constitutives de l'alliage 6XXX [Min03]. D'après ces résultats, la phase  $Mg_2Si$  semble se dissoudre sélectivement au cours du temps d'immersion dans  $H_3PO_4$  (dissolution du magnésium). Par contre, les particules de type  $AlFeSi$  se recouvrent d'une couche de phosphate d'aluminium lié à l'augmentation locale du pH, suite à la réduction des ions  $H^+$  sur ces particules cathodiques par rapport à la matrice environnante.

### I.5.b. Anodisation

L'anodisation est l'une des techniques les plus couramment employées pour améliorer la résistance à la corrosion de l'aluminium et de ses alliages. Cette méthode est un procédé électrolytique visant à substituer l'oxyde naturel de quelques nanomètres qui recouvre l'aluminium par une épaisse couche d'oxyde allant jusqu'à plusieurs micromètres. Les couches d'oxydes produites par anodisation, en vue d'apporter une protection contre la corrosion à long terme, ont une épaisseur voisine de 10  $\mu m$ . Les couches anodisées sont réalisées par oxydation des pièces en aluminium placées en anode dans une cellule d'électrolyse au contact d'un acide plus ou moins dissolvant pour l'aluminium.



**Figure I.6 :** Cellule électrochimique utilisée lors de l'anodisation de l'aluminium et ses alliages.

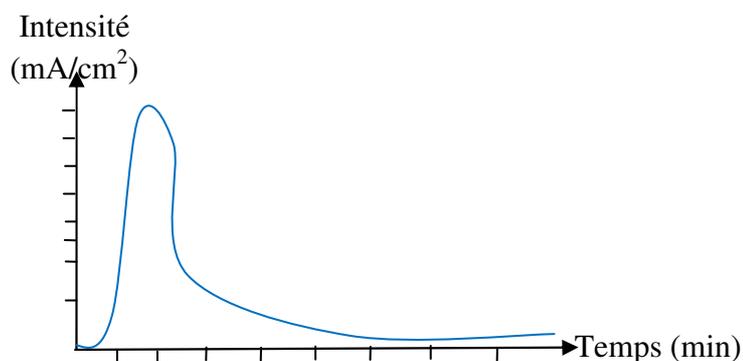
Le bilan chimique global de l'anodisation encore appelé oxydation anodique peut être résumé selon la réaction :



Néanmoins, ce schéma réactionnel n'explique pas les différences majeures observées en modifiant les conditions opératoires et notamment l'électrolyte, qui en fonction de son action dissolvante ou non conduira à la formation d'une couche anodique compacte, encore appelée «barrière», ou d'une couche présentant des pores plus ou moins ordonnés, encore appelée «poreuse». De plus l'oxyde formé est partiellement hydraté. Il peut également contenir les ions du bain et a un caractère fortement amorphe [Miz01].

### I.5.b.1. Anodisation type barrière

Ce type d'anodisation est obtenu dans des électrolytes n'ayant aucune action dissolvante sur l'oxyde formé tels que les solutions à base d'acide borique, d'acide tartrique, d'acide citrique, de tartrate d'ammonium, de carbonate de sodium, de phosphate de sodium [Saf08, Roc11, Mou03, Mar92]. L'anodisation barrière est généralement réalisée sous une densité de courant ou une tension constante.

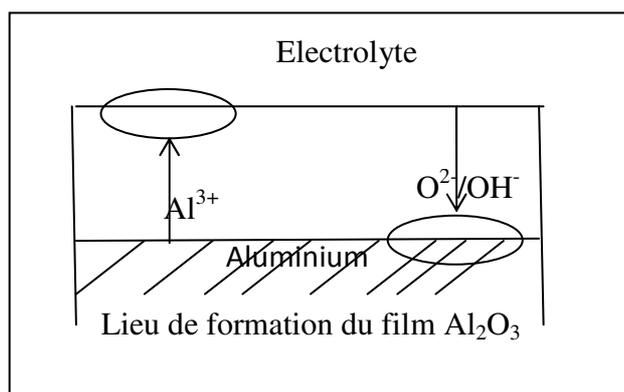


**Figure I.7 :** Evolution du courant au cours de l'anodisation sous tension constante [Saf08].

Dans le cas d'une tension constante, le courant ou la densité de courant circulant dans l'échantillon augmente dans un premier temps, suite à l'oxydation de l'aluminium puis chute rapidement vers une valeur quasi nulle induite par la croissance compacte de la couche barrière d'alumine (Figure I.8). L'anodisation est qualifiée de type barrière car l'oxyde formé s'oppose rapidement au passage des électrons. Elle conduit à la formation de couche compacte assez fine, exempte de porosité dont l'épaisseur finale  $e$  (en nm), relativement mince, dépend de la tension appliquée  $U$  (en V) :

$$e = (1.25 \text{ à } 1.4) \times U \quad \text{I-8}$$

La croissance d'oxyde compact de type barrière se déroule sous l'action du champ électrique créé lors de la polarisation de la pièce, le film anodique se forme à la fois par migration des ions  $\text{Al}^{3+}$  de l'interface métal/oxyde vers l'interface oxyde/électrolyte et par migration en sens opposé des ions  $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$  [Mar92].



**Figure I.8 :** Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type barrière.

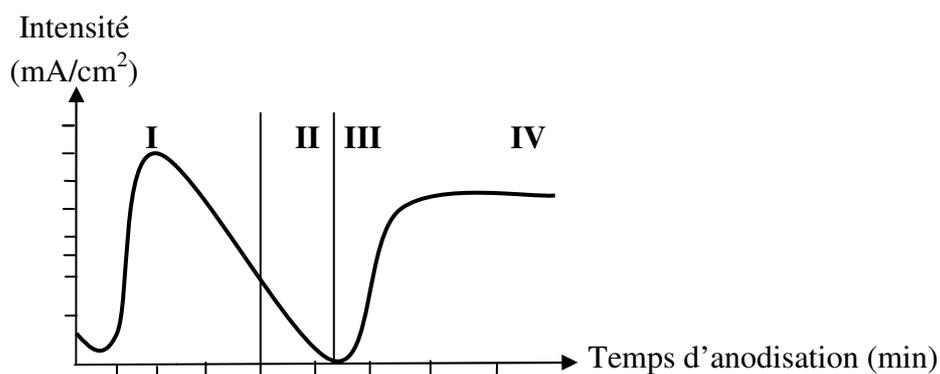
Certains auteurs supposent que la croissance de l'oxyde se déroule à mi-chemin des interfaces selon le flux des ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$ . De nombreuses études ont montré que les anions issus de l'électrolyte, tels que les sulfates et les phosphates pouvaient être incorporés dans la couche d'oxyde [Saf08]. Il est néanmoins important de remarquer que ce type d'anodisation est possible uniquement pour des alliages d'aluminium de haute pureté. En effet, si le matériau contient des impuretés, le film d'oxyde formé sera parsemé de défauts [Tan02].

### I.5.b.2. Anodisation de type poreux

Ce type d'anodisation est réalisé avec un électrolyte possédant une action dissolvante sur l'oxyde (acides chromique, sulfurique, phosphorique, oxalique, etc.). L'obtention d'une structure poreuse résulte de la compétition entre :

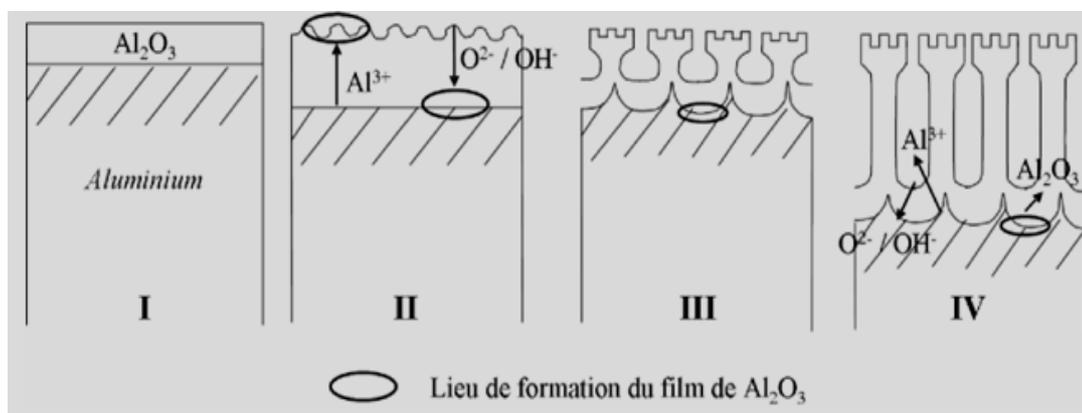
- ✓ La formation de l'oxyde sous l'action de la densité de courant électrique,
- ✓ La dissolution chimique de l'oxyde sous l'action de l'électrolyte.

De nombreuses études ont permis d'identifier les mécanismes de formation de cette structure duplex et il existe plusieurs théories et modèles relatifs à l'initiation, à la croissance et à la morphologie des couches poreuses [Mar92, Tho97, Xu85, Kel53]. En intégrant les modèles publiés de Keller, Murphy et Thompson notamment, il est possible de schématiser le processus en quatre étapes principales tel que rapporté sur la figure I.9.



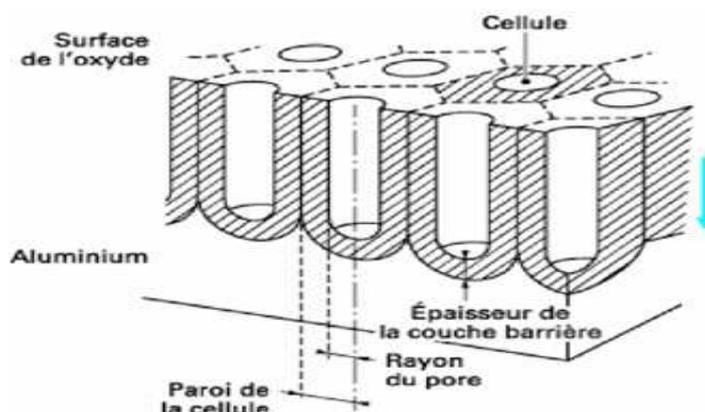
**Figure I.9 :** Réponse en densité de courant lors d'une anodisation de type poreux [Saf08].

- ✓ **Etape 1 :** Dès la mise sous tension, le pic en densité de courant correspond à la dissolution de l'aluminium conduisant à la formation d'une couche barrière à la surface du matériau dont les propriétés sont similaires à celles décrites pour l'anodisation de type barrière.
- ✓ **Etape 2 :** Au moment où la densité de courant décroît, la dissolution chimique de l'oxyde commence en de nombreux points de la couche barrière.
- ✓ **Etape 3 :** Simultanément, la croissance de l'oxyde sous l'action du courant électrique se poursuit. De nombreuses microporosités apparaissent et certaines conduiront à la formation de la structure poreuse finale en formant des pores dont l'extrémité s'élargit en raison de la densification de l'action dissolvante à l'interface oxyde/électrolyte.
- ✓ **Etape 4 :** La densité de courant se stabilise permettant la croissance de la structure poreuse finale. Cette densité de courant d'équilibre correspond à l'équilibre entre la croissance de la couche en fond de pores et sa dissolution. Le processus de formation de cette structure poreuse peut être résumé à travers la (Figure I.10).



**Figure I.10:** Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type poreux [Saf08, Mar92, Mur61].

La couche d'oxyde obtenue possède donc une structure duplex constituée par une barrière mince et isolante, au contact du métal et par une partie externe poreuse dont l'épaisseur est largement supérieure à celle de la couche barrière. L'épaisseur de la couche barrière dépend principalement de la composition de l'électrolyte et de la tension appliquée avec un maximum de 14 Å/V. La structure finale est hexagonale et dite en nids d'abeille (Figure I.11).



**Figure I.11** : Schéma de la structure d'une couche d'oxyde d'anodisation sulfurique [Saf08].

La dimension des pores formés est fonction des conditions de formation de la couche poreuse (température, tension ou courant d'anodisation, électrolyte,...) comme le montre le tableau I.4 [Saf08, Cam00].

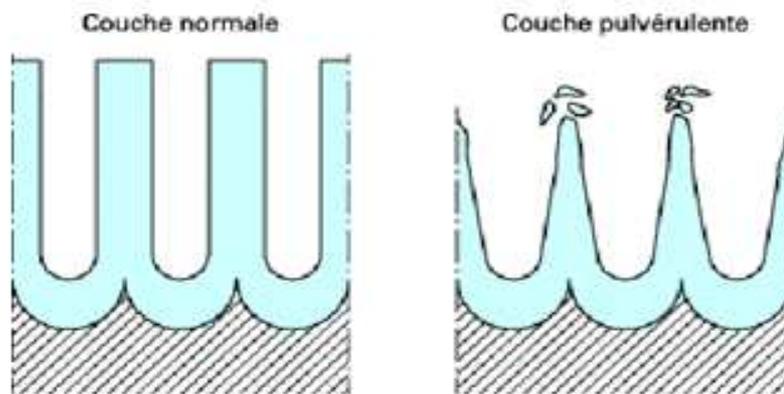
**Tableau I.4** : Densité surfacique des pores de diverses couches d'oxydes obtenues par anodisation de l'aluminium

Conditions d'anodisation		Nombre de pores ( $10^9/\text{cm}^2$ )
Electrolyte	Tension (V)	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15% à 10°C	20	52
Acide oxalique 2% à 25°C	20	35
Acide chromique 3% à 50°C	20	22
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 4% à 25°C	20	19

Au cours de ce projet, nous nous sommes focalisés sur l'anodisation en milieu acide sulfurique, encore appelée oxydation anodique sulfurique (OAS), brevetée en 1927. Plusieurs paramètres influencent la qualité des couches anodiques obtenues [Saf08]:

- ✓ La concentration de l'acide sulfurique doit être comprise entre 180 et 200 g/l ce qui semble être le meilleur compromis entre la conductivité de l'électrolyte et la dissolution chimique de l'oxyde.

- ✓ La température joue également un rôle fondamental sur l'action dissolvante du bain sur l'oxyde. Une augmentation de celle-ci conduit à une attaque importante de l'extrême surface (Figure I.12). Généralement, il est commun de travailler à une température inférieure à 21 °C.



**Figure I.12** : Dissolution de la couche anodique suite à une augmentation de température.

La gamme de densité de courant ou de tension d'anodisation est également restreinte. A forte tension ou densité de courant, l'effet Joule en fond de pores résultant du passage du courant à travers un matériau résistif, conduit à une élévation locale de la température qui accélère la dissolution de l'oxyde. Ce phénomène de « brulures » peut aboutir à la destruction de la couche formée et par conséquent à la mise à nu du métal.

- ✓ L'agitation du bain est aussi nécessaire pour permettre d'homogénéiser la concentration en acide et la température de la cuve.

Par ailleurs, outre ces paramètres expérimentaux, quelques études ont montré que la microstructure de l'alliage affecte la qualité des couches formées. Dans ce cas, la nature et la taille des particules intermétalliques influenceront les propriétés des couches. De manière générale, le comportement des particules intermétalliques dans l'alliage est décrit par deux cas de figure dans la littérature [Saf08, Osu70] :

- ✓ Soit le précipité intermétallique est oxydé ou dissous plus rapidement que la matrice. Les couches formées présentent une macroporosité importante qui détériore la résistance à la corrosion des pièces.
- ✓ Soit le précipité est moins réactif que la matrice. Il est alors possible de retrouver le précipité intermétallique incorporé dans la couche d'anodisation sous forme métallique ou bien sous forme oxydé.

Récemment, dans le but de remplacer l'anodisation sulfochromique, des électrolytes plus complexes correspondant souvent à des combinaisons d'acide ont été développés. Ainsi, au début des années 90, la société « ALENIA » a mis en place, au niveau européen, un procédé qui consiste à ajouter de l'acide tartrique ( $C_4H_6O_6$ ) à 40 g/l à une solution d'acide sulfurique dilué à 80 g/l. L'anodisation est réalisée à des températures comprises entre 30 et 40°C pour des tensions comprises entre 14 et 18V [Saf08, Sae10]. L'épaisseur des couches obtenues est inférieure à celle obtenue en milieu  $H_2SO_4$  concentré et comprise entre 2 et 5  $\mu m$  en fonction des conditions opératoires.

Des auteurs ont montré dans une étude récente que l'ajout d'acide tartrique permet d'obtenir un réseau poreux de volume inférieur qui impacte directement l'étape suivante de colmatage. D'après ces résultats, l'acide tartrique réduit la dissolution chimique de l'oxyde et limite l'éjection d'ions  $Al^{3+}$  au niveau des sites précurseurs des pores par adsorption et/ou complexation de l'oxyde. La résistance à la corrosion serait améliorée par rapport à une anodisation sulfurique diluée sans ajout d'acide tartrique [Sae10].

Parallèlement, la société américaine Boeing a breveté le procédé d'anodisation sulfoborique (OASB) dont les concentrations sont comprises entre 3 à 5% en masse pour l'acide sulfurique et 0,5 à 1% en masse pour l'acide borique ( $H_3BO_3$ ). Pour des températures comprises entre 20 et 25 °C et une tension d'anodisation de 15 V, l'épaisseur de la couche anodique est comprise entre 1 et 3  $\mu m$  [Saf08]. Dans le cas d'un alliage 2024, le réseau poreux est tortueux et la taille des pores d'environ 10 nm est semblable à celle obtenue par anodisation sulfurique. Néanmoins, la résistance à la corrosion de telles couches est inférieure à celle obtenue lors d'une anodisation sulfochromique mais est similaire à celle obtenue lors d'une anodisation sulfurique. L'action de l'acide borique semble négligeable [Boi08].

Cependant, la modification de l'OASB standard par Critchlow et ses collaborateurs et notamment de la température du bain à 35°C permettrait d'obtenir des performances supérieures à l'anodisation sulfochromique en termes d'adhésion de film de peinture et de tenue en fatigue. Ce procédé semble prometteur d'autant que les résultats obtenus en enceinte climatique montrent que la résistance à la corrosion de telles couches après colmatage est proche de celle obtenue avec l'anodisation sulfochromique [Cri06].

## Références Bibliographiques

-A-

[And04] **F. Andreatta**, *Local electrochemical behaviour of 7XXX alloys*, Thèse de l'Université de Toronto Italie (2004).

[Aye85] **R. Ayer, J.Y Koo, J.W Steeds and B.K Park**, *Microanalytical study of the heterogeneous phases in commercial Al-Zn-Mg-Cu alloys*, Metall.Mate. TransA1 6A (1985), 1925-1936.

-B-

[Bel02a] **N.A Belov, A.A Aksenov and D.G Eskin**, *Iron in Aluminium alloys: impurity and alloying element*, Ed. Taylor and Francis 15, (2002).

[Ber90] **M. Bernard**, *Cours de Chimie Minérale*, Ed Dunod (1990).

[Ber02] **G. Béranger and H. Mazille**, *Corrosion des métaux et alliages: mécanismes et phénomènes*, Ed. Lavoisier, (2002).

[Bij71] **P.F.A Bijlmer**, *Pickling aluminium alloys for adhesive bonding*, Met.Finish, (1971), 34-40.

[Bla97] **C.Blanc**, *Etude comparative de la sensibilité à la germination et à la propagation des piqûres des alliages d'aluminium 2024 et 6056*, INP Toulouse (1997).

[Bir05] **N. Birbilis and R.G Buchheit**, *Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminium alloys*, J. Electrochem.Soc.152 (2005), 140-151.

[Bir11] **N. Birbilis and B. Hinton**, *Corrosion and corrosion protection of aluminium*, Fundamentals of Aluminium Metallurgy, Wood. Publ. Lim, (2011).

[Boa11] **A. Boag, A.E Hughes, A.M Glenn, T.H Muster and D. McCulloch**, *Corrosion of AA2024-T3 Part I: localised corrosion of isolated IM particles*, Corros.Sci 53,(2011), 17-26.

[Boi08] **G. Boisier**, *Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuse de l'environnement: applications aux couches d'anodisations colmatées*, Thèse de l'université de Toulouse (2008).

[Bro74] **L.D Brown**, *Cleaning and pretreatment of aluminum*, Met.Finish.J20, (1974), 40-142.

[Buc01] **R.G Buchheit, R.K Boger, M.C Caroll, R.M Leard, C. Paglia and J.L Searles**, *The electrochemistry of intermetallic particles and localized corrosion in Al alloys*, JOM (2001), 29-33.

**-C-**

[Cam00] **P. Campestrini**, *Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behaviour investigated using AFM scanning potential technique*, Corros.Sci42, (2000), 1853-1861.

[Cha00] **B. Chambers**, *Etching of aluminium alloys by ferric ion*, Meta.Finish 98, (2000), 26-29.

[Cha03] **W.D Chandler**, *Electrolytic aluminum polishing processes*, United States patent (2003).

[Che96] **G.S Chen, M.Gao and R.P Wei**, *Microconstituent-induced pitting corrosion in aluminium alloy 2024-T3*, Corros. Sci, (1996), 8-15.

[Cri06] **G. Critchlow, K. Yendall, D. Bahrani, A. Quinn and F. Andrews**, *Strategies for the replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys*, Int.J.Adhes.Adhes, (2006), 419-453.

[Cun86] **J.M Cuntz and M. Villatte**, *Physico-chemical characterization of aluminium alloy surfaces after sulphochromic pickling prior to bonding*, Int.J.Adhes.Adhes,(1986), 221-224.

**-D-**

[Dav93a] **J.R Davis**, *Aluminium and aluminium alloys*, ASM Specialty Handbook (1993), 560-575.

[Dav93b] **J.R Davis**, *Aluminium and aluminium alloys*, ASM Specialty Handbook (1993), 440-442.

[Dav93c] **J.R Davis**, *Aluminium and aluminium alloys*, ASM Specialty Handbook (1993), 456.

[Dav01] **A.J Davenport and B. Liu**, *Copper accumulation during cleaning of Al-Cu alloys*, Electrochem. Soc. Proc, (2001), 41-46.

[Dun87] **T.G Dunford, and B.E Wilde**, *The use of quantitative microscopy in studying the localized corrosion of aluminium 7075*, Microstr.Sc 15, (1987), 263-272.

**-E-F-G-H-**

[Gao98] **M. Gao, C.R Feng, R.P Wei**, *An analytical electron microscopy study of constituent particles in commercial 7075-T6 and 2024-T3 alloys*, Metall.Mater. Trans A 29A, (1998), 1145-1151.

[Geh07] **A.P Gehin**, *Etude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisé*, thèse en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux, l'Université Henri Poincaré Nancy-I, (2007).

[Gra81] **W.R Graff and D.C Sargent**, *A new grain-boundary etchant for aluminium alloys*, *Metallography*, 14 (1981), 69-72.

[Ham00] **R.G Hamerton, H Cama and M.W Meredith**, *Development of the coarse intermetallic particle population in wrought aluminium alloys during ingot casting and thermo-mechanical processing*, *Trans. Tech. publi*, 331-337, (2000), 143-154.

#### -I-J-K-L-

[Idr05] **J. Idrac**, *Comportement électrochimique d'alliages modèles binaires aluminium-cuivre*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2005).

[Kap70] **J.M Kape**, *Chemical etching of aluminum in caustic soda based solutions*, *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*, 48 (1970), 43-50.

[Kap73] **J.M Kape**, *Pretreatment of aluminum by cleaning and etching*, *Product Finishing* (London), 26 (1973) 12-16.

[Kel53] **F. Keller, M.S Hunter and D.L Robinson**, *Structural features of oxide coatings on aluminium*, *J of the Electroch. Societ*, 100 (1953), 411-419.

[Kho64] **M.I Khokhar and Karimullah**, *Electrolytic polishing of aluminum*, *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research* 7 (1964), 188-191.

[Lan97] **D. Landolt**, *Traité des matériaux 12 : Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes (1997), 243-249.

[Li01] **X.M Li and M.J Starink**, *Effect of compositional variations on characteristics of coarse intermetallic particles in overaged 7000 aluminum alloys*, *Materials Science Technology*, 17 (2001) 1324-1328.

[Li07] **J.F Li, Z.Q Zheng, W.J Chen, W.D Ren and X.S Zhao**, *Simulation study on function mechanism of some precipitates in localized corrosion of Al alloys*, *Corros. Sci*, 49 (2007), 6-2449.

#### -M-N-

[Maa 11] **Y. Ma, X. Zhou, G. E. Thompson, M. Curioni, T. Hashimoto, P. Skeldon, P. Thomson and M. Fowles**, *Anodic Film Formation on AA 2099-T8 Aluminum Alloy in Tartaric–Sulfuric Acid*, *J.of the Electrochem. Soc.* 158, (2011), C17-C22.

[Mab11] **Y. Ma, X. Zhou, G.E. Thompson, M. Curioni, X. Zhong, E. Koroleva, P. Skeldon, P. Thomson and M.Fowles**, *Discontinuities in the porous anodic film formed on AA2099-T8 aluminium alloy*, *Corros. Sci.* 53, (2011) 4141–4151.

[Mar92] **L. Markowitz**, *Hard anodic coatings on aluminum alloys: evaluation and control of porosity*, *Metal Finish*, 90(1992) 19-24.

[Mas95] **H. Masuda and K. Fukuda**, *Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina*, Science, 268 (1995), 1466-1468.

[May04] J.Y.MAETZ, Evolution de la microstructure d'un acier inoxydable lean duplex lors du vieillissement, Thèse de doctorat , univesité de Lyon, 2004.

[McC95] **E. McCafferty**, *The electrode kinetics of pit initiation on aluminium*, Corros. Sci, 37 (1995), 481-492.

[Men04] **Q. Meng and G.S Frankel**, *Effect of Cu content on corrosion behavior of 7XXX series aluminum alloys*, J.of the Electrochem. Soc, 151 (2004), 271-283.

[Min03] **S. Minhua, F. Yan, H. Ronggang and L. Changjian**, *A study on pitting corrosion of aluminium alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique*, Mat Sci and Eng, A344 (2003), 323-327.

[Miz01] **K. Mizuno, A. Nylund and I. Olefjord**, *Surface reactions during pickling of an aluminiummagnesium silicon alloy in phosphoric acid*, Corros. Sci, 43 (2001) 381-396.

[Mon07] **J.M Montero-Moreno, M. Sarret and C. Müller**, *Influence of the aluminium surface on the final results of a two-step anodizing*, Surf. Coat. Tech, 201 (2007) 6352-6357.

[Mou03] **V. Moutarlier**, *Contribution au remplacement du chrome hexavalent dans les procédés d'anodisation: électrolytes d'acide sulfurique contenant des inhibiteurs de corrosion*, Thèse de l'UFR des sciences et techniques de l'université de Franche-Comté (2003).

[Muk96] **A.K Mukhopadhyay, V.V Rama Rao and C.R Chakravorty**, *The influence of constituent particules on the quality of hard anodic coatings on fully heat treated AA7075 extrusion products*, Mater. Sci. Forum, 1617 (1996), 217-222.

[Mur61] **J.F Murphy and C.E Michelson**, *Proceeding of a conference on anodizing Aluminium in Nottingham* (1961), 83-95.

[Mur85] **J.L Murray**, *The Aluminium-Copper system*, Inte. Mat. Rev, 30 (1985), 211-233.

[Nak01] **R.Z Nakazato, E.N Codaro, A.L Horovistiz and L.R.O Hein**, *A metallurgical study of aluminium alloys used as aircraft components*, Prak. Metallogr, 3, 8 (2001), 74-87.

[New92] **C.J Newton and N.J.H Holroyd**, *Time-lapse video techniques in the corrosion testing of aluminum alloys*, ASTM Special Technical Publication 1134 (New Methods for Corrosion Testing of Aluminium Alloys), (1992), 153-179.

## -O-P-Q-

[Osu70] **J.P O'Sullivan, G.C Wood and C. Graham**, *Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium*, Phy.Eng.Sci, 317 (1970), 511-543.

[Pao00] **P.S Pao, C.R Feng and S.J Gill**, *Corrosion fatigue crack initiation in aluminum alloys 7075 and 7050*, Corros, 56 (2000), 1022-1031.

[Par84] **J.K Park and A.J Ardell**, *Effect of retrogression and reaging treatments on the microstructure of Al-7075-T651*, Metal. Trans, A15A (1984), 1531-1543.

[Par86] **J.K Park and A.J Ardell**, *Precipitation at grain boundaries in the commercial alloy Al 7075*, Acta. Metall, 34 (1986), 2399-2409.

[Par88] **J.K Park and A.J Ardell**, *Precipitate microstructure of peak-aged 7075 aluminum*, Scripta. Metall, 22 (1988), 1115-1119.

[Pay01] S.payan, *Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage renforcée par fibres de carbone haut-module*. Thèse Sciences chimiques. Université Bordeaux, (2001), 203.

[Pir00] **I. Pires, L. Quintino, C.M Rangel, G.E Thompson, P. Skeldon and X. Zhou**, *Influence of pretreatments on the surface condition of 2024-T3 aluminium alloy*, T.I.Met. Finish, 78 (2000), 179-185.

[Pou63] M.Pourbaix, *Atlas d'équilibre électrochimiques à 25°C*, Ed. Gauthier-Villars, Paris (1963), 170.

[Phi02] **J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet and P. Combrade**, *Métallurgie : du minerai au matériau*, Ed. Dunod (2002), 1024.

[Pui98] **M. Puiggali, A. Zielinski, J.M Olive, E. Renaud, D. Desjardins and M. Cid**, *Effect of microstructure on stress corrosion cracking of an Al-Zn-Mg-Cu alloy*, Corros. Sci., 40 (1998), 805-819.

#### -R-S-T-

[Ram01] **T. Ramgopal and G.S Frankel**, *Role of alloying elements and intermetallic particles in the intergranular corrosion of AA7150*, Proceedings, Elec. Soc, (2000), 23.

[Ram02] **T. Ramgopal, P.I Gouma and G.S Frankel**, *Role of grain-boundary precipitates and solute-depleted zone on the intergranular corrosion of aluminum alloy 7150*, Corros 58 (2002), 687-697.

[Ran08] **C.M Rangel, T.I Paiva and P.P da Luz**, *Conversion coating growth on 2024-T3 Al alloy: the effect of pre-treatments*, Surf.Coat, Tech, 202, (2008), 3396-3402.

[Reb05] **M. Reboul**, *Corrosion des alliages d'aluminium*, Techniques de l'Ingénieur, Corrosion, 325, (2005), 1-19.

[Rob01] **J.D Robson and P.B Prangnell**, *Dispersoid precipitation and process modelling in zirconium containing commercial aluminum alloys*, Acta.Mater, 49 (2001), 599-613.

- [Roc11] **E. Rocca, D. Vantelon, A. Gehin, M. Augros and A. Viola**, *Chemical reactivity of selforganized alumina nanopores in aqueous medium*, Acta.Mater 59 (2011), 962-970.
- [Sae10] **M. Saenz de Miera, M. Curioni, P. Skeldon and G.E Thompson**, *Preferential anodic oxidation of second-phase constituents during anodising of AA2024-T3 and AA7075-T6 alloys*, Surf. Interface.Anal, 42 (2010), 241-246.
- [Saf08] **J.S Safrany**, *Anodisation de l'aluminium et de ses alliages*, Techniques de l'Ingénieur, Matériaux métalliques, M1630 (2008).
- [Sha03] **M. Shao, Y. Fu, R. Hu and C. Lin**, *A study on pitting corrosion of aluminium alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique*, Mat. Sci. Eng, A344 (2003), 323-327.
- [Sie01] **K. Sieradzki and N. Dimitrov**, *Evolution of localized corrosion in aluminum alloy 2024-T3*, Localized Corrosion, Proceedings of the Corrosion/2001 Research Topical Symposium, Houston, TX, United States (2001), 293-299.
- [Ske06] **P. Skeldon, G. E. Thompson, S. J. Garcia-Vergara, L. Iglesias-Rubianes and C. E. Blanco-Pinzon**, *A Tracer Study of Porous Anodic Alumina*, Ecs. Solid. State. Lett. 9, (2006), B47-B51.
- [Sno01] **F. Snogan, C. Blanc, G. Mankowski and N. Pébère**, *Characterisation of sealed anodic films on 7050 T74 and 2214 T6 aluminium alloys*, Surf,Coat,Tech, 154 (2001), 94-103.
- [Sta96] **E.A Starke and J.T Staley**, *Application of modern aluminium alloys to aircraft*, Progress in Aerospace Science 32 (1996), 131-172.
- [Sul70] **J.P.O'Sullivan and G.C.Wood**, *The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium*,Proc. R. Soc. Lond. A317 (1970), 511-543.
- [Tan02] **M. Tanaka, R. Dif and T. Warner**, *Chemical composition profiles across grain boundaries in T6, T79 and T76 tempered AA7449 alloy*, Mater. Sci. Forum, 396-402 (2002), 1449-1454.
- [Tho96] **G.E Thompson**, *Corrosion and filming behavior of aluminum and its alloys*, Mater. Sci. Forum, 217-222 (1996), 95-106.
- [Tho97] **G.E Thompson**, *Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications*, Thin Solid Films, 297 (1997), 192-201.
- [Tho81] **G.E. Thompson and G. C. Wood**, *Porous anodic film formation on aluminium*, Nature, 290 (1981), 230- 232.

**V-W-X-Y-Z-**

[Var05] **C. Vargel**, Propriétés générales de l'aluminium et de ses alliages, Techniques de l'Ingénieur. Matériaux métalliques, M4661 (2005).

[Wan89] **S. Wang, C. Li and M. Yan**, *Determination of structure of  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  phase in aluminumcopper-manganese alloys*, Mater. Res. Bull, 24 (1989) 1267-70.

[Wei98] **R.P Wei, C.M Liao and M.Gao**, *A transmission electron microscopy study of constituentparticle-induced corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 aluminum alloys*, Metall. Mater. Trans A, 29 (1998), 1153-1160.

[Wil02] **J.R Williamson**, *Surface pretreatment of an aluminium alloy using alternatives to chromic acid etching*, Proceedings of the Annual Meeting of the Adhesion Society 25th (2002), 540-542.

[Woo74] **G.C Wood, W.H Sutton, J.A Richardson, T.N.K Riley and A.G Malherbe**, *The mechanism of pitting of aluminum and its alloys*, International Corrosion Conference Series, Localized Corrosion NACE-3 (1974), 526-546.

[Wu07] **Z. Wu, C. Richter and L. Menon**, *A Study of Anodization Process during Pore Formation in Nanoporous Alumina Templates*, J. Electrochem. Soc. 154 (2007), E8-E12.

[Xu85] **Y. Xu, G.E Thompson and G. Wood**, *Mechanism of anodic film growth on aluminium*, I.Met. Finish 63 (1985), 98-104.

[Zar10] **L. Zaraska, G. D. Sulka, J. Szeremeta and M. Jaskula**, *Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum*, Electrochim. acta, 55 (2010), 4377-4386.

[Zoe04] **T.L Zoeller, and T.H Sanders**, *The rate of solidification and the effects of local composition on the subsequent nucleation of  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  dispersoid phase in Al-4 Cu-0.3Fe-0.4Mn-0.2Si alloys*, J.Phys IV: Proceedings, 120 (2004), 61-68.

## **CHAPITRE II**

### ***LES ACIERS INOXYDABLES AUSTENO- FERRITIQUES (DUPLEX)***

# CHAPITRE II

## LES ACIERS INOXYDABLES AUSTENO-FERRITIQUES (DUPLEX)

---

Les aciers austéno-ferritiques sont caractérisés par la coexistence de deux structures : ferritique et austénitique. Généralement, on cherche à obtenir une structure formée de 50% d'austénite et de 50% de ferrite, d'où le nom de la structure duplex. Ils ont une composition en chrome, nickel, molybdène et silicium équilibrée afin de conserver une structure mixte constituée d'austénite (cubique à faces centrées 'cfc', paramètre de maille de 3.58 à 3.62Å) et de ferrite (cubique centrée 'cc', paramètre de maille de 2.86 à 2.88Å). La présence de la ferrite permet d'augmenter la résistance à la traction, la soudabilité et la résistance à la corrosion sous contrainte du matériau [Vit03].

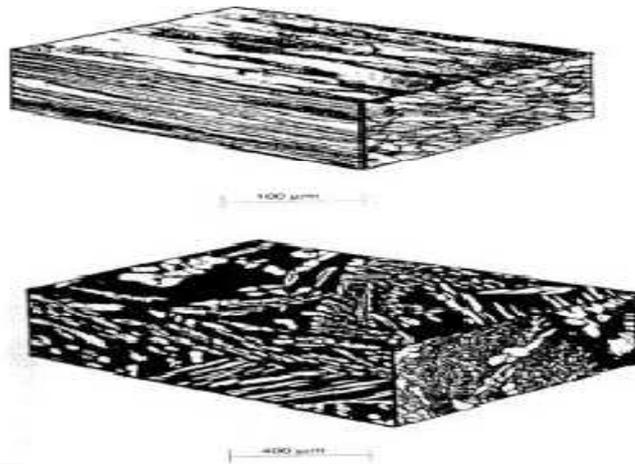
D'autre part, les aciers inoxydables duplex riches en chrome sont largement utilisés dans les industries pétrochimique, chimique, nucléaire et marine grâce à leur excellentes propriétés mécaniques et à leur bonne résistance à la corrosion [Aki12, Jin16]. Ces propriétés dépendent principalement du ratio austénite/ferrite [Ant08, Bre15].

Ce chapitre vise à étudier l'influence des traitements thermiques prolongés des aciers duplexes à la fois sur la microstructure, phénomène de précipitation, ainsi que l'effet de ces derniers sur la tenue à la corrosion.

---

## II.1. Microstructure des aciers duplex

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques sont constitués d'agrégats de grains austénitiques et de grains ferritiques. Pour les aciers laminés les deux phases se présentent sous forme de lattes allongées dans la direction du laminage. La figure II.1 montre une structure typique, caractérisant les états de moulage et de laminage d'un acier inoxydable duplex.



**Figure II.1** : Microstructures typiques des aciers inoxydables duplex :

(a) acier laminé, (b) acier moulé [Gun00].

Lors de la solidification, il semble que la phase ferritique apparaît d'abord et que la phase austénitique germe ensuite dans la phase  $\delta$ . La structure finale se compose donc d'îlots d'austénite dans une matrice ferritique. Chacune des phases est polycristalline. Les fractions volumiques de ces deux phases dépendent non seulement de la composition chimique de l'acier considéré, mais aussi de ses conditions d'hypertrempe. Les aciers inoxydables duplex subissent habituellement un traitement d'hypertrempe consistant en un maintien d'environ une heure à une température comprise entre 1000 et 1150°C suivi d'un refroidissement à l'eau. Plus la température du traitement thermique est élevée, plus la teneur en ferrite est importante. Pour la résistance à la corrosion comme pour les propriétés mécaniques et la forgeabilité, la proportion optimale de ferrite se situe autour de 50% [Des90].

Lorsque les aciers inoxydables duplex sont soumis à des traitements thermiques, des phases intermétalliques riches en chrome (telles que la phase  $\chi$ , les carbures type  $Cr_{23}C_6$ , les nitrures type  $Cr_2N$ , etc.) se forment, particulièrement la phase  $\sigma$  qui précipite entre 600 et 900 °C. Cette phase dure et fragilisante cause une chute considérable de la résistance à la corrosion et la ténacité de ces aciers [Gre02- Kim15].

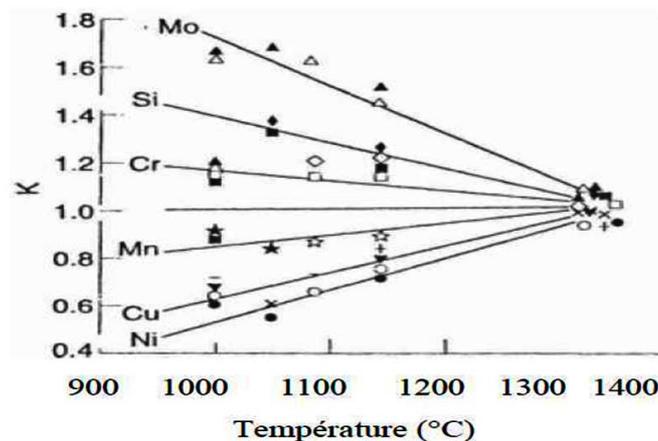
### II.1.a. Partage des éléments d'alliage

Le partage d'éléments d'alliages entre l'austénite et la ferrite dans un acier inoxydable duplex est souvent défini par un coefficient appelé coefficient de partage K, tel que :

$$K_i = X_i^\delta / X_i^\gamma \quad \text{II. 1}$$

Où :  $X_i^\delta$  et  $X_i^\gamma$  correspondent aux teneurs de l'élément i, respectivement, dans la ferrite et l'austénite.

Les différents travaux de recherche, réalisés pour étudier la composition des phases et les coefficients de partage des éléments constituant l'acier après mise en solution [Atam91] [Lo07], ont montré qu'à l'exception de l'Azote le coefficient de partage d'un élément donné ne varie pas de manière significative avec la composition de l'acier. Ceci est dû au fait que les teneurs de ces éléments n'excèdent pas leur limite de solubilité prévue par les diagrammes d'équilibre aux températures et concentrations utilisées. Il a été démontré aussi que la ferrite est riche en P, W, Mo, Si et Cr et l'austénite est riche en N, Ni, Cu et Mn (Figure II.2).



**Figure II.2 :** Influence de la température de traitement sur le coefficient de répartition des éléments :  $K = (\text{ferrite/austénite})$ .

### II.2. Transformations structurales suite à un traitement thermique

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

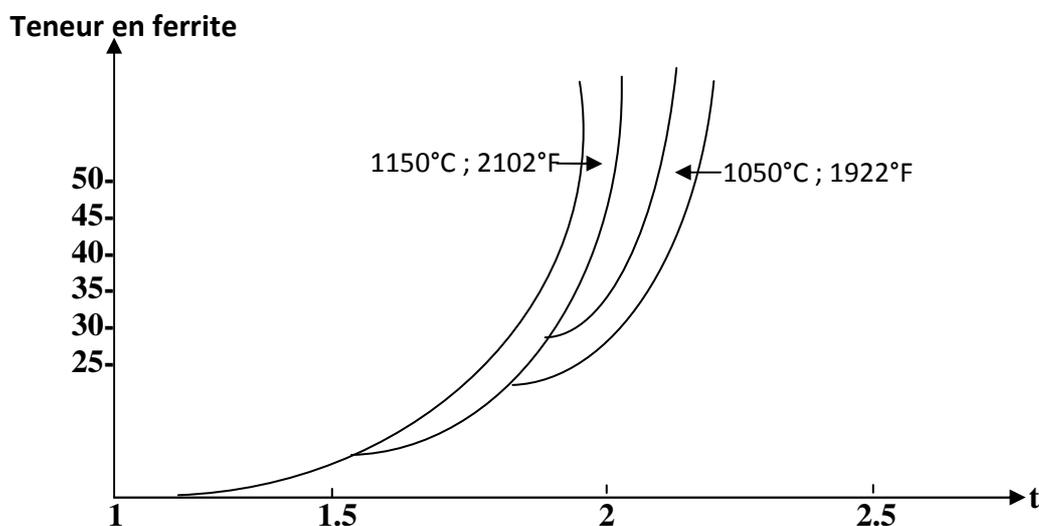
✓ D'une part, celle-ci présente des vitesses de diffusion plus élevées. Les éléments d'alliage diffusent dans la ferrite cent fois plus rapidement que dans l'austénite, cela est principalement la conséquence de la faible compacité de la ferrite (réseau cc) par rapport à l'austénite (réseau cfc).

✓ D'autre part, la ferrite est riche en Cr et Mo, ces deux éléments représentent les constituants privilégiés des phases intermétalliques. En outre, la solubilité des éléments dans la ferrite diminue avec la chute de température, ce qui favorise la précipitation lors des traitements à haute température.

En pratique, la température de traitement thermique doit être choisie aussi basse que possible mais suffisante pour remettre en solution toutes les précipitations. Les proportions relatives de ferrite et d'austénite sont alors essentiellement déterminées par la composition chimique de la nuance, particulièrement par l'équilibrage entre éléments stabilisateurs de la ferrite (Cr, Mo, Si) et éléments stabilisateurs de l'austénite (Ni, N, C). La qualité et la précision de l'élaboration sont les seules garanties d'un contrôle de la microstructure. Pour mieux comprendre l'effet d'un traitement thermique sur la microstructure, et en particulier la formation des phases secondaires, il est important de rappeler la répartition ou le partage des éléments qui constituent l'acier inoxydable duplex entre l'austénite et la ferrite.

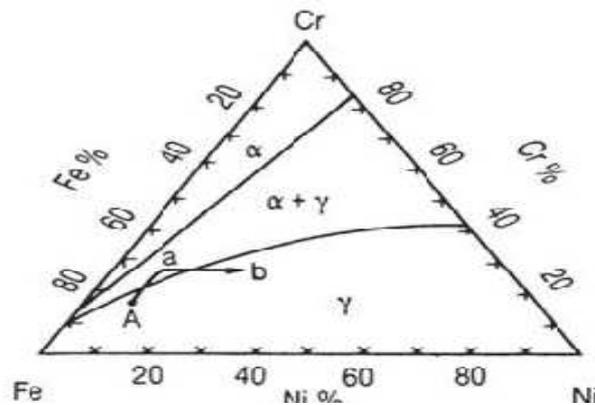
### II.2.a. Transformations à température supérieures à 1050°C

Lors d'un refroidissement lent à partir des températures supérieures à 1050°C, les aciers inoxydables duplex se solidifient complètement en mode ferritique (ferrite delta), Cette solidification est suivie par une transformation à l'état solide en austénite. Les travaux récents de Guo et al. [Guo16] montrent que le taux d'austénite dépend de la vitesse de refroidissement dans l'intervalle de température 1350-800 °C. Cette transformation est réversible, tout réchauffage au-dessus de 1050 °C jusqu'à 1300°C entraîne une augmentation de la quantité de ferrite tel que montré sur la figure II.3.



**Figure II.3 :** Evolution de la teneur en ferrite en fonction de la composition de l'alliage et des températures d'hypertrempe de 1050°C et 1150°C [Gun00, Lac90a].

L'influence et l'importance combinée des concentrations en chrome et nickel est aussi mise en évidence sur une section isotherme du diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni (Figure II.4), section à 1000°C.



**Figure II.4** : Section isotherme à 1000°C du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni [Aub01].

A : point représentatif d'un alliage 18-10.

B : point représentatif d'un alliage austéno-ferritique 2205.

a : augmentation de la teneur en Chrome qui fait apparaître une certaine proportion de ferrite.

b : Augmentation de la teneur en Nickel qui restitue la structure austénitique.

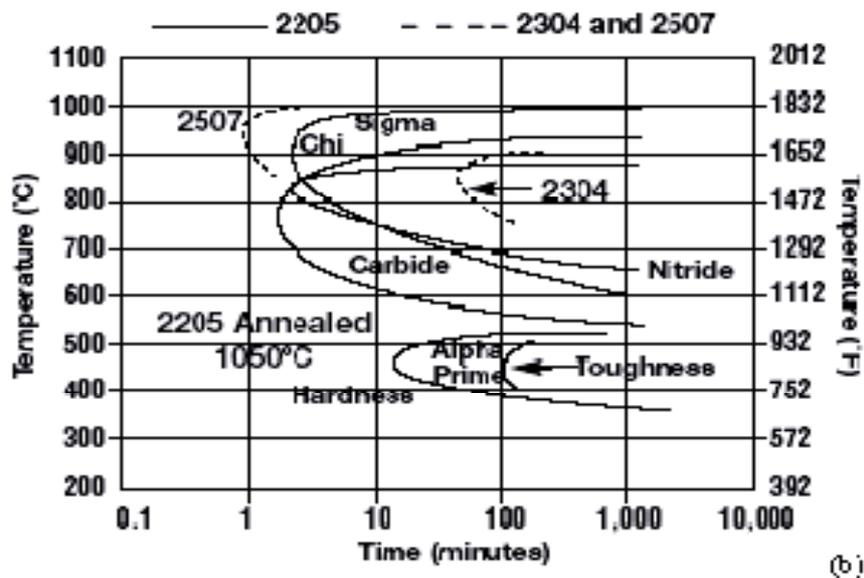
L'augmentation de la teneur en chrome à partir d'un point A de structure purement austénitique fait apparaître une structure biphasée austéno-ferritique au point a. Une nouvelle augmentation de la teneur en nickel permet de retrouver la structure austénitique au point b.

### II.2.b. Transformations à température entre 600°C et 1050°C

Cet intervalle de température est le siège de précipitation de la plupart des phases secondaires, tels que les carbures, les nitrures et les phases intermétalliques. Ces précipités ont, en général, une structure cristalline différente de celle du soluté ou du solvant. Entre 700°C et 950°C environ, une transformation structurale peut surgir donnant comme résultat (carbures + phase  $\sigma$  + austénite secondaire  $\gamma_2$ ), avec une migration des interfaces ferrite/austénite vers l'intérieur des grains ferritiques.

L'origine de cette transformation structurale est la décomposition eutectoïde de la ferrite, au cours de laquelle résulte un gradient de concentration des éléments d'addition entre précipité et matrice. La phase  $\gamma_2$  s'enrichit en Ni et rejette le Cr et le Mo, encourageant ainsi la précipitation des phases riches en ces deux éléments, tels que les carbures de Chrome et la phase sigma.

La figure II.5 présente la cinétique de précipitation des phases secondaires dans les aciers inoxydables duplex 2205 et 2507 [Lac90a].

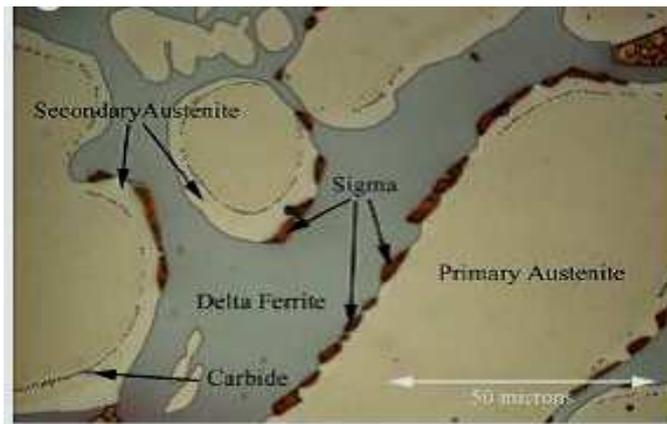


**Figure II.5 :** Cinétiques de précipitation des phases secondaires dans les aciers inoxydables duplex 2205 et 2507 [Lac90a].

### Austénite secondaire ( $\gamma_2$ )

La formation de  $\gamma_2$  est fonction de la température, elle est relativement rapide et se produit par différents mécanismes tel que décrit dans la littérature [Van94, Ram03], de plus Yang et al. [Yang11] ont montré que la précipitation de la phase  $\sigma$  s'accompagne par la formation de l'austénite secondaire  $\gamma_2$  suite à une décomposition eutectoïde de la ferrite  $\delta$ .

- ✓ Au-dessous de 650 °C, la composition de  $\gamma_2$  est semblable à celle de la ferrite qui l'entoure, ce qui implique une transformation sans diffusion dont les caractéristiques sont similaires à celles de la transformation martensitique.
- ✓ Dans l'intervalle de température entre 650 et 800 °C, la vitesse de diffusion est plus importante, l'austénite de type Widmanstätten précipite. Notons toutefois, que les teneurs en Chrome et en Azote dans  $\gamma_2$  sont inférieures à celles dans l'austénite primaire.
- ✓ Entre 700 et 900 °C, une transformation semblable à la transformation eutectoïde donne naissance à un mélange  $\gamma_2 + \sigma$ . La phase  $\gamma_2$  s'enrichit en Ni et rejette le Cr et le Mo, encourageant ainsi la précipitation des phases riches en ces deux éléments, tels que les carbures de Chrome et la phase sigma, comme le montre la figure II.6.



**Figure II.6** : Formation de l'austénite secondaire et de la phase  $\sigma$  [Zuc02].

### La phase sigma ( $\sigma$ )

La précipitation de la phase sigma a été rapportée par plusieurs auteurs [Lai95, Che02]. Cette phase est non magnétique, dure et fragilisante avec une structure tétragonale de 30 atomes par maille (Figure II.7a). Avec le fer, la phase sigma contient du Chrome et du Molybdène (Fe - 30%Cr- 4%Ni- 4à7% Mo) qu'elle puise dans la matrice, provoquant ainsi une baisse de la résistance à la corrosion des systèmes Fe-Cr-Ni.

Pohl et al. [Poh07] ont rapporté que les cinétiques de précipitation de la phase  $\sigma$  les plus rapides sont obtenues dans l'intervalle de température 800-900 °C, engendrant ainsi une perte dramatique de la ténacité des aciers inoxydables, de plus cette phase dure et fragilisante cause une chute considérable de la résistance à la corrosion de ces aciers [Gre02, Kim15].

La précipitation de la phase sigma ne dépend pas seulement de la composition chimique de l'acier. En effet, d'autres facteurs influencent sa formation telle que la taille des grains car plus petite est la taille des grains, plus grande sera la probabilité de formation de la phase sigma. Aussi, la phase sigma se forme plus facilement dans les régions de grande énergie telles que les joints de grains et les interfaces.

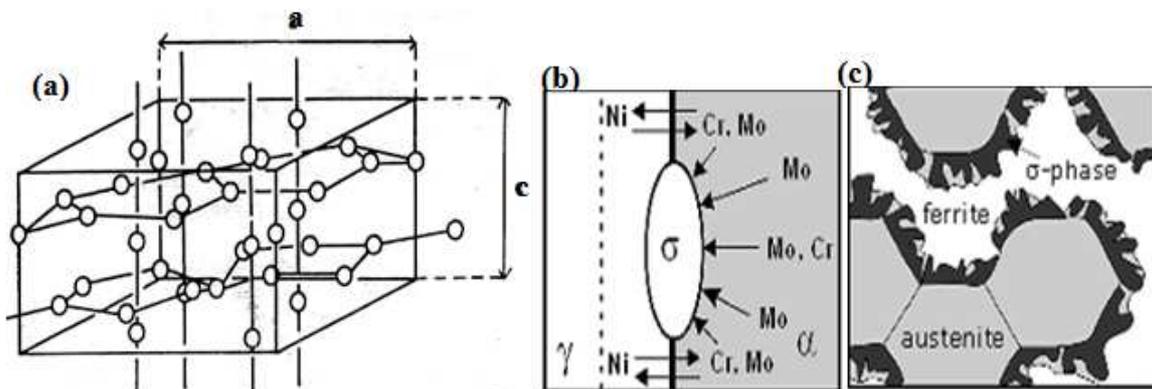
La température de mise en solution influe aussi sur la précipitation, à savoir :

- ✓ Les températures élevées induisent le grossissement des grains, ce qui réduit le taux de la phase sigma formée.
- ✓ D'un autre côté, aux hautes températures et sous l'effet du facteur de partage K, on assiste à une croissance de la teneur en ferrite, ce qui encourage la précipitation de la phase sigma durant les traitements de vieillissement.

À 850 °C, la formation de la phase sigma débute après seulement deux minutes, une précipitation lente comparée à celle des carbures et des nitrures qui eux précipitent après quelques secondes (Figure II.5).

À la température de vieillissement, la phase sigma apparaît préférentiellement dans les joints de phases  $\gamma/\delta$ , mais elle peut aussi apparaître dans les joints de grains  $\delta/\delta$  et  $\gamma/\gamma$ . Après germination, cette phase croît sous différentes formes : plaquettes, forme eutectoïde lamellaire  $\sigma + \gamma_2$  ou agrégat lamellaire  $\sigma + \delta$ .

La formation de la phase sigma dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques peut être décrite par la transformation eutectoïde de la ferrite en  $\sigma + \gamma_2$ . Elle germe dans les interfaces  $\delta/\gamma$ , puis croît à l'intérieur des grains ferritiques. Un schéma illustratif de la précipitation de cette phase est représenté par la Figure II.7b.



**Figure II.7 :** (a) Structure quadratique de la phase sigma avec  $a = 8.970 \text{ \AA}$  et  $c = 4.558 \text{ \AA}$ .  
 (b) Description de la germination de la phase sigma au niveau de l'interface  $\gamma/\alpha$  et sa croissance à l'intérieur de la ferrite [Khe06]

La formation de la phase  $\sigma$ , qui est riche en éléments  $\alpha$ -gènes cause un appauvrissement des régions ferritiques adjacentes en ces éléments conduisant ainsi à la transformation de cette ferrite en austénite secondaire.

### Carbures et Nitrures de Chromes

Les carbures de Chrome précipitent entre 650 et 950 °C principalement dans les joints de grains  $\gamma/\delta$  où la ferrite (phase très riche en Chrome) est en contact direct avec l'austénite (Phase très riche en Carbone). Ils peuvent aussi précipiter dans les joints de grains  $\gamma/\gamma$ ,  $\delta/\delta$  et à des degrés moindres à l'intérieur des grains austénitiques et ferritiques. Leur formation peut être évitée par une simple trempe. De plus, dans les nouvelles nuances austéno-ferritiques contenant moins de 0.02% de Carbone, la formation des carbures est devenue presque rare.

L'une des caractéristiques des aciers inoxydables austéno-ferritiques est que la précipitation des carbures de chrome observée dans les joints de grains est discontinue et est accompagnée de la formation de la phase  $\gamma$  dans les zones déchromées, ce qui génère le déplacement des joints de grains [Lac90b]. La précipitation des carbures et des nitrures est favorisée par la diminution de la solubilité des éléments C et N dans l'austénite à des températures inférieures à celles de mise en solution. Il a été rapporté dans la littérature [Bad08, Che02, Khe06] que les carbures qui précipitent fréquemment dans l'acier inoxydable duplex 2205 sont du type  $M_{23}C_6$ . Pour les nuances austéno-ferritiques contenant des additions en Azote maîtrisées, la précipitation des nitrures de Chrome type  $Cr_2N$  peut avoir lieu. Ces précipités ont une structure hexagonale et une enthalpie de formation vers 900°C voisine de celle des carbures  $Cr_{23}C_6$  ce qui rend possible la simultanéité de leur formation. Les nitrures  $Cr_2N$  apparaissent sur les joints  $\delta/\gamma$  et  $\delta/\delta$ .

### La phase chi ( $\chi$ ) :

Comme la phase sigma, la phase chi précipite dans l'intervalle de température entre 700 et 900°C, mais à des taux plus faibles [Cal01]. Cette phase de structure cubique centrée avec un paramètre  $a = 0.892$  nm avec 58 atomes. L'enrichissement de la ferrite en éléments favorisant la formation des phases intermétalliques lors d'une exposition à des températures relativement basses (700°C) favorise la formation de la phase  $\chi$ , les sites de nucléation sont principalement les interfaces ferrite / ferrite et ferrite / austénite avec une croissance vers l'intérieur du grain ferritique. Cette phase influe sur la résistance à la corrosion par piqûres et la ténacité des aciers inoxydables duplex de manière semblable à celle de la phase sigma, et comme ces deux phases précipitent souvent simultanément (en fait, la phase chi précipite relativement en retard par rapport à la phase sigma et est plus stable aux basses températures), il est donc difficile d'étudier leurs effets séparément [Che02].

Dans le cas des matériaux moulés (figure II.1a) ou laminés à haute température tel que montré sur la (figure II.1), on voit bien que les grains sont orientés dans la direction du laminage. Les aciers laminés ont, en général, des teneurs en ferrite et en austénite équivalentes, ces dernières se présentent sous forme de lattes allongées dans la direction du laminage. Il est noté que la ferrite réduit les risques de fissuration à chaud. En raison de cette structure, le matériau possède une forte anisotropie qui se répercute sur les propriétés mécaniques. Il faut en effet souligner que les propriétés intrinsèques des nuances austéno-ferritiques sont dues en partie à leur structure biphasée  $50\alpha/50\gamma$  [Won08, Lef96].

### II.3. Résistance à la corrosion des aciers inoxydables austéno-ferritiques

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

La capacité de résistance à la corrosion est fonction de la composition chimique, du traitement thermique, des phases présentes, de la distribution des éléments chimiques dans chaque phase, de la possibilité de précipitation de carbures, du milieu agressif (températures, composition chimique).

#### II.3.a. Résistance à la corrosion intergranulaire

Les aciers inoxydables, soit ferritiques soit austénitiques, peuvent être sensibles à la corrosion intergranulaire après revenu entre 500°C et 800°C pour les aciers inoxydables austénitiques, et au delà de 900°C pour les ferritiques. Ceci est dû à la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains, appauvrissant ainsi la teneur en chrome en deçà de 12% dans les régions situées autour des joints, et alors la fonction protectrice de l'oxyde de chrome est neutralisée [Doh91, Nil92] dans ces régions.

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

#### II.3.b. Résistance à la corrosion par piqure

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques ont habituellement une très bonne résistance à la corrosion par piqûration et par crevasse, cette bonne résistance dépend de leur état métallurgique. Les variations de la composition chimique, à l'échelle microscopique, peuvent être à l'origine de la corrosion par piqure : les différentes phases qui peuvent précipiter dans la ferrite ( $\chi$ ,  $\sigma$ ,  $\alpha$ , carbures  $M_{23}C_6$  et nitrures de chrome  $Cr_2N$ ) sont toutes riches en chrome et en molybdène et elles sont entourées de régions appauvries en ces éléments. Ces régions peuvent être des sites d'amorçages de corrosion par piqûration.

De plus, le milieu agressif (teneur en chlorures, température, pH, potentiel d'oxydoréduction) influent sur l'attaque intergranulaire, soit pendant l'amorçage, soit pendant la propagation des piqûres.

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

$$\text{PRE} = \%Cr + 3,3 \%Mo + k \%. \quad \text{II-2}$$

Où k : est un nombre compris entre 10 et 30, généralement on utilise k = 16.

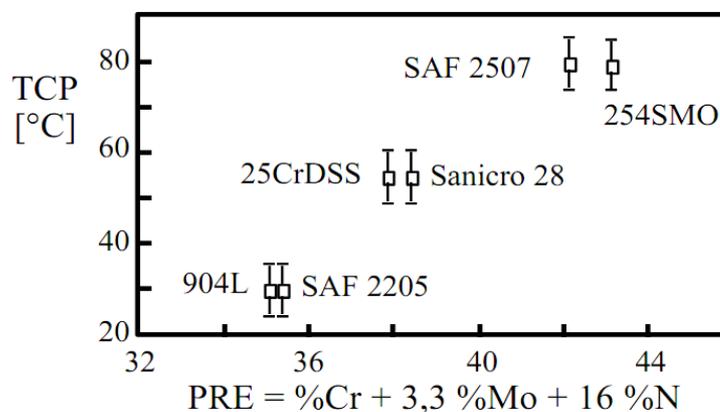
Cet indice de résistance à la piqûration ne tient pas compte de l'effet du nickel et du cuivre, qui ont une grande influence sur la propagation de fissures.

L'expérience montre qu'une bonne résistance à la piqûration en eau de mer nécessite une valeur de PRE égale ou supérieure à 30 [lac97]. Le tableau II.1 donne la répartition des différents éléments dans la ferrite et l'austénite et leur indice PRE.

**Tableau II.1 :** Indice PRE dans l'austénite et la ferrite pour un acier Z2 CNDU25-7

	% Cr	% Ni	% Mo	% Cu	% N	IRP
Z2 CNDU 25-7	25	6	3	1,5	0,18	37,6
Ferrite	27,6	4,8	3,5	0,93	0,036	39,7
Austénite	23,9	7,3	2,2	1,5	0,144	33,3

Cet indice est surtout utile pour déterminer la température critique de piqûration (TCP) suivant la composition chimique de chaque acier, tel que montré sur la figure II.8.

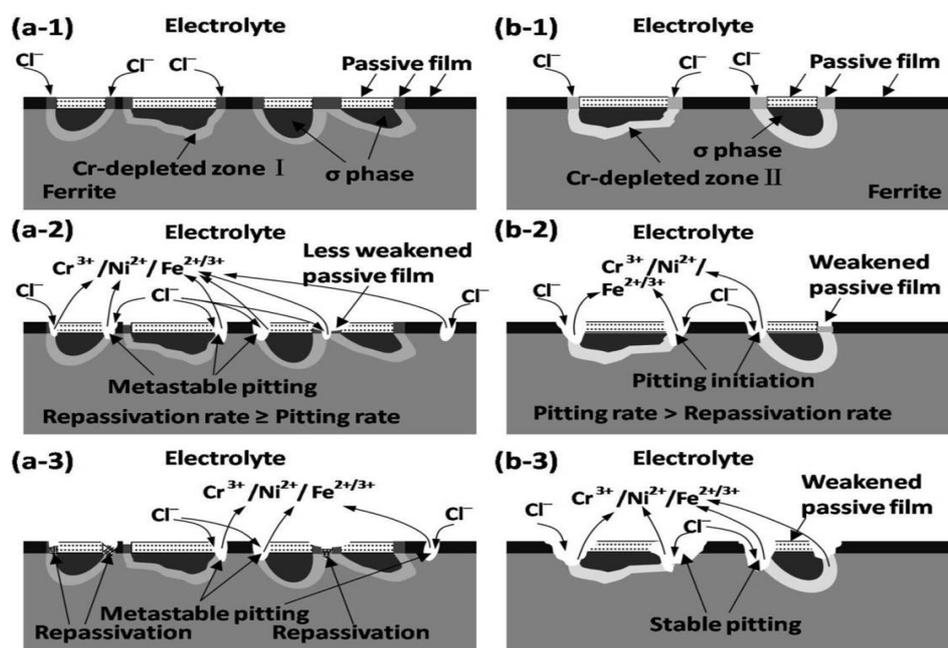


**Figure II.8 :** Température critique de piqûration et indice de résistance à la piqûration pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques, [Aud86].

Il faut par ailleurs, tenir compte d'éléments mineurs dont l'influence peut être très importante tels que le soufre, ou le titane, et des inclusions non métalliques dont l'effet est déterminant au stade de l'amorçage de la piqûre [Gag94].

### II.3.c. Mécanisme de corrosion par piqûre du DSS induit par la précipitation sigma

Le phénomène de la corrosion par piqûre peut se produire en trois étapes : la rupture du film passif, la piqûre métastable et la croissance des piqûres. La figure II.9 montre l'illustration schématique comparant le processus de corrosion par piqûre induit par la précipitation de la phase sigma dans l'acier DSS présentant des variations en teneur de Cr de plus en plus petites.



**Figure II.9 :** Comparaison du processus de corrosion par piqûre du DSS lors de la polarisation potentiodynamique: (a) variations plus faibles en teneur de Cr; (b) variations plus importantes en teneur de Cr.

(a-1) et (b-1) montre une attaque préférentielle des ions  $\text{Cl}^-$  aux voisinage des défauts du film passif; (a-2) et (b-2) la protection du film passif s'atténue jusqu'à rupture, les piqûres s'initient, et la dissolution à l'intérieur des piqûres entraîne la formation d'ion  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  par électro-migration, ce qui affaiblit le film passif environnant ;

(a-3) une repassivation a eu lieu aux niveaux des échantillons présentant des variations de concentration en Cr plus faibles en raison d'une micro-ségrégation de cet élément, ce qui induit un certain degré de protection du film passif; (b-3) une variation de concentration importante en Cr affaiblit le film passif et, par conséquent, entraîne la stabilisation des piqûres.

La cinétique de précipitation de la phase sigma  $\sigma$  est, généralement déterminée par diffraction des rayons X ou par analyse quantitative à l'aide du traitement d'image [Bad08], [Joh39]. Moura et al. [Mou08] ont étudié la résistance à la corrosion par piqûres de l'acier inoxydable duplex vieilli à 850°C, donc il est possible d'utiliser le potentiel de piquuration Epit pour suivre la cinétique de précipitation de la phase  $\sigma$ .

Dans ce contexte, ce travail vise à combiner analyse électrochimique et microstructurale afin d'étudier la cinétique de précipitation en phase  $\sigma$  en considérant l'évolution d'Epit, par la suite l'équation Modifiée de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami KJMA a été utilisée pour déterminer les paramètres cinétiques de la précipitation en phase sigma.

## II.4. Rappels sur la germination hétérogène dans les solides

### II.4.a. Introduction

Il est, généralement, noté que la germination homogène nécessite de très grands degrés de surfusion. Cependant, il est observé que certaines transformations de phase dans des échantillons massifs de matériaux présentent une surfusion inférieure à 5°C. Ceci met en évidence l'efficacité des particules étrangères comme catalyseurs de germination pendant la solidification. La théorie de la germination hétérogène est une extension directe de la théorie classique de la germination homogène.

### II.4.b. Germination hétérogène

Rappelons d'abord que la différence entre la germination hétérogène et la germination homogène est que dans le premier cas la germination a lieu préférentiellement dans les défauts structuraux tels que les joints de grains et les dislocations, tandis que dans la germination homogène elle apparaît complètement au hasard à travers le système. Cette différence est mise en évidence dans l'expression donnant la variation d'énergie libre de formation d'un germe hétérogène (Equation II.1) puisque il y a apparition d'un terme supplémentaire relatif à l'effet moteur de l'existence du défaut.

$$\Delta G_{hét} = -V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A\tau - \Delta G_d \quad \text{II.1}$$

$\Delta G_{hét}$ : variation de l'énergie libre de formation d'un germe,

$\Delta G_v$ : variation de l'énergie libre de formation de la nouvelle phase par unité de volume,

$\Delta G_s$ : variation de l'énergie de contraintes d'accommodation par unité de volume,

$A\tau$ : énergie interfaciale,

$\Delta G_d$ : variation de l'énergie libre du défaut.

Dans le cas d'un joint de grain et en se basant sur la configuration donnée dans la Figure II.10, on peut déduire une relation entre les tensions superficielles telle que :

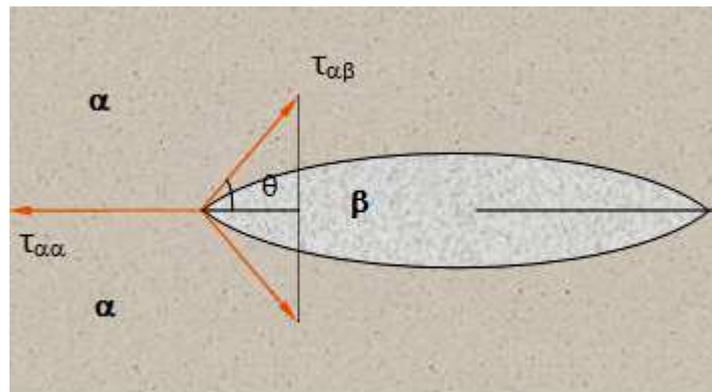
$$2\tau_{\alpha\beta} \cos\theta = \tau_{\alpha\alpha} \quad \text{II.2}$$

Ainsi, après développement, la variation d'énergie libre de formation d'un germe stable de volume  $V$  peut s'écrire :

$$\Delta G_{\text{hét}} = \frac{8}{3} \frac{\pi\tau_{\alpha\beta}^3}{(\Delta G_v - \Delta G_s)^2} (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad \text{II.3}$$

Cette expression est la même que celle obtenue dans le cas de la germination homogène à la fonction  $K(\theta)$  près, qui dépend de la forme du germe, avec :

$$K(\theta) = \frac{1}{2}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad \text{II.4}$$



**Figure II.10:** Formation d'un germe d'une phase solide  $\beta$  sur la phase  $\alpha$  [Khe06].

#### II.4.c. Equations d'évolution des réactions hétérogènes

Les systèmes hétérogènes sont constitués d'un mélange de phases et une réaction dans un tel système se produit par la croissance d'une ou plusieurs phases au dépend des autres. En général, chaque phase ne se présente pas comme une entité unique mais comme un ensemble de petits domaines dispersés. Une transformation implique la formation de nouveaux domaines par germination, la progression des frontières d'une phase étant la croissance. La vitesse d'une telle transformation dépend à la fois de la vitesse de germination, de la vitesse de croissance des domaines isolés et des effets de l'influence mutuelle entre des domaines voisins, soit par interpénétration directe, soit par une compétition prolongée pour les atomes du soluté.

Les cinétiques de la plupart des réactions hétérogènes sont trop complexes pour être traitées analytiquement, il est donc nécessaire de recourir à des solutions empiriques [Bur68]. Une relation dont la forme générale est donnée dans l'Equation II.5 a été proposée pour décrire les cinétiques isothermes d'une grande variété de réactions dans les métaux.

$$dy/dt = k^n t^{n-1} (1 - y) \quad \text{II.5}$$

De plus, un grand nombre des équations cinétiques calculées pour des processus simples peut être réduit, soit exactement, soit approximativement, à cette même forme avec des valeurs appropriées des facteurs  $k$  et  $n$ . La vitesse de réaction commence par être petite, puis croît jusqu'à un maximum et décroît ensuite vers zéro en raison des effets de l'interpénétration. Le facteur  $(1-y)$  peut être considéré comme étant le frein de la réaction dû à l'interpénétration.

En supposant que  $k$  et  $n$  sont des constantes indépendantes de  $y$  (et donc de  $t$ ) pour une température constante, on peut intégrer l'Equation II.5, on obtient alors :

$$\ln \frac{1}{1 - y} = (kn) t^n \quad \text{II.6}$$

L'équation II.6 donne une courbe d'évolution sigmoïdale. Une forme équivalente en est :

$$y = 1 - e^{-(kt)^n} \quad \text{II.7}$$

L'équation II.7 est connue sous le nom d'équation de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA). Cette équation décrit les cinétiques de transformation isotherme d'une phase mère qui en se décomposant donne naissance à une autre phase qui apparaît par germination et croissance.

Le modèle théorique de KJMA est basé sur trois hypothèses importantes [Sum04]:

1. le volume dans lequel a lieu la transformation est infini.
2. la germination a lieu aléatoirement.
3. la croissance des zones transformées est la même dans toutes les directions.

L'exposant  $n$  et la constante  $k$  sont en général des paramètres empiriques qui assurent une description précise de la cinétique de la réaction isotherme quand cette dernière obéit à l'équation II.7,  $k$  peut prendre n'importe quelle valeur positive. En pratique, si  $k > 1 \text{sec}^{-1}$ , la réaction est trop rapide pour être suivie expérimentalement.

Ainsi donc, la cinétique de transformation décroît lorsque  $k$  diminue (Figure II.9). A cet effet,  $k$  est appelée constante de vitesse de la réaction,  $n$  modifie l'allure de la courbe (Figure II.10), il traduit donc le mécanisme de transformation et peut aussi prendre n'importe quelle valeur positive ; il est appelé index d'Avrami est souvent compris entre 0.5 à 2.5, et il peut aller jusqu'à 4 [Chri02].

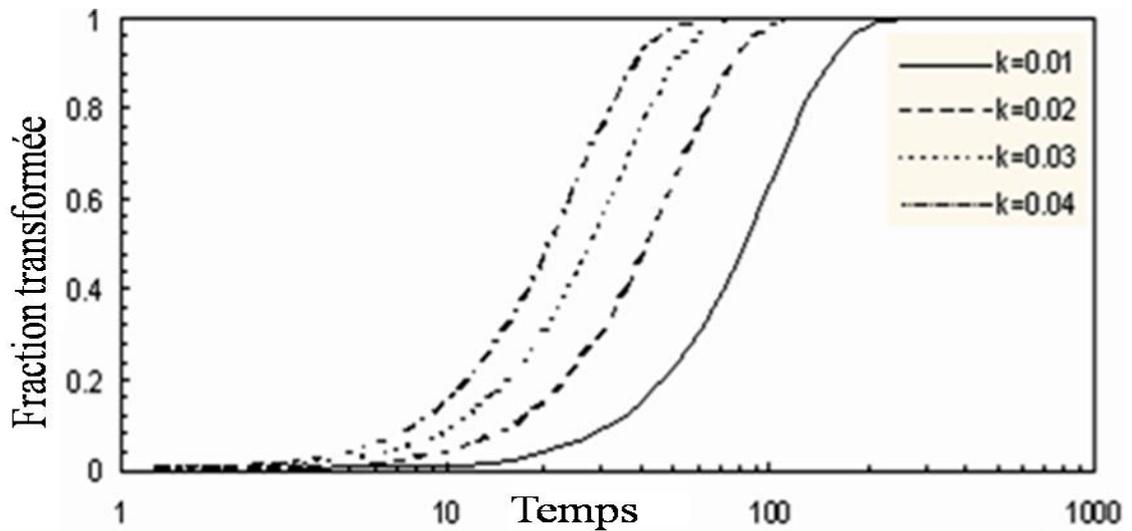


Figure II.11: Effet de la constante  $k$  sur la courbe de KJMA [Khe06K].

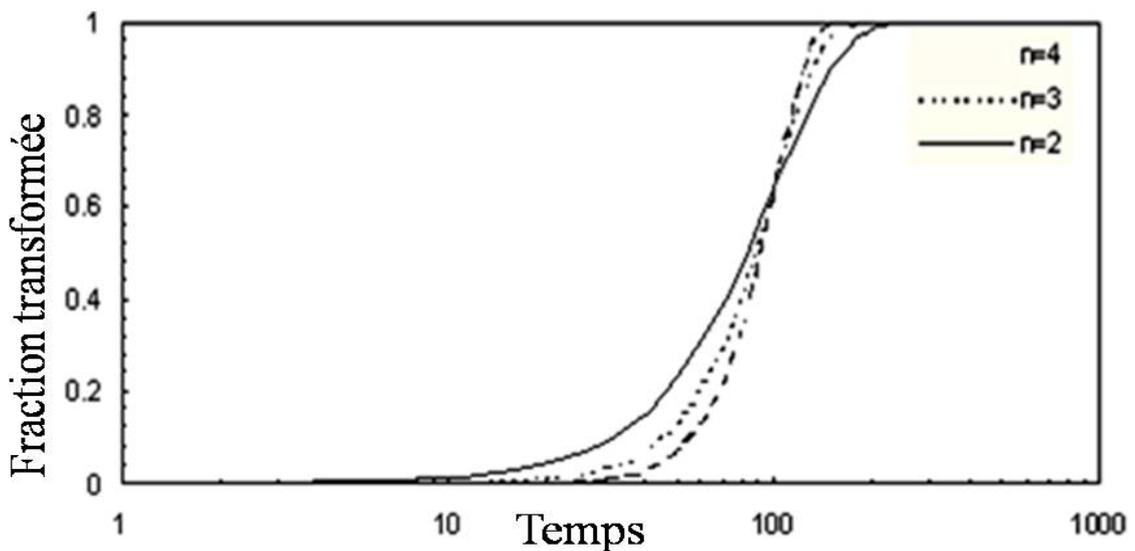


Figure II.12: Effet de l'exposant  $n$  sur l'allure de la courbe de KJMA [Khe06].

De nombreuses transformations dans les métaux ont une période d'incubation durant laquelle aucune modification détectable n'a lieu. Si tel est le cas,  $t$ , dans l'équation II.7 devrait, en principe être mesuré à partir de la fin de la période d'incubation. Cependant, il est très difficile dans la pratique de définir l'instant exact du départ de la réaction et il est alors plus commode de mesurer  $t$  à partir d'une origine commune qui est, en général, l'instant auquel l'échantillon atteint la température de la réaction.

En prenant le logarithme dans l'équation (II.6), on obtient :

$$\ln\left(\ln\frac{1}{1-y}\right) = n \ln t + n \ln k \quad \text{II.8}$$

En conséquence, si une réaction est conforme à l'équation de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami, la courbe représentative de  $\ln(\ln(1/(1-y)))$  en fonction de  $\ln(t)$  est une droite. La valeur de  $n$  est calculée à partir de la pente et celle de  $k$  à l'aide du point d'intersection avec l'axe de  $\ln(t)$ .

#### II.4.d. Modification des équations de Kolmogorov Johnson-Mehl-Avrami

Il a été constaté expérimentalement que les équations de Johnson-Mehl-Avrami étaient en bon accord avec l'expérience au début de la réaction. Cependant, vers la fin de la transformation, en raison de la compétition entre les grains en croissance, on assiste souvent à une dérive des courbes de Kolmogorov Johnson-Mehl-Avrami.

Les corrections apportées aux équations de Kolmogorov Johnson-Mehl-Avrami portent sur le facteur d'empiètement  $(1-y)$  en introduisant un exposant supplémentaire [Khe06].

Après correction, l'équation (II.5) s'écrit :  $dy/dt = k^n t^{n-1} (1-y)^2$  II.9

Ou plus généralement :  $dy/dt = k^n t^{n-1} (1-y)^{c+1}$  II.10

$c$  : tient compte de l'empiètement entre les différents cristaux en croissance.

Nous obtenons donc, après intégration :  $y = 1 - \left[ \frac{1}{1 + c (kt)^n} \right]^{\frac{1}{c}}$  II.11

#### II.4.e. Détermination des paramètres de la transformation

L'Equation II.11 pourra s'écrire comme suit :

$$(kt)^n = \begin{cases} \ln \frac{1}{1-y}, c = 0 \\ \frac{1}{c} \left[ \frac{1}{(1-y)^c} - 1 \right], c \neq 0 \end{cases} \quad \text{II.12}$$

Si on introduit le logarithme népérien, on obtient :

$$\Rightarrow n \ln k + n \ln t = \begin{cases} \ln \ln \frac{1}{1-y}, c = 0 \\ \ln \left[ \frac{(1-y)^{-c} - 1}{c} \right], c \neq 0 \end{cases} \quad \text{II.13}$$

En choisissant une durée  $t_0$  tel que:  $kt_0=1$ , le taux d'évolution de la transformation peut s'écrire sous la forme :

$$y_0 = \begin{cases} 1 - \frac{1}{e} = 0.3621, c = 0 \\ 1 - \left[ \frac{1}{c} \right]^c, c \neq 0 \end{cases} \quad \text{II.14}$$

En choisissant judicieusement le taux d'évolution, on peut déduire le paramètre de constante de vitesse  $k$  indépendamment de l'exposant  $n$ . On remarque, en effet, que  $y_0$  ne dépend pas de l'exposant  $n$  et est constante quand  $C=0$ . Par contre, lorsque  $C \neq 0$ ,  $Y_0$  diminue lorsque  $C$  diminue. Dans ce cas, il faut d'abord ajuster le paramètre  $C$  avant de déterminer la constante de vitesse. On peut aussi déterminer le temps et la fraction correspondant à la cinétique maximale de précipitation que nous reprendrons avec plus de détails dans le chapitre résultats et interprétations.

## Références Bibliographiques

### A

[Aki12] **A.R. Akisanya, U. Obi and N.C. Renton**, *Effect of Ageing on Phase Evolution and Mechanical Properties of a High Tungsten Super-Duplex Stainless Steel*, Mater. Sci. Eng. A, 535 (2012), 281–289.

[Ant08] **P.J. Antony, R.K. Singh Raman, R. Mohanram, P. Kumar and R. Raman**, *Influence of Thermal Aging on Sulfate-Reducing Bacteria (SRB)-Influenced Corrosion Behaviour of 2205 Duplex Stainless Steel*, Corros. Sci, 50 (2008), 1858–1864.

[Aud86] **J.P. Audouard, A Desestret and D Jobard**, Duplex Stainless Steel 86, La Haye 1986, Nederland Instituut voor Lastechnieck (1986) 346.

[Atam91] **S. Atamert and J. E. King**. Elemental partitioning and microstructural development in duplex stainless steel weld metal. Acta. Metal. Mater, 39 (1991), 273-285.

[Aub01] **Aubin, V.** “Plasticité cyclique d’un acier inoxydable austéno-ferritique sous chargement biaxiale non proportionnel”. Thèse de Doctorat en Mécanique, université des Sciences et Technologies de Lille, (2001).

[Bad08] **R. Badji, M. Bouabdallah, B. Bacroix, C. Kahloun, B. Belkessa and H. Maza**, *Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds*. Mater. Charact, 59 (2008), 447-453.

### B-C-D

[Bre15] **M. Breda, M. Pellizzari and M. Frigo**,  $\sigma$ -Phase in Lean Duplex Stainless Steel Sheets, Acta Metall. Sin. Engl. Lett, 28 (2015), 331–337.

[Bur68] **J. Burke**, *La cinétique des changements de phases dans les métaux*. Masson et Cie éditeurs, (1968).

[Cal01] **V. Calonne**. *Propagation de fissure par fatigue dans les aciers austénoferritiques moulés : influence de la microstructure, du vieillissement et de la température d’essai*. Thèse de Doctorat. Ecole des Mines de Paris. Spécialité Sciences et Génie des Matériaux, (2001).

[Che02] **T. H. Chen, K. L. Weng and J. R. Yang**. *The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel*, Mater. Sci. Eng A338 (2002), 259- 270.

[Chri02] **J.W. Christian**. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, 3rd Ed, Pergamum, Oxford, (2002).

[Des90] **A. Desestret and J. Charles**, Aciers inoxydables austéno-ferritiques, Les aciers inoxydables, Editions de physique, (1990) 631-677.

[Doh91] **R. Dohnke, C. Gillissen, T. Ladwein and U. Reichel**, Stainless Steel Europe, (1991), 22.

### G.J

[Gag94] **J. C. Gagnepain, F. Dupouiron, B. Bonnefois and J. Charles**. *Transformations structurales dans les aciers inoxydables austeno-ferritiques: influence des éléments d'alliage*. J. PhyIV, 4 C3, (1994), 3-75.

[Gre02] **A. Gregori and J. Nilsson**, *Decomposition of Ferrite in Commercial Superduplex Stainless Steel Weld Metals; Microstructural Transformations above 70°C*, Met. Mater. Trans. A, 33 (2002) 1009–1018.

[Guo16] **Y. Guo, T. Sun, J. Hu, Y. Jiang, L. Jiang and J. Li**, *Microstructure Evolution and Pitting Corrosion Resistance of the Gleeble-Simulated Heat-Affected Zone of a Newly Developed Lean Duplex Stainless Steel 2002*, J. Alloy. Compd 658, (2016), 1031–1040.

[Gun00] **R. N. Gunn**. *Reduction in fracture toughness due to intermetallic precipitates in duplex stainless steels*. Duplex America 2000 conference. (2000), 299-314.

[Jin16] **L. Jinlong, L. Tongxiang, D. Limin and W. Chen**, *Influence of Sensitization on Microstructure and Passive Property of AISI, 2205 Duplex Stainless Steel*, Corros. Sci 104, (2016), 144–151.

[Joh39] **W.A. Johnson and R.F. Mehl**, *Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth*, Trans. Metall. Soc. 135, (1939), 416–442.

[Khe06] **N. Kherrouba**, *Précipitation de la Phase sigma et des Carbures de Chrome dans les Soudures D'acier Inoxydable Duplex*, Thèse de Magister, Département de Métallurgie, ENP (2005).

### K.L.M.N

[Kim15] **J.-H. Kim, E.-J. Oh, B.-C. Lee, and C.-Y. Kang**, *Effect of Aging Treatment on Impact Toughness and Corrosion resistance of Super Duplex Stainless Steel*, J. Mater. Eng. Perform 25 (2015), 9–1.

[Lo07] **K.H.Lo, J. K. L. Lai, C.H. Shek and D.J. Li**. *Effect of pre-treatment on the magnetic susceptibility and ageing behaviour of duplex stainless steels*. Mater. Sci. Eng. A 452-453, (2007), 78-86.

[Iac97] **F. Iacoviello.** Fragilisation par l'hydrogène de l'acier inoxydable austéno - ferritique z2cnd22 05 - rôle de la microstructure thèse de doctorat. École centrale paris (1997).

[Lac90a] **P. Lacombe, B. Baroux and G. Beranger.** *Les aciers inoxydables. Editions de Physique*, Les Ulis cedex, France. (1990).

[Lac90b] **P. Lacombe and B. Béranger .** *Structures et diagrammes d'équilibre des diverses nuances d'aciers inoxydables.* Conséquences sur leurs traitements thermiques. Les aciers inoxydables, (1990), 11-58.

[Lai95] **J. K. L. Lai, K. W. Wong and D. J. Li.** *Effect of solution treatment on the transformation behaviour of cold-rolled duplex stainless steels.* Mater.Sci.Eng A203, (1995), 356-364.

[Lef96] **P. Lefevre, M. Poupard, L. Primot, Y. Vendeville and A. Vieu.** *Selection and use of stainless steels in food and agricultural industries 1. General principles; 2. Practical rules* (1996).

[Mou08] **V.S. Moura, L.D. Lima, J.M. Pardal, A.Y. Kina, R.R.A. Corte and S.S.M. Tavares,** *Influence of Microstructure on the Corrosion Resistance of the Duplex Stainless Steel UNS S31803,* Mater. Charact. 59, (2008), 1127–1132.

[Nil92] **J.O. Nilsson.** Overview: Super duplex stainless steels, Mater.Sci.Tech, 8(8), (1992), 685-700.

## **P.R.S.V.W.Y.Z**

[Poh07] **M. Pohl, O. Storz and T. Glogowski,** *Effect of Intermetallic Precipitations on the Properties of Duplex Stainless Steel,* Mater. Charact 58, (2007), 65–71.

[Ram03] **A. J. Ramirez, J. C. Lippold and S.D. Brandi,** *The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels.* Metall. Mater. trans A34, (2003 ), 1575-1597.

[Sum04] **M. L. Sumpter.** *Johnson-Mehl-Avrami Kinetics of Intracellular Ice Formation in Confluent Tissue Constructs.* Master of Science. Georgia Institute of Technology, (2004).

[Van94] **F. Vanderschaeve, R. Taillard and J. Foct,** Etude des phénomènes de précipitation dans un acier austénitique à 19% de chrome et 19% de manganèse, et à très forte teneur en azote. J.Ph IV4, (1994), 3-93.

[Vit03] J. M. Vitek, S. A. David and C. R. Hinman, *Improved ferrite number prediction model that accounts for cooling rate effects-Part 2: model results.* weld.j-newyork-, 82 (2003), 43-S.

[Won08] K. W. Wong, C. H. Shek, W. Zhang and J. K. L. Lai,  *$\sigma$  phase dissolution in duplex stainless steel at elevated temperature studied by thermal analysis.* Mater. lett, 62 (2008), 3991-3994.

[Yang11] Y.H. Yang, B. Yan, J. Wang and J.L. Yin, *The Influence of Solution Treatment Temperature on Microstructure and Corrosion Behavior of High Temperature Ageing in 25% Cr Duplex Stainless Steel,* J. Alloys. Compd 509,( 2011), 8870–8879.

[Zuc02] I. Zucato, M. C. Moreira, I. F Machado and S. M. G. Lebrão, *Microstructural characterization and the effect of phase transformations on toughness of the UNS S31803 duplex stainless steel aged treated at 850°C.* Materials Research 5, (2002), 385-389.

## **Chapitre III**

# ***MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES***

# CHAPITRE III

## MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

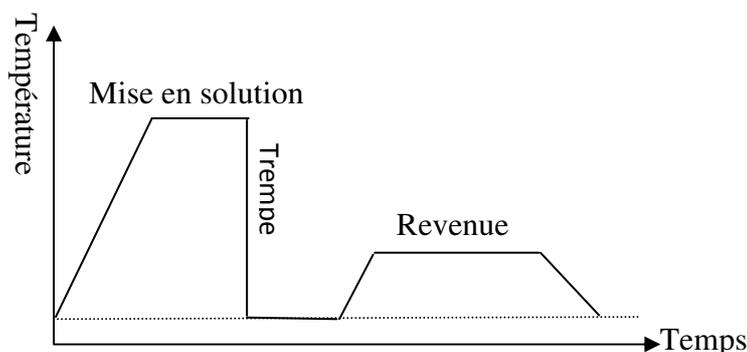
Ce chapitre a pour objectif à la fois de présenter les différents alliages et aciers étudiés, de décrire les différents traitements de surface et traitement thermique effectués sur ces alliages ; et enfin d'exposer les méthodes et techniques de caractérisation mises en œuvre avec les conditions opératoires associées.

### III-1 Matériaux utilisés

#### III-1-a Alliages d'aluminium

Les deux alliages d'aluminium étudiés sont AA2214 T6 et AA1050 A, celles-ci livrées sous forme de plaques rectangulaires, découpées avec comme dimensions 30 x 30 x 5(mm<sup>3</sup>).

**Alliage 2214 T6 :** Le traitement thermique T6, tel que reporté sur la figure III. 1 consiste en une mise en solution + une trempe + un revenu ; cet état permet également d'obtenir une bonne résistance mécanique ; le traitement de revenu s'effectue à une température égale à 150°C.



**Figure III.1 :** Etat de traitement thermique T6.

**Alliage 1050 A :** pour mettre en évidence l'influence des éléments d'addition de l'alliage 2214-T6, celui-ci a été comparé à l'alliage pur d'aluminium de type AA1050 ne comportant que des impuretés de fer et de silicium et n'ayant pas subi de traitement thermique. La lettre A indique que l'alliage présente une légère modification par rapport à la nuance normalisée.

La composition chimique des deux alliages a été déterminée en utilisant le spectromètre d'émission optique « Foundry-Master Pro », tel que regroupé dans le tableau III.1.

**Tableau III.1 :** Composition chimique (Wt.%) des alliages AA1050 et AA2214.

Nuance	Al	Cu	Zn	Si	Mg	Cr	Mn	Ti	Fe
AA-1050	bal	-	-	0.25	-	-	-	-	0.4
AA-2214	bal	4.5	0.03	0.72	0.54	0.02	0.89	0.03	0.17

### III-1-b Acier inoxydable duplex 2205

L'acier duplex utilisé dans cette étude est de type DSS 2205, reçu sous forme de barreau laminé à chaud de dimensions:  $200 \times 25 \times 10$  (mm<sup>3</sup>). La composition chimique du matériau a été déterminée en utilisant le spectromètre d'émission optique Foundry-Master Pro et est donnée dans le tableau III.2.

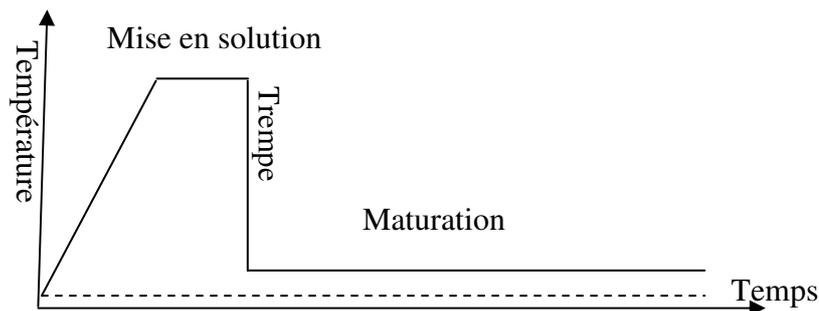
**Tableau III.2 :** Composition Chimique (Wt.%) du DSS 2205.

Nuance	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	Cu	C	P	S
DSS 2205	Bal	22.05	5.7	2.3	1.77	0.36	0.14	0.12	0.03	0.018	0.015

### III-2 Traitements thermiques effectués

#### III-2-a Traitement de l'alliage d'aluminium AA2214-T4

- ✓ **Traitement thermique T4 :** le traitement thermique T4 tel que représenté sur la figure III.2 consiste en une mise en solution + une trempe + une maturation, l'alliage 2214-T6 a subit une mise en solution à 500°C pendant 2 heures, suivi d'une trempe à l'eau et enfin une maturation à l'ambiante, on obtient alors l'alliage AA2214-T4 (un traitement thermique de 48 heures à 500 ° C n'avait pas d'effet supplémentaire sur la microstructure). L'étape de maturation permet une évolution de la structure métallurgique à température relativement basse (souvent température ambiante).



**Figure III.2 :** Etat de traitement thermique T4.

### III-2-b Traitement thermique pour l'acier duplex 2205

#### ✓ Traitements thermiques de mise en solution à 1150°C

Ce traitement consiste à porter les échantillons à très haute température, de les maintenir à cette température au four pendant une heure. Ensuite, ils sont refroidis rapidement à l'eau (hypertrempe). Grâce au dispositif montré sur la (figure III.3) de l'Institut Jean Lamour - Laboratoire de Recherche en Science des Matériaux de Nancy, Le DSS 2205 sous forme de barre a subi une mise encapsulage afin d'atteindre un vide secondaire de ( $2 \times 10^{-6}$  mbar); celui-ci a fait l'objet en premier lieu d'une mise en solution à 1150°C, maintenu pendant 1 heure suivi d'une trempé à l'eau.



Figure III.3 : Dispositif du vide secondaire.

#### ✓ Traitements thermiques de vieillissement (revenu) à 850°C

Consécutif au traitement d'hypertrempe, le revenu consiste à chauffer les échantillons jusqu'à une température donnée et de les maintenir à cette température pendant un temps donné. Les traitements thermiques effectués ont été réalisés dans un four à résistance électrique au niveau de l'Institut Jean Lamour-Laboratoire de Recherche en Science des Matériaux de Nancy. Le choix de la température de maintien s'est porté sur la température de 850°C car elle correspond au nez de la décomposition sur le diagramme TTT de l'acier 2205 (figure II.5).

Des éprouvettes de dimensions:  $10 \times 10 \times 10$  (mm<sup>3</sup>) ont été découpées et un traitement de vieillissement (de revenu) à 850°C pendant: 15, 60, 180, 420 et 1800 min, leur a été appliqué. Ces temps de maintien, ajoutés au taux de ferrite et à la taille des grains conditionnent la précipitation de la phase sigma.

### III-3 Mode de préparation des surfaces des échantillons

Une parfaite préparation de surface des échantillons est plus que nécessaire afin de mettre en évidence les différentes phases qui apparaissent, ainsi que leurs taux dans la structure. C'est donc, à la fois une approche qualitative et quantitative.

#### III-3-a Polissage et préparation de surface pour les alliages d'aluminium

Les alliages sous forme de plaques rectangulaires ont été découpées avec comme dimensions 30 x 30 x 5 (mm<sup>3</sup>).

- ✓ **Polissage mécanique:** un polissage grossier de la surface à l'aide de papiers recouverts de poudre abrasive de granulométrie décroissante (80, 240, 400, 800, 1000 et 1200), puis décapés chimiquement afin d'éliminer l'entartrage d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) naturellement formé dans l'air.
- ✓ **Polissage ionique :** Pour éviter toute modification de la couche d'oxyde AAO et de l'interface substrat-couche d'oxyde anodique, les sections transversales des échantillons ont été polies en utilisant du papier de SiC humide de grade 1200 et 4000, par la suite cet étape est suivie par un polissage ionique en utilisant une polisseuse à section transversale de faisceau d'ions (Cross Section Polisher JEOL IB-09010CP) qui se trouve à l'IJL de Nancy, tel que reporté sur la figure III.4.



Figure III.4 : Polisseuse ionique (Cross Section Polisher JEOL IB-09010CP).

#### III-3-b Polissage et préparation de surface pour DSS 2205

Les éprouvettes sont enrobées à chaud à une température de 180 °C, puis celles-ci ont fait l'objet premièrement d'un polissage grossier de la surface à l'aide de papiers recouverts de poudre abrasive de granulométrie décroissante (80, 240, 400, 800, 1000 et 1200), la seconde (Polissage fin) est effectuée sur papier feutre en utilisant de la poudre d'alumine de granulométrie de 0.3 et 0.05 µm.

### III-3-c Techniques et mode d'attaques utilisés

Pour la mise en évidence de la morphologie des grains ainsi que les différents précipités qui peuvent exister, nous avons réalisé deux attaques, l'une chimique et l'autre électrolytique.

#### ✓ Attaque chimique

- Les alliages d'aluminium précédemment polis, sont attaqués chimiquement. On utilise à cet effet, le réactif Keller, l'attaque prend 10s à température ordinaire, elle est immédiatement suivie d'un rinçage à l'eau puis d'un séchage.
- Le réactif utilisé dans l'identification des aciers inoxydables duplex 2205 est le glycerigia, celle-ci permet la révélation des joints de grains ferritiques et austénitiques, les interfaces, les joints de macles, la précipitation des phases intermétalliques et la morphologie de la structure [Red91]. L'attaque chimique provoque une dissolution différentielle des phases suivant leur nature et leur composition.

#### ✓ Attaque électrolytique

Une source extérieure de courant est utilisée. L'échantillon (qui doit être conducteur) est placé à l'anode du circuit électrique provoquant ainsi une oxydation des éléments de certaines zones de la surface. L'électrolyte utilisé dans notre étude est la solution de potasse caustique KOH (10N), cette attaque colore la ferrite en jaune, la phase sigma en noir et l'austénite en blanc.

La composition chimique des différentes solutions d'attaques sont regroupées dans le tableau III.3.

**Tableau III.3 :** Description des solutions d'attaques utilisées.

Type de solution		Composition et paramètres
Chimique	Keller	2.5 ml de HNO <sub>3</sub> 1.5 ml de HCl 1 ml HF 95 ml H <sub>2</sub> O 10 secondes
Chimique	Glycerigia	10 ml HNO <sub>3</sub> 20-50 ml HCL 30 ml Glycerol
Electrochimique	KOH (10N)	56 g KOH 100 ml H <sub>2</sub> O Tension :1 à 3V t: 3 secondes

### III-4 Caractérisation microstructurale

#### III-4-a Observation par microscopie optique

Le but principal de l'observation microscopique est la mise en évidence de la structure des différents échantillons traités. Les examens métallographiques sont réalisés sous le microscope optique Olympus Vanox AHMT (figure III.5), celui-ci permet des agrandissements relativement importants jusqu'à mille fois. Il est équipé d'un polariseur permettant d'obtenir des contrastes de phases dans l'échantillon. Les échantillons sont, généralement, précédés par une attaque métallographique et chimique.



**Figure III.5 :** Microscope optique OLYMPUS.

#### III-4-b Observation par microscopie électronique à balayage MEB

Les observations métallographiques ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage doté d'un canon à émission de champ (FEG-SEM JEOL J7600F) qui se trouve au service Commun de Microscopies Electroniques et Microanalyses X de Nancy, celui-ci est équipé d'un système de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS-Oxford). Avant de faire des observations et afin d'éviter toute modification de la couche (AAO) et de l'interface (substrat-AAO), les coupes transversales ont été polies sur du papier SiC humide de 1200 jusqu'à 4000. Ensuite, ces derniers ont fait l'objet d'un polissage ionique à l'aide du plisseur (Cross Section Polisher JEOL IB-09010CP) tel que reporté sur la figure III.4



**Figure III.6 :** Microscopie électronique à balayage (MEB) à émission de champ (FEG-SEM JEOL J7600F).

#### III-4-c Analyse de composition par Microsonde de Castaing

Les analyses quantitatives ont également été effectuées au service commun de microanalyses de l'université de Nancy sur la microsonde de Castaing. C'est une méthode d'analyse élémentaire inventée par Raimond Castaing, elle consiste à bombarder un échantillon avec des électrons et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation. Les microanalyses ont été effectuées sur les microsondes ou microanalyseur à sonde électronique (Electron Probe Microanalyser, EPMA) de type CAMECA SX50 et SX100, équipées respectivement de 4 et 5 spectromètres à sélection de longueurs d'ondes (WDS). Les concentrations de première approximation obtenues par cette technique sont corrigées à l'aide d'un programme X-PHI [Mer94].

Les caractéristiques du faisceau sont les suivantes : tension d'accélération de 10 à 15 kV et un courant de 10 nA, ces caractéristiques permettent en fonction des éléments à doser (Al, Cu, Fe, Mn, Si, Zn, Mg) d'analyser une profondeur dans le matériau plus ou moins importante. Plus généralement, celle-ci dépend de l'énergie du faisceau incident  $E_0$  en kV, du numéro atomique moyen  $Z$ , du nombre de masse moyen  $A$  et enfin de la densité du matériau  $\rho$ . Elle peut être estimée à l'aide de la relation de Kanaya-Okayama (RKO) [Kan72].

$$R_{KO} = \frac{0.0276 \times A \times E_0^{1.67}}{Z^{0.89} \times \rho} \quad \text{III.1}$$

### III-4-d Analyse par diffraction des rayons X

#### ✓ Alliage d'aluminium

Les analyses des échantillons ont été réalisées pendant 03 heures avec un diffractomètre de type (Philips X'pert Pro Panalytical) de géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ , puis sont ensuite traités à l'aide d'un programme d'analyse de diffractogrammes de rayon X. Le diffractomètre est équipé d'une anticathode en cuivre, permet d'obtenir une radiation filtrée ( $\lambda_{K\alpha_{1,2}} = 1,5418 \text{ \AA}$ ) ou monochromatisée par un miroir hybride ( $\lambda_{K\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Le diffractomètre est piloté par le logiciel X'Pert Data Collector. L'indexation des diffractogrammes obtenus est réalisée à l'aide du module EVA du logiciel Diffrac plus et de la compilation Pearson's [Cau88, Vil07]. Le diffractomètre de type PHILIPS X'PERT PRO avec un montage en réflexion est présenté à la figure III.7.

Cette analyse a permis de suivre l'évolution de la fraction des différentes phases dans les alliages, ainsi que de leurs paramètres de maille, en fonction de la profondeur de l'échantillon par rapport à la surface originelle.



**Figure III.7 :** Diffractomètre de type PHILIPS X'PERT PRO.

Dans certains cas la taille des cristallites a été déterminé avec la formule de Scherrer, selon :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad \text{III.2}$$

Avec :

D, la taille des cristallites en Å,  
 $\lambda$ , la longueur d'onde du rayonnement X incident en Å,  
 $\theta$ , l'angle de diffraction,  
 $\beta$ , la largeur intrinsèque à mi-hauteur en radians,  
 K, égale à 0,9 avec l'utilisation de la largeur à mi-hauteur.

Pour déterminer la largeur intrinsèque, nous avons utilisé la relation, liée à la forme des pics de diffraction :

$$\beta^2 = \beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2 \quad \text{III.3}$$

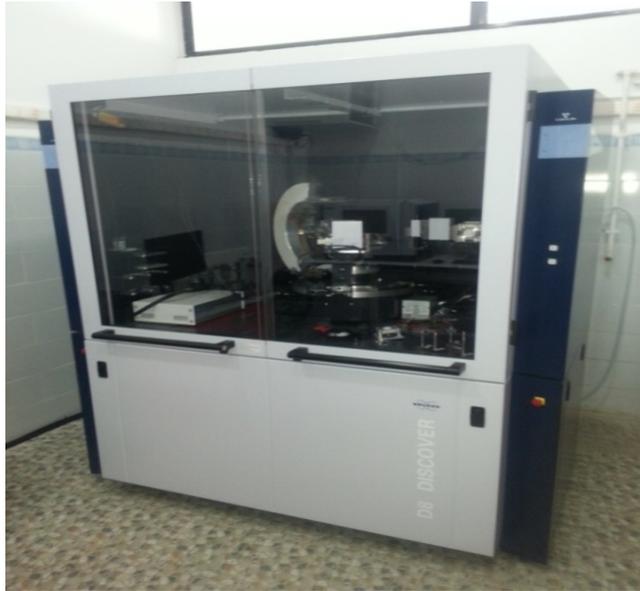
Où :

$\beta_{exp}$  Représente la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction expérimental.  
 $\beta_{inst}$  Correspond à la largeur instrumentale du diffractomètre.  
 $\beta_{inst}$  Déterminée sur une poudre de silicium pur et est égale à  $0,08^\circ$ .

#### ✓ Acier inoxydable duplex 2205

Les diagrammes XRD de diffraction des rayons X ont été enregistrés au sein du Centre de Recherche en Technologies Industrielles (CRTI) de Chéraga tel que montré sur la figure III.8. Le diffractomètre à rayons utilisé est de type « X Phaser Brukers D2 » fonctionnant à 30 kV, 30 mA Le diffractomètre est équipé d'une anticathode en cobalt, avec une radiation filtrée Co Ka ( $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ ). Tous les diagrammes de diffraction ont été obtenus en faisant varier  $2\theta$  de  $20^\circ$  à  $120^\circ$  avec un pas de balayage égal à  $0,02^\circ$ .

Les datas sont collectés pour un pas de  $0,004^\circ/\text{s}$  avec un temps d'acquisition de 07 heures, l'indexation du pic a été réalisée, en utilisant la base de données cristallographiques (pdf 4)<sup>TM</sup> implémentée dans le logiciel EVA.



**Figure III.8 :** Diffractomètre à rayons X Phaser BRUKERS D2.

#### **III-4-e Analyse par traitement d'images**

La technique de traitement d'image a pour but de quantifier la phase sigma qui précipite. Pour cela nous avons prélevé aléatoirement cinq micrographies de chaque zone comme illustré sur la Figure IV.5. Pour quantifier la phase sigma, nous avons utilisé les micrographies obtenues suite à l'attaque électrolytique tel que citée au (Tableau III.3), cette attaque permet de colorer différemment les phases existantes. Initialement, les trois phases ( $\delta$ ,  $\gamma$  et  $\sigma$ ) apparaissent en couleurs différentes, ensuite, après transformations, elles apparaissent en nuances de gris, enfin, et en ajustant la luminosité et le contraste de l'image transformée, on obtient une image finale binaire où apparaît la phase sigma en une couleur choisit préalablement et le reste en blanc. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel ATLAS. Toutes ces étapes sont illustrées dans la Figure III.9.

Le taux de la phase sigma ainsi que de la ferrite et l'austénite a été calculé en fonction du temps de maintien et de la température d'hypertrempe.

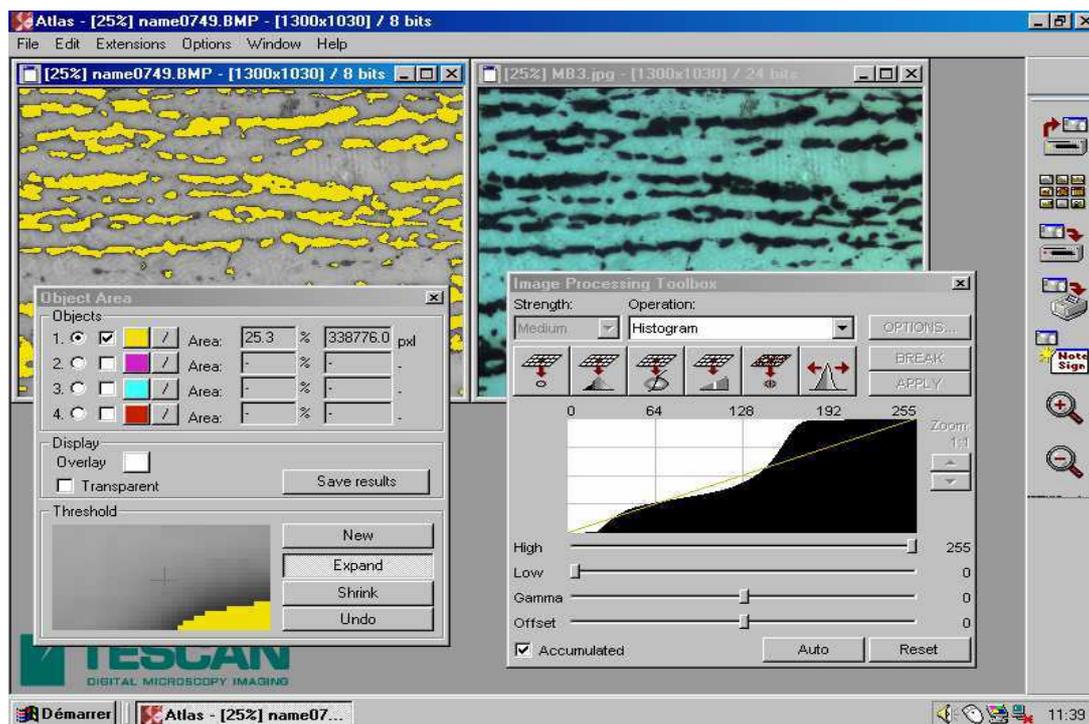


Figure III.9 : Interface du logiciel de traitement d'images ATLAS.

### III-5. Traitement d'anodisation des alliages d'aluminium

Avant l'anodisation, les échantillons ont été polis avec du papier SiC jusqu'à 1200, suivis d'un décapage chimique afin d'éliminer les dépôts d'alumine naturellement formés dans l'air. La préparation a été effectuée selon la procédure suivante: i) nettoyage à l'acétone, rinçage à l'eau, ii) les échantillons ont été plongés dans une solution de NaOH (1M) pendant 1 minute, iii) rincés à nouveau dans de l'eau désionisée, pesé plongés dans du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M), séché et pesé. Après cette préparation, l'anodisation a été immédiatement effectuée dans une cellule à deux électrodes avec comme cathode une feuille de titane, la densité de courant utilisée est de 16 mA.cm<sup>-2</sup> pendant 20 minutes dans une solution d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2M) à 21 °C. Une fois le temps écoulé, les éprouvettes sont rincées, séchées et pesées.

### III-6. Caractérisation électrochimique

Plusieurs techniques électrochimiques sont utilisées lors de cette thèse afin de caractériser le comportement électrochimique des éprouvettes d'aluminium anodisées ainsi que les éprouvettes en aciers duplex DSS 2205 :

- ✓ Le suivi de potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$  ou  $E_{\text{ocp}}$ ),
- ✓ Les courbes de polarisation potentiodynamique ou intensité/potentiel (voltamétrie),
- ✓ La spectrométrie d'impédance électrochimique.

### III-6.a Description de la cellule électrochimique

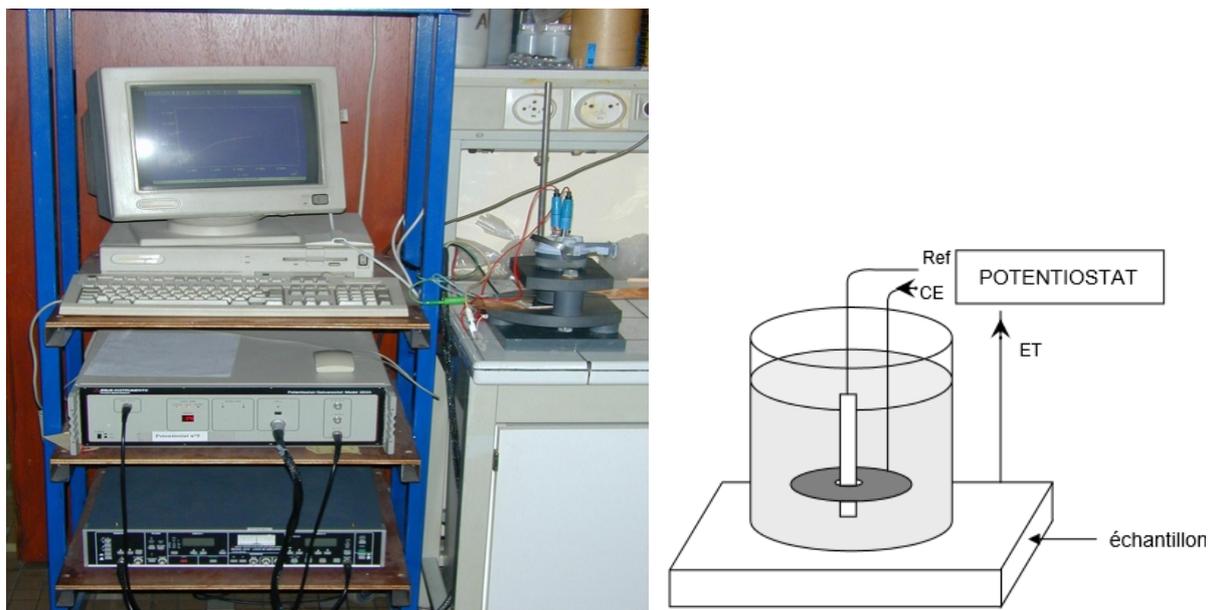
Avant de décrire ces différentes techniques, nous présenterons la cellule électrochimique que nous avons utilisée (Fig. III.10) ainsi que les conditions opératoires pour les deux types de matériaux.

#### ✓ Pour les alliages d'aluminium

La caractérisation électrochimique des alliages d'aluminium a été effectuée dans une cellule électrochimique contenant 50 mL d'une solution de  $K_2SO_4$  0,5M a pH= 7 qui correspond à des conditions non corrodantes (ou très peu corrodantes) de l'aluminium, afin de mesurer les caractéristiques initiales des couches, à température ambiante et sans agitation, où plongent trois électrodes : une électrode de référence au sulfate mercurieux saturé au  $K_2SO_4$  (ESS), dont le potentiel est de 650 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH), une contre-électrode constituée d'une grille plane de platine (CE), une électrode de travail qui est l'échantillon à analyser, disposé horizontalement au fond de la cellule (ET). L'aire de l'électrode de travail en contact avec la surface 14,5 cm<sup>2</sup> (éprouvettes anodisées). Les électrodes sont reliées à un potentiostat de type « Princeton Applied Research 283 » connecté à un analyseur de fréquence Solartron 1250. La mesure par spectroscopie d'impédance a été effectuée après une heure d'immersion avec une amplitude de 20 mV dans la gamme de fréquences [5mhz; 100kHz].

#### ✓ Pour les aciers DSS 2205

Les tests de polarisation potentiodynamique ont été réalisés à l'aide du même appareil, la cellule utilisée est constituée d'une électrode de travail en acier DSS 2205 avec une zone exposée de 0,5 cm<sup>2</sup>, la contre-électrode constituée d'une grille plane en platine et une électrode au calomel saturé (SCE) utilisée comme électrode de référence. La résistance à la corrosion par piqûres a été évaluée à température ambiante dans une solution à 3,5% de NaCl (eau de mer artificielle) et sans agitation. En comparaison à l'étude de la corrosion par piqûre, l'étude de la corrosion généralisée du DSS 2205 a été réalisée dans une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  0,5M à température ambiante et sans agitation. Les tests de polarisation potentiodynamique ont été effectués a une vitesse de balayage égale à 1 mV/s, ces tests ont été précédés par une immersion des échantillons dans l'électrolyte pendant 4 h jusqu'à obtention d'un état d'équilibre correspondant au potentiel de circuit ouvert. Cette étude électrochimique est doublée pour chaque éprouvette étudiée.



**Fig. III.10** : Cellule utilisée pour les mesures en électrochimie.

### III-6.b Techniques quasi-stationnaires

#### ✓ Suivi de potentiel

Cette technique permet de suivre l'évolution du potentiel libre de l'électrode en fonction du temps. L'échantillon immergé dans l'électrolyte va atteindre un état stationnaire plus ou moins rapidement selon les réactions qui s'effectueront à l'électrode.

#### ✓ Voltamétrie

La voltamétrie est une méthode potentiodynamique. La technique consiste à appliquer à l'électrode un potentiel ( $E$ ) variant linéairement avec le temps définissant la vitesse de balayage. La réponse en densité de courant ( $i$ ) nous permettra de tracer les courbes  $i=f(E)$ , caractéristiques des phénomènes électrochimiques qui se sont déroulées à l'électrode.

#### ✓ Chronoampérométrie

La Chronoampérométrie est une méthode électrochimique d'étude des réactions aux électrodes. Elle consiste à appliquer une tension et suivre la réponse en densité de courant en fonction du temps, nous obtiendrons les courbes  $i=f(t)$ .

### III-6.d Technique non stationnaire

#### ✓ Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Le principe de la spectroscopie d'impédance complexe consiste à mesurer la réponse en courant d'une électrode suite à une modulation sinusoïdale  $|\Delta E| \sin(\omega t)$ , variable en fréquence, du potentiel de polarisation  $E_s$ . Il est également possible de moduler un courant de polarisation  $I_s$  et de mesurer la réponse en potentiel.

Le choix du mode de mesure (potentiostatique ou galvanostatique) dépend du système électrochimique, en particulier, de la forme de la courbe courant-tension au voisinage du point de polarisation. Dans ce qui suit, nous utiliserons le cas d'une régulation potentiostatique.

Le signal perturbateur est de la forme :  $\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t)$ .

L'amplitude du signal doit être faible afin de conserver la linéarité du système électrochimique, le courant induit sera ainsi une sinusoïde déphasée d'un angle  $\phi$  par rapport

au potentiel :  $\Delta I = |\Delta I| \exp(j\omega t + \Phi)$ ,

D'où l'impédance :  $Z(\omega) = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \exp(j\Phi) = |Z| \exp(j\Phi)$ ,

$|Z|$  étant le module de l'impédance et  $\Phi$  l'angle de déphasage

L'impédance peut être définie comme un nombre complexe :

$$Z(\omega) = |Z| \{ \cos(\Phi) - j \sin(\Phi) \} = Re - jIm.$$

Plusieurs types de diagrammes peuvent être tracés pour représenter les variations de l'impédance électrochimique  $Z$ . Nous utiliserons essentiellement deux représentations: la première est la représentation de Bode qui consiste à tracer le logarithme du module de  $Z$  où de la phase de  $Z$  en fonction du logarithme de la fréquence ; la seconde est la représentation de Nyquist qui consiste à porter dans le plan complexe la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle pour différentes fréquences, la figure III-11, illustre un exemple de représentation des diagrammes d'impédances. L'utilisation du diagramme de Bode est mieux adaptée dans notre cas pour représenter l'impédance de l'interface électrochimique, car les valeurs de  $Z$  s'étendent sur plusieurs décades dans la gamme de fréquence considérée.

### III-6.e. Exploitation des diagrammes dans le cas d'une couche anodique

Des circuits électriques équivalents ont été développés pour simuler le comportement des couches d'oxyde AOO formées. De nombreux modèles [Hoa62, Wan14] ont été proposés pour caractériser le film d'oxyde selon son état dans le système. Dans le cas de cette étude, notre système est composé d'un substrat en aluminium, une couche poreuse qui repose sur une couche barrière et un électrolyte non corrodant en  $K_2SO_4$ .

La limite à haute fréquence (HF) correspond au thème  $R_s$ , la limite à basse fréquence (BF) correspond à la somme de toutes les résistances ( $R_s + R_p$ ). La résistance  $R_p$  englobe la résistance de la couche barrière  $R_{bar}$  et la résistance des pores  $R_{por}$  et la résistance du soluté  $R_s$ , ceci donc revient à écrire  $R_p = R_{bar} + R_s + R_{por}$ . [Jor07].

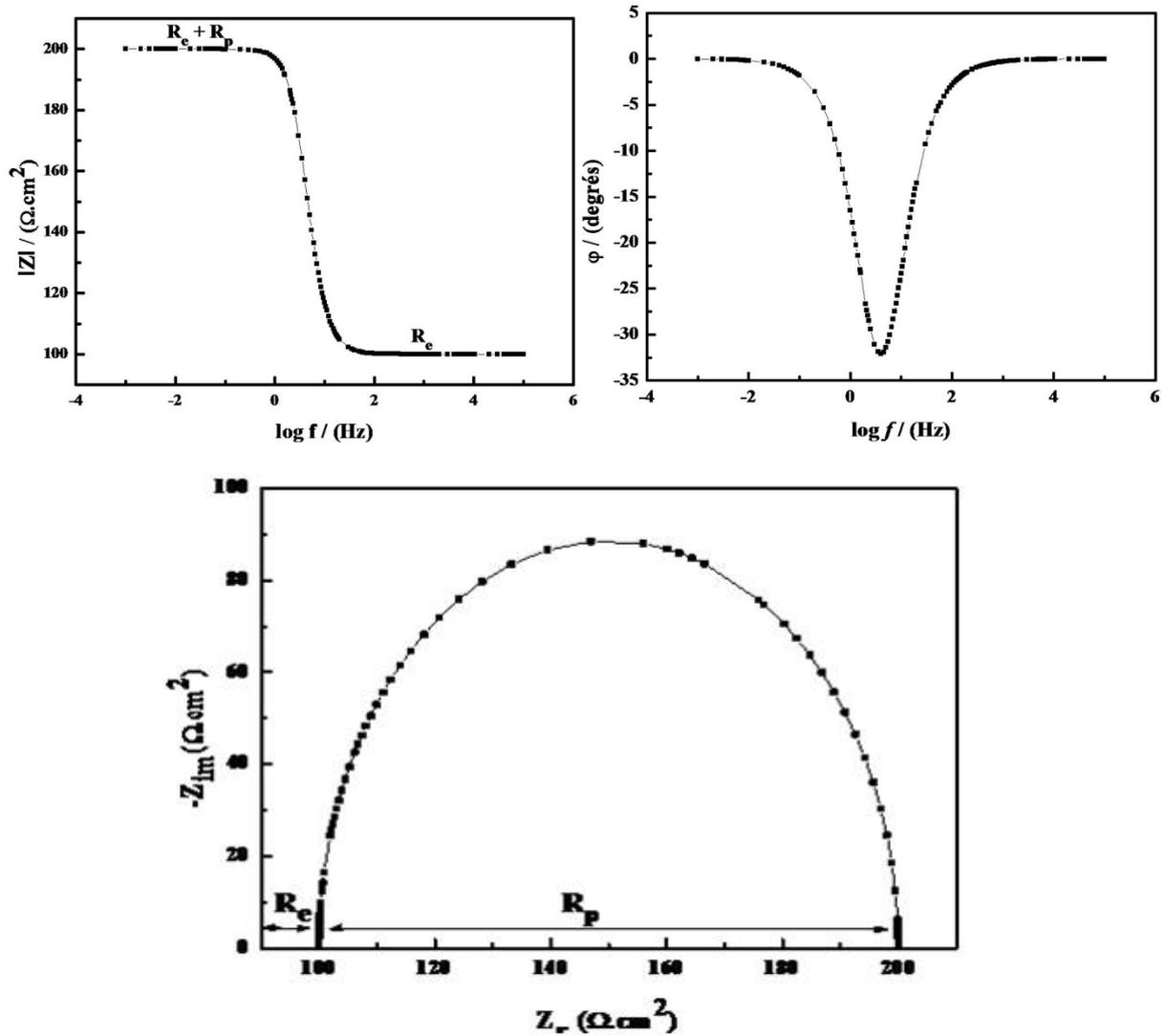


Fig. III.11 : Exemple de représentation de l'impédance :

a) Représentation de Bode, b) Représentation de Nyquist

## Références Bibliographiques

- [Cau88] **P. Caussin, J. Nusinovici and D.W Beard**, *Programme version 3.2, Adv. X-Ray Anal.*, (1988), 31- 42.
- [Jor07] **J-B. Jorcin**, *spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages al-cu*, Thèse de doctorat Toulouse, (2007).
- [Gon99] **J.A. Gonzalez, S. Feliu Jr, A.K Bautista, E. Otero and S.Feliu**, *Changes in cold sealing aluminium oxide films during ageing*, *J.Appl. Electrochem* 29, (1999), 845-854.
- [Hoa62] **T.P.Hoar and G.C. Wood**, *Sealing of porous anodic oxide films on aluminium*, *Electrochim. acta* 7, (1962), 333-353.
- [Hit86] **J. Hitzig, K. Jüttner and W.J. Lorentz**, *AC-impedance measurements on corroded porous aluminum oxide films*, *J. Electrochem.Soc*, 133, (1986), 887-892.
- [Kan72] **K. Kanayama and S. Okayama**, *Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets*, *J.Phys D.Appl.Phys* 5, (1972), 43-58.
- [Jol94] **J.P Jolivet, J.Livage and M. Henry**, *De la solution à l'oxyde*, CNRS Editions, EDP Sciences, (1994).
- [Mer94] **C. Merlet**, *An accurate computer correction program for quantitative electron probe microanalysis*, *Mikrochim. Acta* 114-115, (1994), 363-376.
- [Red91] **A. Redjaimia, G. Metauer and M. Gantois**. *Decomposition of delta ferrite in a Fe-22Cr-5Ni-3Mo-0.03C Duplex stainless steel. A morphological and structural study*, *Duplex Stainless Steels' 91*, Beaune, France, (1991), 119-126.
- [Vil07] **P.Villars and K. Cenzual**, *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on CD-ROM)*, Version 1.0, Release 2007/8, ASM International®, Materials Park, Ohio, USA.
- [Wan14] **J. Z. Wang, C. H. Xu, W. Cao, and Y.He**, *Electrochemical impedance characterization of porous aluminum oxide after different stages of two-step anodization*, *Adva. Mat. Res.*, 953-954, (2014), 1282-1285.

**CHAPITRE IV**  
***RESULTATS ET INTERPRETATIONS***

# CHAPITRE IV

## RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

---

---

Ce chapitre est subdivisé en deux grandes parties :

On s'intéressera en premier lieu à l'influence de la microstructure de l'alliage d'aluminium AA2214-T6 sur les morphologies et les propriétés électrochimiques des films d'oxyde d'alumine anodique (AAO) formés, celle-ci sera comparée à l'alliage pur d'aluminium AA1050 ; suite aux résultats obtenus on essaiera, du moins pour ce travail, d'entreprendre une voie parmi plusieurs voies qu'est la modification de l'alliage par traitement thermique et voire par la suite son effet sur la microstructure AAO.

La deuxième partie, quant à elle, traitera l'évolution de la cinétique de précipitation de la phase  $\sigma$  dans la microstructure du DSS2205 suite aux différents traitements thermiques et la corrélation de cette cinétique de précipitation à l'évolution du potentiel de piqûration.

---

---

## Partie A

### Influence de la microstructure de l'alliage d'aluminium AA2214 sur les morphologies et les propriétés électrochimiques des films d'oxyde d'alumine anodique (AAO)

La première étape est consacrée à la caractérisation microstructurale et électrochimique des alliages d'aluminium 1050 et 2214-T6 ainsi qu'à l'influence de la microstructure de ces deux alliages sur les couches d'oxydes formées suite au procédé d'anodisation.

La seconde étape quant à elle traite l'effet du traitement thermique T4 appliqué à l'alliage AA2214 sur la microstructure et par conséquent sur la couche d'oxyde formée AAO.

#### IV.A.1. Caractérisation microstructurale des alliages AA2214 -T6 et AA1050

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage AA2214-T6 est représenté par la figure IV.1. Les pics obtenus sont indexés à l'aide du logiciel EVA qui permet d'identifier les phases par comparaison à des fichiers de la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

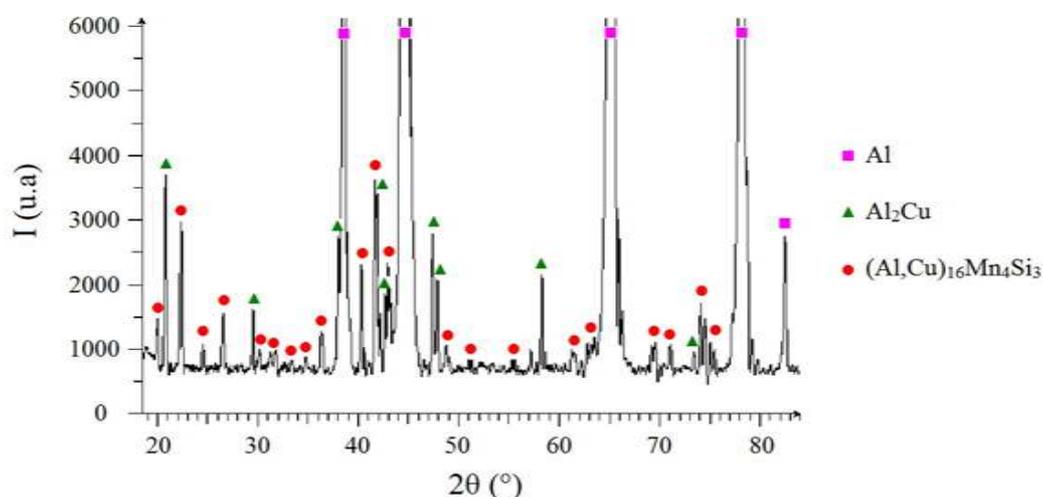


Figure IV. 1: Spectre DRX de l'alliage AA2214-T6.

Les structures cristallographiques des phases d'Al,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu et Al<sub>16</sub>Mn<sub>4</sub>Si<sub>3</sub> ont été identifiées, celles-ci sont en accord avec celles rapportées dans la littérature [Sug98]. Les paramètres de réseau de la phase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu sont identiques à ceux définis par Meetsma et al [Mee89]. Concernant le composé Al<sub>16</sub>Mn<sub>4</sub>Si<sub>3</sub> (cubique, groupe spatial  $Pm\bar{3}$ ), le paramètre de maille est  $a = 1.2596 \text{ \AA}$ . Celui-ci est légèrement modifié par rapport à celui proposé par Sugiyama ( $a = 1.2643 \text{ \AA}$ ) [Sug98].

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage AA2214-T4 n'était pas différent de celui de l'AA2214-T6, c'est la raison pour laquelle il n'est pas rapporté dans cette étude.

Le tableau IV.1 présente la composition moyenne, en % atomique des éléments de ces phases, déterminée en utilisant la microsonde de Castaing (Electron Probe Microanalyser, EPMA). Un soin a également été apporté à la sélection de l'analyse des points afin d'éviter la contribution de la matrice d'alliage adjacente. Les compositions données correspondent à la moyenne de 15 points d'analyses.

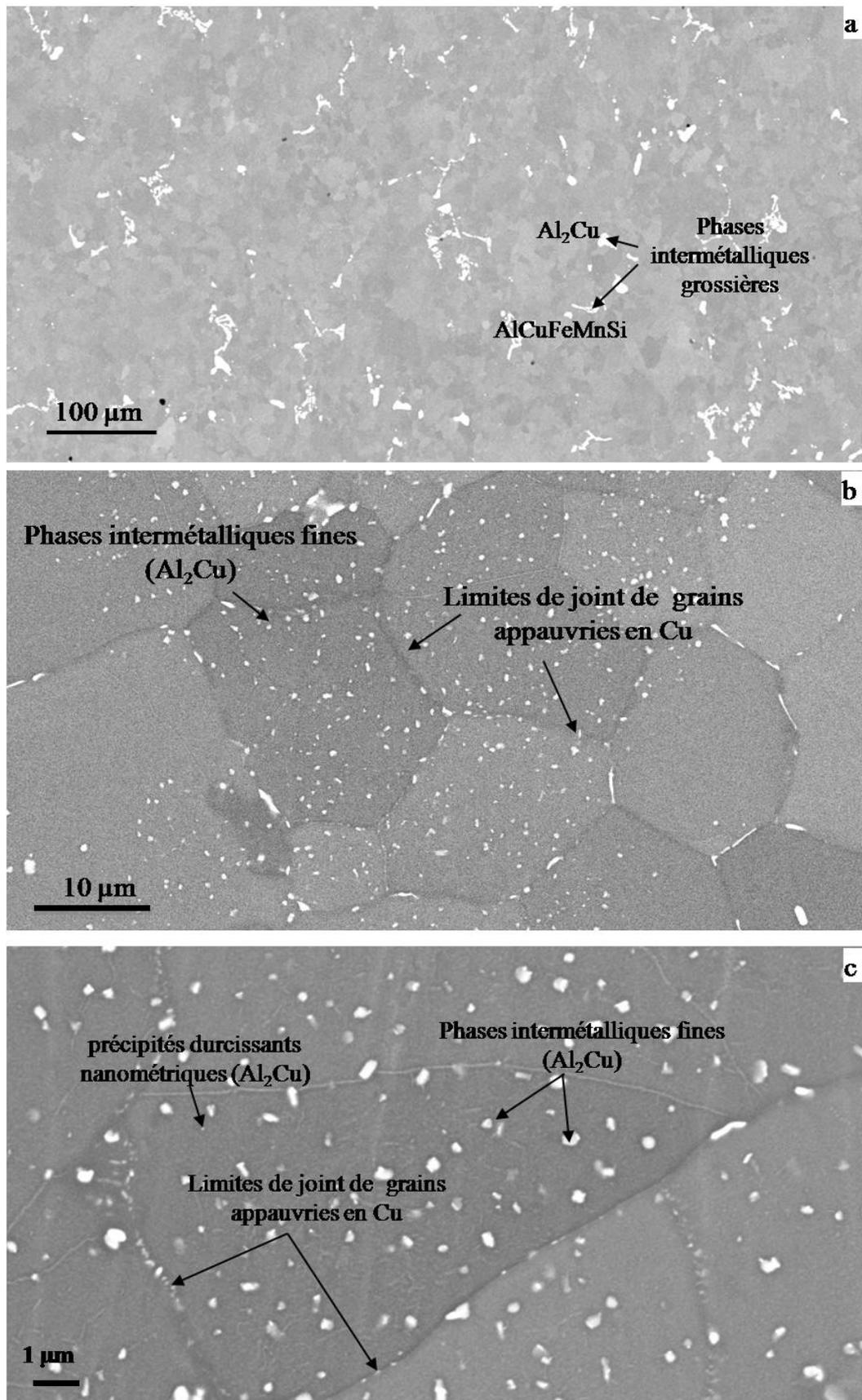
**Tableau IV. 1:** Composition chimique moyenne (% atomique) des phases intermétalliques larges  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu et Al<sub>16</sub>Mn<sub>4</sub>Si<sub>3</sub> déterminée par EPMA.

Phases	Al	Cu	Fe	Mn	Si	Mg
$\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu	68.2 ± 0.8	30.9 ± 0.9	-	0.1 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.25 ± 0.05
Al <sub>16</sub> Mn <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	69.7 ± 0.2	3.4 ± 0.3	6.9 ± 0.26	9.6 ± 0.3	10.4 ± 0.12	0.1 ± 0.05

La composition de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu correspond à celle prédite dans le diagramme de phase binaire Al-Cu [Ans98, Pon11]. Le composé Al<sub>16</sub>Mn<sub>4</sub>Si<sub>3</sub> contient également du Cu et du Fe, Ces métaux se substituent principalement au Mn dans la structure cubique. Dans ce qui suit, ce composé est nommé AlCuFeMnSi.

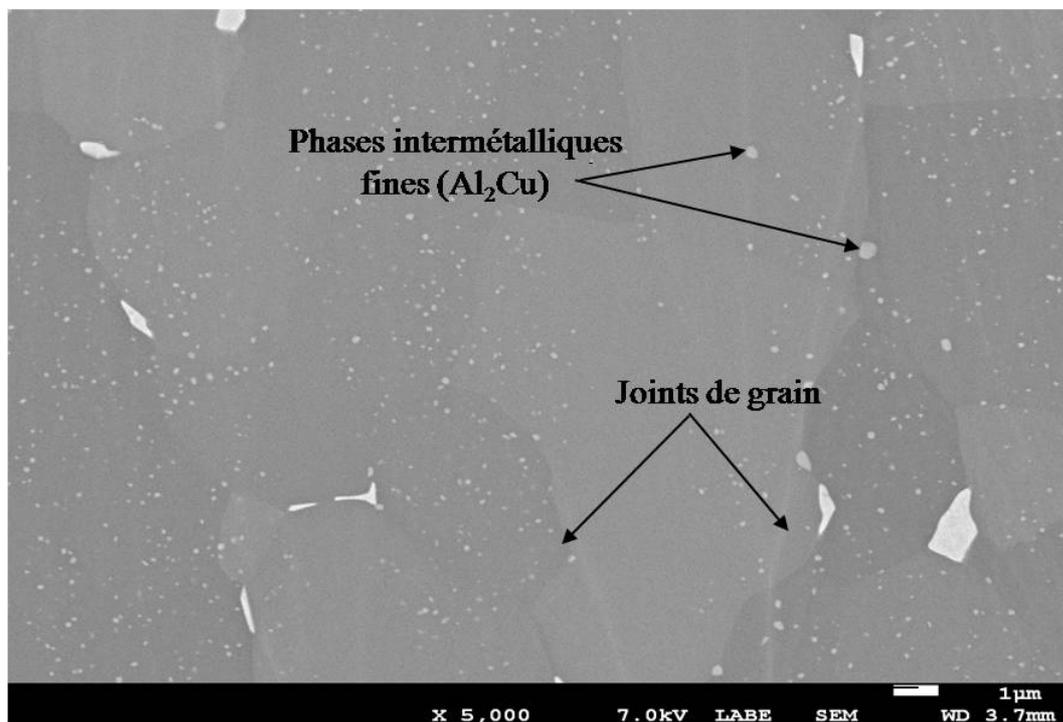
La figure IV.2 présente la microstructure d'A2214-T6 à plusieurs agrandissements. La taille moyenne des grains est de 16.49 ± 2.31 µm. Trois populations de phases intermétalliques peuvent être identifiées selon le contraste (régions brillantes): i) les plus larges sont  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu et AlCuFeMnSi (figure IV.2a) ; ii) des phases avec une taille intermédiaire de 231 ± 38 nm sont les  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu (figure IV.2b), iii) une population de taille nanométrique avec une taille de 77.25 ± 9.01 nm qui correspondent aux précipités durcissants d' $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu (figure IV.2.c).

Les limites des joints de grain apparaissent plus sombres qu'à l'intérieur du grain, ceci est sûrement dû à l'appauvrissement en Cu au niveau des joints de grains.



**Figure IV. 2 :** Observation SEM en surface de la microstructure de l'alliage AA2214-T6 à différents agrandissements.

La figure IV.3 montre la microstructure d'AA2214-T4 obtenue après un traitement thermique à 500 °C pendant 2 heures du AA2214-T6. En comparant cette microstructure à celle du AA2214-T6 (figure IV.2c), seuls les précipités de taille nanométrique d' $\text{Al}_2\text{Cu}$  semblent avoir disparus. À cette température, et pour une matrice d'aluminium à plus de 4 % at en Cu, les précipités d' $\text{Al}_2\text{Cu}$  devraient se dissoudre selon [Pon11], mais au vue de la figure IV.3, les phases intermétalliques fines d' $\text{Al}_2\text{Cu}$  sont toujours présentes. Une étude plus approfondie de cet effet nécessite une investigation par microscopie électronique à transmission MET qui, faute de moyens, sort du cadre de la présente étude.



**Figure IV. 3 :** Observations SEM en surface de la microstructure d'AA2214-T4.

La figure IV.4 montre la microstructure de l'alliage d'aluminium AA1050, celui-ci correspond à un lot industriel d'aluminium pur où le Fe et le Si sont présents avec une composition de 0,4 et 0,25% en poids, respectivement. Le contraste des grains obtenu grâce à la méthode de polissage par faisceau d'électrons déjà décrite au chapitre III, a permis d'évaluer la taille des grains à  $(3.44 \pm 0.7) \mu\text{m}$ . La microstructure est composée principalement d'aluminium pur avec quelques intermétalliques riches en Fe de  $(1.46 \pm 0.1) \mu\text{m}$  de taille, très probablement les précipités d' $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ .

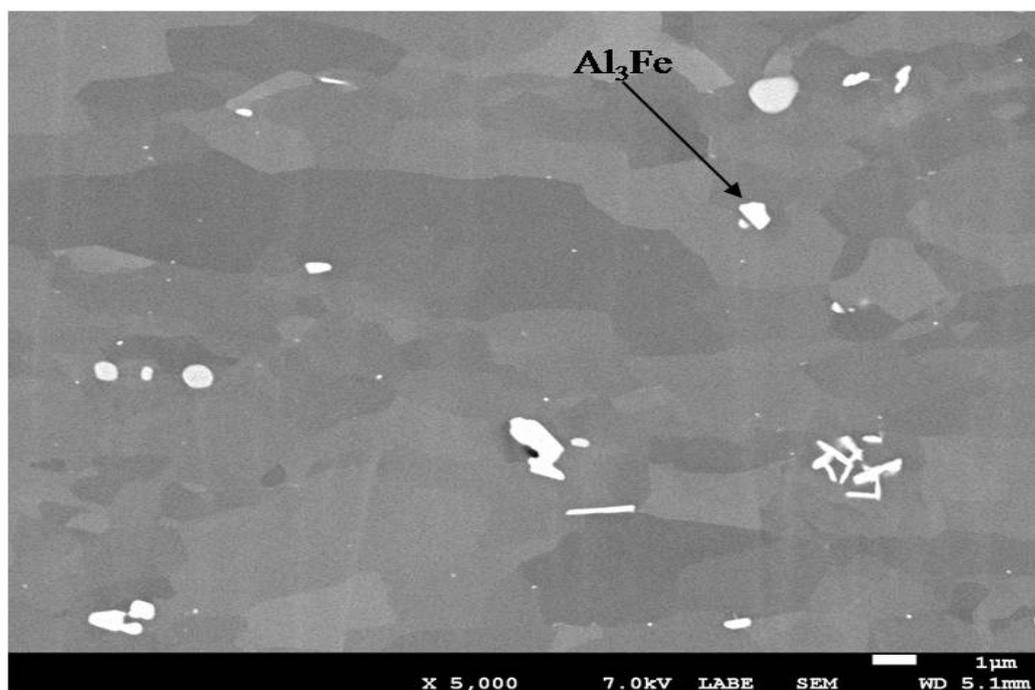


Figure IV. 4 : Observations SEM de surface de la microstructure d'AA1050.

#### IV.A .2 . Anodisation d'AA1050 et AA2214-T6 et d'AA2214-T4

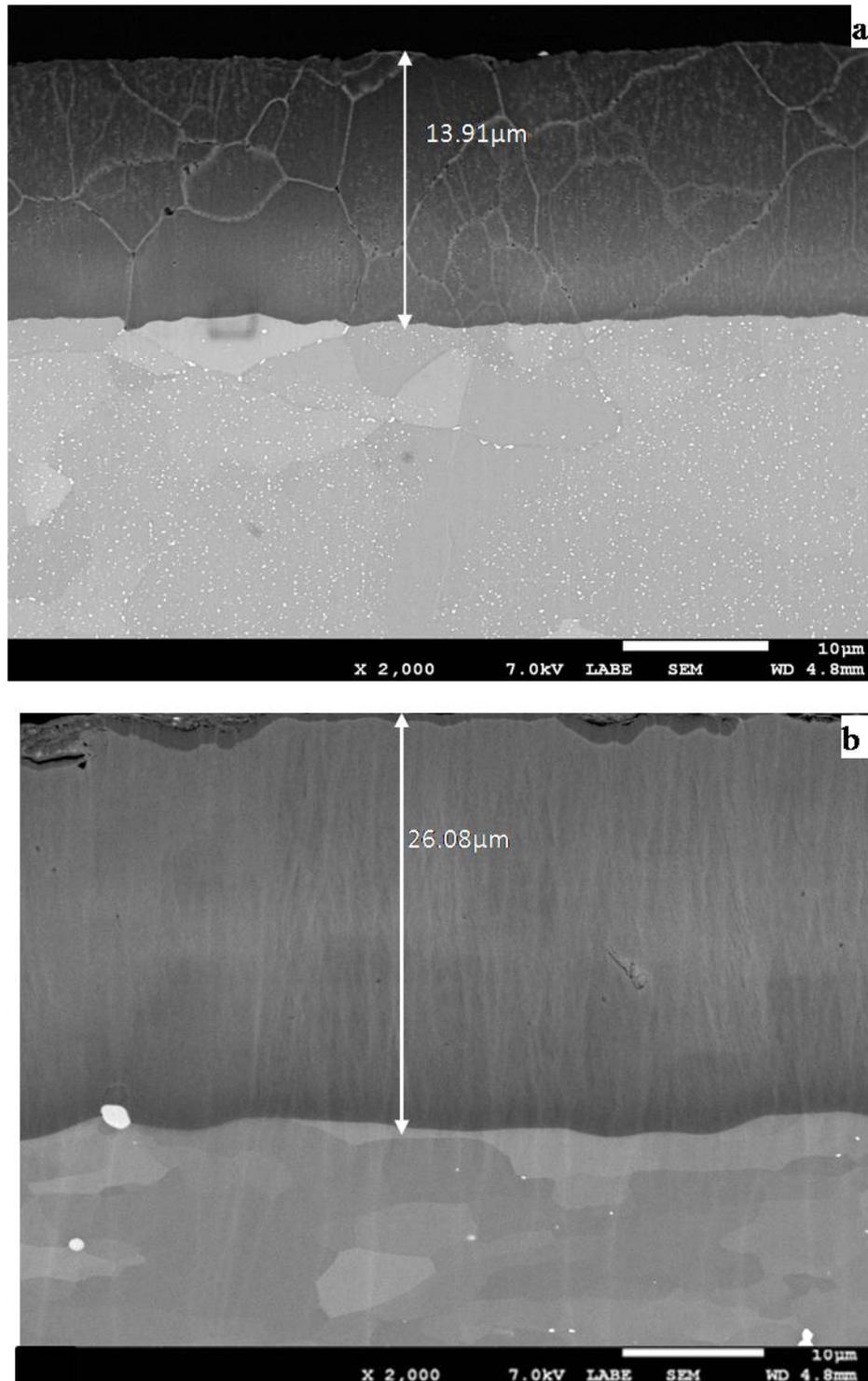
L'anodisation a été réalisée en imposant une densité de courant constante de  $16 \text{ mA.cm}^{-2}$  dans un milieu d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2M). Pour l'AA1050, une augmentation rapide de la tension jusqu'à 14.8 V a été enregistrée, elle diminue par la suite, puis se stabilise à la valeur de 14.1 V après quelques secondes décrivant ainsi un état d'équilibre à la fin de l'anodisation. Contrairement à l'AA1050, la tension enregistrée pour l'AA2214-T6 augmente jusqu'à 16,5 V dans la première seconde et reste pratiquement constante le long du processus d'anodisation (20 minutes). Les échantillons sont rapidement retirés de l'acide sulfurique, rincés à l'eau, séchés et pesés.

La variation de la masse (pour une surface proche de  $24 \text{ cm}^2$ ) est égale, respectivement, à -6,7 et +15,5 mg pour 2214-T6 et 1050 ; afin de s'assurer de la reproductibilité des valeurs, plusieurs prélèvements de masse ont été effectués. Cette différence de masse, doit être principalement attribuée à la dissolution complète des éléments d'addition (Cu, Mn, Mg) dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lors de l'oxydation anodique de l'alliage AA2214-T6.

De plus, une quantité significative de bulles d'oxygène a été observée lors de l'anodisation dans le cas du 2214-T6 alors que seulement quelques bulles sont apparues pour l'alliage AA1050. Ceci est aussi dû à la présence du cuivre connu pour catalyser l'oxydation de l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  et par conséquent réduire le rendement de l'anodisation [Zho99].

**IV.A .2.a . Caractérisation de l'AAO après anodisation du AA1050 et du AA2214-T6**

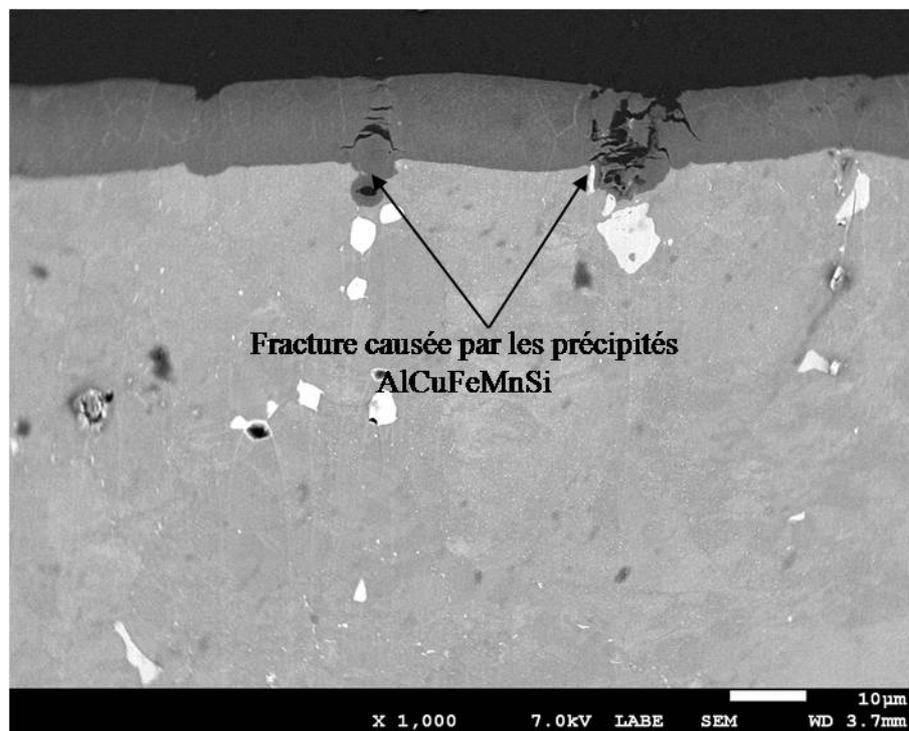
La figure IV.5 présente les sections transversales obtenues après une préparation métallographique fine (polissage par faisceau d'ions), l'épaisseur de la couche du AAO pour AA1050 est de  $26,08 \pm 0,2 \mu\text{m}$  alors qu'elle atteint  $13,91 \pm 0,2 \mu\text{m}$  dans le cas du AA2214-T6.



**Figure IV. 5 :** Observations SEM en section de l'AAO formé sur : a) AA2214-T6, b) AA1050.

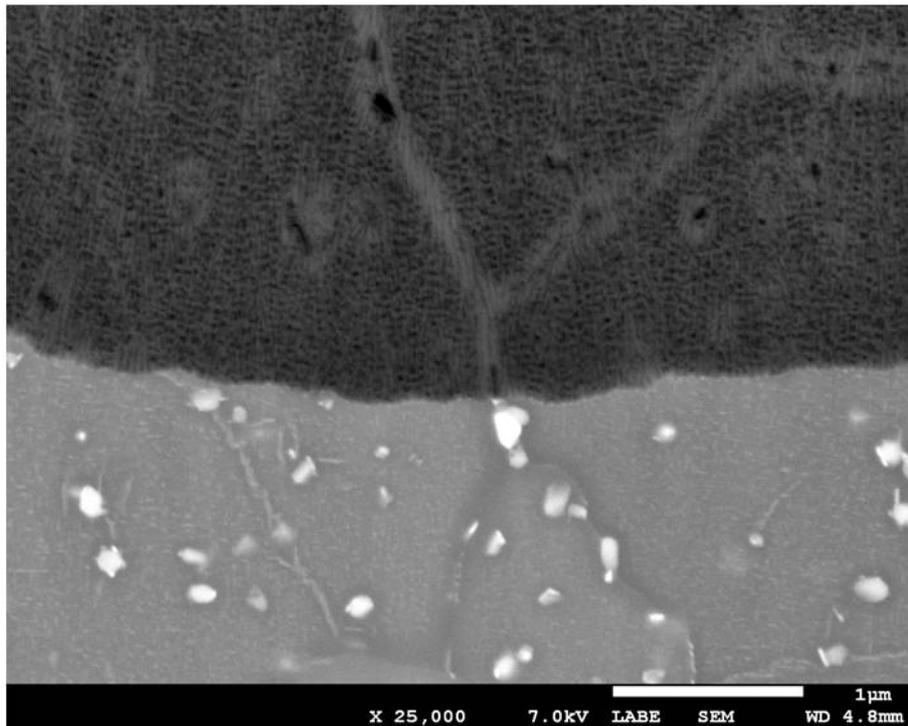
On peut observer une parfaite continuité entre la couche d'oxyde et le substrat pour les deux alliages. Pour 2214-T6, la microstructure initiale de l'alliage apparaît clairement dans la couche d'oxyde. Les joints de grains sont plus brillants que le centre du grain (figure IV.5a). Ces domaines limités par les joints et qui apparaissent plus claires sont allongés dans la direction perpendiculaire au substrat par rapport aux grains d'alliage initiaux.

La figure IV.6 montre l'effet que peuvent avoir les précipités les plus larges. Ceux-ci ont une taille du même ordre de grandeur que celles des défauts trouvés dans la couche d'oxyde qu'on peut qualifier de défauts très importants dans l'AAO. Ces observations ont déjà été faites par d'autres auteurs pour d'autres alliages d'aluminium (2099-T8 [Ma11], 7050 [Liu09] 7075 [Sae08]).



**Figure IV. 6 :** Observations SEM en section de l'AAO formé sur AA2214-T6.

L'effet des particules fines et nanométriques dans l'AA2214-T6 est mis en évidence sur la figure IV.7, où l'interface de la couche oxyde/substrat le montre clairement.

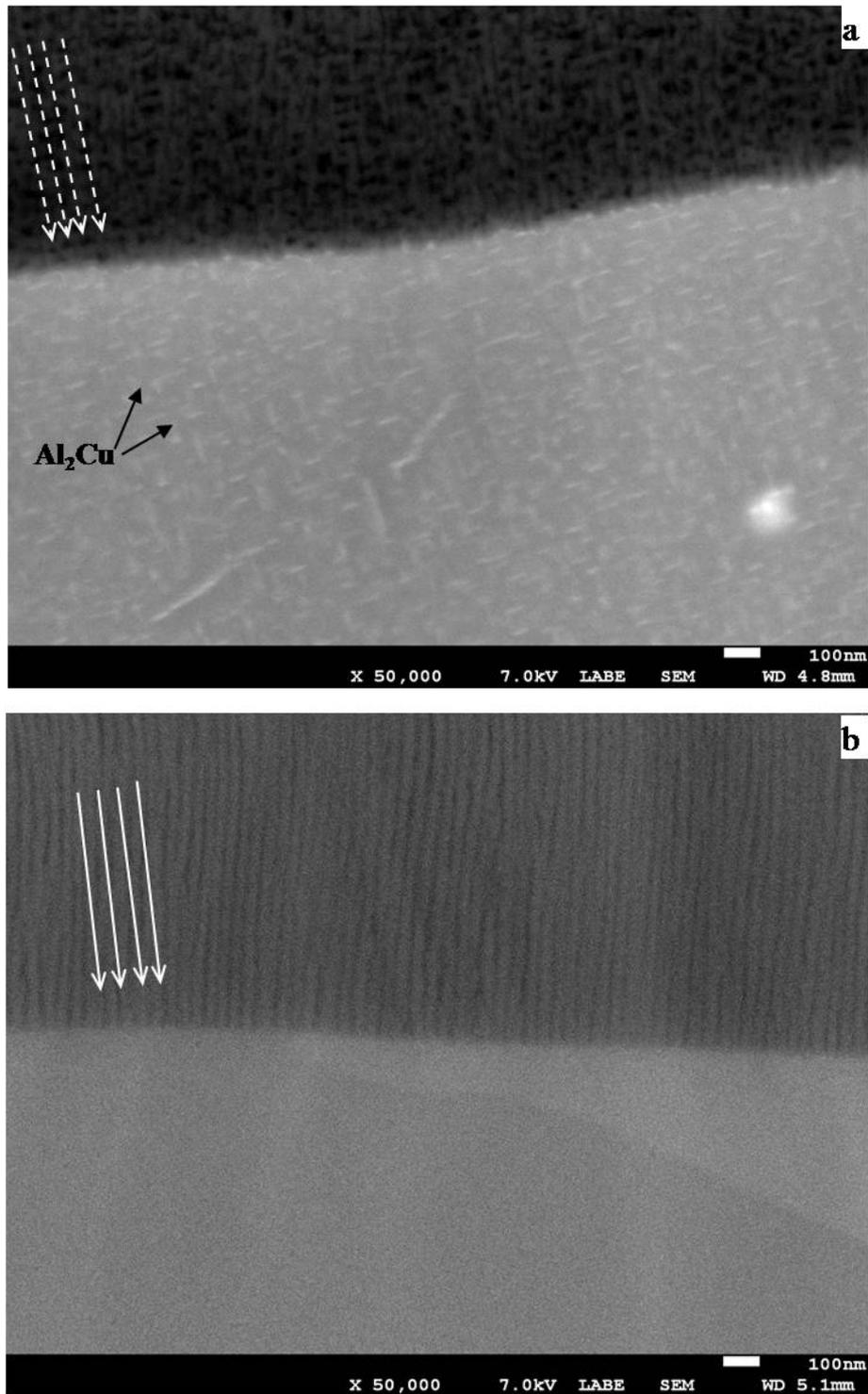


**Figure IV. 7 :** Observations SEM en section de l'interface substrat-AAO pour AA2214-T6.

Cette image montre clairement une continuité structurale entre le substrat et la couche d'oxyde formée. En effet, les joints de grain de la matrice progressent continuellement dans la couche AAO, et ils demeurent visibles. Ces derniers conduisent lors de l'anodisation à la formation d'un oxyde moins poreux contrairement au centre des grains où se trouvent les particules nanométriques d' $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Par conséquent, ces régions apparaissent plus claires que la région formée au-dessus du centre des grains.

Les fines particules ont conduit à la formation de trous de même ordre de grandeur que celles observées dans la matrice. La présence des particules nanométriques au centre des grains de la matrice ont conséquemment induit une grande porosité dans l'AAO. Les auteurs Dasquet et al [Das00] ont indiqué que l'AAO ressemble à une structure d'éponge bien étalée sur le substrat.

La structure d'AAO dans l'alliage AA2214T-6 a été comparée à celle obtenue par le même procédé sur l'alliage AA1050 ; les figures IV.8a.b mettent en évidence l'interface substrat-AAO à fort agrandissement pour les deux alliages.



**Figure IV. 8 :** Observations SEM en section des coupes transversales d'alliages anodisés a) 2214-T6 et b) 1050.

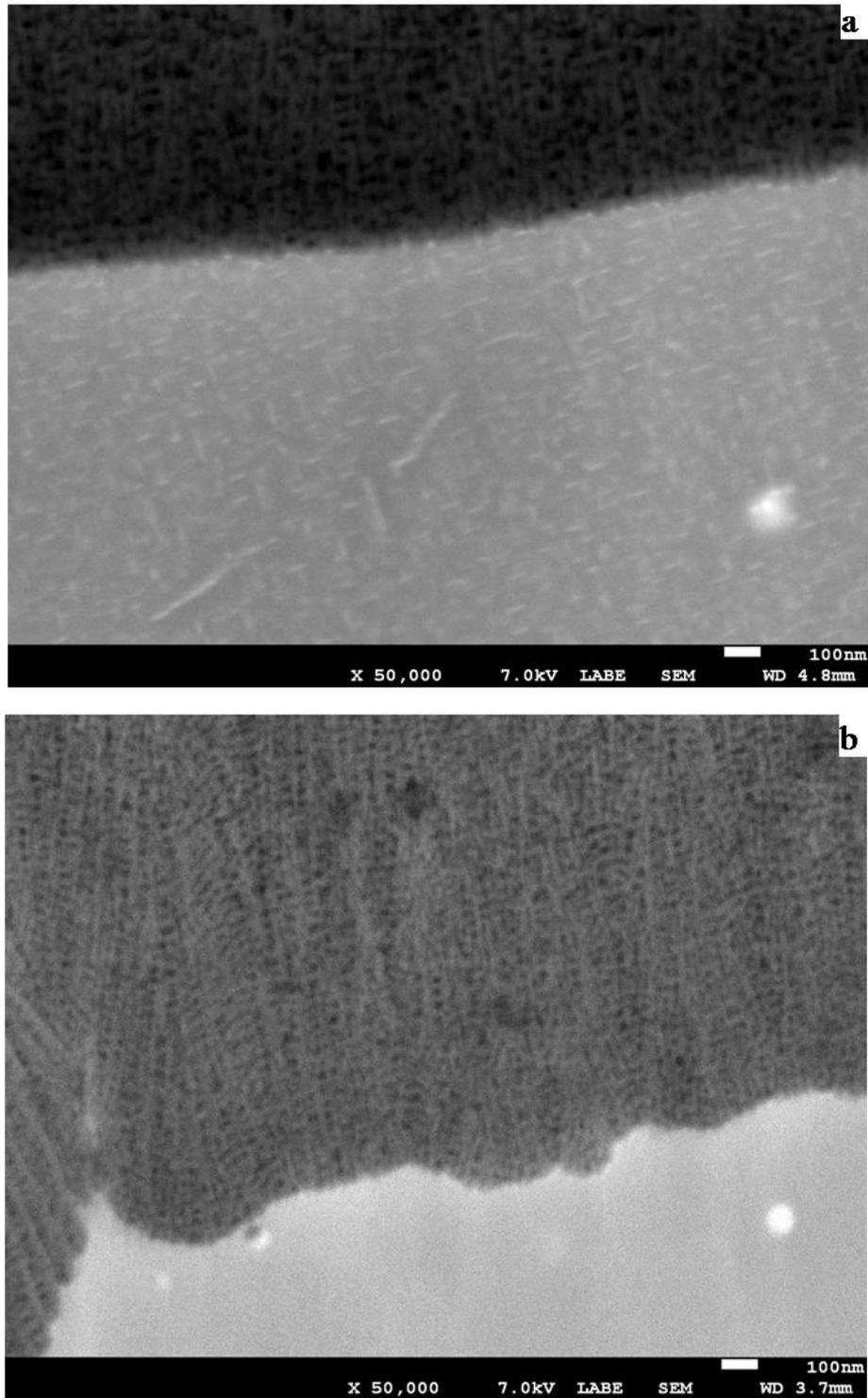
Un arrangement très régulier a été clairement observé dans L'AAO pour l'AA1050. En effet, on voit bien que des pores longitudinaux orientés perpendiculairement au substrat se sont formés (mise en évidence par les flèches sur la figure IV.8b).

Dans le cas de l'AA214-T6, la structure poreuse longitudinale est présente (mise en évidence par les flèches sur la figure IV.8a), sauf que dans ce cas, un second réseau de porosité apparaît causant ainsi une irrégularité dans l'AAO.

Cette porosité doit principalement être associée à la dissolution du Cu contenu dans les précipités nanométriques durcissants. Les flèches de la figure IV.8a indiquent la position des pores longitudinaux, la direction de la croissance de l'AAO ainsi que l'emplacement de la croissance de l'oxyde (zone de conversion).

#### **IV.A .2.b . Caractérisation de l'AAO après anodisation d'AA2214-T6 et d'AA2214-T4**

Afin de diminuer la quantité de nano-porosité dans l'AAO formé sur AA2214-T6, ce dernier a été recuit à 500 ° C avant l'anodisation. Ce traitement thermique correspond à celui qui est généralement utilisé pour les alliages d'aluminium 2XXX. La figure IV.9 met en évidence la comparaison de la microstructure de l'AAO à l'interface oxyde-alliage pour les traitements thermiques T4 et T6 des deux alliages.



**Figure IV. 9 :** Observations SEM en section des alliages anodisés  
a) 2214-T6 et b) 2214-T4.

On peut remarquer que les deux couches d'AAO sont clairement similaires bien que la solution solide d'Al pour T4 (figure IV.9b) ne contienne aucun précipité nanométrique d' $\text{Al}_2\text{Cu}$ .

De plus, une quantité significative de bulles d'oxygène a été observée lors de l'anodisation dans le cas du 2214-T4 alors que seulement quelques bulles sont apparues pour l'alliage AA1050.

Nous devons donc admettre qu'il n'y a aucun effet du traitement thermique T4 sur le processus d'anodisation. Cette observation a déjà été faite par Zhou et al [Zhou11] qui ont observé un enrichissement en Cu à l'interface substrat-AAO après anodisation de l'alliage Al-2at.% Cu monophasé. Ainsi, ils supposent que la chaleur dégagée lors de l'anodisation à l'interface substrat-AAO est suffisante pour que la diffusion se fasse et que les particules nanométriques d'Al<sub>2</sub>Cu se constituent de nouveau.

#### **IV.A.2.c. Étude et caractérisation électrochimique des alliages AA2214-T6, AA2214-T4 et 1050 anodisés**

Les expériences EIS ont été réalisées à la fois avant et après l'anodisation des alliages AA2214-T6, AA2244-T4 et AA1050. Le potentiel de circuit ouvert de ces alliages était respectivement, de -0,6 et -0,9 V / SSE après 1 heure d'immersion. Les résultats d'impédance tel que montré dans la figure IV.10 et figure IV.11, sont représentés par le digramme de Bode et de Nyquist ( $\log |Z| = f(\log \nu)$  avec :  $\nu$  la fréquence.

Pour les AAO, la résistance de la couche poreuse ( $R_{por}$ ) et la capacité ( $C_{por}$ ) sont négligeables car le transport des espèces ioniques n'est pas limité par les pores colonnaires. En conséquence, les résultats de l'EIS reflètent principalement la résistance du soluté ( $R_s$ ) et les caractéristiques de la couche barrière (résistance et capacité, respectivement,  $R_b$ ,  $C_b$ ), on a donc la résistance de polarisation englobe la somme de  $R_p = R_{bar} + R_{por} + R_s$ .

L'objectif de la méthodologie suivie était donc d'évaluer l'effet de la microstructure de l'alliage sur les propriétés électrochimiques de la couche barrière. Enfin, il faut noter que les expériences ont été reproduites 3 à 4 fois pour assurer la reproductibilité.

L'impédance à basse fréquence correspond à la somme de la résistance de l'électrolyte et de la résistance de la couche barrière tandis que la valeur à haute fréquence correspond à la résistance de l'électrolyte [Hit84, Hit86].

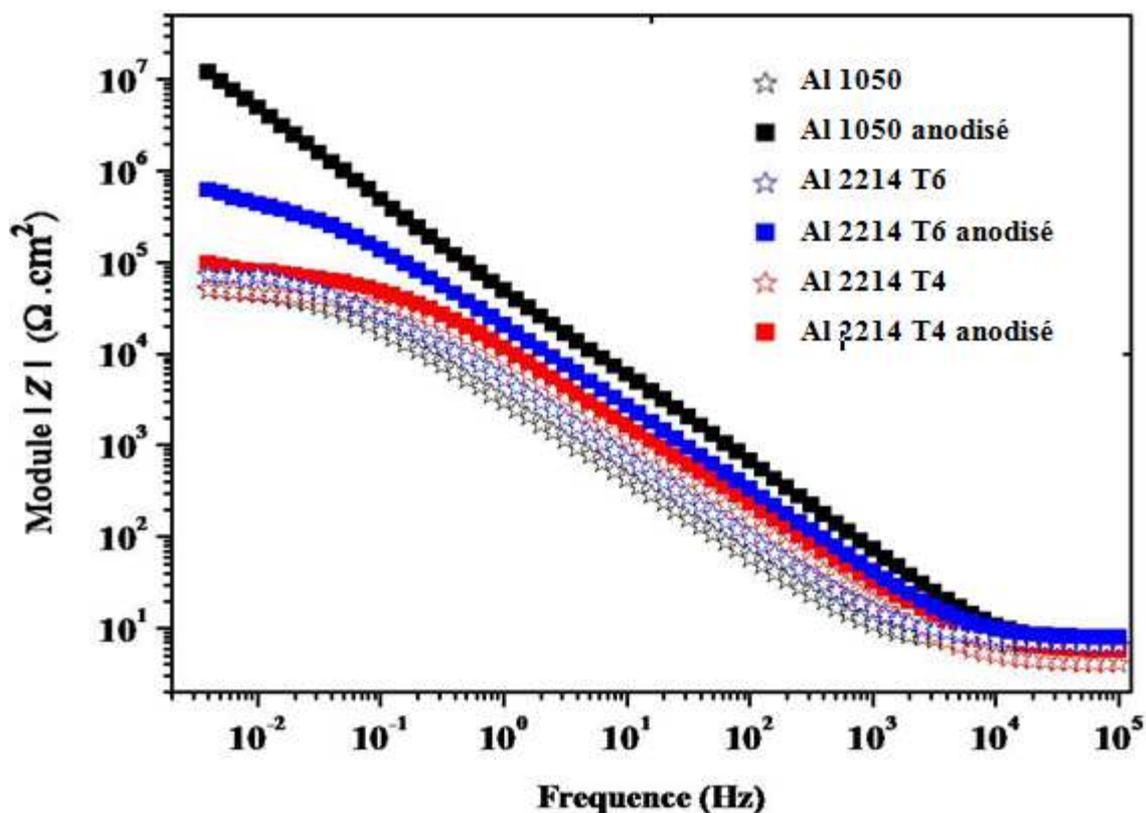


Figure IV. 10 : Diagramme de Bode des éprouvettes AA1050, AA2214-T6 et AA2214-T4 dans  $K_2SO_4$  avant et après anodisation

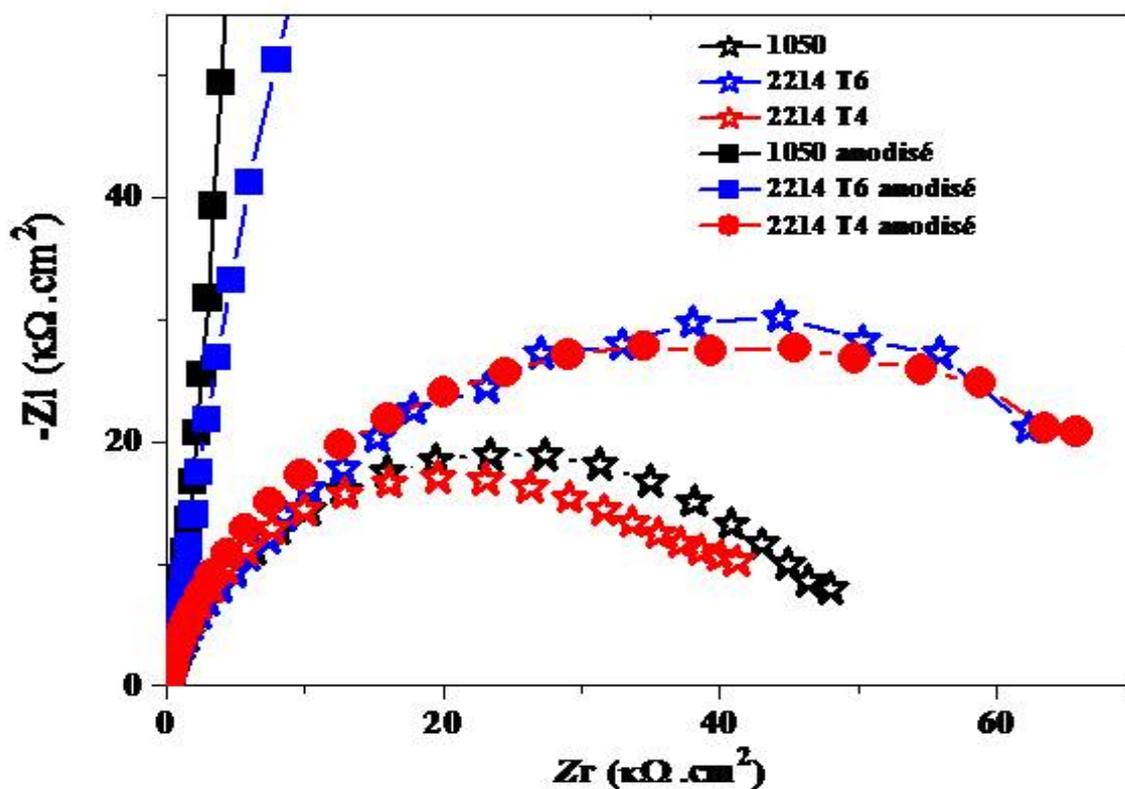


Figure IV. 11 : Diagramme de Nyquist des éprouvettes AA1050, AA2214-T6 et AA2214-T4 dans  $K_2SO_4$  avant et après anodisation.

Après 1 h d'immersion des alliages AA1050, AA2214-T6 et AA2214-T4 dans une solution non agressive de  $K_2SO_4$ , l'impédance à basse fréquence atteint  $50k\Omega$  (où  $15,9 k\Omega cm^{-2}$ ). Après le procédé d'anodisation l'évolution devient significative, particulièrement concernant l'alliage AA1050 qui enregistre une valeur de résistance 3 fois plus grande que celle enregistrée pour l'alliage AA1050 non anodisé. Ceci démontre la grande efficacité de la couche barrière formée qui limite conséquemment le flux de courant.

Contrairement à nos attentes, l'impédance à basse fréquence pour les échantillons anodisés n'était pas si différente de celle mesurée sur les alliages non anodisés; elle était légèrement plus élevée dans le cas de l'AA2214-T6 anodisé. Par conséquent, les résultats électrochimiques viennent confirmer la similitude dans la microstructure de la couche AAO pour les alliages AA2214-T6 et AA2214-T4 tel que montré sur la figure IV.9.

#### IV.A .2.d . Exploitation et modélisation des diagrammes d'impédance

Le circuit électrique équivalent qui modélise les digrammes d'impédance tel que proposé la figure IV.12, paraît le mieux adapté à notre système étudié.

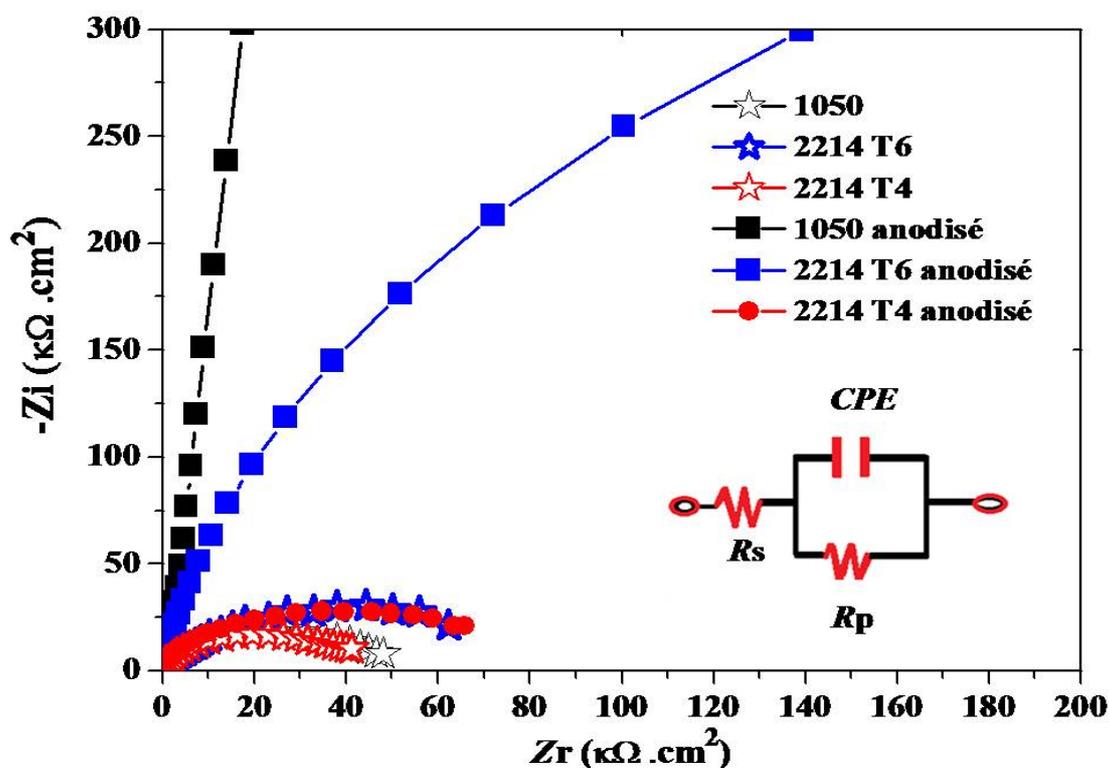


Figure IV. 12 : Diagramme de Nyquist et circuit équivalent des éprouvettes AA1050, AA2214-T6 et AA2214-T4 dans  $K_2SO_4$  avant et après anodisation.

Le circuit proposé reflète un système d'alliage d'aluminium anodisé immergé dans un milieu non corrodant de  $K_2SO_4$ , ce dernier n'altère guère la surface exposée. Ceci est en bon accord avec le travail de Wang et al [Wan14], ils rapportèrent que dans le cas où on est en présence d'une solution corrosive tel que NaCl, la surface exposée devient très rugueuse, engendrant par conséquent une deuxième constante de temps.

Le choix de ce milieu était dans le but d'éviter la dissolution continue de l'alliage ; c'est pour cette raison qu'un simple circuit équivalent nous a suffi à appréhender le système en question, et donc en est en présence d'une résistance du soluté en série avec une impédance de la couche anodique, ce résultat est en concordance avec les travaux de Han et al [Han00]. Le tableau IV 2 regroupe les différents paramètres de modalisation.

**Tableau IV 2:** Paramètres modélisés à partir du circuit électrique équivalent considéré

Alliages	$R_s(\Omega.cm^2)$	$CPE (\mu\Omega^{-1}S^n.cm^2)$	$n$	$R_p (k\Omega.cm^2)$
Al 1050 (NA)	6.41	$6.83 \cdot 10^{-5}$	0.86	51
<b>Al 1050 (A)</b>	<b>7.01</b>	<b><math>3.14 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b>0.96</b>	<b>61400</b>
Al 2214 T4 (NA)	4.01	$2.12 \cdot 10^{-5}$	0.89	42.6
<b>Al 2214 T4 (A)</b>	<b>5.28</b>	<b><math>1.96 \cdot 10^{-5}</math></b>	<b>0.84</b>	<b>76.6</b>
Al 2214 T6 (NA)	6.62	$4.35 \cdot 10^{-5}$	0.84	74.1
<b>Al 2214 T6 (A)</b>	<b>7.21</b>	<b><math>9.61 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b>0.89</b>	<b>534.5</b>

Nous rappelons que la résistance de polarisation  $R_p = R_{bar} + R_{por} + R_s$ . En tenant compte de la morphologie des pores, nous considérons que la résistance ( $R_{por}$ ) est très négligeables devant les autres, de plus et comme indiqué sur le tableau IV 2, la résistance du soluté ( $R_s$ ) est très faible, il est donc judicieux de considérer que la valeur de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) est représentative de la résistance de la couche barrière ( $R_{bar}$ ).

Au vu de la figure IV.12 et du tableau IV 2, les alliages d'aluminium AA1050, AA2214-T6 et AA2214-T4 non anodisés présentent une Résistance  $R_p$  du même ordre de grandeur qui est d'environ  $60k\Omega.cm^2$ , la différence apparaît après anodisation. En raison de l'absence des précipités, l'aluminium pur forme une couche anodique proche de la perfection, la résistance  $R_p$  augmente exponentiellement, de 51 à 61400  $k\Omega.cm^2$ , par contre, celle de l'alliage AA2214-T6 augmente de 74 à 534  $k\Omega.cm^2$ .

Contrairement à nos attentes, pour l'alliage AA2214-T4 la résistance n'a pas augmenté suffisamment (42 à 76  $k\Omega.cm^2$ ). Le traitement T4 semble dissoudre les précipités nanométriques d'(Al<sub>2</sub>Cu) mais apparemment la matrice d'aluminium demeure sursaturée en cuivre. En effet, après la mise en solution à 500°C, l'alliage Al-Cu avec (4% Cu) est trempé puis subit une maturation à la température ambiante. La solution Al +4%Cu est en équilibre. Par contre, en effectuant le revenu à des températures plus basses (150 à 200°C), d'autres formes de précipités apparaissent, de plus à ces températures les précipités deviennent plus grands, [Hat84].

Pour le T4 qui consiste en une maturation contrairement au traitement de revenu pour T6, à température ambiante et étant donné que les phénomènes de précipitation particulièrement la croissance des précipités sont thermiquement activés, le taux de précipités Al<sub>2</sub>Cu dans le cas du T4 devrait être inférieur à celui du T6 et par conséquent à son taux à l'équilibre. Ainsi, la matrice (qui consiste en Al riche en Cu) demeure sursaturée. Cet enrichissement en cuivre favorise la dissolution de la matrice et la formation de défauts au sein de l'alliage, ce phénomène est appelé processus de « de-alloying ».

Lors du processus d'anodisation et avec la dissolution sélective de la matrice une couche de cuivre pur se forme [Zho99], celle-ci peut catalyser la réaction d'oxydation de l'eau engendrant par conséquent un dégagement de bulles d'oxygène, ces dernières sont probablement responsable de la multitude de défauts dans la couche.

Ces bulles d'oxygène sont beaucoup plus importantes dans l'alliage AA2214-T4 que dans celui de l'alliage AA2214-T6, ce qui explique encore la baisse de la valeur de la résistance dans l'AA214-T4.

### IV.A .3. Conclusions

- ✓ L'oxyde d'alumine anodique formé sur AA2214-T6 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2M) dans des conditions galvaniques présente de fortes relations structurelles avec le substrat.
- ✓ Les joints de grains ainsi que l'emplacement des précipités nanométriques de plus petite taille demeurent clairement visibles dans la couche d'AAO. En conséquence, la couche AAO formée sur AA2214 est fortement poreuse.

- ✓ Les défauts observés ne peuvent être réduits suite au traitement thermique de l'alliage, en raison de l'enrichissement de la matrice en Cu, qui sert à catalyser la réaction d'oxydation de l'eau.
- ✓ L'oxydation de l'eau résulte en un dégagement de bulles d'oxygène responsables probablement de la multitude de défauts dans la couche.
- ✓ Les propriétés électrochimiques du 2214-T6 et T4 anodisées déterminées par EIS ont indiqué que ces traitements thermiques sensés améliorer la résistance de la couche barrière pour atteindre des valeurs de résistance proches de celle enregistrée pour l'alliage AA1050 ont en fait diminué cette résistance; cela nécessitera donc un traitement de colmatage afin de protéger les alliages d'aluminium 2214 contre la corrosion.

## Partie B

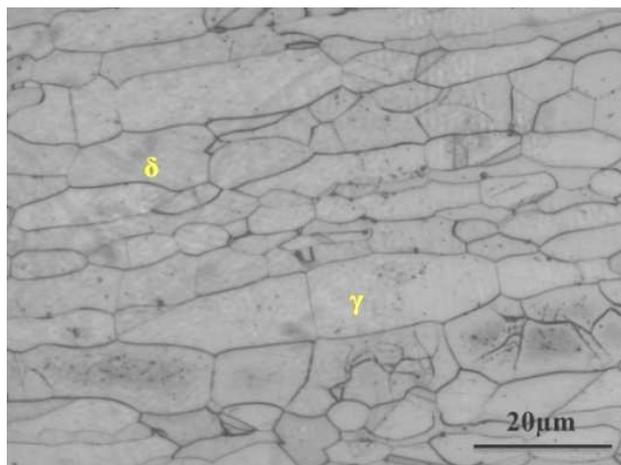
### Etude de corrélation entre l'évolution du potentiel de piquration et La cinétique de précipitation la phase $\sigma$ dans l'acier inoxydable duplex 2205

Dans ce contexte, cette partie vise en premier lieu à combiner l'analyse électrochimique et microstructurale afin d'étudier la cinétique de précipitation de la phase  $\sigma$ , pour ce faire, on suivra l'évolution du potentiel de piquration «  $E_{pit}$  » du DSS 2205 ayant subi un traitement de mise en solution à 1150 °C pendant une heure, suivi d'une trempe à l'eau et enfin un revenu à 850 °C à différents temps de maintien.

En second lieu, l'utilisation de l'équation de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) permettra de vérifier que la fraction transformée expérimentale de  $\sigma$  s'accorde bien avec celle calculée.

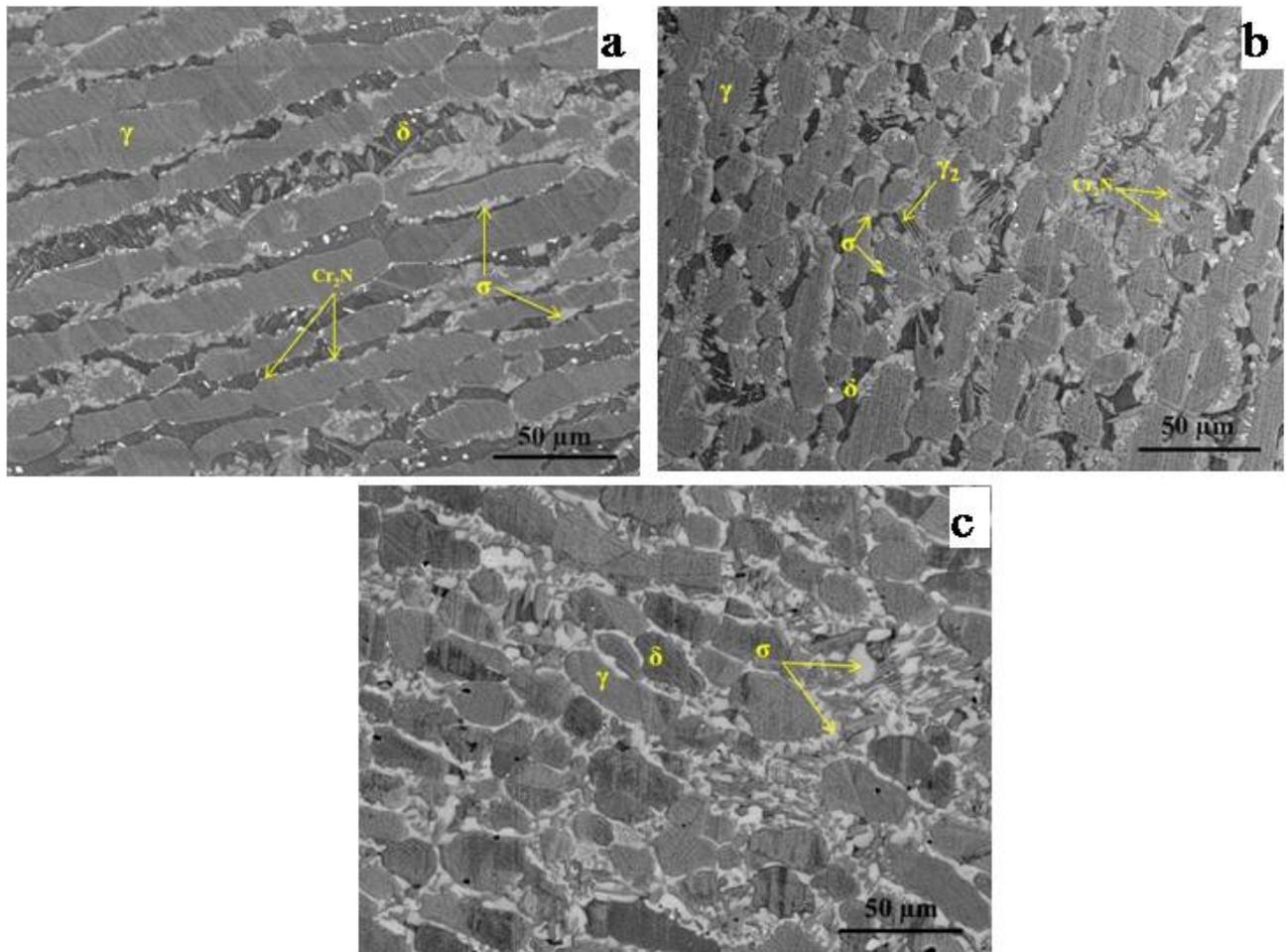
#### IV.B.1. Caractérisation microstructurale du DSS 2205

L'effet du traitement de mise en solution à 1150°C est illustré sur la Figure IV. 13. Ce traitement permet d'obtenir des phases  $\delta$  et  $\gamma$  à des taux presque identiques et de dissoudre toutes les phases secondaires. En effet, aucune phase intermétallique n'est observée. On remarque également que la morphologie de la texture causée par le processus de laminage subsiste.



**Figure IV.13** : Effet du traitement de mise en solution à 1150 °C sur le DSS 2205.

Les microstructures (électrons rétrodiffusés) obtenues après vieillissement à 850°C pendant (180, 240 et 1800) min sont données à la figure IV.14. Comme on peut le voir sur la figure IV.14a, la région grise foncée représente la phase ferritique  $\delta$ , la région grise claire est la phase  $\gamma$  et la plus claire est la phase  $\sigma$ . De plus, certains précipités ont été observés à la fois aux niveaux des joints de grains  $\delta / \gamma$  et à l'intérieur de la phase ferritique  $\delta$  (Figure IV.14a).

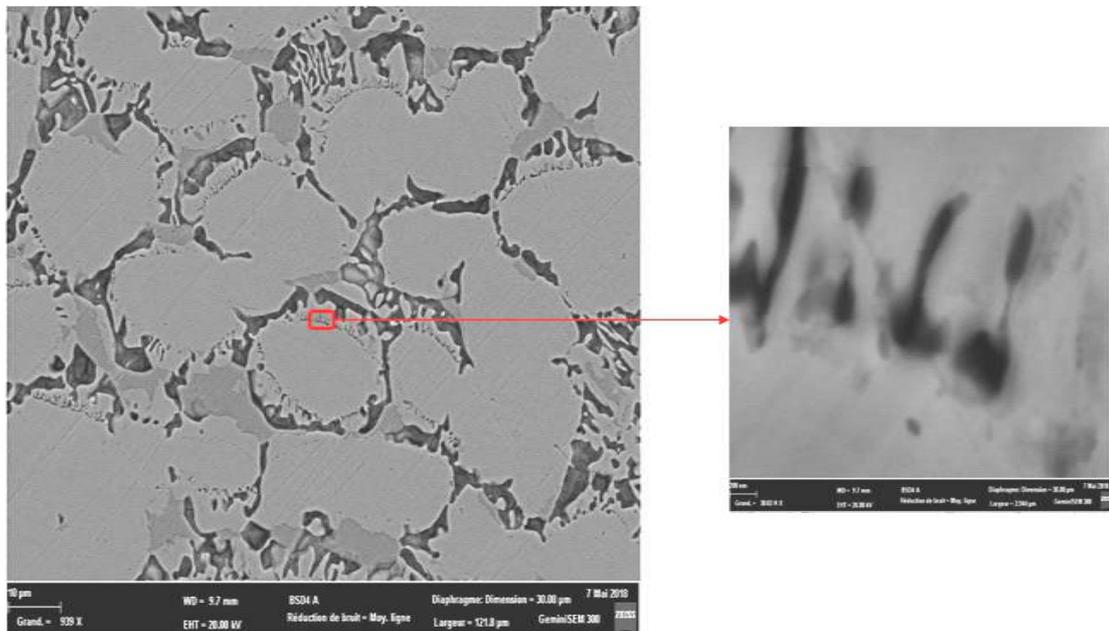


**Figure IV. 14:** Microstructures BSE (images électroniques rétrodiffusées) obtenues après vieillissement à 850 ° C pendant ((a)180, (b) 420 et (c)1800) min.

On remarque clairement que lorsque le temps de vieillissement augmente, la quantité de la phase  $\sigma$  augmente, la morphologie de la texture laminée à chaud se casse et les grains de la phase austénitique  $\gamma$  deviennent légèrement équiaxes en particulier pour un temps de vieillissement long (Figure IV.14c). La rupture de la microstructure lamellaire a déjà été observée par Zaid et Bhattacharjee [Zai14].

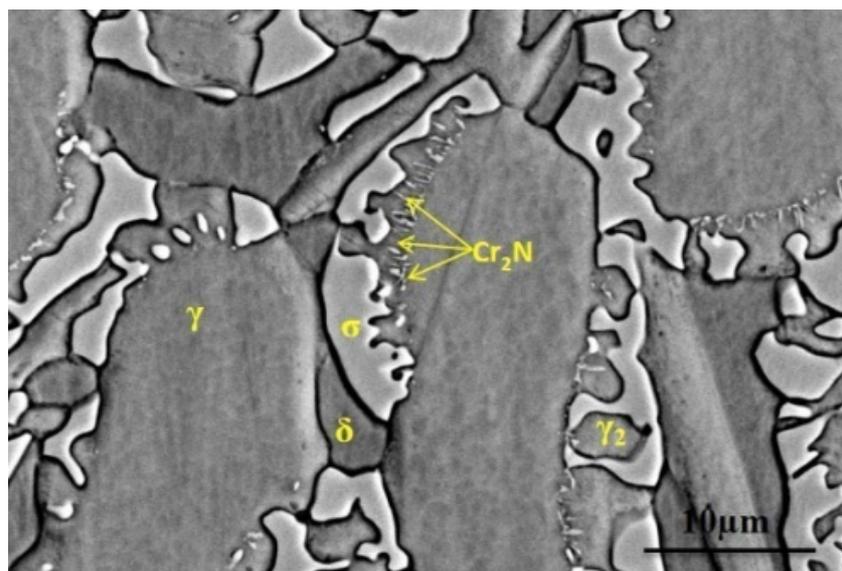
La figure IV.15 présente la microstructure de l'échantillon vieilli à 850 °C pendant 420 minutes après attaque électrolytique. On voit bien que de petits bâtonnets foncés se forment aux niveaux des joints de grains  $\delta / \gamma$  et dans la phase  $\delta$ .

Ces précipités ont été identifiés par Morais et al [Mor17] , Liang et al [Lia16] comme étant les nitrures de chrome  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Il est également noté que ces précipités ont la forme de bâtonnets parallèles entre eux.



**Figure IV.15:** Image BSE de l'échantillon traité à 1150° C suivie d'un vieillissement à 850 ° C pendant 420 min après attaque électrolytique (KOH 10N).

Une fois germée, la phase  $\sigma$  se développe à l'intérieur des grains  $\delta$ , ce qui donne une microstructure de type corail, comme le montre la figure IV.16. De plus, la précipitation des nitrures de chrome  $\text{Cr}_2\text{N}$  et de la phase  $\sigma$  s'accompagne du déplacement de l'interface  $\delta / \gamma$  vers la phase  $\delta$  provoquant son rétrécissement [Ted70].



**Figure IV.16:** Image BSE de l'échantillon traité à 1150 ° C suivi d'un vieillissement à 850°C pendant 420 min.

Les différentes phases observées, ont été identifiées par analyse EDS comme indiqué dans le tableau IV. 3.

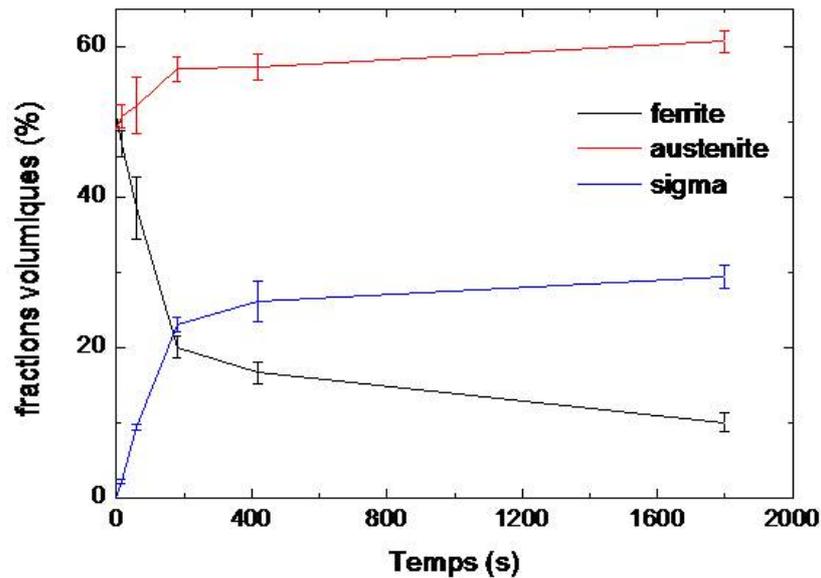
**Table IV. 3:** Composition chimique (Wt%) de la ferrite ( $\delta$ ), de l'austénite ( $\gamma$ ) et de sigma ( $\sigma$ ).

	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo
Ferrite ( $\delta$ )	69.13	24.58	2.72	1.21	2.36
Austenite( $\gamma$ )	66.93	21.52	6.85	1.52	3.16
phase ( $\sigma$ )	57.97	30.97	2.84	1.42	7.70

Les compositions chimiques montrent que la phase  $\sigma$  présente les plus fortes teneurs en Cr et en Mo, par contre, une teneur en Ni la plus faible. En effet, lors de sa formation, la phase  $\sigma$  est riche en Cr et Mo ce qui entraîne l'appauvrissement de ces éléments dans les phases voisines.

Lors de sa croissance, la phase  $\sigma$  rejette le nickel Ni (élément  $\gamma$ -gène) dans les régions adjacentes (phase  $\delta$ ), provoquant son instabilité. La phase  $\delta$  retrouve sa stabilité en rejetant l'excès de Ni et par conséquent, en formant la phase austénitique secondaire  $\gamma_2$ . Des résultats similaires ont été obtenus et entièrement détaillés par Deng et al. [Den09].

La figure IV.17 montre l'évolution des fractions volumiques  $\delta$ ,  $\gamma$  et  $\sigma$  en fonction du temps de vieillissement, en utilisant l'analyse quantitative par analyse d'images. La fraction volumique de la phase  $\sigma$  passe de 0% pour l'échantillon ayant subi un traitement de mise en solution à  $29,34 \pm 1,52\%$  après vieillissement à  $850^\circ\text{C}$  pendant 1800 min, tandis que la teneur en phase  $\delta$  passe de 51% à  $10,02 \pm 1,29\%$ . Une légère augmentation de la quantité de phase  $\gamma$  est observée. En effet, la formation de la phase  $\gamma_2$  fait passer la teneur en  $\gamma$  de 49% à  $60,64 \pm 1,40\%$ .



**Figure IV.17:** Evolution de la fraction volumique par analyse quantitative des phases  $\delta$ ,  $\gamma$  et  $\sigma$  en fonction du temps de vieillissement.

### V.B.2. Analyse et caractérisation par diffraction des Rayons X

Les spectres DRX des éprouvettes DSS 2205, à l'état reçu et traitées à  $1150^\circ\text{C}$ , sont représentés sur la figure IV.18. On remarque que l'intensité des deux pics  $(110)_\delta$  et  $(200)_\delta$  augmente après la mise en solution. Il est clairement noté sur la figure IV.18 que les intensités des pics  $(110)_\delta$  et  $(200)_\gamma$  diminuent significativement avec le temps de vieillissement.

De plus, trois pics ( $(112)_\sigma$ ,  $(411)_\sigma$  et  $(331)_\sigma$ ) associés à la phase  $\sigma$  sont apparus après vieillissement pendant 180 min. Les intensités de ces pics augmentent après vieillissement pendant 1800 min tel que reporté sur la figure IV.19.

Deux pics (111) et (002) identifiés comme étant associés aux nitrures de chrome ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) ont été détectés après vieillissement pendant 180 et 1800 min.

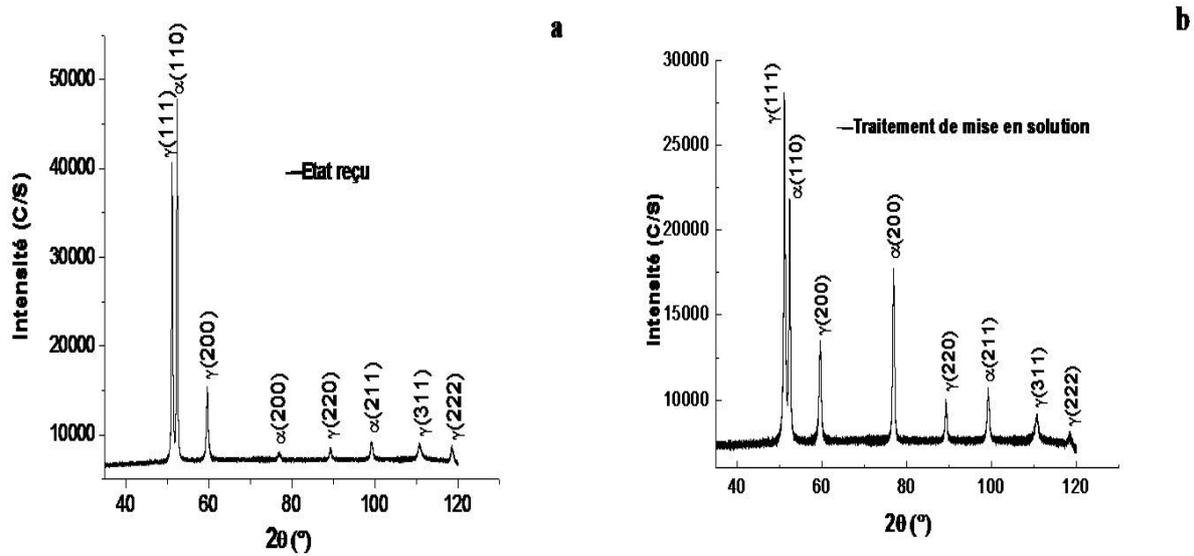


Figure IV.18: Spectres DRX des éprouvettes DSS 2205 a) à l'état reçu, b) traitée à 1150 °C.

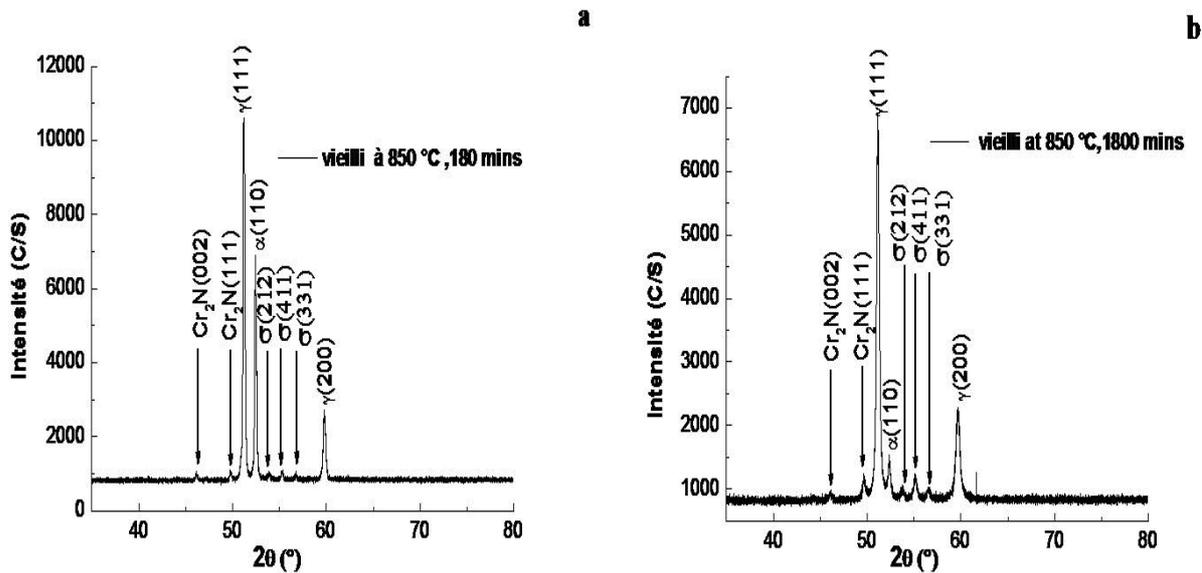


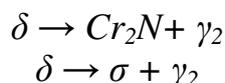
Figure IV.19: Spectres DRX des éprouvettes DSS2205 vieillis à 850 °C pendant : a) 180 min, b) 1800 min.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par l'analyse métallographique et la littérature [Dos13]. Certains paramètres cristallographiques des phases observées sont donnés dans le tableau IV.4.

Table IV. 4: Paramètres cristallographiques des phases : ferrite ( $\delta$ ), austénite ( $\gamma$ ), sigma ( $\sigma$ ) et  $Cr_2N$ .

	Paramètres de maille(Å)		Groupe spatial
Ferrite	2.866		Im-3m
Austenite	3.591		Fm-3m
Phase $\sigma$	a	c	P42/mmm
	8.839	4.597	
$Cr_2N$	0.481	0.447	P-31m

Ces résultats combinés à ceux obtenus précédemment de l'analyse métallographique confirment que la décomposition  $\delta$  après mise en solution à 1150 °C suivi d'un vieillissement à 850 °C obéit à la séquence ci-dessous:



### IV.B.3. Effet du traitement thermique de vieillissement sur la résistance à la corrosion

#### IV.B.3.a Corrosion généralisée

La figure IV.20 montre les courbes de polarisation cathodique et anodique des échantillons DSS 2205 traités thermiquement à différents temps de maintien dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M/L. Tous les échantillons testés présentent la même densité de courant de corrosion  $I_{corr}$  égale à 10  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  ainsi qu'un potentiel de corrosion  $E_{corr}$  de -360 mV/ECS.

Cela signifie que pour une même température de vieillissement et pour des temps de maintien différents les échantillons du DSS2205 présentent une même résistance à la corrosion généralisée. De plus, les valeurs obtenues de  $I_{corr}$  et  $E_{corr}$  sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par Wang et al. [Wan12].

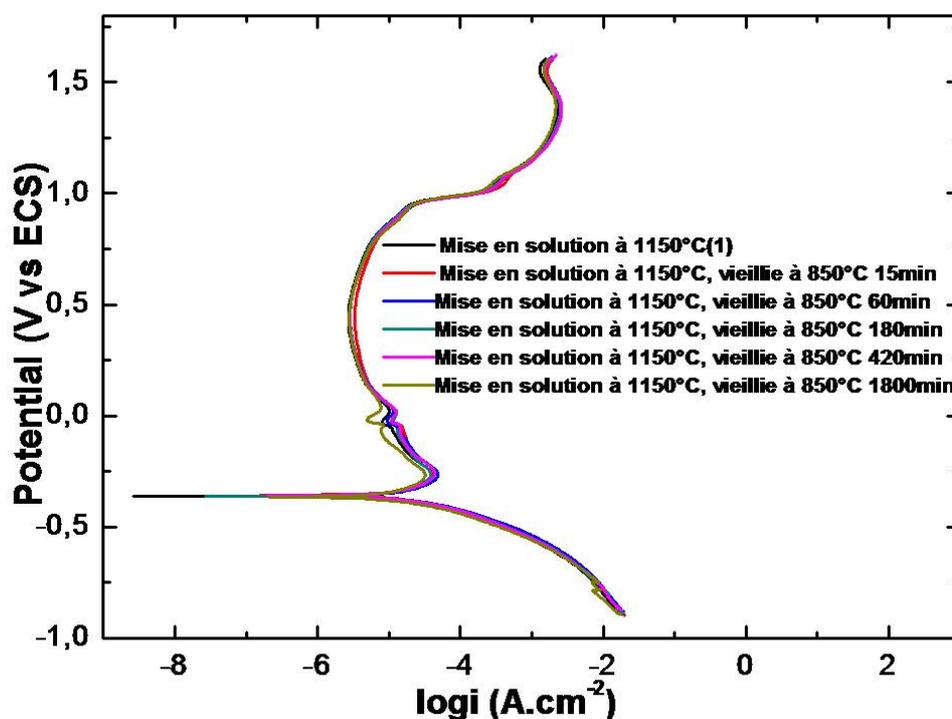


Figure IV.20 : Courbes de polarisation potentiodynamique des électrodes DSS 2205, vieilles à 850 °C après traitement en solution à 1150 °C, dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M/l.

Les résultats des courbes potentiométrique montrent que le traitement de vieillissement à différents temps n'a aucun effet sur la résistance à la corrosion généralisée du DSS 2205 dans la solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M/L, malgré l'évolution de la microstructure des échantillons à différents temps de vieillissement de (15 min à 1800 min). Cela a également été relaté par Wang et al [Wan12]. Autrement dit, la résistance à la corrosion généralisée du DSS 2205 ne dépend pas de la microstructure mais plutôt des éléments d'addition de l'alliage.

### IV.B.3.b Corrosion localisée

#### 1. Mesure de potentiel de circuit ouvert

La réactivité inhérente du DSS 2205 dans un environnement de chlorure est déterminée à partir de son potentiel de circuit ouvert (OCP). L'influence des ions chlorure  $\text{Cl}^-$  présents dans la solution peut être prédite en analysant les courbes OCP en fonction du temps d'immersion. En effet, la figure IV.21 illustre une augmentation de l'OCP pour tous les échantillons, la valeur du potentiel d'équilibre est atteinte après 2 heures de temps d'immersion. De plus, de petites fluctuations, caractéristiques du phénomène de piqûration, ont été observées pour tous les échantillons à l'exception de celui qui a subi seulement le traitement de mise en solution à  $1150^\circ\text{C}$ .

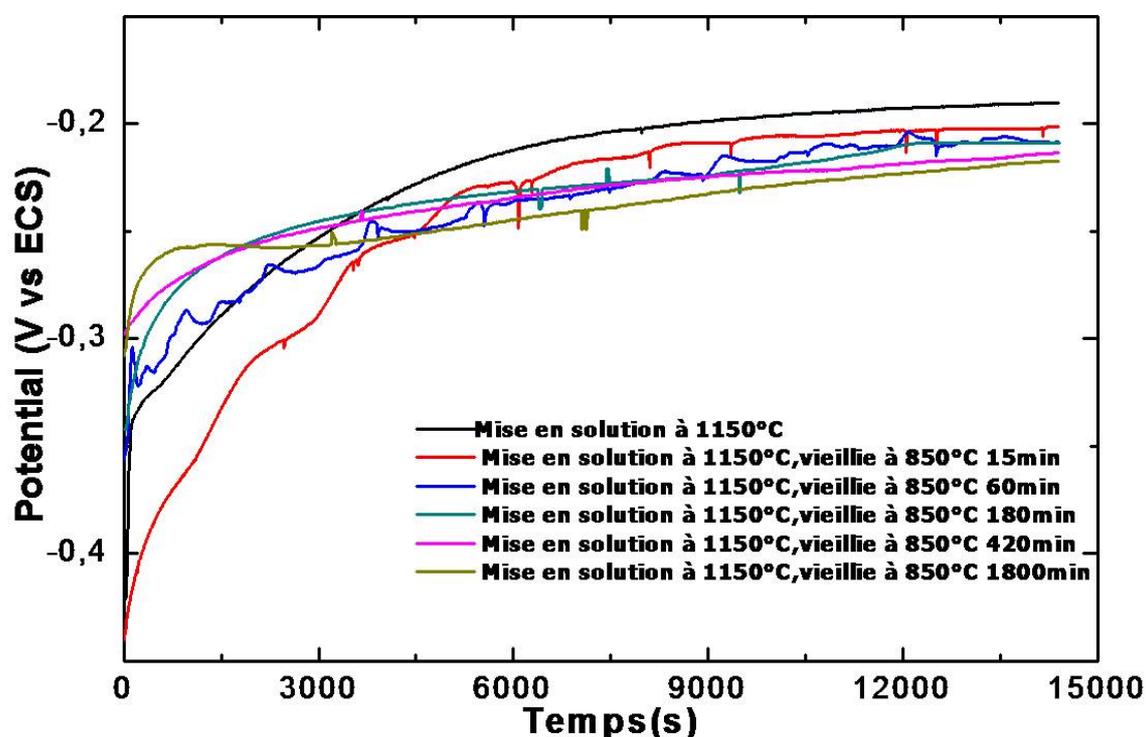


Figure IV.21: Suivi du potentiel OCP en fonction du temps d'immersion dans NaCl à 3,5% pour DSS 2205 vieillies à 850 °C à différents temps.

De telles fluctuations ont également été observées par Ebrahimi et al pour un DSS 2205 dans NaCl 0,1 M à différentes températures [Ebr11]. De plus, on observe un décalage cathodique montrant l'effet du temps de vieillissement sur le comportement de l'OCP. C'est-à-dire qu'un temps de vieillissement élevé ne semble pas améliorer la résistance à la corrosion du matériau.

## 2. Polarisation potentiodynamique

L'influence des différents temps de vieillissement sur la résistance à la corrosion du DSS 2205 a été évaluée à l'aide des mesures de polarisation potentiodynamique illustrées à la figure IV.22. Cette figure montre des courbes de polarisation typiques d'un DSS riche en Cr. Un état pseudo passif est observé avec une augmentation rapide des densités de courant dans le voisinage de  $E_{\text{corr}}$ . Ce dernier se situe entre -0,35 et -0,20 V<sub>SCE</sub>. De grandes oscillations de courant entre le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  et 0,20 V sont également observées indiquant l'initiation de piqûres métastables. Ces fluctuations cessent au delà de 0,20 V permettant la dissolution active, ce qui indique une propagation stable des piqûres.

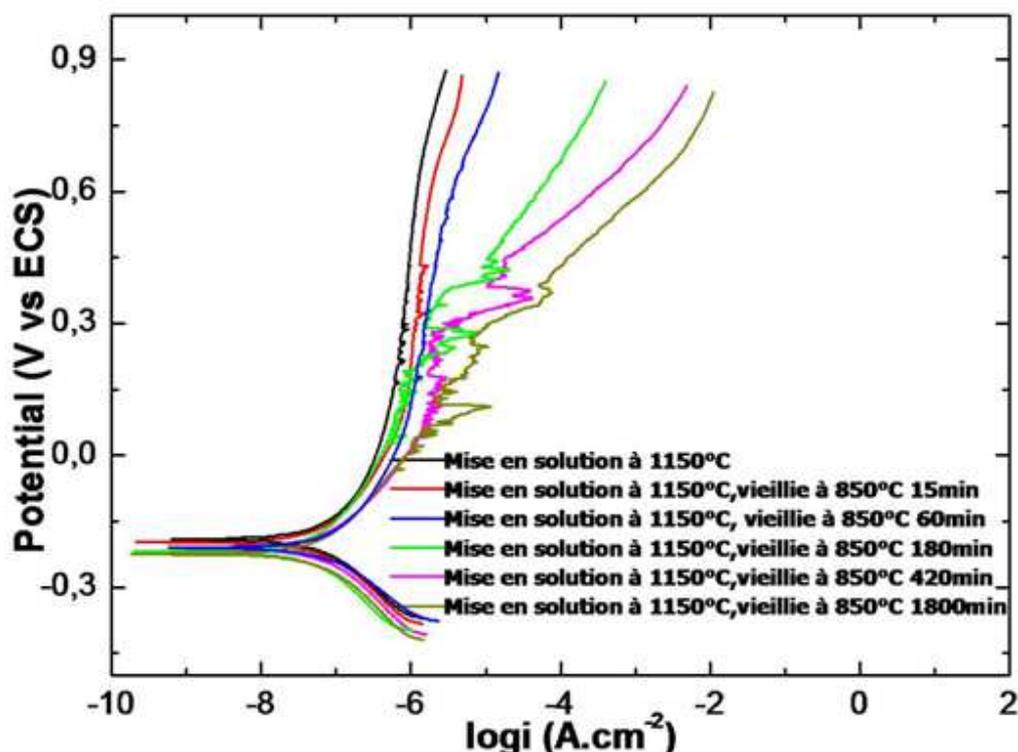


Figure IV.22 : Courbes de polarisation potentiodynamique dans NaCl 3,5% des électrodes DSS 2205, vieilles à 850 °C après une mise en solution à 1150 °C.

Les parties cathodiques des courbes (Figure IV.22) présentent un comportement presque identique et peuvent être superposées quel que soit le traitement thermique, alors que les parties anodiques montrent un comportement variable des électrodes DSS 2205 avec le temps de vieillissement: la vitesse de corrosion augmente lorsque le temps de vieillissement augmente, confirmant le comportement observé par l'évolution de l'OCP (figure IV.21).

Par conséquent et contrairement à la corrosion généralisée dans la solution  $H_2SO_4$  à 0,5 M / L, la corrosion par piqûres dans NaCl à 3,5% est fortement affectée par le traitement thermique de vieillissement. De plus, des valeurs très faibles de  $I_{corr}$  sont enregistrées dans une solution de NaCl ( $I_{corr} = 0,1 \pm 0,01 \mu Acm^{-2}$ ). Ainsi, comme prévu,  $I_{corr}$  dans la solution de NaCl est inférieure à celle enregistrée dans  $H_2SO_4$ .

A cet effet, la polarisation anodique du DSS 2205 dans NaCl à 3,5% pourrait être exploitée dans l'étude de la cinétique de précipitation de la phase  $\sigma$ , cela a été réalisé en suivant l'évolution du potentiel de piquuration  $E_{pit}$  en fonction du temps de vieillissement.  $E_{pit}$  a été calculé à partir de la figure IV.23 selon la méthode proposée par Do Nascimento [Nas08] ; Cette méthode consiste à tracer les lignes tangentes des courbes intensité-potentiel, l'intersection de ces tangentes avec l'axe des abscisses correspond à la valeur de  $E_{pit}$ .

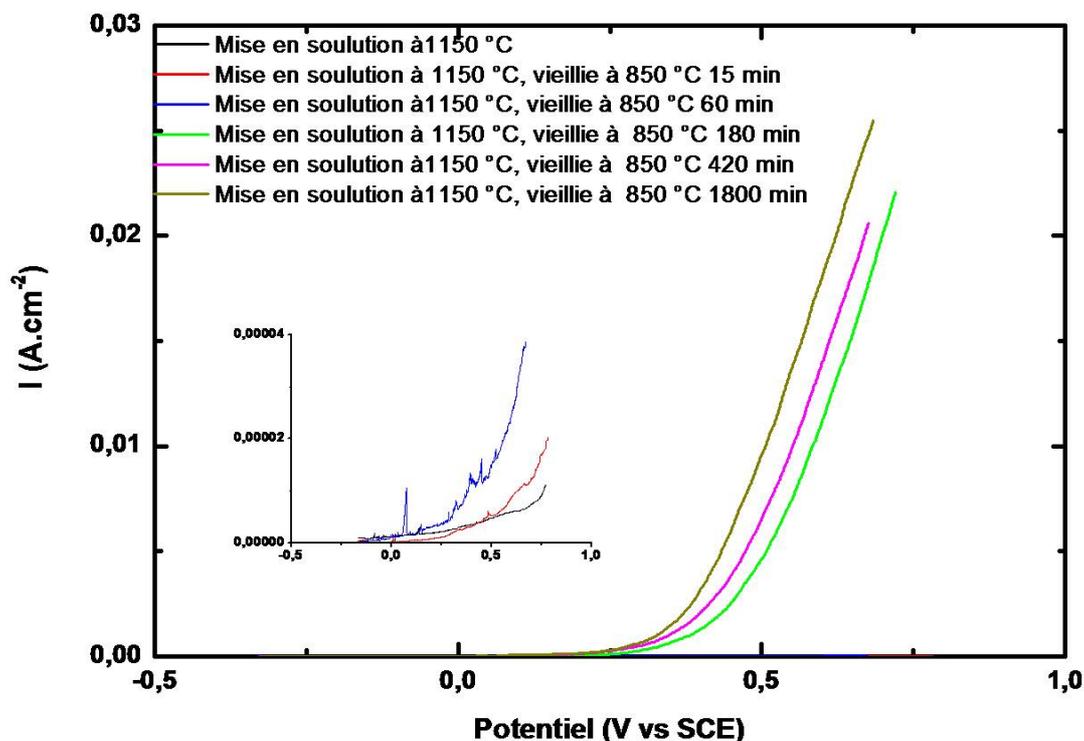


Figure IV.23: Courbes de polarisation anodiques des électrodes DSS 2205, vieilles à 850 °C après traitement à 1150 °C dans NaCl 3.5%.

Les différentes valeurs de  $E_{pit}$  sont représentées dans le tableau IV.5. Il est clair que la valeur de  $E_{pit}$  diminue de 0,65  $V_{SCE}$  à de 0,40  $V_{SCE}$  pour l'échantillon traité à 1150 ° C et celui suivi d'un vieillissement à 850 ° C pendant 420 min, respectivement, elle se stabilise enfin autour de cette valeur pour le reste des temps de vieillissement.

#### IV.B.4. Analyse de la cinétique de précipitation de la phase $\sigma$ à l'aide de l'équation KJMA

L'équation KJMA a été utilisée pour déterminer les paramètres cinétiques de la précipitation en phase  $\sigma$ . Pour ce faire, la fraction transformée  $f$  a été calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$f = \frac{E_{pit}(t) - E_{pit}(t_s)}{E_{pit}(t_f) - E_{pit}(t_s)} \quad \text{IV. 1}$$

Où:

$E_{pit}(t)$  est le potentiel de piqûration à différents temps de vieillissement  $t$ ,

$E_{pit}(t_s)$  est le potentiel de piqûration à la température de mise en solution,

$E_{pit}(t_f)$  est le potentiel de piqûration à la fin de la transformation.

Les valeurs expérimentales de la fraction transformée de la phase  $\sigma$  pour chaque temps de vieillissement, calculées à la fois par le biais de IV. 1 et par analyse quantitative, sont données dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.5 :** Evolution d' $E_{pit}$  et de la fraction transformée  $f_{exp}$  de la phase  $\sigma$  avec le temps de vieillissement.

Temps de vieillissement (min)	$E_{pit}$ ( $V_{SCE}$ )	$f_{exp}$ calculée par Epit	$f_{exp}$ calculée par analyse quantitative
0	0.65	0	0
15	0.63	0.08	0.07
60	0.58	0.28	0.32
180	0.48	0.68	0.78
420	0.43	0.88	0.89
1800	0.4	1	1

Un bon accord est obtenu entre les fractions de la phase  $\sigma$  obtenues à partir des méthodes mentionnées ci-dessus. Cela démontre l'efficacité de la méthode proposée dans le présent travail. Par conséquent, à partir de l'analyse microstructurale (Figure IV. 14) et du Tableau IV.5, il est évident de remarquer que plus le temps de vieillissement est élevé, plus la valeur de  $E_{pit}$  est faible et plus la fraction calculée de la phase  $\sigma$  est grande.

À partir de l'équation KJMA, la fraction transformée peut être écrite comme suit [Sta01, Elm04]:

$$f = 1 - \exp(-kt)^n \tag{IV. 2}$$

Où  $k$  ( $s^{-1}$ ) est la constante de vitesse et  $n$  est l'indice d'Avrami.

L'équation 2 peut être modifiée en: 
$$\ln \ln \left( \frac{1}{1-f} \right) = n \ln t + n \ln k \tag{IV. 3}$$

Donc, l'évolution de  $\ln \ln \left( \frac{1}{1-f} \right)$  en fonction de  $(\ln t)$  est une droite, dont la pente et l'intersection avec l'axe des ordonnées permettent de calculer  $n$  et  $k$ , respectivement.

La dérivation de l'équation IV. 2 permet de déterminer la vitesse de transformation :

$$\frac{df}{dt} = nk^n t^{(n-1)} \exp[(-kt)^n] \tag{IV. 4}$$

La figure IV.24 montre la courbe :  $\ln \ln \left( \frac{1}{1-f} \right) = f(\ln t)$ .

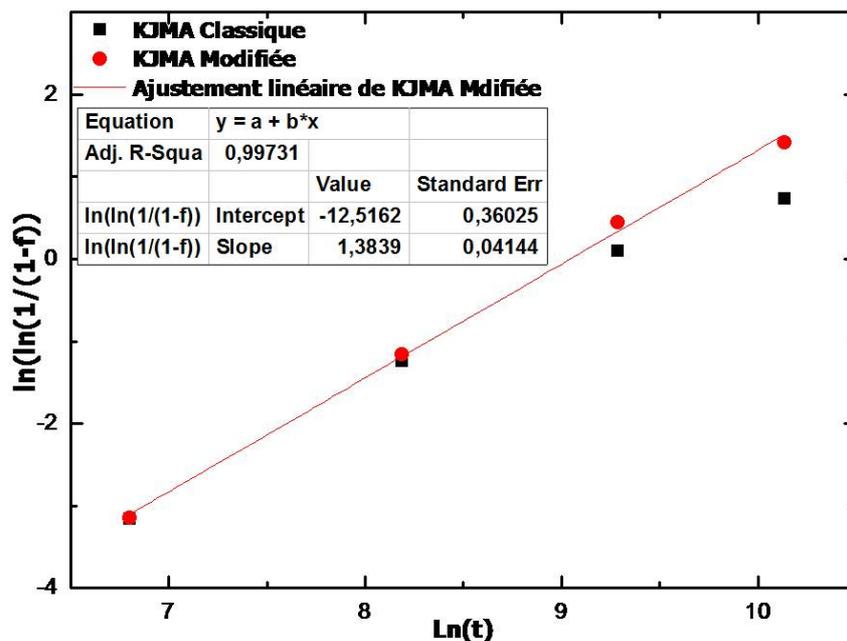


Figure IV.24: Détermination des paramètres  $n$  et  $k$  pour l'équation de KJMA classique et modifiée.

On voit bien que pour une fraction transformée supérieure à 87%, les données expérimentales s'écartent de la droite ; telle que trouvé par Badji et al. [Bad14], l'équation classique de KJMA ne permet donc pas une détermination correcte de la cinétique de la phase  $\sigma$ .

Des modifications de cette équation ont été proposées dans la littérature [Aus39]. Lee et al [Lee90a, Lee90b] ont proposé une modification de cette équation, en introduisant un paramètre d'empiètement prenant en compte les effets de compétition entre les grains (empiètement physique) lors de la dernière étape de la précipitation.

L'équation modifiée de la cinétique de transformation KJMA serait donnée par:

$$\frac{df}{dt} = nk^n t^{(n-1)} (1-f)^{(1+c)} \quad \text{IV. 5}$$

Où  $c$  : représente le paramètre d'empiètement.

L'intégration de l'équation IV.5 permet d'écrire la fraction transformée comme suit :

$$f = 1 - \left[ \frac{1}{1 + c(kt)^n} \right]^{\frac{1}{c}} \quad \text{IV. 6}$$

L'équation IV.6 peut être transformée comme suit :

$$n \ln(k) + n \ln(t) = \ln \left[ \frac{(1-f)^{-c} - 1}{c} \right] \quad \text{IV. 7}$$

Il est noté à partir de la représentation graphique des équations IV. 3 et IV. 7 dans la figure IV.24 (l'équation IV. 7 est tracée en ajustant la valeur de  $c$ ) que la déviation mentionnée ci-dessus a été corrigée; cela nous a permis d'obtenir une ligne droite. Ainsi, de nouvelles valeurs de  $n$  et  $k$  sont calculées. Leurs valeurs pour les équations classique et modifiée sont données dans le tableau. IV.6.

**Tableau IV.6 :** Paramètres cinétiques obtenus à partir des équations KJMA classiques et modifiées.

	KJMA Classique	KJMA Modifiée
$c$	—	0.6
$n$	1.17	1.38
$k \text{ (s}^{-1}\text{)} \times 10^{-5}$	8.63	11.80

La valeur du coefficient d'empiètement «  $c$  » qui donne le meilleur fit entre la fraction transformée expérimentale et celle calculée correspond à  $c = 0,6$  (Figure IV.25). Cette valeur est le double de celle obtenue par Badji et al. [Bad14]. La valeur de  $n$  peut donner des indications sur le mécanisme de la transformation de phase telle que rapportée dans la littérature [Chr02, Liu07]. Selon Christian [Chr02], une valeur de  $n = 3/2$  peut correspondre à la croissance de germes sphériques pour les transformations de phase contrôlées par diffusion.

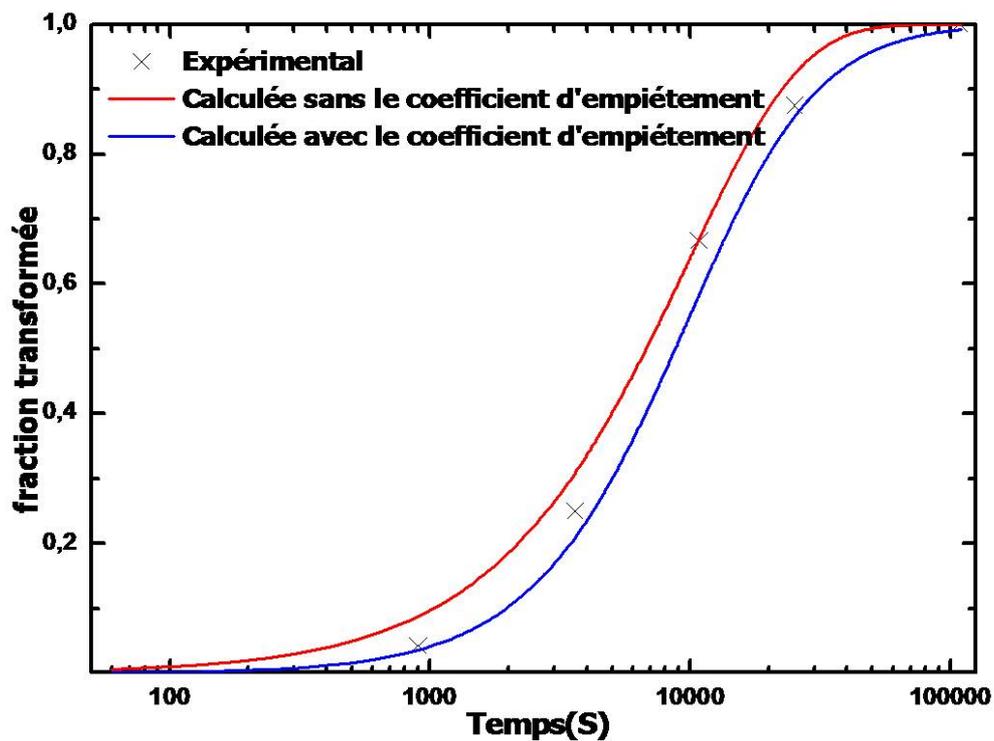


Figure IV.25: Evolution de la fraction transformée expérimentale et calculée de la phase  $\sigma$  avec le temps de vieillissement.

La figure IV.26 illustre l'évolution de la vitesse de transformation en fonction du temps telle que calculée par l'équation IV.5. Cette figure peut être divisée en trois zones distinctes :

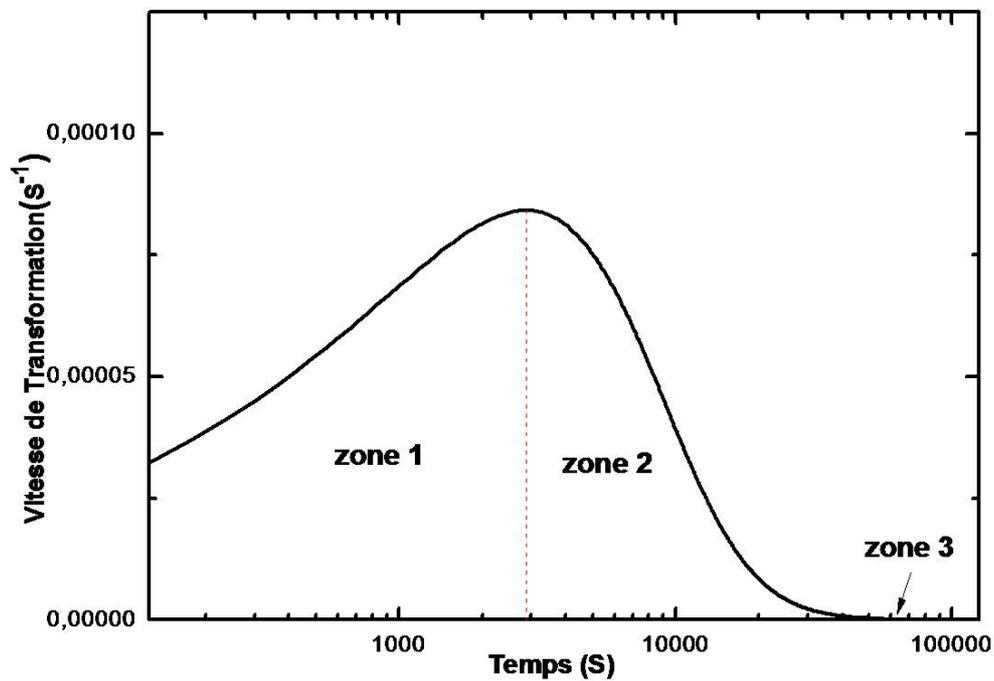


Figure IV.26: Evolution de la vitesse de transformation avec le temps de vieillissement.

- ✓ **Zone 1:  $0 \leq t \leq 48 \text{ min}$ .** dans cette zone  $df/dt$  augmente avec le temps de vieillissement. À ce stade, la vitesse de germination augmente.
- ✓ **Zone 2:  $48 \text{ min} \leq t \leq 13 \text{ h}$ .** dans cette zone  $df/dt$  diminue avec le temps de vieillissement. Ceci correspond à une diminution de la vitesse de croissance.
- ✓ **Zone 3:  $t \geq 13 \text{ h}$ .** à ce stade  $df/dt$  est nul. Cette zone peut être attribuée à la coalescence des précipités déjà formés.

### IV.B.5. Conclusions

Une corrélation entre l'évolution de  $E_{pit}$  et la cinétique de précipitation de la phase  $\sigma$  du DSS2205 après un traitement de mise en solution à 1150 ° C, pendant 1 h, suivie d'une trempe à l'eau et d'un vieillissement à 850 ° C a été étudiée. Les principales conclusions sont les suivantes:

- ✓ La cinétique de précipitation de la phase  $\sigma$  pourrait être étudiée en utilisant un paramètre électrochimique, tel que le potentiel de piqûration «  $E_{pit}$  » puisque ce paramètre décroît au fur et à mesure que le temps de vieillissement augmente. Les fractions transformées expérimentales obtenues en utilisant  $E_{pit}$  ont été validées par celles estimées, en utilisant l'analyse quantitative.
- ✓ La cinétique de la précipitation en phase  $\sigma$  telle que déterminée dans ce travail obéit à l'équation KJMA modifiée avec un paramètre d'empiètement  $c = 0,6$ . L'indice d'Avrami obtenu  $n$  et la constante de vitesse  $k$  sont respectivement 1,38 et 0,00012. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par Badji et al. [Bad08], en utilisant des données provenant d'analyses d'images, ce qui démontre l'efficacité de la méthode utilisée.

## Références Bibliographiques

- [Ans98] **I. Ansara, A.T. Dinsdale and M.H. Rand (Eds.)**, *COST-507, Thermochemical Database For light Metal Alloys*, European Communities, Luxemburg (1998), 28–33.
- [Aus39] **J.B. Austin and R.L. Rickett**, *Kinetics of the Decomposition of Austenite at Constant Temperature*, *Am. Inst. Mining, Metall. Pet. Eng.* 135, (1939), 396–415, ..
- [Bad08] **R. Badji, M. Bouabdallah, B. Bacroix, C. Kahloun, K. Bettahar and N.Kherrouba**, *Effect of Solution Treatment Temperature on the Precipitation Kinetic of  $\sigma$ -Phase in 2205 Duplex Stainless Steel Welds*, *Mater. Sci. Eng.* A496, (2008), 447–454.
- [Bad14] **R. Badji, N. Kherrouba, B. Mehdi, B. Cheniti, M. Bouabdallah, C. Kahloun and B. Bacroix**, *Precipitation Kinetics and Mechanical Behavior in a Solution Treated and Aged Dual Phase Stainless Steel*, *Mater. Chem. Phy* 148, (2014), 664–672.
- [Chr02] **J.W. Christian**, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, 3rd ed., (Oxford), Pergamon, (2002).
- [Das00] **J-P. Dasquet, D. Caillard, E. Conforto, J-P. Bonino and R. Bes**, *Investigation of the anodic oxide layer on 1050 and 2024T3 aluminium alloys by electron microscopy and electrochemical impedance spectroscopy*, *Thin Solid Film*, 371(1-2), Doi: 10.1016/S0040-6090(00)01016-6, (2000), 183-190.
- [Den09] **B. Deng, Z. Wang, Y. Jiang, H. Wang, J. Gao and J. Li**, *Evaluation of Localized Corrosion in Duplex Stainless Steel Aged at 850°C with Critical Pitting Temperature Measurement*, *Electrochim. Acta* 54, (2009), 2790–2794.
- [Dos13] **D.C. Dos Santos, R. Magnabosco and C. De Moura-Neto**, *Influence of Sigma Phase Formation on Pitting Corrosion of an Aged Uns s31803 Duplex Stainless Steel*, *Corrosion* 69, (2013), 900–911.
- [Ebr11] **N. Ebrahimi, M.H. Moayed and A. Davoodi**, *Critical Pitting Temperature Dependence of 2205 Duplex Stainless Steel on Dichromate Ion Concentration in Chloride Medium*, *Corros. Sci* 53, (2011), 1278–1287.
- [Elm04] **J.W. Elmer, T.A. Palmer, S.S. Babu, W. Zhang and T. DebRoy**, *Phase Transformation Dynamics during Welding of Ti-6Al-4V*, *J. Appl. Phys* 95,(2004), 8327–8339.

- [Han00] **O. Han-Jun , K. Jung-Gu , J. Yong-Soo and C. Choong-Soo** , *Impedance of Barrier-Type Oxide Layer on Aluminum*, Jpn. J. Appl. Phys 39, (2000),6690–6695.
- [Hat84] **J.E. Hatch**, *Aluminum: Properties and physical metallurgy, Then printing*, ASM, Ohio, (1984).
- [Hit84] **J. Hitzig, K. Jüttner, W.J. Lorentz and W. Paatsch**, *AC-impedance measurements on porous aluminium oxide films*, Corros. Sci 24, (1984), 945-952.
- [Hit86] **J. Hitzig, K. Jüttner, W.J. Lorentz and W. Paatsch**, *AC-Impedance Measurements on corroded porous aluminium oxide films*, J. Electrochem. Soc 133, (1986), 888-892.
- [Lee90a] **E. Lee and Y.G. Kim**, *A Transformation Kinetic Model and Its Application to Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys-I.Isothermal Conditions*, *acta Metall.Mater* 38, (1990), 1669–1676.
- [Lee90b] **E. Lee and Y.G. Kim**, *A Transformation Kinetic Model and Its Application to Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys-Ii. Non-Isothermal Conditions*, *acta Metall.Mater* 38, (1990), 1677–1686.
- [Lia17] **X.Z. Liang, M.F. Dodge, W. Liang and H.B. Dong**, *Precipitation of Chromium Nitride Nano-Rods on Lamellar Carbides along Austenite-Ferrite Boundaries in Super Duplex Stainless Steel*, *Scr.Mater* 127,( 2017), 45–48.
- [Liu07] **F. Liu, F. Sommer, C. Bos and E.J. Mittemeijer**, *Analysis of Solid State Phase Transformation Kinetics: Models and Recipes*, *Int. Mater. Rev* 52, (2007), 193–212.
- [Liu09] **J.H.Liu, M.Li, S-M.Li and M. Huang**, *Effect of the microstructure of Al 7050-T7451 on anodic oxide formation in sulfuric acid*, *Int. J. Min. Met. Mater* 4, (2009) 432-438.
- [Ma99] **Y. Ma, X. Zhou, G.E. Thompson, M. Curioni, X. Zhong, E. Koroleva, P. Skeldon, P. Thomson and M.Fowles**, *Discontinuities in the porous anodic film formed on AA2099-T8 aluminium alloy*, *Corros. Sci* 53, (2001), 4141–4151.
- [Mee89] **A. Meetsma, J.L De Boer and S. Van Smaalen**, *Refinement of the crystal structure of tetragonal Al<sub>2</sub>Cu*, *J.Solid. State. Chem* 83, (1989) 370-372.
- [Mor17] **L. da C. Morais and R. Magnabosco**, *Experimental Investigations and DICTRA® simulation of Sigma Phase Formation in a Duplex Stainless Steel*, *Calphad* 58, (2017), 214–218.
- [Nas08] **A.M. do Nascimento, M.C.F. Ierardi, A.Y. Kina and S.S.M. Tavares**, *Pitting Corrosion Resistance of Cast Duplex Stainless Steels in 3.5%NaCl Solution*, *Mater. Charact* 59, (2008), 1736–740..

- [Pon11] **N. Ponweiser, C.L. Lengauer and K.W. Richter**, *Re-investigation of phase equilibria in the system Al-Cu and structural analysis of the high-temperature phase  $\eta_1$ -Al<sub>1-8</sub>Cu*, *Intermetallics* 19, (2011), 1737–1746.
- [Sae08] **M. Saenz de Miera, M. Curioni, P. Skeldon and G.E. Thompson**, *Modelling the anodizing behaviour of aluminium alloys in sulfuric acid through alloy analogues*, *Corros. Sci* 50, (2008), 3410-3415.
- [Sug98] **K. Sugiyama, N. Kaji and K. Hiraga**, *Re-Refinement of  $\alpha$ -(AlMnSi)*, *Acta. crystallog C* 54, (1998), 445-447.
- [Sta01] **M.J. Starink**, *On the Meaning of the Impingement Parameter in Kinetic Equations of Diffusion Controlled Reactions*, *J. Mater. Sci* 6, (2001), 4433–4441.
- [Ted70] **C. Tedmon and D. Vermilyea**, *Some Observations on Carbide Precipitation and Grain Boundary Migration in a Duplex Stainless Steel*, *Metall. Mater. Trans. B1*, (1970), 2043–2046.
- [Wan14] **J. Z. Wang, C. H. Xu, W. Cao and Y. He**, *Electrochemical impedance characterization of porous aluminum oxide after different stages of two-step anodization*, *Adv. Mat. Res* 953-954, (2014), 1282-1285.
- [Wan12] **Y.Q. Wang, B. Yang, J. Han, F. Dong and Y.L. Wang**, *Localized Corrosion of Thermally Aged Cast Duplex Stainless Steel for Primary Coolant Pipes of Nuclear Power Plant*, *Procedia Eng* 36, (2012), 88–95.
- [Zai14] **M. Zaid and P.P. Bhattacharjee**, *Electron Backscatter Diffraction Study of Deformation and Recrystallization Textures of Individual Phases in a Cross-Rolled Duplex Steel*, *Mater. Charact* 96, (2014), 263–272.
- [Zho99] **X. Zhou, G.E. Thompson, P. Skeldon, G.C. Wood, K. Shimizu and H. Habazaki**, *Anodic oxidation of an Al–2 wt% Cu alloy: Effect of grain orientation*, *Corros. Sci* 41, (1999), 1089–1094.
- [Zhou11] **F. Zhou, A. K. Mohamed Al-Zenati, A. Baron-Wiecheć, M. Curioni, S. J. Garcia-Vergara, H. Habazaki, P. Skeldon and G. E. Thompson**, *Volume Expansion Factor and Growth Efficiency of Anodic Alumina Formed in Sulphuric Acid*, *J. Electrochem. Soc* 158., (2011), C202-C214.

***CONCLUSIONS GENERALES ET  
PERSPECTIVES***

# CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'exploitation des résultats et les différentes interprétations pertinentes ont permis d'aboutir aux principales conclusions suivantes :

- L'oxyde d'alumine anodique formé sur l'alliage AA2214-T6 dans la solution  $H_2SO_4$  2M dans des conditions galvaniques présente de fortes relations structurelles avec le substrat.
- Les joints de grains ainsi que l'emplacement des précipités nanométriques de plus petite taille demeurent clairement visibles dans la couche AAO. En conséquence, la couche AAO formée sur l'alliage AA2214 est fortement poreuse.
- Les défauts dans les pores ne peuvent être réduits suite au traitement thermique T4, en raison de la reformation des précipités au cours du traitement anodisation.
- Les propriétés électrochimiques de l'alliage 2214 (T6, T4) anodisé telles que déterminées par EIS ont indiqué que la résistance de la couche barrière était très faible et similaire dans le cas des deux traitements thermiques; cela nécessitera donc un traitement de colmatage afin de protéger les alliages d'aluminium 2214 contre la corrosion.

Les principales conclusions relatives aux différents résultats de caractérisations microstructurale et électrochimique de l'acier inoxydable duplex 2205 mis en solution à 1150 °C puis vieilli à 850 °C peuvent être résumées comme suit :

- Le traitement de vieillissement à 850 °C provoque la précipitation de la phase  $\sigma$  et des nitrures  $Cr_2N$  au niveau des joints de grains  $\delta/\gamma$ . Les précipités  $\sigma$  croient ensuite à l'intérieur de la phase  $\delta$ .

- Le taux de la phase  $\sigma$  augmente considérablement avec le temps de vieillissement.
- La précipitation de la phase  $\sigma$  s'accompagne par un déplacement du joint de grain  $\delta/\gamma$  engendrant par conséquent le rétrécissement des grains  $\delta$  et la formation de l'austénite secondaire  $\gamma_2$ .
- La cinétique de précipitation de la phase  $\sigma$  peut être étudiée en utilisant un paramètre électrochimique tel que le potentiel de piqûration «  $E_{pit}$  » puisque ce dernier décroît au fur et à mesure que le temps de vieillissement augmente. Les fractions transformées expérimentales obtenues en utilisant  $E_{pit}$  ont été validées par celles estimées en utilisant l'analyse quantitative.
- La cinétique de la précipitation de la phase  $\sigma$  telle que déterminée dans ce travail obéit à l'équation de KJMA modifiée avec un paramètre d'empiétement  $c = 0,6$ . L'indice d'Avrami obtenu  $n$  et la constante de vitesse  $k$  sont respectivement 1,38 et 0,00012.

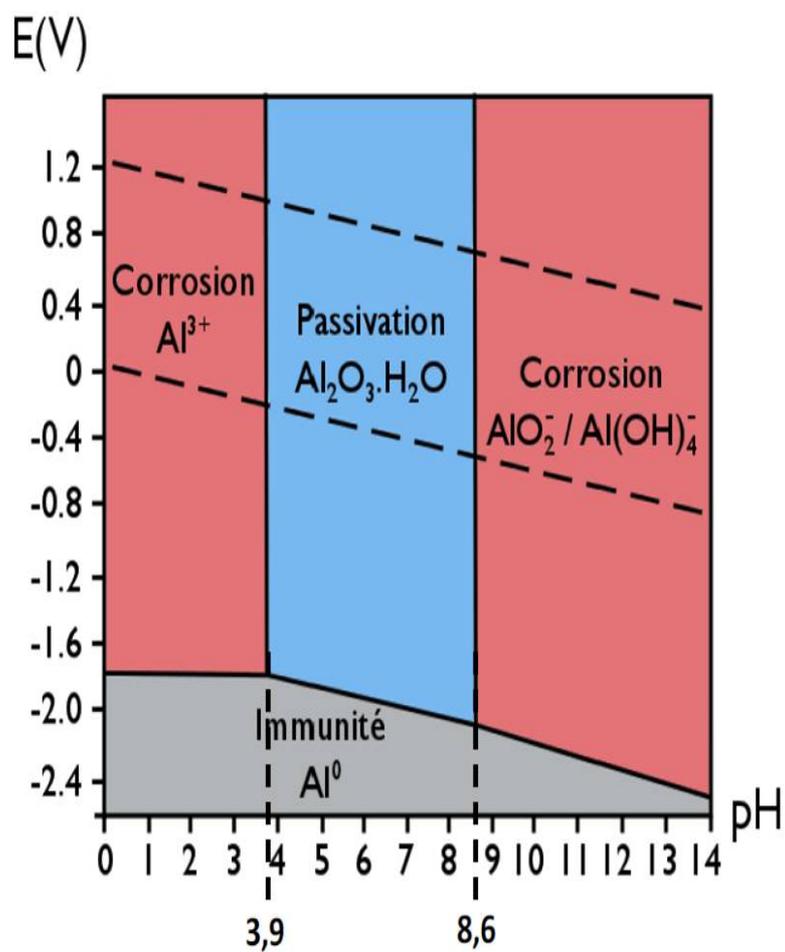
## Perspectives

- Une investigation plus approfondie par Microscopie électronique à transmission MET à la fois pour l'alliage d'aluminium et l'acier inoxydable duplex 2205 nous permettra sans doute de mieux caractériser les précipités nanométriques et les nitrures.
- Le traitement thermique T4 n'ayant pas donné satisfaction en termes de perfectionnement de la couche anodique AOO, il serait intéressant de prévoir d'autres traitements tels que les traitements mécaniques.

# Annexes

## Annexe1

Diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau [Pou63].



## Annexe 2

**Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion. Formes de corrosion généralement observées [Pay01].**

Résistance à la corrosion ↑	Série	Eléments d'alliage	Particules Intermétalliques ou secondes phases	Formes de corrosion généralement observées
		5000	Mg	$Al_3Mg_2$ , $Al_8Mg_5$
	1000	Aucun	$Al_3Fe$ , $Al_6Fe$ $Al_{12}Fe_3Si_2$	Piqûres, généralisée dépend de la quantité de secondes phases
	6000	Si, Mg	$FeSiAl_5$ , $Fe_2SiAl_8$ $Al_8Si_6Mg_3Fe$ , $Mg_2Si$	Piqûres, généralisée
	3000	Mn	$Al_6Mn$ , $Al_6MnFe$	Piqûres, généralisée
	4000	Si	Si	
	7000	Zn, Mg Ajout de Cu	$MgZn_2$	Piqûres, généralisée, sous contrainte, feuilletante, intergranulaire (avec Cu)
	2000	Cu	$CuFeMnAl_6$ , $Al_2Cu$ $Al_2CuMg$	Piqûres, généralisée, sous contrainte (sans traitement thermique), intergranulaire, feuilletante

## Annexe 3

## Différents type de précipités dans les aciers inoxydables duplex [May04].

Phases	Formule chimique nominale	Structure cristallographique	Température de formation (°C)	Groupe d'espace	Paramètre de maille (nm)
$\sigma$	Fe-Cr-Mo	quadratique centré	600-1000	P4 <sub>2</sub> /mnm	a = 0,879-0,883 c = 0,454-0,459
$\chi$	Fe <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub>	cubique centré	700-900	I43m	0,892
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	cubique faces centrées	500-950	Fm $\bar{3}$ m	1,056-1,065
Cr <sub>2</sub> N	Cr <sub>2</sub> N	trigonale	600-1050	P31m	a = 0,478-0,480 c = 0,444-0,447
CrN	CrN	cubique faces centrées		Fm $\bar{3}$ m	0,4097-0,4577
G	Ni <sub>16</sub> Si <sub>7</sub> Ti <sub>6</sub>	cubique faces centrées	300-500	Fm $\bar{3}$ m	1.14
$\pi$	Fe <sub>7</sub> Mo <sub>13</sub> N <sub>4</sub>	cubique	550-600	P4 <sub>1</sub> 32	0,647
$\tau$		orthorhombique	550-650	Fmmm	a = 0.405 b = 0,484 c = 0,286
R	Fe-Cr-Mo	trigonale	550-650	R3	a = 1,090 c = 1,934