



**HAL**  
open science

# Etude des mécanismes de corrosion sous contrainte des aciers inoxydables supermartensitiques en milieu H<sub>2</sub>S

Martin Monnot

► **To cite this version:**

Martin Monnot. Etude des mécanismes de corrosion sous contrainte des aciers inoxydables supermartensitiques en milieu H<sub>2</sub>S. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAI046 . tel-01687205

**HAL Id: tel-01687205**

**<https://theses.hal.science/tel-01687205>**

Submitted on 18 Jan 2018

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE DE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Martin MONNOT**

Thèse dirigée par **Marc MANTEL**, Professeur Grenoble INP  
et codirigée par **Ricardo NOGUEIRA**, Professeur, Grenoble INP, The  
Petroleum Institute, UAE

préparée au sein du **Laboratoire de Science et Ingénierie des  
Matériaux et des Procédés (SIMaP)**, du **Laboratoire d'Electrochimie et  
de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)**, du **Centre  
de Recherches d'Ugitech**  
et de **École doctorale d'Ingénierie - Matériaux Mécanique Energétique  
Environnement Procédé Production (I-MEP2)**

### **Etude des mécanismes de corrosion sous contrainte des aciers inoxydables super martensitiques en milieu H<sub>2</sub>S**

Thèse soutenue publiquement le **28 septembre 2017**,  
devant le jury composé de :

**M. Xavier FEAUGAS**

Professeur, Université de La Rochelle, Rapporteur

**M. Bernard NORMAND**

Professeur, INSA Lyon, Rapporteur

**M. Eric ANDRIEU**

Professeur, ENSIACET-CIRIMAT, Toulouse, Président

**M. Michel BONIS**

Docteur, Total, Examineur

**M. Marc MANTEL**

Professeur, Grenoble INP, Directeur de thèse

**M. Ricardo NOGUEIRA**

Professeur, Grenoble INP, The Petroleum Institute, UAE, Co-directeur de thèse

**M. Rafael ESTEVEZ**

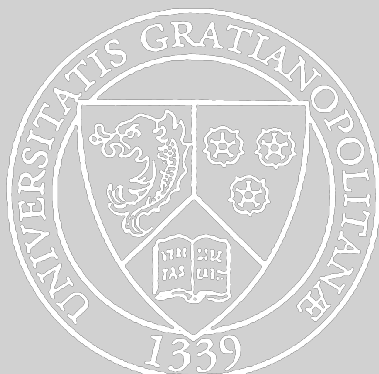
Professeur, Université Grenoble Alpes, Co-encadrant de thèse

**Mme Virginie ROCHE**

Maitre de conférence, Polytech'Grenoble, Co-encadrante de thèse

**M. Eric CHAUVEAU**

Docteur, Ugitech, Invité







*Le fer se rouille, faute de s'en servir, l'eau stagnante perd de sa pureté et se glace par le froid. De même, l'inaction sape la vigueur de l'esprit.*

*Léonard De Vinci*



# Remerciements

La thèse est une démarche personnelle, mais elle n'est pas possible seul. C'est pourquoi, je remercie toutes les personnes qui m'ont accompagné de près ou de loin au cours de cette thèse.

Tout d'abord, je remercie mon encadrement, Marc, Ricardo, Rafael et Virginie. Vous m'avez tous les quatre apporté une aide et un soutien indispensables pour réussir une thèse. Je vous remercie pour votre disponibilité, votre support scientifique et pour toutes les discussions passionnantes que nous avons partagées. Je tiens également à remercier Eric ANDRIEU, Michel BONIS, Bernard NORMAND et Xavier FEAUGAS d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Votre analyse fine a conduit à des discussions certes mouvementées mais très intéressantes pour approfondir les conclusions de ce travail.

Une grande partie de cette thèse a été réalisée au centre de recherches d'Ugitech et je tiens à remercier très chaleureusement tout son personnel pour leur accueil. Je tiens à remercier la section Corrosion, notamment Eric pour m'avoir accueilli dans son équipe comme un membre à part entière. Merci à Pascale, Philippe et Laurence pour m'avoir soutenu et aidé tout au long de ces trois années. Je remercie particulièrement Nicole pour sa formation et son aide au laboratoire H<sub>2</sub>S sans lesquelles l'étude n'aurait pas été possible. Je suis arrivé à Ugitech, sans connaissance en métallurgie, et merci à Nicolas de m'avoir montré que cette science n'est pas aussi obscure qu'elle ne paraît. Je remercie mes camarades de midi et du chocolat pour avoir rendu ces moments conviviaux.

Je remercie également mes collègues doctorants et les permanents du SIMaP et du LEPMI, pour m'avoir apporté votre aide dès que je l'ai sollicitée. Merci aussi à Karine et Muriel pour toutes ces discussions.

Enfin je remercie mes amis et ma famille pour m'avoir soutenu du premier jour jusqu'au jour de la soutenance à travers cette expérience qui change un scientifique.



# Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction générale</b>  | <b>1</b>  |
| <b>1 Etat de l'art</b>  | <b>5</b>  |
| I Les aciers inoxydables super martensitiques . . . . .   | 7         |
| I.1 Utilisation des aciers en milieu "oil and gas" . . . . .  | 7         |
| I.2 Les aciers inoxydables super martensitiques . . . . .   | 8         |
| II Corrosion en milieu H <sub>2</sub> S . . . . .   | 10        |
| II.1 Thermodynamique du milieu . . . . .  | 10        |
| II.2 Nature et morphologie des produits de corrosion . . . . .                                      | 11        |
| III Mécanisme de fragilisation par hydrogène . . . . .  | 14        |
| III.1 Généralités sur l'hydrogène . . . . .   | 14        |
| III.2 Diffusibilité de l'hydrogène . . . . .  | 14        |
| III.3 Conséquences de l'hydrogène dans la matrice . . . . .   | 19        |
| III.4 Mécanismes principaux de fragilisation . . . . .  | 21        |
| IV Corrosion sous contrainte en milieu H <sub>2</sub> S . . . . .                                   | 25        |
| IV.1 Deux types de mécanisme de corrosions sous contrainte . . . . .                                | 25        |
| IV.2 Norme NACE TM0177 : définition de tenue en corrosion sous<br>contrainte . . . . .              | 27        |
| IV.3 Influence du milieu sur la résistance à la corrosion sous contrainte .                         | 28        |
| IV.4 Influence des éléments d'alliage sur la résistance à la corrosion sous<br>contrainte . . . . . | 32        |
| IV.5 Influence de la microstructure sur la résistance à la corrosion sous<br>contrainte . . . . .   | 34        |
| <b>2 Matériaux et méthodes</b>  | <b>41</b> |
| I Compositions chimiques des coulées étudiées . . . . .   | 43        |
| II Protocoles expérimentaux . . . . .   | 44        |
| II.1 Mesures électrochimique sur des états sans contrainte . . . . .                                | 44        |
| II.2 Essais de corrosion sous contrainte . . . . .  | 45        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| III      | Techniques expérimentales . . . . .   | 50         |
| III.1    | Outils de caractérisation métallurgique . . . . .   | 50         |
| III.2    | XPS . . . . .   | 52         |
| III.3    | Autres techniques de caractérisation physique . . . . .   | 56         |
| III.4    | Méthodes électrochimiques . . . . .   | 57         |
| III.5    | Perméation électrochimique . . . . .  | 59         |
| <b>3</b> | <b>Caractérisation métallurgique des coulées</b>  | <b>63</b>  |
| I        | Calculs thermodynamiques . . . . .  | 65         |
| II       | Caractérisation de la coulée industrielle et gamme de fabrication des coulées<br>laboratoires . . . . . | 67         |
| II.1     | La coulée industrielle EN 1.4418 . . . . .  | 67         |
| II.2     | Etude du biphasage des coulées laboratoires . . . . .   | 68         |
| II.3     | Caractérisation après trempe . . . . .  | 70         |
| II.4     | Choix de la température de revenu . . . . .   | 72         |
| III      | Caractérisation de la coulée 3.5Mo . . . . .  | 77         |
| III.1    | Influence de la température de trempe . . . . .   | 77         |
| III.2    | Formation de phases intermétalliques . . . . .  | 78         |
| III.3    | Comparaison 1.5Mo et 3.5Mo . . . . .  | 81         |
| III.4    | Caractérisation de la morphologie de l'austénite résiduelle sur la<br>coulée 3.5Mo . . . . .            | 95         |
| III.5    | Stabilité de l'austénite résiduelle . . . . .   | 99         |
| III.6    | Bilan sur l'évolution de la microstructure pendant le revenu . . . . .                                  | 100        |
| <b>4</b> | <b>Corrosion sans contrainte en milieu H<sub>2</sub>S</b>   | <b>103</b> |
| I        | Influence du milieu sur la formation des produits de corrosion . . . . .                                | 105        |
| I.1      | Influence du pH . . . . .   | 105        |
| I.2      | Influence des acétates . . . . .  | 106        |
| I.3      | Influence de la composition chimique sur la dépassivation . . . . .                                     | 109        |
| I.4      | Morphologie de la corrosion en fonction de la teneur en molybdène . . . . .                             | 110        |
| I.5      | Conclusions sur les conditions de dépassivation . . . . .   | 113        |
| II       | Caractérisation des produits de corrosion . . . . .   | 113        |
| II.1     | Morphologie de la couche des produits de corrosion . . . . .  | 113        |
| II.2     | Caractérisation EDX des produits de corrosion en surface . . . . .                                      | 115        |
| II.3     | Caractérisation micro-sonde des produits de corrosion en surface . . . . .                              | 116        |
| II.4     | Caractérisation SDL des produits de corrosion en surface . . . . .                                      | 119        |
| II.5     | Dissolution sélective pendant la dépassivation . . . . .  | 120        |
| II.6     | Caractérisation XPS des produits de corrosion en surface . . . . .                                      | 121        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| II.7     | Conclusions sur la nature des produits de corrosion . . . . .                           | 127        |
| III      | Conséquences de la formation des produits de corrosion . . . . .                        | 128        |
| III.1    | Résistance à la corrosion . . . . .   | 128        |
| III.2    | Absorption d'hydrogène . . . . .  | 132        |
| <b>5</b> | <b>Corrosion sous contrainte en milieu H<sub>2</sub>S</b>                               | <b>137</b> |
| I        | Corrosion sous contrainte statique des coulées . . . . .                                | 139        |
| I.1      | Influence du pH . . . . .   | 139        |
| I.2      | Influence du molybdène . . . . .  | 141        |
| I.3      | Faciès de rupture et fissures secondaires . . . . .                                     | 142        |
| I.4      | Influence de l'austénite résiduelle . . . . .   | 149        |
| II       | Corrosion sous contrainte dynamique des coulées . . . . .                               | 151        |
| II.1     | Susceptibilité à la corrosion sous contrainte . . . . .                                 | 151        |
| II.2     | Influence de la vitesse d'élongation . . . . .  | 154        |
| II.3     | Influence du molybdène . . . . .  | 156        |
| II.4     | Influence de l'austénite résiduelle . . . . .   | 159        |
| II.5     | Influence du milieu . . . . .   | 161        |
| III      | Caractérisation de la corrosion sous contrainte par EIS . . . . .                       | 165        |
| III.1    | Comparaison des spectres en charge statique et dynamique . . . . .                      | 165        |
| III.2    | Analyse du comportement sous charge statique . . . . .                                  | 168        |
| III.3    | Analyse du comportement sous charge dynamique . . . . .                                 | 176        |
| <b>6</b> | <b>Modélisation et simulation de la fragilisation par hydrogène</b>                     | <b>183</b> |
| I        | Présentation du modèle et des objectifs . . . . .                                       | 185        |
| I.1      | Contexte de la modélisation . . . . .   | 185        |
| I.2      | Objectifs de la modélisation : de la comparaison à la prédiction . . . . .              | 185        |
| II       | Construction du modèle . . . . .  | 186        |
| II.1     | La diffusion assistée par la contrainte . . . . .                                       | 186        |
| II.2     | L'endommagement assisté par l'hydrogène . . . . .                                       | 189        |
| II.3     | Bilan des conditions limites et des paramètres du modèle . . . . .                      | 195        |
| III      | Mesure des paramètres de diffusion par perméation électrochimique . . . . .             | 197        |
| III.1    | Mesure du coefficient de diffusion . . . . .  | 197        |
| III.2    | Détermination de la concentration subsurfacique en hydrogène . . . . .                  | 199        |
| IV       | Validation du modèle et confrontation avec l'expérience . . . . .                       | 201        |
| IV.1     | Comparaison du modèle avec les essais de traction lente de la coulée<br>0.8Mo . . . . . | 201        |
| IV.2     | Influence des paramètres de diffusion sur la rupture . . . . .                          | 203        |
| IV.3     | Conclusion sur la pertinence du modèle . . . . .  | 207        |



|  |                |
|--|----------------|
| <b>7 Discussion</b>  | <b>211</b>     |
| I Le film passif : une première barrière renforcée par le molybdène . . . . .                | 213            |
| I.1 Cas de la perte de passivité . . . . .   | 213            |
| I.2 L'entrée d'hydrogène malgré la passivité . . . . .                                       | 215            |
| I.3 Scénario en l'absence de nickel . . . . .  | 217            |
| II Les interactions entre l'hydrogène et la matrice . . . . .                                | 220            |
| II.1 Influence de l'hydrogène dans la matrice sur les propriétés mécaniques                  | 220            |
| II.2 Piégeage de l'hydrogène par l'austénite résiduelle . . . . .                            | 222            |
| II.3 Influence de la ferrite résiduelle . . . . .  | 228            |
| III Bilan sur le mécanisme de corrosion sous contrainte en milieu H <sub>2</sub> S . . . . . | 231            |
| <br><b>Conclusions générales et perspectives</b>   | <br><b>235</b> |
| <br><b>Annexes</b>   | <br><b>255</b> |
| I Diagrammes de propriétés . . . . .   | 255            |
| II Estimation de l'erreur faite sur les mesures d'aimantation . . . . .                      | 258            |
| III Table d'énergies de liaison . . . . .  | 260            |

# Introduction générale

Un des enjeux majeurs du XXI<sup>e</sup> siècle est la gestion des ressources énergétiques. Notamment, les prévisions de l'Agence Internationale de l'Energie estiment que les énergies fossiles resteront prépondérantes dans les décennies à venir [1] et ce malgré l'émergence des énergies renouvelables. Dans ce contexte, l'exploration-production pétrolière est confrontée à des milieux de plus en plus sévères pour atteindre de nouveaux gisements de pétrole. Ces contraintes impliquent l'utilisation de nouveaux matériaux avec des propriétés de résistance à la corrosion bien plus élevées. L'une des problématiques majeures dans le choix des matériaux est la susceptibilité à la corrosion sous contrainte dans un environnement acide en présence de sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ). Notamment, les aciers inoxydables super martensitiques utilisés pour ces environnements peuvent être fragilisés et conduire à des ruptures en service. Par exemple, récemment, des préconisations de la NACE International (*National Association of Corrosion Engineers*), référence du milieu de l'exploration-production pétrolière, limitent l'utilisation de la nuance 17-4PH (EN 1.4542), un acier inoxydable super martensitique habituellement très utilisé dans ce type d'environnements.

Dans ce contexte, Ugitech souhaite développer une nouvelle nuance super martensitique présentant des propriétés de résistance à la corrosion sous contrainte améliorées. La nuance EN. 1.4418, un acier super martensitique utilisé dans le secteur de l'automobile, présente une résistance à la corrosion sous contrainte légèrement supérieure au 17-4PH (Figure 1). La nuance EN. 1.4418 présente une résistance à la corrosion sous contrainte valide jusqu'à  $pH=4,0$  sous une pression partielle de  $H_2S$  de 0,1 bar, alors que le 17-4PH présente une limite à  $pH=4,5$ . Cependant l'amélioration n'est pas suffisante pour proposer cette nuance comme substitution au 17-4PH. C'est pourquoi, Ugitech a entrepris un projet de recherche avec les laboratoires SIMaP et LEPMI de Grenoble INP pour améliorer la compréhension du mécanisme de corrosion sous contrainte en milieu  $H_2S$ , afin de trouver les paramètres clés permettant d'atteindre de meilleures propriétés de résistance à la corrosion sous contrainte en milieu  $H_2S$ . L'objectif industriel serait alors de proposer une nouvelle nuance qui présenterait une résistance à la corrosion sous

contrainte valide pour des  $\text{pH} \geq 3,5$ .

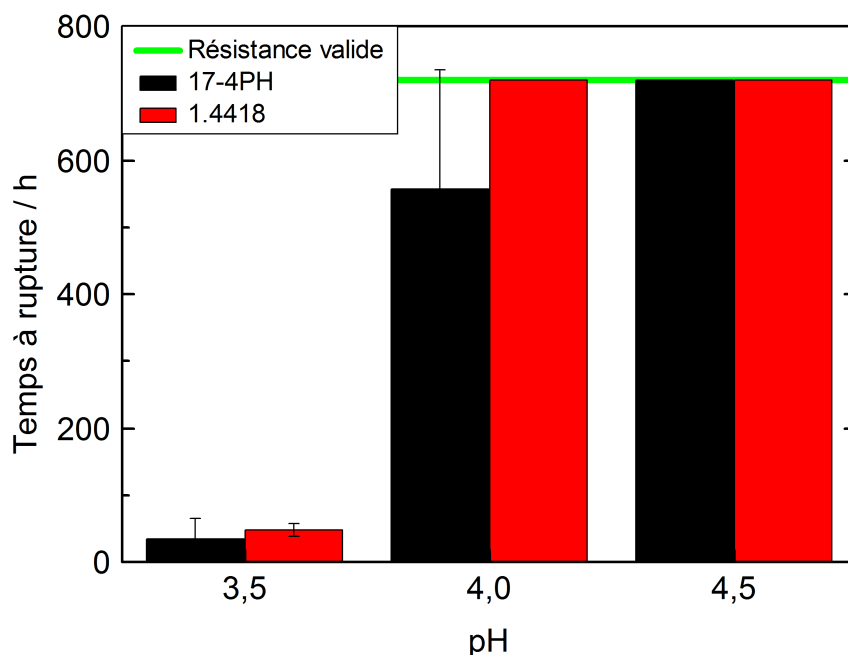


FIGURE 1 – Temps à rupture du 17-4PH et du EN.1.4418 sur anneaux sous 90% de la limite d'élasticité dans la solution NACE B selon la norme TM-0177 Method A

Dans cette optique, il a été choisi de travailler sur des coulées laboratoires dont la composition chimique serait proche de celle de la nuance EN. 1.4418. Contrairement au 17-4PH, cette nuance contient du molybdène, élément connu pour améliorer la résistance à la corrosion localisée des aciers inoxydables en milieu acide. Cependant, en changeant la composition chimique, la microstructure de la nuance peut être également profondément modifiée. Ces éléments nous ont alors conduit à plusieurs interrogations :

- Quelle est l'influence de l'ajout de molybdène ou de nickel sur la microstructure ?
- Quelle est l'influence des éléments d'alliage (molybdène et nickel dans notre cas) et de la microstructure (ferrite et austénite résiduelle et de réversion) sur les propriétés de résistance à la corrosion sous contrainte ?
- Par quel mécanisme la nuance est fragilisée par l'environnement corrosif ?

Dans cette étude, en sept chapitres, nous tenterons de répondre à ces différentes questions.

Dans le premier chapitre, nous présenterons au travers d'une revue bibliographique

la spécificité des aciers inoxydables super martensitiques et du milieu  $H_2S$ . Les différents mécanismes de fragilisation par hydrogène décrits dans la littérature ainsi que la compréhension actuelle de la corrosion sous contrainte des aciers inoxydables en milieu  $H_2S$  seront abordés.

Le deuxième chapitre présentera les différentes coulées caractérisées dans cette étude. Les méthodes d'essai et les techniques de caractérisation utilisées seront également recensées et décrites.

La caractérisation métallurgique des coulées fera l'objet d'un troisième chapitre. Dans un premier temps, nous décrirons la gamme d'élaboration de la coulée industrielle et des coulées laboratoires, puis les différents traitements thermiques d'hypertrempe et de revenu. Les microstructures obtenues seront étudiées en se focalisant plus particulièrement sur le rôle de l'austénite, qu'elle soit issue de l'hypertrempe (résiduelle) ou lors des revenus (de réversion). Une attention particulière sera donnée à la coulée à forte teneur en molybdène du fait de sa structure triplex.

Le quatrième chapitre présentera les propriétés de résistance à la corrosion sans contrainte de nos coulées pour simplifier dans un premier temps le système à étudier. Le comportement électrochimique en milieu  $H_2S$  et la caractérisation des produits de corrosion permettront d'appréhender l'influence de la corrosion sur un échantillon non contraint. Notamment la perte de passivité et l'absorption d'hydrogène dans le matériau seront corrélées à la teneur en molybdène de la nuance. La nature des produits de corrosion sera également déterminée en croisant les résultats de caractérisation de plusieurs techniques telles que la microsonde ou la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).

L'analyse de la corrosion sous contrainte sera l'objet du cinquième chapitre. Des essais de corrosion sous charge statique et dynamique seront présentés pour comprendre l'influence des paramètres environnementaux et microstructuraux du matériau qui influent sur la résistance à la corrosion. Une analyse par impédance électrochimique permettra notamment de mettre en lumière l'influence du molybdène sur la résistance à la corrosion sans considération vis-à-vis de la microstructure. Une attention particulière sera portée sur l'influence de l'austénite sur la susceptibilité à la corrosion sous contrainte.

La fragilisation par hydrogène des aciers sera ensuite étudiée dans le sixième chapitre à travers des simulations numériques couplés à des résultats expérimentaux. Au cours

de ce travail, un montage permettant la réalisation d'essais de perméation a été mis au point afin de fournir des paramètres expérimentaux pour la diffusion de l'hydrogène dans ce modèle. Puis ce modèle permettra de faire une étude paramétrique (vitesse de déformation, coefficient de diffusion, etc.) sur la fragilisation de nos aciers.

Le septième et dernier chapitre présentera une synthèse des résultats de cette étude. Notamment, un mécanisme de corrosion sous contrainte sera proposé et l'influence des paramètres de compositions chimiques et microstructuraux alimenteront la discussion.

# Chapitre 1

## Etat de l'art

### Introduction

*De nos jours, l'exigence autour des aciers inoxydables super martensitiques pour le milieu oil & gas vis-à-vis des propriétés mécaniques et de tenue en corrosion ne cesse de croître. Afin d'améliorer ces propriétés, des éléments d'alliage peuvent être ajoutés et la microstructure contrôlée à travers les traitements thermiques. L'étude des mécanismes de corrosion sous contrainte en milieu  $H_2S$  est souvent difficile de par le couplage entre la contrainte et la corrosion mais aussi par la complexité des essais à mettre en œuvre et de l'analyse des résultats.*

*Dans ce chapitre, nous présenterons les caractéristiques des aciers inoxydables super martensitiques, famille que nous étudierons exclusivement. Comme la rupture prématurée de ces aciers est souvent associée à la fragilisation par hydrogène, nous présenterons ensuite ses principaux mécanismes décrits dans la littérature : HELP, HEDE et AIDE. Enfin, nous décrirons la compréhension actuelle du mécanisme de corrosion sous contrainte des aciers inoxydables super martensitiques en milieu  $H_2S$ . Il est important de souligner qu'il existe différentes formes de fissuration en présence de contrainte du fait de l' $H_2S$ , et seront précisées dans ce chapitre. Dans l'attente de ces précisions, le terme de "corrosion sous contrainte" ne sera qu'un terme général, non associé à l'un ou l'autre mécanisme. Puis, nous nous efforcerons de mettre en avant l'influence de la composition chimique et de la microstructure sur l'amorçage ou la propagation de fissures.*

---

## Sommaire

---

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>I</b>   | <b>Les aciers inoxydables super martensitiques</b>                                | <b>7</b>  |
| I.1        | Utilisation des aciers en milieu "oil and gas"                                    | 7         |
| I.2        | Les aciers inoxydables super martensitiques                                       | 8         |
| <b>II</b>  | <b>Corrosion en milieu H<sub>2</sub>S</b>   | <b>10</b> |
| II.1       | Thermodynamique du milieu   | 10        |
| II.2       | Nature et morphologie des produits de corrosion                                   | 11        |
| <b>III</b> | <b>Mécanisme de fragilisation par hydrogène</b>                                   | <b>14</b> |
| III.1      | Généralités sur l'hydrogène   | 14        |
| III.2      | Diffusibilité de l'hydrogène  | 14        |
| III.2.1    | Diffusion de l'hydrogène  | 14        |
| III.2.2    | Pièges à hydrogène  | 15        |
| III.2.3    | Perméation électrochimique  | 16        |
| III.3      | Conséquences de l'hydrogène dans la matrice                                       | 19        |
| III.4      | Mécanismes principaux de fragilisation  | 21        |
| III.4.1    | HEDE : Hydrogen Enhanced DEcohesion   | 22        |
| III.4.2    | HELP : Hydrogen Enhanced Local Plasticity   | 22        |
| III.4.3    | AIDE : Adsorption Induced Dislocation Emission                                    | 24        |
| III.4.4    | Synthèse des mécanismes   | 24        |
| <b>IV</b>  | <b>Corrosion sous contrainte en milieu H<sub>2</sub>S</b>                         | <b>25</b> |
| IV.1       | Deux types de mécanisme de corrosions sous contrainte                             | 25        |
| IV.2       | Norme NACE TM0177 : définition de tenue en corrosion sous contrainte              | 27        |
| IV.3       | Influence du milieu sur la résistance à la corrosion sous contrainte              | 28        |
| IV.3.1     | Influence de la solution  | 29        |
| IV.3.2     | Influence de la concentration en sulfure d'hydrogène                              | 30        |
| IV.3.3     | Influence de la température   | 31        |
| IV.4       | Influence des éléments d'alliage sur la résistance à la corrosion sous contrainte | 32        |
| IV.4.1     | Effet du molybdène  | 32        |
| IV.4.2     | Effet du nickel   | 34        |
| IV.5       | Influence de la microstructure sur la résistance à la corrosion sous contrainte   | 34        |
| IV.5.1     | Influence de l'austénite résiduelle   | 34        |
| IV.5.2     | Influence de la ferrite résiduelle  | 38        |

---

## I Les aciers inoxydables super martensitiques

### I.1 Utilisation des aciers en milieu "oil and gas"

L'utilisation d'aciers dans le domaine de l'exploration-production pétrolière est très répandue sous la forme de tubes et de barres. En fonction de l'application, l'acier inoxydable utilisé n'appartiendra pas à la même famille. Le choix du type d'acier inoxydable est principalement basé sur les propriétés mécaniques souhaitées et sur les conditions du milieu.

Les teneurs en  $\text{CO}_2$ , en  $\text{H}_2\text{S}$ , en  $\text{Cl}^-$ , le pH et la température sont les paramètres principaux à considérer pour choisir le matériau adéquat. La figure 1.1 est un exemple d'une grille de choix, dont il existe de nombreuses variantes, dont nous ne discutons pas ici la réelle validité. Cette diversité tient de paramètres impliqués et à la complexité des mécanismes de corrosion rencontrés, qui permet de classer les matériaux en allant des plus économiques (aciers au carbone) jusqu'aux plus onéreux (alliages base nickel).

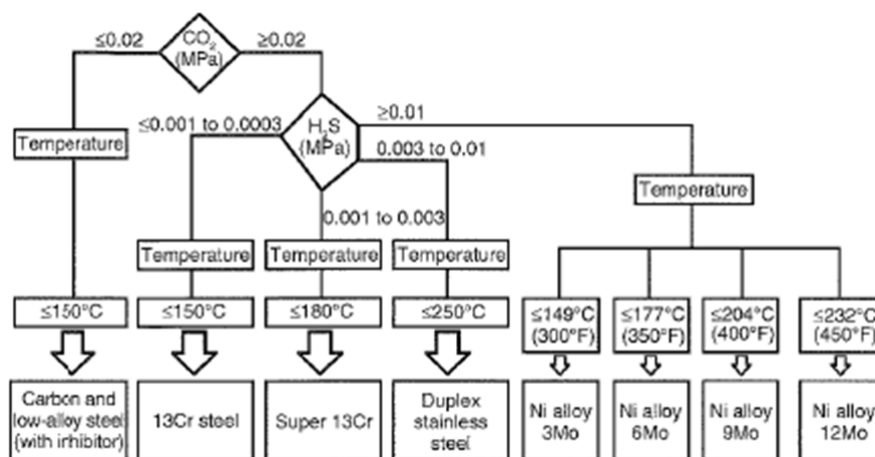


FIGURE 1.1 – Exemple de grille de choix des matériaux pour le milieu de l'exploration-production pétrolière [2]

Par exemple, les aciers au carbone présentent de bonnes propriétés de résistance à la corrosion sous contrainte en milieu  $\text{H}_2\text{S}$ , mais ils ne résistent pas à la corrosion progressive, souvent par cratères, due à la présence de  $\text{CO}_2$  ou d'un mélange  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  (dont une forme est la "ringworm corrosion" mentionnée par Ueda [2]). Cette corrosion progressive peut aussi ne pas être facile à maîtriser par des traitements avec inhibiteurs, en particulier dans des puits producteurs sur lesquels le produit doit être injecté en fond. C'est pourquoi, dans les milieux avec  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{CO}_2$ , les aciers inoxydables ainsi que les alliages base nickel sont à privilégier. La classification se fait ensuite principalement en fonction des éléments d'alliage (Ni, Cr, Mo) qui augmentent les propriétés de résistance



à la corrosion et sont donc préconisés pour des environnements plus sévères.

Les aciers inoxydables martensitiques et super martensitiques sont généralement préconisés pour des pressions partielles en  $\text{H}_2\text{S}$  inférieures à 0,1 bar et des températures inférieures à 150 °C. De plus, le pH doit être supérieur à 4.

### I.2 Les aciers inoxydables super martensitiques

Les aciers inoxydables martensitiques présentent des propriétés mécaniques élevées avec une bonne résistance à la corrosion dans des milieux peu agressifs. Ce type d'acier est obtenu par un refroidissement rapide du métal à partir d'un état se trouvant dans le domaine d'austénitisation, qui se situe entre les températures  $A_3$  (température d'équilibre entre la ferrite  $\alpha$  et l'austénite  $\gamma$ ) et  $A_4$  (température d'équilibre entre l'austénite  $\gamma$  et la ferrite  $\delta$ ) dans un diagramme de phase. La température d'austénitisation doit être choisie avec soin, notamment pour dissoudre au maximum les carbures, sans quoi la dureté finale du métal sera affectée. Par contre, si la température d'austénitisation est trop élevée, les grains d'austénite risquent d'être très gros, ce qui entraînera une martensite en latte plus grossière ainsi qu'une fragilité plus grande. De plus, la ferrite  $\delta$ , qui est une phase moins dure, sera présente dans la microstructure.

Pendant le refroidissement, à partir d'une température appelée  $M_s$  (*martensite start*), la structure cristalline du métal change brutalement pour se transformer de manière displacive en martensite (tétragonale mais assimilée cubique centrée pour les aciers à bas carbone). Cette transformation se termine à une température appelée  $M_f$  (*martensite finish*). Ce changement brutal de structure cristalline induit de fortes contraintes internes qui durcissent le métal. Cette transformation de trempe peut être suivie d'un revenu pour adapter les propriétés mécaniques à l'application recherchée. En effet, le revenu a pour objectif d'adoucir la martensite (on parle de restauration de la martensite), qui possède une forte densité de dislocations, et de faire précipiter de fins carbures. Il est également possible de reformer de l'austénite dite de réversion pendant le revenu, ce qui améliore la résilience. Pour cela, la température de revenu doit se trouver entre les températures appelées  $A_{c1}$  et  $A_{c3}$ , domaine qui correspond à la transformation de la ferrite et de la martensite en austénite. Cependant, si celle-ci n'est pas suffisamment stable, elle se transformera en martensite fraîche pendant le refroidissement. Un deuxième revenu sera alors nécessaire pour détensionner cette nouvelle martensite. La figure 1.2 montre la stabilité de l'austénite en fonction de la température de revenu. L'austénite de réversion formée à des températures inférieures à 630 °C est stable et ne se retransforme pas en

martensite fraîche au refroidissement. A plus hautes températures de revenu, la fraction d'austénite de réversion à chaud est suffisamment importante, pour que par effet de dilution, la composition de l'austénite ne soit plus stable à température ambiante. Elle se retransformera alors partiellement en martensite fraîche pendant le refroidissement. Dans la suite, l'austénite présente dans la microstructure après trempe sera appelée "austénite issue de trempe", celle formée pendant le revenu "austénite de réversion" et celle présente au sein de la microstructure après le traitement thermique complet "austénite résiduelle".

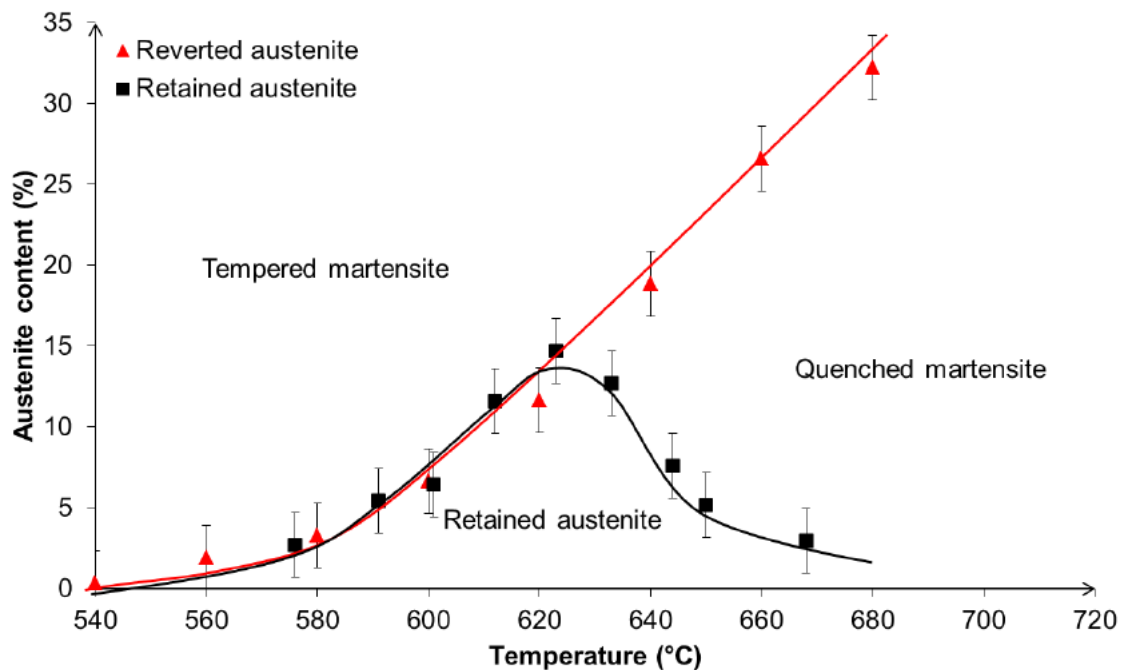


FIGURE 1.2 – Evolution de l'austénite de réversion et résiduelle en fonction de la température de revenu [3]

Les aciers inoxydables super martensitiques sont des aciers inoxydables martensitiques à bas carbone ( $<0.05\%_m$ ) qui contiennent de 2% à 6% de nickel et d'autres éléments d'alliages à plus faible teneur tels que le molybdène ou le tungstène. Le nickel permet la stabilisation de la phase austénitique à chaud suite à la diminution de la teneur en carbone. La faible teneur en carbone permet d'augmenter les propriétés de résistance à la corrosion, de soudage et de résilience, car la précipitation de carbures de chrome est évitée. La "déchromisation" aux joints de grains est par conséquent significativement limitée.

Les aciers super martensitiques présentent un bon compromis entre hautes propriétés mécaniques, ductilité et soudabilité. De surcroît, ils possèdent une très bonne résistance à la corrosion dans les milieux contenant du  $\text{CO}_2$ , mais une résistance beaucoup plus

limitée dès que le milieu contient de l'H<sub>2</sub>S. C'est pourquoi du molybdène est souvent ajouté jusqu'à 3% pour améliorer les propriétés à la corrosion en milieu H<sub>2</sub>S. Bien qu'ils soient moins résistants à la corrosion que les aciers inoxydables duplex, leurs propriétés mécaniques élevées et leur résistance à la corrosion suffisante permet de les utiliser dans de nombreuses applications de l'exploration-production pétrolière. En effet, les normes NACE (*National Association of Corrosion Engineers*) qui définissent le cadre d'utilisation des matériaux dans l'exploration-production pétrolière, interdisent l'utilisation de matériaux écrouis. Cela limite donc l'utilisation des aciers inoxydables duplex, qui possèdent une bonne résistance à la corrosion, mais pour lesquels un écrouissage serait nécessaire pour atteindre des propriétés mécaniques suffisantes. C'est pourquoi, même si leur résistance à la corrosion est inférieure à celle des aciers inoxydables duplex, les aciers inoxydables super martensitiques sont largement utilisés dans des applications à fortes sollicitations mécaniques. Afin d'améliorer leur résistance à la corrosion, des éléments d'alliage sont alors ajoutés à la composition nominale de la nuance.

Par l'ajout des éléments d'alliages dans une nuance super martensitique, la microstructure peut donc être très compliqué. En outre, la spécificité de la corrosion en milieu H<sub>2</sub>S ne simplifie en aucun cas la stratégie à entreprendre pour améliorer ses propriétés de résistance à la corrosion.

## II Corrosion en milieu H<sub>2</sub>S

### II.1 Thermodynamique du milieu

Pour reproduire au mieux les conditions d'utilisation, les solutions avec H<sub>2</sub>S sont exemptes d'oxygène. En effet, les milieux pétroliers sont systématiquement et strictement anaérobies par la présence du carbone contenu dans les hydrocarbures qui réduit tout trace d'oxygène. Les espèces susceptibles de se former dans un tel milieu sont majoritairement des sulfures métalliques. La littérature décrit également la stabilité des espèces adsorbées et formées en milieu H<sub>2</sub>S sous la forme de diagramme de Pourbaix [4, 5, 6]. Les conditions expérimentales que nous visons dans cette étude sont un pH compris entre 3 et 5 et les valeurs de potentiel d'abandon mesurées sont comprises entre -1 V et 0 V par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS), soit entre -0,755 V et 0,245 V par rapport à l'électrode standard à l'hydrogène (ESH). Il semble que l'espèce qui s'adsorbe de manière préférentielle dans ces conditions soit le sulfure (Figure 1.3).

De plus, ces diagrammes qui existent pour le fer, le nickel et le chrome [4], indiquent les stoechiométries de sulfures les plus stables. Notamment, les sulfures les plus stables dans les conditions de l'étude sont  $\text{CrS}$ ,  $\text{FeS}$  et  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ . Il est donc important de connaître la nature des produits de corrosion qui sont susceptibles de se former en milieu  $\text{H}_2\text{S}$ , car ils peuvent influencer considérablement sur la résistance à la corrosion [7].

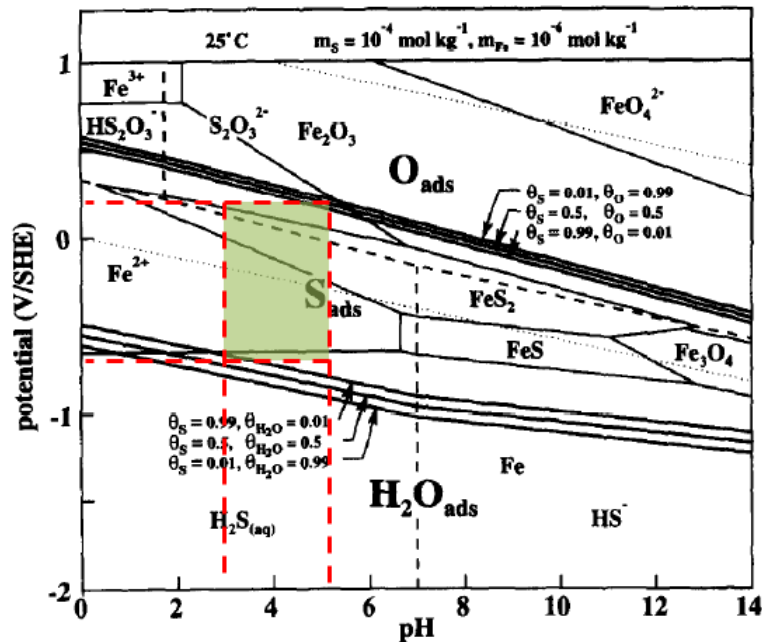


FIGURE 1.3 – Diagramme d'équilibre potentiel-pH pour le soufre et l'oxygène adsorbé sur du fer à 25 °C [4]

La thermodynamique du milieu montre ainsi que l'adsorption préférentielle du soufre devrait conduire à la formation de sulfures métalliques. Néanmoins, leur formation n'est pas nécessairement synonyme de mauvaise tenue à la corrosion, car dans certains cas, cette couche peut être suffisamment compacte pour protéger la surface métallique de l'environnement corrosif.

## II.2 Nature et morphologie des produits de corrosion

Les aciers au carbone, les aciers inoxydables ferritiques, austéniques, et martensitiques faiblement alliés, dont les produits de corrosion sont assimilés en général à des sulfures de fer [8, 9, 10, 11, 12, 13] ont été largement étudiés en milieu  $\text{H}_2\text{S}$ . Les produits de corrosion ont été identifiés comme des sulfures de fer, mais leur stabilité dépend des conditions expérimentales. De nombreux auteurs [8, 14, 15] proposent des mécanismes de corrosion des aciers à partir de la formation de sulfures de fer en fonction de leur

cristallographie : mackinawite ( $(Fe,Ni)_{1+x}S$  où  $0 < x < 0,11$ , cristal tétragonal) , smythite ( $Fe_{3+x}S_4$  où  $0 < x < 0,3$ , cristal hexagonal), pyrrhotite ( $Fe_{1-x}S$  où  $0 < x < 0,2$ , cristal monoclinique), troïlite ( $Fe_{1-x}S$  où  $0 < x < 0,2$ , cristal hexagonal), pyrite ( $FeS_2$ , cristal isométrique). Shoemith [16] montre une corrélation entre la structure cristalline des produits de corrosion et le courant appliqué. Par exemple, la mackinawite se forme pour des courants cathodiques, tandis que la troïlite se forme pour des courants anodiques. Par ailleurs, la mackinawite serait plus protectrice que la pyrrhotite car sa structure cristalline est plus compacte. Sun et al. [17] proposent un mécanisme de corrosion reposant sur l'adsorption du sulfure d'hydrogène pour former de la mackinawite. Le caractère protecteur serait alors fonction de la cinétique de formation de la couche de produits de corrosion. En effet, la couche de  $FeS$  se subdivise en deux parties : une première couche interne fine (de l'ordre de quelques nanomètres), compacte et protectrice et une seconde couche externe plus épaisse (de l'ordre du micromètre ou de la dizaine de micromètres), poreuse et non protectrice (Figure 1.4). Si la cinétique de formation de la couche interne est trop faible, seule la couche externe sera formée et le matériau ne sera pas protégé. Le caractère protecteur des produits de corrosion serait donc lié à la cinétique de corrosion, et donc par extension au courant de corrosion dans le milieu.

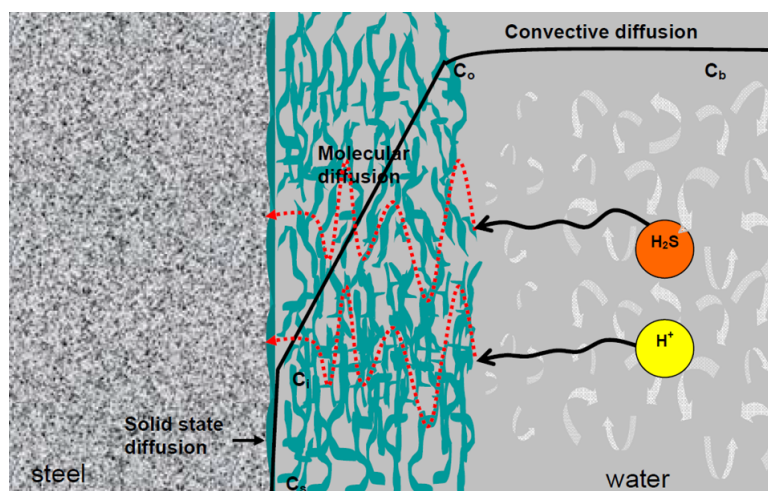


FIGURE 1.4 – Mécanisme schématique de la corrosion par  $H_2S$  : la couche de diffusion solide correspond à la couche interne des produits de corrosion, et la couche de diffusion moléculaire à la couche externe [18]

Les aciers inoxydables martensitiques fortement alliés, dits "martensitiques au nickel" ou super martensitiques, présentent d'autres produits de corrosion : sulfures de nickel, sulfures de molybdène, etc. [2, 19]. Ueda et al. [19] ont analysé la surface corrodée d'un acier inoxydable Super 13Cr à fort nickel (6% massique) et bas carbone par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). Sur le spectre (Figure 1.5), l'analyse montre un

enrichissement de la surface en nickel, molybdène et oxygène. Par ailleurs, les pics de chrome dans la couche interne analysée semblent correspondre à ceux de l'oxygène. Ueda identifie la couche de produits de corrosion comme des sulfures de molybdène et de nickel avec des oxydes de chrome. La vérification de l'association du soufre avec le nickel et le molybdène a été réalisée avec une microsonde de Castaing. Par ailleurs, Fierro et al. [20] ont identifié comme produits de corrosion sur un acier inoxydable martensitique des sulfures de fer en extrême surface.

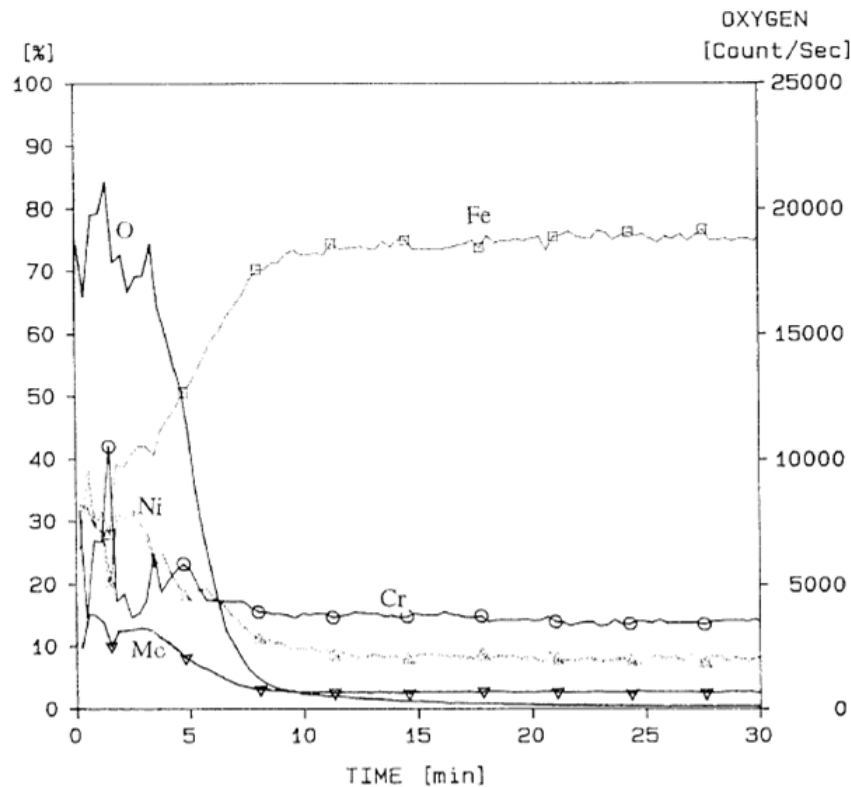


FIGURE 1.5 – Analyse SIMS des produits de corrosion formés sur un Super 13Cr [19]

La thermodynamique montre bien que la nature et la stabilité des produits de corrosion dépendent du pH, de la pression partielle en  $H_2S$  et de la température. Cependant, elle n'indique pas la cinétique réelle de formation des produits de corrosion ainsi que leur caractère protecteur ou non. Ainsi, il est possible que les observations en situation réelle ne correspondent pas aux résultats obtenus avec la thermodynamique.

Au-delà de la formation des produits de corrosion, l'état de contrainte dans lequel est le matériaux joue naturellement un rôle primordiale sur la tenue à la corrosion sous contrainte. De plus, l'absorption d'hydrogène suite à des phénomènes de corrosion peut mener à de la fragilisation par hydrogène.

## III Mécanisme de fragilisation par hydrogène

### III.1 Généralités sur l'hydrogène

L'hydrogène est le plus petit atome existant avec un rayon atomique de 0,053 nm. Cette petite taille lui permet d'occuper tous les sites interstitiels possibles (octaédriques ou tétraédriques) d'une structure cubique faces centrées (CFC) ou cubique centré (CC). Cela explique partiellement la forte mobilité de l'hydrogène dans les aciers inoxydables. Cependant, sa solubilité dépend de la phase considérée : la solubilité de l'hydrogène dans l'austénite est plus importante d'un facteur 1000 que dans la martensite ou la ferrite [21].

Par ailleurs, son volume molaire partiel étant très élevé, l'hydrogène permet une dilatation des sites interstitiels. Son caractère fragilisant est donc lié à son comportement en tant qu'élément interstitiel du réseau cristallin. L'hydrogène peut donc diffuser dans la structure ou interagir avec des pièges.

### III.2 Diffusibilité de l'hydrogène

#### III.2.1 Diffusion de l'hydrogène

L'origine de la diffusion de l'hydrogène dans un métal est le gradient de concentration entre la surface et le coeur du métal, créé par l'absorption d'hydrogène. L'hydrogène diffuse dans le métal à travers les sites interstitiels de la maille. Cela nécessite alors une énergie d'activation, plus ou moins importante en fonction du site interstitiel.

La diffusion de l'hydrogène est tout d'abord régie par la première et la seconde loi de Fick, en l'absence d'autres forces motrices (champ magnétique, gradient de température, etc.). Un gradient de contrainte hydrostatique peut également influencer sur la diffusion de l'hydrogène. En effet, en raison de son grand volume molaire partiel, l'hydrogène est sensible aux champs de contrainte [22]. Dans le cas isotherme, le flux d'hydrogène  $\vec{J}_m$ , s'exprime alors en atome.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> sous la forme suivante [23] :

$$\vec{J}_m = -D\vec{\nabla}C + \frac{DCV_H}{RT}\vec{\nabla}\sigma_h \quad (1.1)$$

où D est le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les sites interstitiels, C la concentration en hydrogène,  $V_H$  le volume molaire partiel de l'hydrogène,  $\sigma_h$  la contrainte hydrostatique, R la constante des gaz parfait et T la température. Cette

relation montre que l'hydrogène diffusera en direction de l'endroit du métal où la concentration est la plus faible et où la contrainte hydrostatique sera la plus élevée.

### III.2.2 Pièges à hydrogène

La diffusion de l'hydrogène à travers le métal est influencée par différents défauts ou hétérogénéités de la microstructure, qui pourront être des pièges réversibles ou irréversibles. Un piège irréversible correspond à un piège dont la probabilité que l'hydrogène se dépiège est nulle à une température donnée. L'énergie d'interaction de ces pièges avec l'hydrogène déterminera son caractère de réversibilité : un piège dont l'énergie d'interaction est inférieure à 0,7-0,8 eV sera considéré comme réversible [24]. Les pièges peuvent être unidimensionnels (dislocation), bidimensionnels (joint de grains, carbure) ou tridimensionnels (lattes de martensite). La figure 1.6 résume les différents types de pièges à hydrogène pouvant exister.

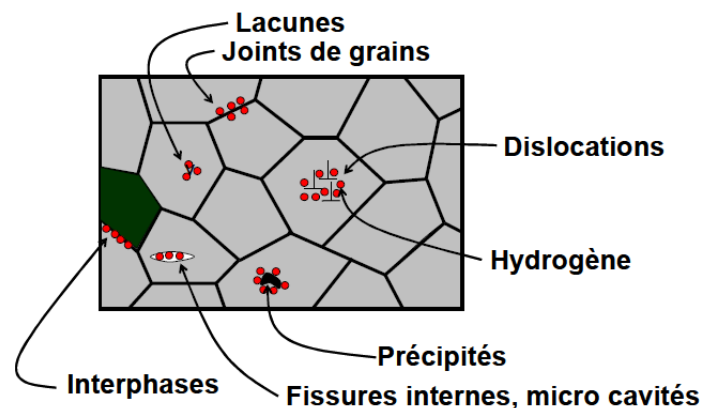


FIGURE 1.6 – Schématisation des sites de piégeage de l'hydrogène [25]

Le phénomène de piégeage contribue à augmenter la solubilité apparente de l'hydrogène, ce qui peut accentuer la fragilisation par hydrogène. En effet, seul l'hydrogène diffusible semble intervenir dans la fragilisation. L'hydrogène piégé n'intervient pas dans cette fragilisation, tant qu'il reste dans son piège. Or, la déformation locale peut par exemple entraîner le dépiégeage de l'hydrogène qui devient donc diffusible et peut alors participer à cette fragilisation. De plus, il a été montré qu'avec une déformation de 7,8%, la densité de piège réversible augmentait de 50% [26]. Par exemple, Serna et al. [27] ont montré qu'une faible densité de dislocations améliorerait la résistance à la fragilisation. Or Tsay et al. [28] affirment que les dislocations et les précipités sont les sites de piégeage principaux pour l'hydrogène dans les aciers inoxydables martensitiques. Ces pièges sont considérés comme réversibles et pourraient donc constituer un réservoir d'hydrogène



mobile dangereux pour la tenue à la corrosion sous contrainte ce qui contredirait les résultats de l'étude de Serna et al. [27].

Afin de caractériser le phénomène de diffusion au sein d'une structure métallique, la perméation électrochimique est couramment utilisée, car elle permet de caractériser l'hydrogène diffusible mais aussi l'hydrogène piégé.

#### III.2.3 Perméation électrochimique

La technique la plus utilisée pour caractériser la diffusion de l'hydrogène dans une matrice est le montage de Devanathan de 1964 [29]. Initialement conçu pour étudier la diffusion de l'hydrogène dans le palladium, elle est aujourd'hui très répandue pour mesurer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les matériaux métalliques de manière générale. Elle permet notamment d'obtenir le coefficient de diffusion, le taux de perméation en régime permanent, la solubilité apparente subsurfacique ainsi que le piégeage réversible et irréversible de l'hydrogène.

La perméation est généralement conduite à travers une membrane réalisée à partir du métal étudié. Lors d'un essai, l'hydrogène est généré par polarisation cathodique (ou au potentiel de corrosion) de la face d'entrée de la membrane métallique dans une solution aqueuse. L'hydrogène est ensuite détecté sur la face de sortie par oxydation.

Les différentes étapes de la perméation électrochimique (Figure 1.7) sont données ci-dessous :

- Adsorption de l'hydrogène à la surface par réduction du proton
- Absorption des atomes adsorbés dans les sites interstitiels
- Diffusion à travers la membrane sous l'influence d'un gradient de concentration, éventuellement affectée par un phénomène de piégeage
- Passage de l'état adsorbé à l'état adsorbé sur la surface de sortie
- Désorption par oxydation en imposant un potentiel anodique

La solution de détection usuelle est une solution basique NaOH. La détection de l'hydrogène sur la face de sortie nécessite que la polarisation anodique induise un faible courant d'oxydation (inférieur à  $0,1\mu\text{A cm}^2$ ) avant détection. Pour cela, de nombreux auteurs [27, 31, 32, 33, 34] déposent du palladium à la surface de détection qui est connu pour avoir un fort coefficient de diffusion de l'hydrogène. Cette couche protège alors le métal de toute oxydation. La solution de chargement peut être une solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [31, 35] ou une solution saturée en  $\text{H}_2\text{S}$  [36, 37, 38, 39, 40]. Le chargement se réalise alors

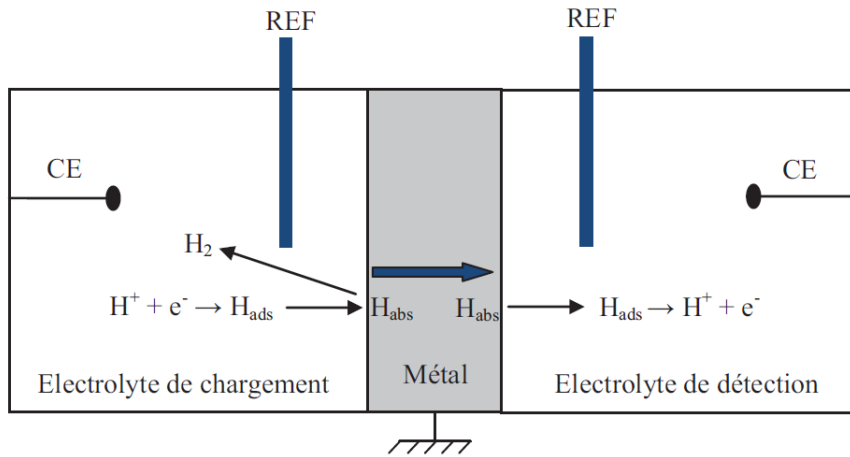


FIGURE 1.7 – Schéma du principe d'une cellule de Devanathan [30]

par application d'un courant cathodique ou d'un potentiel cathodique. En général, il est préférable d'imposer un courant cathodique pour considérer un flux d'entrée d'hydrogène constant dans le temps.

La technique de perméation est utilisée pour déterminer l'influence des pièges sur la diffusion de l'hydrogène [37, 41]. A partir de la comparaison de l'évolution de la densité sur des cycles de chargement successif, Hutching et al. [37] montrent pour un acier carbone que l'énergie des pièges réversibles et irréversibles ne varie pas avec la contrainte tant qu'elle ne dépasse pas la résistance limite à la traction. Néanmoins, le nombre de pièges réversibles augmente significativement sous l'effet de la contrainte. D'autres études s'intéressent à l'influence de la plasticité sur la perméation [42, 43].

Kim et al. [38] ont étudié la perméation sur un acier ferritique en milieu  $H_2S$ . Afin de s'affranchir des pièges irréversibles, il analyse les courbes du deuxième cycle de chargement qu'il réalise à différents niveaux de contrainte. La figure 1.8 montre l'influence de la contrainte sur la perméation de l'échantillon. Assez clairement, il y a peu d'influence de la contrainte tant qu'elle est inférieure à la limite d'élasticité. Pour une contrainte supérieure à la limite d'élasticité, un décalage temporel de la montée en courant apparaît signe d'une diffusivité plus faible de l'hydrogène dans la structure plastifiée. Par ailleurs, la densité de courant dans le régime permanent diminue lorsque la contrainte appliquée est plus importante. Cela a été identifié comme l'apparition de pièges supplémentaires.

Zhou et al. [39] utilisent quant à lui, la perméation pour caractériser le caractère protecteur des produits de corrosion (cf. Figure 1.9). La courbe de perméation se

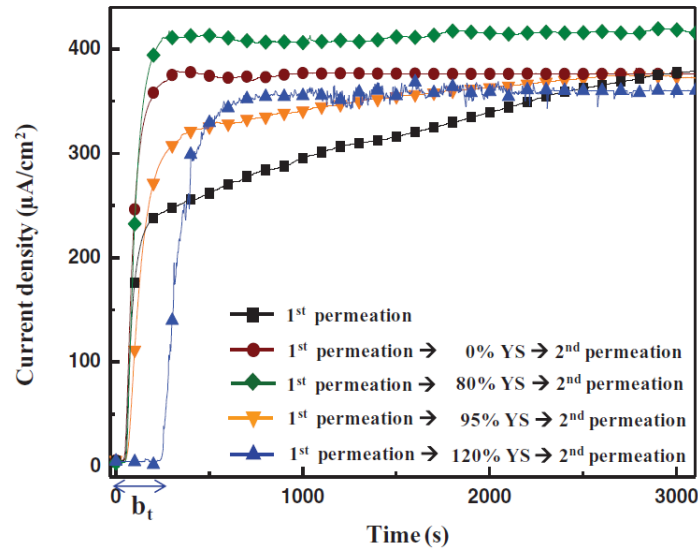


FIGURE 1.8 – Courbes du courant mesuré dans la cellule de détection de perméation en fonction du temps pour un acier ferritique en milieu  $H_2S$  sous différents niveaux de contrainte : l'échantillon est d'abord soumis à un premier cycle de chargement sous hydrogène, puis soumis à une contrainte équivalente à un pourcentage de sa limite d'élasticité, puis l'échantillon est soumis à un second cycle de chargement en hydrogène. Le premier cycle de chargement ainsi que le deuxième cycle pour les différents chargements mécaniques sont représentés [38]

décompose en trois parties : une montée de la densité de courant, un palier lié à une stabilisation du flux, et une descente correspondant au blocage de l'entrée d'hydrogène par les produits de corrosion. Plus la température est élevée, plus la diffusion à travers la membrane est rapide, car le phénomène est thermiquement activé. Par ailleurs, la densité de courant en régime stationnaire augmente avec la température, ce qui signifie que le flux d'hydrogène augmente avec la température. Néanmoins, le caractère protecteur des produits de corrosion apparaît plus rapidement à  $80^\circ C$  qu'à  $25^\circ C$ , ce qu'il corrèle à la structure des sulfures de fer formés : mackinawite et troïlite à  $25^\circ C$  et mackinawite et pyrrhotite à  $80^\circ C$ . L'essai de perméation électrochimique permet donc d'évaluer l'influence de différents paramètres sur la diffusion de l'hydrogène au sein de la matrice.

Une fois l'hydrogène dans la matrice métallique, l'hydrogène peut donc diffuser ou être piégé de manière réversible ou irréversible. Par conséquent, en fonction de son état dans la matrice, les conséquences à l'échelle macroscopique sur l'intégrité du matériau vont varier.

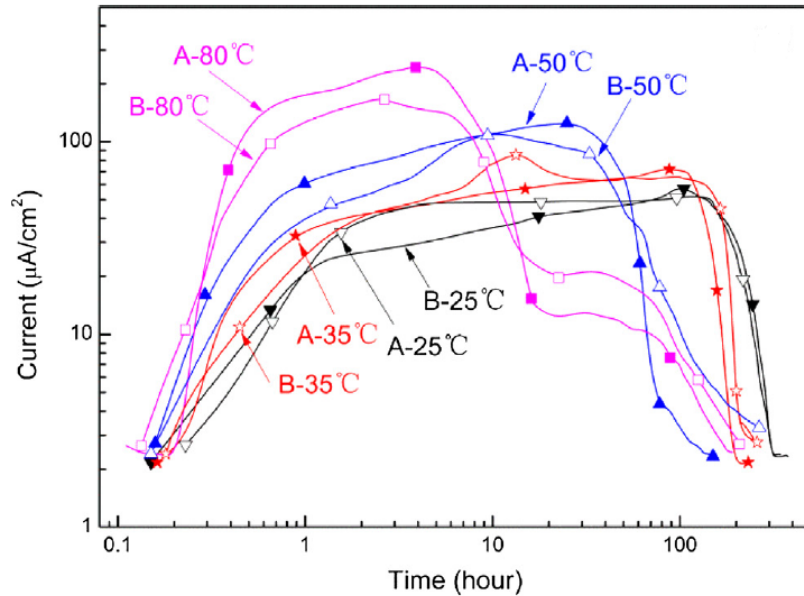


FIGURE 1.9 – Courbes de perméation d'un acier carbone API-X52 exposé à deux solutions ( $5\%_m$  NaCl et NACE C) sous 1 MPa  $\text{H}_2\text{S}$  à différentes températures [39]

### III.3 Conséquences de l'hydrogène dans la matrice

Parmi les familles d'aciers inoxydables, les martensitiques sont connus pour être sensibles à la fragilisation par hydrogène de par leur microstructure. Zucchi et al. [44] ont montré qu'un milieu salin acide n'avait pas une forte influence sur la susceptibilité à la corrosion sous contrainte d'une nuance duplex. Par contre, une polarisation cathodique de l'échantillon favorise la fragilisation par hydrogène et l'ajout d'ions sulfures (mise en solution de  $\text{Na}_2\text{S}$ ) même en faible quantité (1ppm) avec la polarisation cathodique augmente significativement la susceptibilité à la corrosion sous contrainte, ce qui se traduit par une perte de ductilité. Cette perte de ductilité a été également observée sur des aciers faiblement alliés [45, 46] et sur un acier inoxydable duplex en présence de sulfure d'hydrogène [47]. Les auteurs en concluent que le sulfure d'hydrogène favorise la réduction du proton à la surface et donc la fragilisation par hydrogène. De plus, il semblerait que ce phénomène de fragilisation par hydrogène affecte principalement les phases de structure cubique centrée telles que la ferrite et la martensite et moins les phases de structure cubique face centrée telles que l'austénite (Figure 1.10) [48]. Sur la figure 1.10, les courbes en pointillés correspondent aux essais sans chargement cathodique, tandis que les courbes en trait plein correspondent aux essais avec chargement cathodique. Il apparaît que le chargement cathodique n'a pas d'effet sur la courbe de traction de l'austénite  $\gamma$ , alors que la courbe de traction de la ferrite  $\alpha$  avec chargement ne possède plus de domaine plastique (rupture de l'acier dans le domaine élastique). Le chargement cathodique implique l'absorption d'hydrogène dans la matrice et donc la

présence d'hydrogène diffusible. La fragilisation par hydrogène affecte donc surtout les structures martensitiques et ferritiques et principalement dans leur domaine plastique. Ce résultat se comprend d'autant plus que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans une structure cubique centrée (ferrite ou martensite) est bien plus important que dans une structure cubique à face centrée (austénite) et que la solubilité de l'hydrogène est plus importante dans l'austénite.

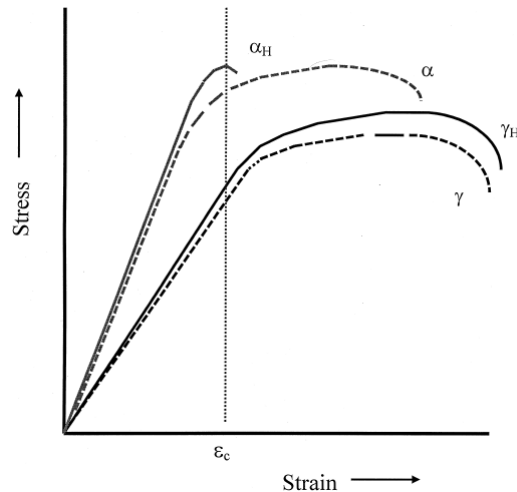


FIGURE 1.10 – Diagramme schématisé de la rupture en fonction des phases austénitiques ( $\gamma$ ) et ferritiques ( $\alpha$ ) sans ou avec chargement cathodique [48]

Une fois que l'hydrogène est présent dans la matrice, les conséquences sur le matériau peuvent être diverses. Un des effets les plus observés est la perte de ductilité [49, 50, 51, 52], c'est-à-dire la capacité du matériau à se déformer plastiquement sans se rompre. En milieu  $H_2S$ , plusieurs auteurs ont mis en évidence cette perte de plasticité avec des essais de traction lente [28, 53, 54]. Saenz de Santa Maria et al. [55] ont notamment montré la perte de striction, c'est-à-dire le degré de fragilisation, vis-à-vis du flux d'hydrogène mesuré en perméation électrochimique (cf. Figure 1.11). Notamment, à pH 2,6 ou 3,6, quelle que soit la durée d'incubation dans le milieu, la perte de striction est d'autant plus importante que le flux d'hydrogène normalisé sur l'épaisseur est important. Cela indique bien une corrélation entre l'hydrogène absorbé et la perte de propriétés mécaniques.

La fragilisation par hydrogène est également souvent associée à une perte d'allongement avant rupture [21, 44, 47, 56]. Cette perte est souvent très importante (entre 80% et 95%). De plus, cette perte d'allongement et de ductilité est souvent associée à un changement de nature de faciès de rupture. Le faciès de rupture est généralement complètement ductile dans un milieu non corrosif, mais en milieu  $H_2S$ , il devient fragile

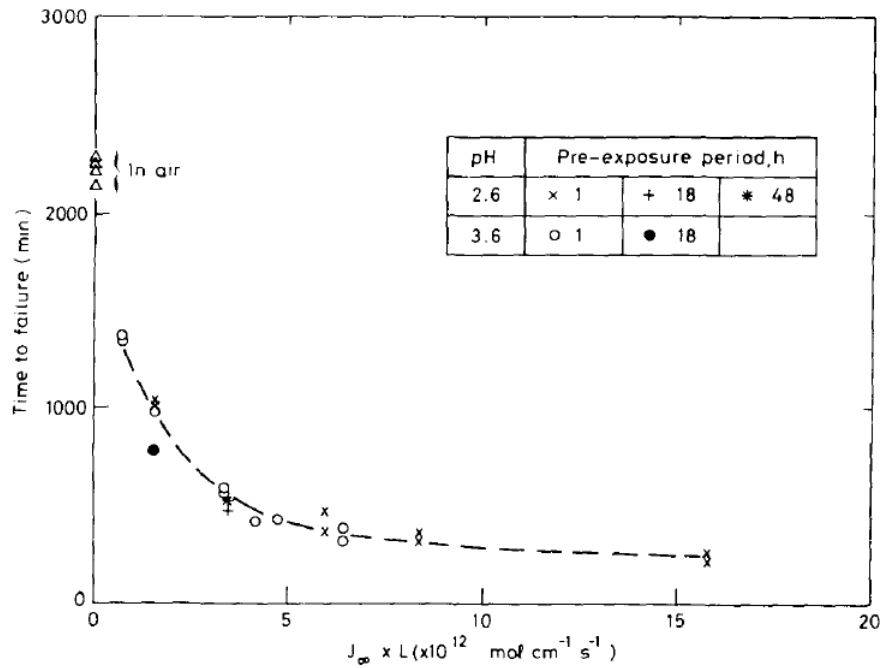


FIGURE 1.11 – Corrélation entre le temps à rupture en corrosion sous contrainte en milieu NACE B et le flux d'hydrogène  $J_{\infty}L$  généré par une polarisation cathodique [55]

[28, 54]. Le type de faciès est souvent intergranulaire, car l'hydrogène est piégé aux joints de grains.

Par ailleurs, le module d'Young et la résistance limite à la traction ne semblent pas être affectés par la fragilisation par hydrogène [57, 58] (cf. Figure 1.10).

### III.4 Mécanismes principaux de fragilisation

Depuis 1874, date des premiers résultats démontrant cette fragilisation [59], différents mécanismes ont été proposés pour expliquer cet effet néfaste de l'hydrogène dans la matrice. Pressouyre [60] définit une concentration critique en hydrogène pour amorcer une fissure. Au-delà de cette concentration, la force de cohésion devient inférieure à la somme des contraintes. Cette valeur dépend de plusieurs paramètres tels que la nature du défaut, la température, mais elle représente un phénomène local. Il est donc compliqué de la relier à une concentration critique macroscopique.

Pour décrire l'influence de l'hydrogène sur la rupture, il existe trois mécanismes principaux : Hydrogen Enhanced DEcohesion (HEDE), Hydrogen Enhanced Local Plasticity (HELP) et Adsorption-Induced Dislocation Emission (AIDE). Ces trois mécanismes débutent par l'apparition d'un défaut géométrique (piqûre, dissolution de précipité, etc.) qui entraîne localement un gradient de contrainte. Néanmoins, il n'existe pas de mécanisme universel qui permette d'expliquer tous les résultats observés en

fragilisation par hydrogène. En fonction de la structure métallurgique ou des conditions expérimentales, un mécanisme sera à privilégier par rapport aux autres. Cependant, il est également possible que plusieurs de ces trois mécanismes interviennent en même temps, ce qui rend l'étude du mécanisme de rupture bien plus complexe.

### III.4.1 HEDE : Hydrogen Enhanced DEcohesion

Le modèle HEDE a été proposé par Troiano en 1960 mais a été approfondi par Oriani [61]. Dans ce modèle, l'hydrogène est en position interstitiel ou ségrégué aux joints de grains, ce qui entraîne une dilatation de la maille. Cette dilatation fait diminuer l'énergie de cohésion atomique au sein de la maille.

L'hydrogène adsorbé dans la piqûre et à la surface est absorbé. Puis la diffusion de l'hydrogène est alors contrôlée par la loi de diffusion classique mais aussi par le gradient de pression hydrostatique. Pour rappel, la pression hydrostatique correspond au tiers de la trace du tenseur de contrainte. Dans ce cas-ci, le gradient de pression hydrostatique est non nul à cause de l'ouverture créée par la piqûre. Par conséquent, la pression hydrostatique sera plus importante en fond de fissure, ce qui fera diffuser l'hydrogène absorbé vers celui-ci. De plus, la contrainte locale en fond de fissure peut présenter une zone plastifiée. Or la concentration critique en hydrogène diminue avec la déformation (cf. Figure 1.12.b). Elle peut donc être plus facilement atteinte en fond de fissure, entraînant la propagation. La figure 1.12 illustre ce mécanisme.

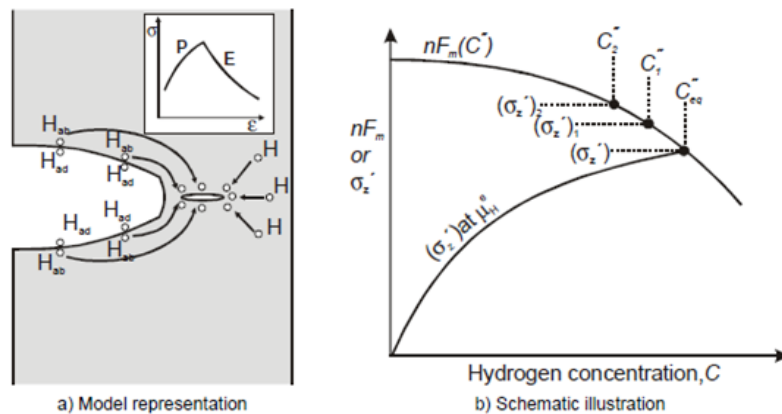


FIGURE 1.12 – Schéma illustrant le principe du mécanisme HEDE [62]

### III.4.2 HELP : Hydrogen Enhanced Local Plasticity

Le mécanisme HELP a été introduit par Birnbaum et al. [63] puis approfondi par Taha et Sofronis [64] et Delafosse et al. [65]. Il repose sur l'hypothèse que l'hydrogène augmente

la mobilité des dislocations notamment en pointe de fissure. Cette concentration de dislocations en fond de fissure entraîne un abaissement de la résistance de cisaillement et une forte localisation de la plasticité, visible par une perte macroscopique de la ductilité. La fissure se propagera jusqu'à atteindre un obstacle plus dur ou non affecté par l'hydrogène (précipité, joint de grain). Elle sera donc arrêtée temporairement, créant une concentration de contrainte en son fond. Une nouvelle fissure apparaît alors à cause de la concentration de contrainte et se propagera par l'abaissement de la résistance de cisaillement due à l'hydrogène.

Robertson [66] a montré à l'aide de lames minces sous traction dans un MET sur un acier austénitique, que l'hydrogène dissous dans la matrice augmente la mobilité des dislocations, la vitesse de propagation des fissures et diminue l'énergie de défaut d'empilement. Doshida et al. [67] ont également observé une interaction entre les dislocations et l'hydrogène dissous dans un acier martensitique soumis à une contrainte inférieure à sa limite d'élasticité. La figure 1.13 résume les différentes étapes du mécanisme.

Il est assez simple expérimentalement de mettre en avant ce phénomène. En effet, si la limite d'élasticité est fonction de la teneur en hydrogène absorbé dans la matrice, alors le mécanisme HELP est à privilégier.

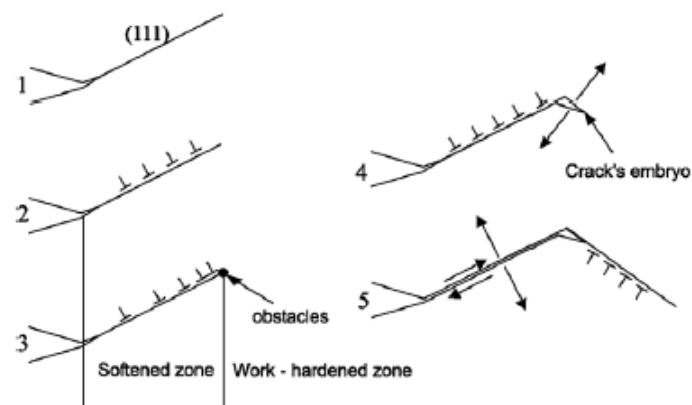


FIGURE 1.13 – Schéma illustrant le principe du mécanisme HELP [68] : (1) Glissement d'un plan, (2) Plastification par absorption d'hydrogène, (3) Empilement de dislocation autour de l'obstacle, (4) Amorçage de la fissure par la concentration des contraintes, (5) Ouverture de la fissure par décohésion le long des plans de glissement



### III.4.3 AIDE : Adsorption Induced Dislocation Emission

Le mécanisme AIDE a été développé par Lynch [69] à partir de l'observation des ressemblances des faciès de rupture sur des matériaux fragilisés par l'hydrogène et des métaux liquides. L'hypothèse principale de ce mécanisme est que la présence d'hydrogène adsorbé diminue l'énergie de cohésion entre les atomes de la matrice. Cette adsorption facilite alors la formation et l'émission de dislocation à partir de la surface. Ce mécanisme reprend les phénomènes en jeu dans les mécanismes HELP et HEDE mais uniquement en surface et non dans le volume. La figure 1.14 reprend le principe de ce mécanisme. Néanmoins, ce modèle est controversé, car il ne prend pas en compte l'hydrogène absorbé dans la matrice. De plus, il est difficile de concevoir des phénomènes surfaciques de contrainte sans interaction avec le volume. Il est donc moins utilisé que les mécanismes HEDE et HELP.

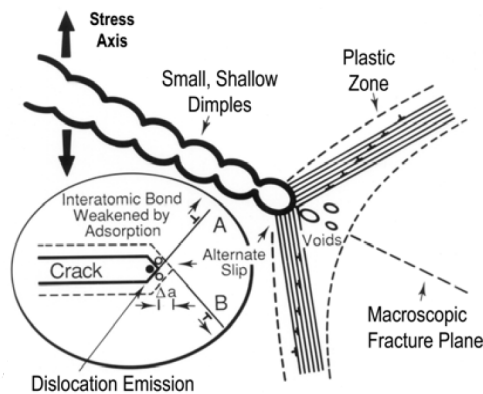


FIGURE 1.14 – Schéma illustrant le principe du mécanisme AIDE. [69]

### III.4.4 Synthèse des mécanismes

Malgré les différences entre les trois mécanismes, leurs points communs permettent de proposer un mécanisme global de la fragilisation par l'hydrogène (Figure 1.15).

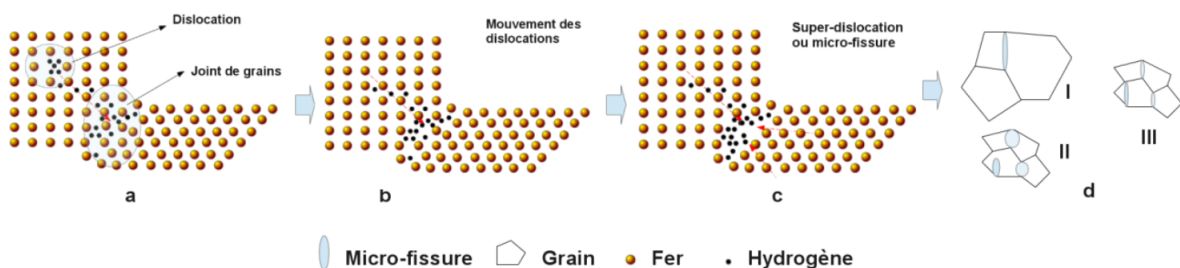


FIGURE 1.15 – Illustration schématique de la fragilisation par hydrogène [70]

a) L'hydrogène est piégé aux joints de grains et au sein des dislocations.

b) L'hydrogène piégé abaisse l'énergie de cohésion entre les atomes et perturbe le mouvement des dislocations.

c) Les dislocations s'accumulent dans les joints de grains et créent des "super dislocations" ou des microcavités. La géométrie de ces microcavités dépend alors de la taille et de la dureté des grains, ainsi que de la dépendance de l'abaissement de l'énergie de cohésion par l'hydrogène.

d) Pour les microstructures à gros grains, les microcavités sont très étroites (Figure 1.15 - Cas I). La contrainte hydrostatique est alors maximale en pointe de la cavité. Ainsi la liaison entre grains est affaiblie, et la fissure se propage alors de manière intergranulaire. Dans le cas de microstructures plus fines et peu rigides (cas II), les microcavités peuvent être plus elliptiques et augmente sous l'effet de la contrainte et de la pression interne imposée par l'hydrogène. Enfin dans le cas de microstructures plus fines et rigides (cas III) les microcavités peuvent se propager le long des joints de grains et/ou à travers le grain.

Tous ces mécanismes liés à la fragilisation par hydrogène peuvent apparaître en milieu  $H_2S$ . En effet, les sulfures métalliques connus pour être des inhibiteurs de recombinaison de l'hydrogène peuvent favoriser l'absorption d'hydrogène au sein du matériau et donc conduire à une rupture prématurée sous l'effet de la corrosion et de la contrainte.

## IV Corrosion sous contrainte en milieu $H_2S$

### IV.1 Deux types de mécanisme de corrosions sous contrainte

Le phénomène de corrosion sous contrainte peut être divisé en deux catégories : "Stress Corrosion Cracking" (SCC) et "Sulfide Stress Corrosion" (SSC). La réaction responsable de la rupture est anodique pour la SCC et cathodique pour la SSC [71].

Dans le mécanisme SSC, les protons formés par réduction pendant le processus de corrosion sont adsorbés à la surface de l'échantillon. L'hydrogène adsorbé va ensuite se recombiner en  $H_2$  de manière prépondérante. Mais une partie de l'hydrogène va être absorbé. Lorsqu'une concentration critique d'hydrogène à un niveau de contrainte donné sera atteinte, la rupture aura lieu. De surcroît, des piqûres apparaissent en général à la surface comme le milieu est chloruré. Au fond de ces piqûres apparaît une concentration

de contrainte, ce qui diminue la concentration critique nécessaire pour amorcer la rupture. Dans ce mécanisme, l' $H_2S$  n'intervient pas directement dans les réactions de corrosion mais sert notamment de catalyseur de l'absorption de l'hydrogène en inhibant la recombinaison de l'hydrogène. Ce phénomène apparaît principalement à température ambiante. En-dessous de  $0^\circ C$ , la diffusion de l'hydrogène dans la matrice est si lente que la concentration critique n'est jamais atteinte et au-delà de  $50^\circ C$ , la diffusion est si rapide qu'elle ne permet pas d'atteindre la concentration critique. A hautes températures, d'autres phénomènes tels que l'é moussage du fond de fissure par les produits de corrosion peuvent également prévenir la SSC. La figure 1.16 montre de manière schématique les réactions principales du phénomène.

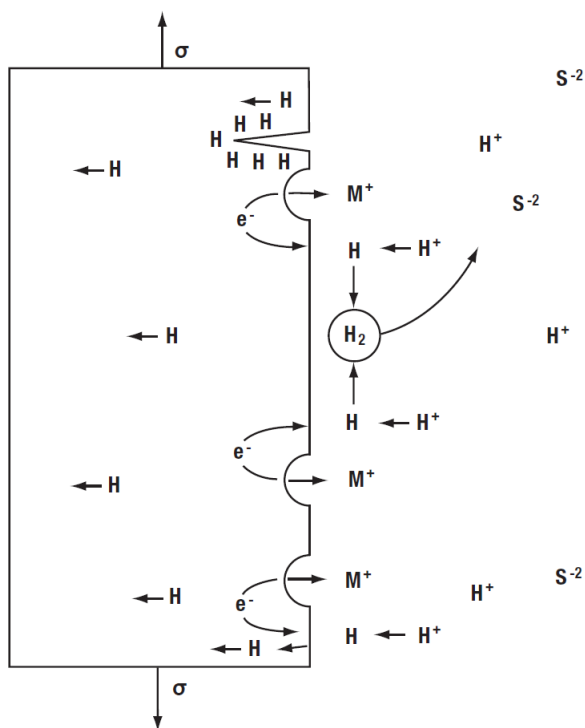


FIGURE 1.16 – Schéma des réactions principales dans un mécanisme SSC

Le mécanisme SCC, qui a été plus largement étudié, s'applique principalement aux matériaux possédant un film passif. Les ions chlorures rompent ce film entraînant la mise en contact de la matrice avec la solution. Un couplage galvanique apparaît alors avec la matrice comme site anodique et le film comme siège de la réaction cathodique. La dissolution de la matrice va entraîner la rupture de l'échantillon. Comme ce phénomène est thermiquement activé, il sera plus sévère à haute température.

## IV.2 Norme NACE TM0177 : définition de tenue en corrosion sous contrainte

Sur un plan industriel, la validation d'utilisation de matériau pour une application en milieu  $H_2S$  se fait par la réussite des tests normés NACE (*National Association of Corrosion Engineers*). Pour le milieu  $H_2S$ , différentes normes existent en fonction de la nuance considérée. Dans le cadre de l'étude des aciers inoxydables en milieu  $H_2S$ , il existe trois normes NACE qui décrivent la méthodologie de tests : TM-0177 (essai avec contrainte fixe), TM-0284 (essai dans des cellules pressurisées) et TM-0198 (essai de traction lente). La norme TM-0177 permet de statuer sur la tenue d'une nuance dans un milieu donné. La norme TM-0284 permet de déterminer la susceptibilité à la rupture induite par l'hydrogène avec des éprouvettes de flexion quatre points. Enfin, la norme TM-0198 permet de déterminer la susceptibilité à la corrosion sous contrainte.

La norme NACE préconise l'utilisation de la TM-0177 pour qualifier les aciers inoxydables super martensitiques en milieu  $H_2S$ . Dans la TM-0177, il existe quatre types d'essais : la méthode A correspond aux anneaux dynamométriques (Figure 1.17), la B aux systèmes de flexion trois points, la C aux systèmes d'anneaux en forme de C, et la D aux tractions d'éprouvettes entaillées. La norme utilise la méthode A comme essai qualifiant pour un acier inoxydable super martensitique. La méthode A consiste à imposer une contrainte inférieure à la limite élastique sur un échantillon immergé dans une solution corrosive. La solution corrosive se doit d'être plus agressive que le milieu de l'application. Pour valider l'essai, l'éprouvette ne doit pas rompre avant 720 heures et aucune trace de corrosion ne doit être visible sur la partie utile à un grossissement  $\times 10$  après essai.

Pour que l'essai soit le plus représentatif de l'application finale, la contrainte appliquée sur l'échantillon correspond en général à 90% de la limite élastique. En revanche, le choix du gaz diffère entre les laboratoires. Même si la norme NACE TM0177 autorise l'usage de mélanges  $H_2S/N_2$ , les recommandations actuelles incitent à privilégier les mélanges  $H_2S/CO_2$ , considérés comme plus agressifs. En ce qui concerne la solution, elles varient également en fonction des laboratoires. La norme NACE TM0177 recommande la solution C qui contient 5% en masse de NaCl et 0,4 g/L d'acétate de sodium pour caractériser les aciers inoxydables martensitiques. Mais dans notre étude, nous utiliserons principalement la solution B (5% massique de NaCl, 4,4 g/L d'acétate de sodium et 25 g/L d'acide acétique) pour des raisons historiques, et parce que la solution possède un pouvoir tamponnant plus important, ce qui assure très peu de fluctuation du pH pendant l'essai. Les conditions d'essai sont donc plus sévères en NACE B qu'en NACE C, car le pH de la solution sera maintenu tout au long de l'essai, alors qu'en NACE C, le pH a

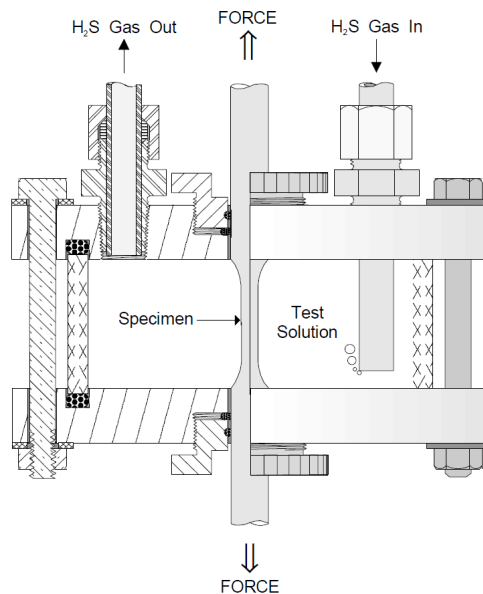


FIGURE 1.17 – Schéma du montage expérimental test TM-0177 method A [72]

tendance à augmenter de plusieurs dixièmes de points dans le temps.

La norme "NACE TM-0177 Method A" permet donc de statuer sur la bonne tenue ou non d'un matériau pour des conditions d'utilisation données. Cependant, le résultat de ce test est binaire, et ne donne aucune donnée physique permettant d'expliquer le résultat. Certains auteurs utilisent le temps à rupture comme donnée pour interpréter les résultats [73, 74], mais l'écart-type des données obtenues est important et cela suppose que le mécanisme de corrosion est identique dans toutes les conditions. Or, un phénomène de corrosion généralisée n'aura pas les mêmes constantes de temps qu'un phénomène de corrosion localisée. Cet essai est donc plus un essai de validation que de compréhension. C'est pourquoi la mise en œuvre d'autres techniques de caractérisation est nécessaire pour comprendre les phénomènes mis en jeu pendant un essai de corrosion sous contrainte.

### IV.3 Influence du milieu sur la résistance à la corrosion sous contrainte

Plusieurs études mesurent la susceptibilité à la corrosion sous contrainte d'aciers inoxydables martensitiques en fonction du pH, de la concentration en chlorures, en sulfure d'hydrogène, de la température, et des traitements thermiques réalisés sur la nuance.

### IV.3.1 Influence de la solution

Le pH et la teneur en ions  $\text{H}_2\text{S}$  sont deux paramètres de premier ordre pour définir l'agressivité d'un milieu. Il est assez clair que les ions chlorures diminuent également la résistance à la corrosion localisée [75] et que la résistance à la corrosion est moindre lorsque le pH est acide. Mais, il est plus délicat de déterminer les frontières des conditions d'utilisation d'un matériau lorsque le milieu contient de l' $\text{H}_2\text{S}$  [76]. La limite d'utilisation en pH dépend notamment de la composition chimique de la nuance, mais aussi de la pression partielle en  $\text{H}_2\text{S}$  dans le milieu. La Figure 1.18 montre schématiquement le domaine de corrosion en fonction du pH et de la pression partielle en  $\text{H}_2\text{S}$  pour les aciers inoxydables. Ce diagramme qui doit être tracé pour chaque nuance décrit les domaines dans lesquels la nuance considérée est passive, active (corrosion généralisée), et la transition entre ces deux comportements. Pour les valeurs de pH neutre, l'acier inoxydable reste passif quelle que soit la pression partielle en  $\text{H}_2\text{S}$ , tandis qu'à pH inférieur à 3,5 (pour ce cas-ci), il est actif même en absence d' $\text{H}_2\text{S}$ . Ce pH correspond alors au pH de dépassivation de la nuance. Puis il existe une zone de transition pour des pH compris entre 3,5 et 6,5 où la passivité sera fonction de la pression partielle en  $\text{H}_2\text{S}$ . Il est donc important de préciser le pH et la pression partielle en  $\text{H}_2\text{S}$  pour préconiser correctement un matériau dans son domaine de passivité.

De plus, l'implication des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Cl}^-$  dans le mécanisme de corrosion sous contrainte n'est pas complètement claire. Et, dans le cadre de la norme NACE TM-0177, la solution contient également des acétates de sodium et de l'acide acétique qui peuvent interagir dans le mécanisme de corrosion. Yan et al. [77] ont étudié les interactions des ions chlorures avec la surface dans un milieu avec  $\text{H}_2\text{S}$ . A l'aide de calculs numériques, il montre que les ions  $\text{Cl}^-$  inhibent l'effet catalyseur de  $\text{HS}^-$ , provenant de la dissociation de l' $\text{H}_2\text{S}$ , sur la dissolution anodique du fer. En effet, l'affinité du fer dissous est plus importante avec les ions  $\text{Cl}^-$  qu'avec les ions  $\text{HS}^-$ . De plus, les ions  $\text{Cl}^-$  occupent les sites d'adsorption, ce qui réduit la concentration surfacique du catalyseur de dissolution anodique  $\text{HS}^-$ . A partir d'une concentration critique d'ions  $\text{Cl}^-$  correspondant à la saturation d'adsorption, la dissolution anodique est à nouveau catalysée par un effet de charge avec  $\text{Cl}^-$ . En effet, pour compenser l'accumulation de charge négative, la dissolution anodique du fer sera accélérée.

D'autre part, l'influence des ions acétates sur le mécanisme de corrosion n'est pas claire. Certains auteurs [78, 79] observent une résistance à la corrosion moindre en présence d'acétates. Selon Amaya et al. [78], les ions acétates augmentent le courant de corrosion par son effet tampon. En effet, l'augmentation globale du pH suite à la

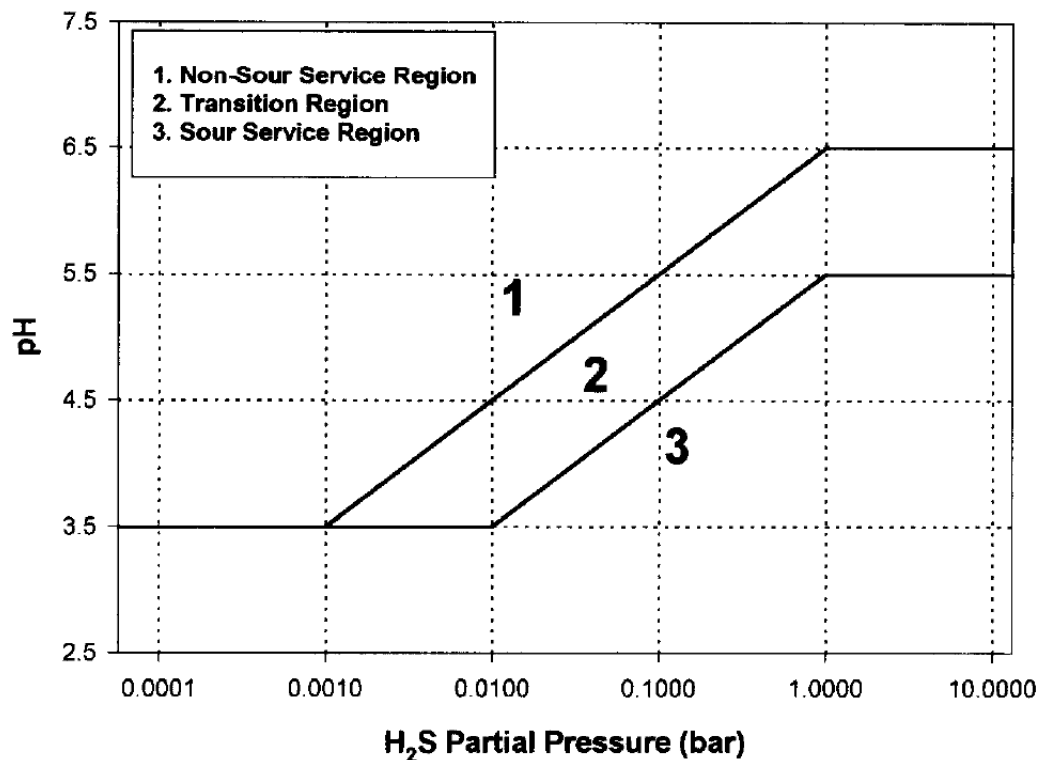


FIGURE 1.18 – Domaine schématique de corrosion en fonction du pH et concentration en H<sub>2</sub>S pour les aciers inoxydables [72]

corrosion est réduite par le pouvoir tampon des acétates qui vont limiter les variations de pH. Tandis que Sunaba et al. [79] ont remarqué que les couches de corrosion formées dans les solutions en milieu H<sub>2</sub>S sans ion acétate sont plus compactes et plus protectrices. Dans cette étude, les produits de corrosion ont été identifiés comme des sulfures de fer. Par ailleurs, Singer et al. [80] expliquent que la présence du couple acide acétique / acétates augmente le courant global de corrosion en fournissant les protons, de telle sorte que la réduction des protons ne soit pas limitante.

### IV.3.2 Influence de la concentration en sulfure d'hydrogène

Le sulfure d'hydrogène est à l'évidence un agent très corrosif et la source principale de la corrosion. Mais la nature de son implication dans le mécanisme de corrosion reste à préciser. L'H<sub>2</sub>S est un diacide, qui peut donc se dissocier pour générer deux protons, mais il est également connu pour être un très bon adsorbant [81]. Ma et al. [82, 83] ont notamment mis en avant l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S par mesure d'impédance électrochimique. Ces mesures lui ont permis de suggérer un mécanisme de dissolution du fer en trois étapes. De plus, en s'adsorbant à la surface du métal et par dissociation, H<sub>2</sub>S fournit de l'hydrogène seul (adsorption dissociative) adsorbé à la surface. L'hydrogène peut alors être recombéné ou

absorbé. L'absorption est alors d'autant plus favorisée que le pH est acide et la surtension cathodique est faible. Puis le soufre réagit avec la matrice pour former des sulfures de fer. La figure 1.19 présente un des mécanismes proposés dans la littérature. La littérature est riche de mécanisme de l'action de l' $H_2S$  sur le fer [2, 14, 15, 18, 80, 81, 82, 84], mais aucune approche mécanistique n'existe sur l'interaction entre  $H_2S$  et les éléments d'alliage.

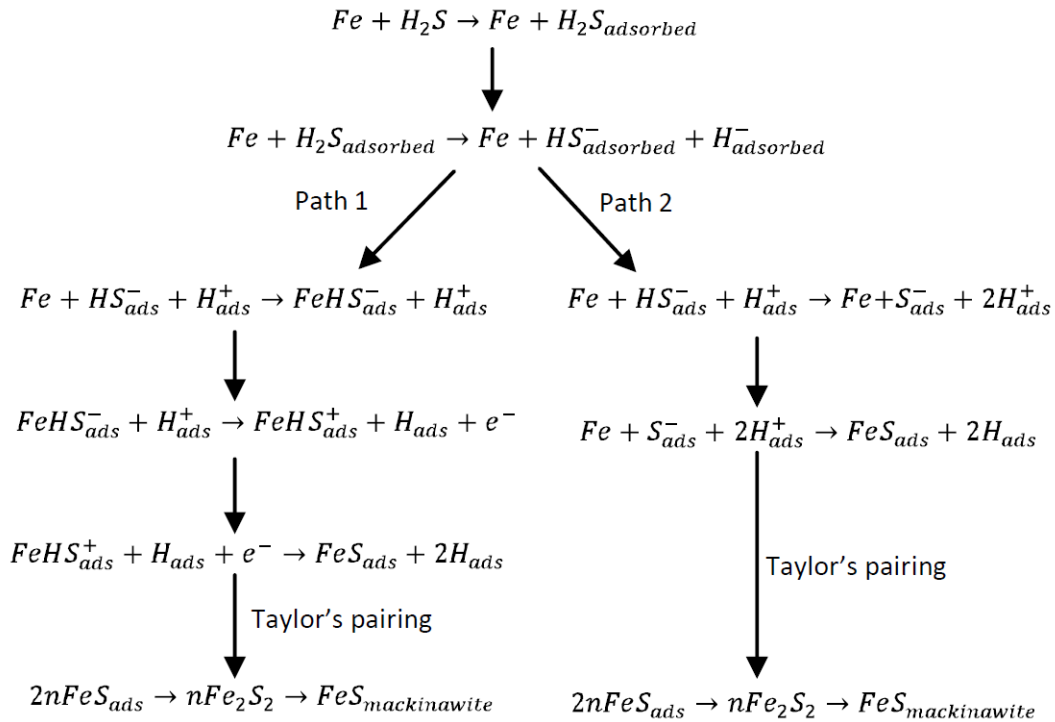


FIGURE 1.19 – Mécanisme de corrosion sur le fer suite à l'adsorption de  $H_2S$  [14]

Par ailleurs,  $H_2S$  présente également des propriétés de diffusion à travers les couches de produits de corrosion. Sun et al. [18] ont mis en équation la diffusion de  $H_2S$  à travers une couche de sulfures de fer, ce qui lui permet d'estimer la part de corrosion uniquement due à  $H_2S$  dans un état stationnaire. Ces calculs lui ont également permis d'estimer une épaisseur inférieure à  $1 \mu m$  de la couche compacte de produits de corrosion.

### IV.3.3 Influence de la température

Comme il a été expliqué dans le paragraphe IV.1, l'influence de la température dépend du mécanisme considéré. La SCC est un phénomène thermiquement activé qui sera donc plus sévère à haute température. Par contre, la SSC est plus sévère à température ambiante à cause de la faible diffusion de l'hydrogène. Donc à haute température, par la répartition plus homogène de la concentration en hydrogène grâce à une diffusion plus



rapide, la corrosion sera moindre.

Van Gelder et al. [47] ont notamment construit un diagramme de préconisation d'utilisation des aciers inoxydables duplex en fonction de la pression partielle en H<sub>2</sub>S et de la température à partir de la susceptibilité à la corrosion sous contrainte dans le domaine plastique. Le caractère thermo-actif de la corrosion a également été observé par Souza et al. [75]. Cela indique donc que les aciers inoxydables duplex sont plus sujets à la SCC qu'à la SSC. En général, les aciers inoxydables martensitiques sont considérés comme sensibles à la SSC à la température ambiante, néanmoins Amaya et al. [85] rapportent également une corrosion sous contrainte de type SSC à 175 ° C pour un acier inoxydable martensitique. Cela montre alors que les aciers inoxydables martensitiques, contrairement aux aciers inoxydables duplex, peuvent être sensibles aux deux mécanismes de corrosion sous contrainte.

La composition chimique est alors un paramètre clé dans la résistance à la corrosion (SCC ou SSC) des aciers inoxydables martensitiques.

### IV.4 Influence des éléments d'alliage sur la résistance à la corrosion sous contrainte

L'ajout d'éléments d'alliage, même à faible teneur, peut avoir un effet remarquable sur les propriétés de résistance à la corrosion sous contrainte. De nombreuses études existent sur l'effet du molybdène [85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92], du cuivre [93, 94, 95, 96, 97, 98, 99], de l'azote [100, 101, 102] ou encore sur le titane [103]. Mais peu d'études s'intéressent à l'influence du nickel sur les propriétés de résistance à la corrosion [104, 105, 106]. Dans le cadre de notre étude, nous allons nous focaliser sur l'effet du molybdène et du nickel.

#### IV.4.1 Effet du molybdène

Le molybdène est connu pour avoir un effet bénéfique sur la corrosion localisée. De nombreuses études montrent son effet bénéfique [85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92], ce qui explique son coefficient positif dans la formule du PREn (Pitting Resistance Equivalent number), indicateur couramment utilisé pour classer les propriétés de résistance à la corrosion par piqûres des nuances. La formule du PREn est rappelée dans l'équation (1.2).

$$PREn = \%Cr + 3.3 \times \%Mo + 16 \times \%N \quad (1.2)$$

Que ce soit dans une structure austénitique [86] ou ferritique [87], l'ajout de molybdène est décrit comme bénéfique sur la résistance à la piqûre en milieu neutre

ou acide. Le molybdène est peu présent dans le film passif, mais agit plus comme un "pansement" dès l'apparition de piqûre [107]. Plusieurs études montrent que le molybdate peut inhiber la corrosion [108] en venant s'adsorber au niveau des zones de rupture du film passif [109]. Ainsi, suite à la dissolution d'une inclusion  $MnS$ , par exemple, le molybdène formerait des oxydes pour empêcher la propagation de la piqûre [108]. De surcroît, le molybdène semble augmenter la résistance à la corrosion sous contrainte par ses propriétés repassivantes [90]. Enfin, un effet synergique du molybdène avec le chrome a été observé sur le potentiel de piqûre [88, 85], ainsi qu'avec l'azote [110].

Néanmoins, pour mieux comprendre l'influence du molybdène sur les propriétés de résistance à la corrosion en milieu  $H_2S$ , il est nécessaire de considérer les sulfures de molybdène. En effet, Tomio et al. [92] mettent en évidence le caractère protecteur du molybdène en milieu  $H_2S$  à l'aide de calculs thermodynamiques. Il montre notamment que les sulfures de molybdène présentent une très faible solubilité. De plus, une couche de sulfures de molybdène se comporte comme une membrane sélective de cation. La figure 1.20 résume l'effet des sulfures de molybdène sur la résistance à la corrosion. Tout d'abord, les sulfures de molybdène sont formés à la surface de l'alliage de manière stable. Puis, la couche protectrice formée par ces sulfures limite l'effet de l' $H_2S$  sur la couche interne, ce qui permet la reconstitution d'oxydes de chrome sous la couche de sulfures de molybdène. Enfin, la sélectivité cationique des sulfures de molybdène empêche les ions chlorures d'attaquer la couche d'oxydes de chrome. Néanmoins, ce modèle manque de précision sur le mécanisme de reformation du film passif sous la couche de sulfures de molybdène. Notamment, il n'explique pas d'où vient l'oxygène nécessaire pour reformer la couche d'oxydes de chrome. De plus, si le sulfure de molybdène est sélectif envers les cations, les chlorures ne peuvent certes pas traverser mais l'oxygène  $O^{2-}$  non plus, ce qui préviendrait donc la reformation de la couche d'oxydes de chrome.

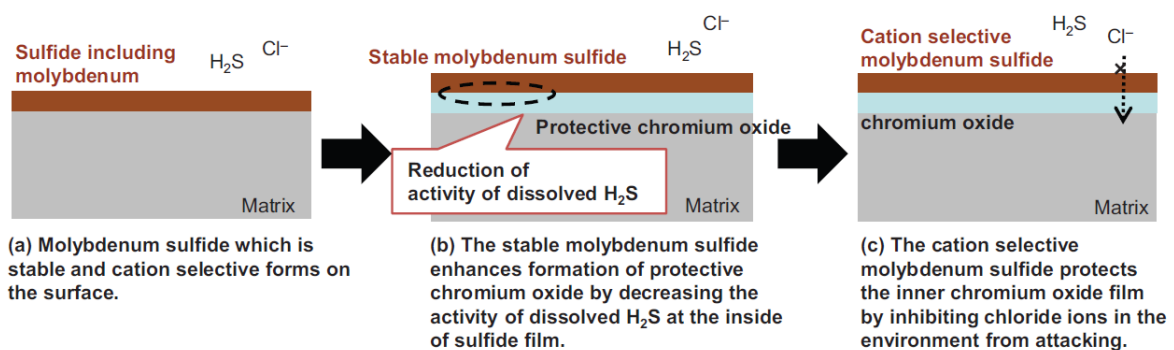


FIGURE 1.20 – Schéma décrivant le rôle du molybdène sur la résistance à la corrosion en milieu  $H_2S$  [89]

### IV.4.2 Effet du nickel

Contrairement au molybdène, peu d'études s'intéressent à l'influence du nickel sur les propriétés de résistance à la corrosion. Kim et al. [106] ont observé un effet bénéfique de la présence de nickel à 0,3%<sub>m</sub> sur un acier au carbone. En présence de nickel, la couche de corrosion FeS apparaît plus compacte et plus hermétique à l'hydrogène, ce qui limite la fragilisation par hydrogène. Néanmoins, Cheng et al. [105] ont montré que le nickel pur ne présente aucune tenue à la corrosion en milieu H<sub>2</sub>S. Il présente un mécanisme de corrosion avec dissolution du nickel par formation d'intermédiaires réactionnels de sulfure de nickel. Cette forte dissolution des sulfures de nickel est confortée par les travaux de Tomio et al. [104], qui montrent par des calculs thermodynamiques une forte solubilité des sulfures de nickel. Cela indique le caractère peu protecteur des sulfures de nickel. De plus, Galvele et al. [7] décrivent les sulfures de nickel comme néfaste à la résistance à la corrosion sous contrainte. La littérature semble donc indiquer un effet plutôt négatif du nickel sur la résistance à la corrosion sous contrainte en milieu H<sub>2</sub>S, alors que, dans les aciers inoxydables super martensitiques, le nickel sert de substitut au carbone dans la composition chimique nominale de la nuance.

## IV.5 Influence de la microstructure sur la résistance à la corrosion sous contrainte

Au-delà de la composition chimique, la microstructure de la nuance peut avoir une influence sur les propriétés de résistance à la corrosion. Dans un acier inoxydable martensitique, la microstructure peut contenir de l'austénite résiduelle ou de réversion, de la ferrite résiduelle, des phases intermétalliques de types  $\chi$  ou  $\sigma$ , ou des précipités de type carbures ou nitrures. Dans notre étude, nous allons nous intéresser à l'austénite et à la ferrite.

### IV.5.1 Influence de l'austénite résiduelle

L'influence de l'austénite résiduelle sur les propriétés de corrosion sous contrainte est très controversée. Notamment, certains affirment que la perte de ductilité due à l'hydrogène augmente avec l'austénite résiduelle [21] alors que d'autres affirment que l'austénite résiduelle joue un rôle bénéfique sur la tenue en corrosion sous contrainte des aciers inoxydables 13Cr (Figure 1.21) [111]. Kimura et al. [111] ont en effet observé qu'à partir d'une teneur en austénite supérieure à 30% la tenue de la nuance était valide. L'argument principal pour expliquer l'influence positive de l'austénite est la forte solubilité de l'hydrogène au sein de celle-ci par rapport à la martensite, ce qui

prévient la martensite de la fragilisation induite par l'hydrogène [112]. Li et al. [113] ont étudié l'influence du traitement thermique pour un acier inoxydable martensitique sur la résistance à la fragilisation par hydrogène. Il a notamment observé une fragilisation bien moindre pour l'échantillon contenant le plus d'austénite de réversion.

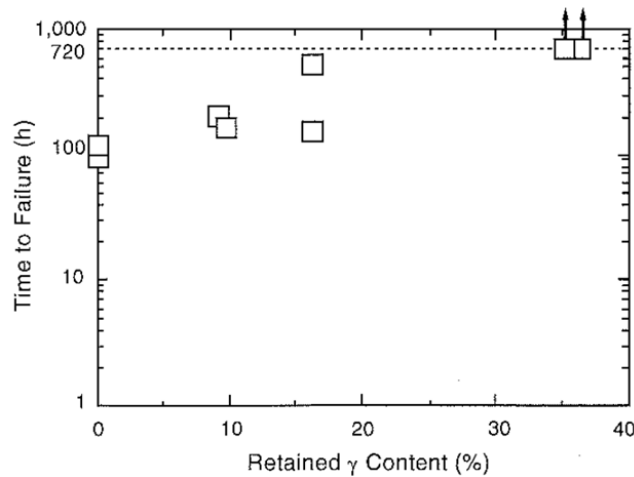


FIGURE 1.21 – Temps à rupture d'essai de corrosion sous contrainte d'éprouvette 13Cr dans 5% NaCl (pH=4,1), H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, 90% du R<sub>p02</sub> en fonction de la teneur en austénite résiduelle [111]

Cependant, Solheim et al. [21] mettent en avant un effet négatif de l'austénite résiduelle. En absence d'hydrogène, la striction de l'échantillon est indépendante de la teneur en austénite résiduelle. Néanmoins, en présence d'hydrogène dans la matrice obtenue par chargement cathodique, la striction diminue en présence d'austénite résiduelle (Figure 1.22). Certes, la solubilité de l'hydrogène est supérieure dans l'austénite par rapport à celle de la martensite. Mais, une fois le domaine élastique dépassé, l'austénite se transformera en martensite par déformation. Alors, l'hydrogène piégé dans l'austénite résiduelle et aux joints de grains entre la martensite et l'austénite entraînerait de la fragilisation.

Yoshioka et al. [114] ont étudié les interactions entre la transformation de l'austénite en martensite et l'hydrogène. Ils observent notamment qu'en l'absence de pièges, la rupture est principalement un mélange transgranulaire et intergranulaire. L'ajout de pièges au sein de la microstructure entraîne un faciès complètement transgranulaire. Il explique le faciès intergranulaire comme l'interaction entre la transformation martensitique et l'hydrogène. En effet, l'austénite chargée en hydrogène peut se transformer en martensite pendant la déformation. Puis les joints de grains de martensite induite riches en hydrogène induisent la fragilité. Cela justifie également que la martensite induite par transformation est plus sensible à la fragilisation que celle présente avant transformation.

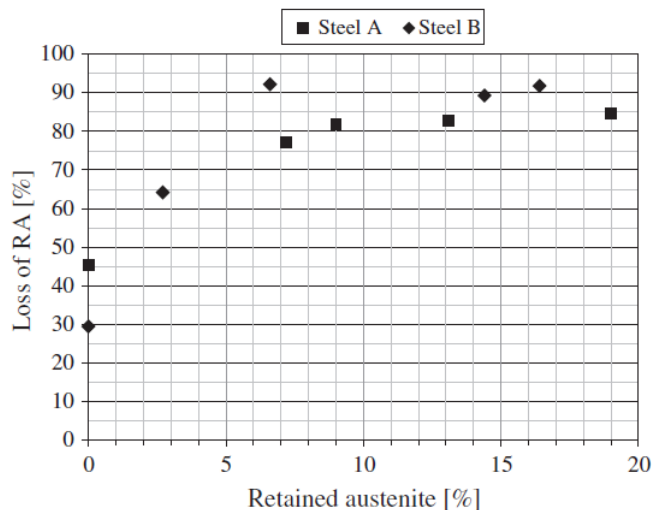


FIGURE 1.22 – Réduction de la section d'éprouvette après essai de traction lente sur un acier inoxydable super martensitique en chargement cathodique en hydrogène en fonction de la teneur en austénite [21]

Ryu et al. [115] ont montré sur un acier à effet TRIP (*T*ransformation *I*nduced *P*lasticity) FeMnC que l'hydrogène ne change pas la stabilité de l'austénite vis-à-vis de la transformation martensitique induite par déformation. L'effet TRIP correspond à la consolidation du matériaux dans le domaine plastique par la transformation de l'austénite en martensite. La figure 1.23 montre le taux d'austénite en fonction de la déformation sous traction pour deux aciers avec des teneurs en aluminium différentes. Les mesures ont été faites sur des échantillons non chargés et chargés en hydrogène au préalable. Il apparaît assez clairement que pour un acier donné, le chargement en hydrogène n'a pas d'influence sur le mécanisme de transformation de l'austénite en martensite. Par ailleurs, à l'aide d'analyses TDS (Thermal Desorption Spectroscopy), il est possible de décorrélérer l'hydrogène piégé dans les défauts et celui piégé dans l'austénite, car l'énergie de piègeage de l'austénite est plus importante que celle des défauts. Pendant la transformation de l'austénite due à la déformation, l'hydrogène est transféré dans des pièges à plus faibles énergies et cela facilite donc sa diffusion. L'hydrogène piégé dans l'austénite résiduelle n'est pas considéré comme diffusible, mais pourra le devenir une fois la transformation martensitique effectuée.

Han et al. [116] ont réalisé une étude similaire sur un acier laminé à chaud et à froid. La microstructure de l'acier est austénitique à 50% initialement. Il identifie par TDS la répartition de l'hydrogène chargé au sein de la microstructure. A l'aide de la déconvolution du pic, il arrive à identifier la proportion d'hydrogène piégé dans la ferrite et dans l'austénite résiduelle. Ces résultats montrent que l'austénite contient plus d'hydrogène

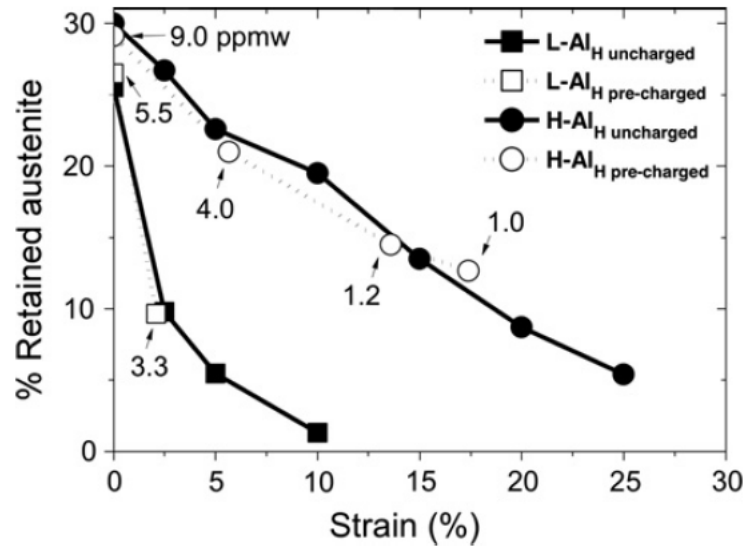


FIGURE 1.23 – Taux d'austénite en fonction de la déformation pour deux aciers à teneur d'aluminium différente sur des échantillons avec et sans chargement préalable en hydrogène [115]

diffusible que la ferrite, due à sa forte solubilité dans la phase cubique face centrée. Par ailleurs, il retrouve le résultat de Ryu sur l'absence d'influence de l'hydrogène sur la transformation martensitique par écrouissage.

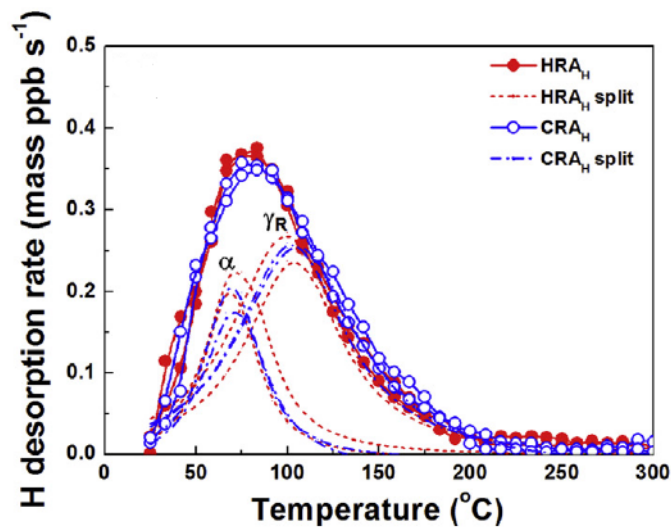


FIGURE 1.24 – Courbe expérimentale obtenue en TDS et séparation du pic sur un acier laminé (HRA) et un acier écroui (CRA) : hydrogène dans la ferrite  $\alpha$  et hydrogène dans l'austénite  $\gamma$  [116]

Ces études montrent que l'hydrogène est piégé dans l'austénite résiduelle comme la solubilité est importante et la diffusion de l'hydrogène est faible dans cette phase. De plus, le mécanisme de transformation de l'austénite en martensite par déformation n'est pas affecté par l'hydrogène. Mais, l'influence de la fraction de l'austénite à la tenue en corrosion

sous une contrainte donnée, dans le domaine élastique ou plastique, est controversée. Notamment, Mesquita et al. [73] ont réalisé une étude paramétrique sur l'influence de l'austénite résiduelle, et observent une forte dispersion des résultats de corrosion sous contrainte, ce qui complique l'interprétation des résultats. Et, peu d'études abordent l'influence de la stabilité de la phase dans leurs corrélations avec les phénomènes de corrosion. De plus, en générale, la fraction d'austénite étudiée est souvent de réversion, quand cela est précisé. La comparaison entre l'austénite issue de trempe et de réversion sur les propriétés de résistance à la corrosion sous contrainte n'est pas abordée dans la littérature.

### IV.5.2 Influence de la ferrite résiduelle

Peu d'études s'intéressent à l'influence de la ferrite résiduelle d'un acier inoxydable martensitique sur les propriétés de résistance à la corrosion. La ferrite est plus riche en chrome et en molybdène, comme il s'agit d'éléments  $\alpha$ -gène. A première vue, la ferrite n'a pas lieu de réduire les propriétés de résistance à la corrosion de la nuance, mais elle peut être sensible à la fragilisation à l'hydrogène également, étant donnée sa maille cubique centrée. De plus, les propriétés diffusionnelles de l'hydrogène sont globalement identiques dans la martensite et la ferrite. Néanmoins, Wang et al. [117] ont remarqué que la ferrite résiduelle avait tendance à diminuer l'énergie d'initiation et de propagation des fissures, ce qui signifie qu'elle augmenterait la susceptibilité à la fragilisation par hydrogène. Par ailleurs, Cassagne et al. [118] n'ont pas observé d'influence de la ferrite résiduelle sur la propagation des fissures dans un acier inoxydable martensitique. Donc, l'influence de la ferrite résiduelle n'est pas complètement statuée dans la littérature, mais semble être plutôt négative.

## Bilan du chapitre

Plusieurs éléments principaux sont à retenir de cet état de l'art :

- La microstructure des aciers inoxydables super martensitiques peut être très complexe par la présence d'austénite et de ferrite résiduelle, mais aussi de précipités et d'intermétalliques.
- Dans le milieu  $H_2S$ , le soufre s'adsorbe préférentiellement, ce qui peut conduire à la formation de sulfures métalliques.
- Les structures martensitiques sont bien plus sensibles à la fragilisation par hydrogène que les structures auténitiques.
- La fragilisation entraîne principalement une perte de ductilité caractérisée par une diminution de la striction et de l'allongement à rupture.
- L'hydrogène diffusible contribue principalement à la fragilisation, contrairement à celui qui est piégé.
- La susceptibilité à la corrosion sous contrainte varie en fonction de la composition chimique de la nuance et de sa microstructure.





# Chapitre 2

## Matériaux et méthodes

### Introduction

*Dans ce chapitre, nous présenterons succinctement les matériaux étudiés au cours de cette étude, étant donnée que la description détaillée de nos matériaux sera l'objectif principal du chapitre suivant. Puis nous présenterons toutes les méthodes et les techniques employées dans cette étude. Notamment, le mode opératoire employé pour les essais de corrosion sans et avec contrainte sera détaillé. Puis, nous listerons toutes les techniques de caractérisation utilisées au cours de cette étude et nous détaillerons les techniques les plus originales telles que la spectroscopie à décharge lumineuse utilisée pour la détection élémentaire des produits de corrosion, la sigmamétrie permettant de doser la fraction d'austénite résiduelle, l'analyseur d'hydrogène pour quantifier la concentration en hydrogène au sein de la matrice de nos aciers, ainsi que la perméation électrochimique mise en œuvre pour mesurer les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans nos aciers. Au vue de la complexité de cette analyse, nous détaillerons aussi la spectroscopie photoélectronique à rayons X qui a servi à déterminer la nature des produits de corrosion.*

---

## Sommaire

---

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>I</b>   | <b>Compositions chimiques des coulées étudiées . . . . .</b>    | <b>43</b> |
| <b>II</b>  | <b>Protocoles expérimentaux . . . . .</b>                       | <b>44</b> |
| II.1       | Mesures électrochimique sur des états sans contrainte . . . . . | 44        |
| II.1.1     | Préparation des échantillons . . . . .                          | 44        |
| II.1.2     | Préparation des solutions . . . . .                             | 45        |
| II.1.3     | Montage expérimental . . . . .                                  | 45        |
| II.2       | Essais de corrosion sous contrainte . . . . .                   | 45        |
| II.2.1     | Préparation des échantillons . . . . .                          | 45        |
| II.2.2     | Montage expérimental des essais à charge morte . . .            | 46        |
| II.2.3     | Montage expérimental des essais de traction lente . .           | 47        |
| II.2.4     | Méthode d'analyse des courbes . . . . .                         | 49        |
| <b>III</b> | <b>Techniques expérimentales . . . . .</b>                      | <b>50</b> |
| III.1      | Outils de caractérisation métallurgique . . . . .               | 50        |
| III.1.1    | Microscopes électroniques . . . . .                             | 50        |
| III.1.2    | Sigmamétrie . . . . .   | 50        |
| III.1.3    | Comptage de la ferrite résiduelle . . . . .                     | 51        |
| III.1.4    | Dilatométrie . . . . .  | 51        |
| III.1.5    | Commentaire sur le dosage de l'austénite résiduelle .           | 52        |
| III.2      | XPS . . . . .   | 52        |
| III.2.1    | Principe de la méthode . . . . .                                | 52        |
| III.2.2    | L'identification des pics dans la littérature . . . . .         | 54        |
| III.2.3    | Méthode d'identification utilisée . . . . .                     | 56        |
| III.3      | Autres techniques de caractérisation physique . . . . .         | 56        |
| III.3.1    | Spectroscopie à décharge lumineuse . . . . .                    | 56        |
| III.3.2    | Microsonde . . . . .  | 56        |
| III.3.3    | Analyseur d'hydrogène . . . . .                                 | 57        |
| III.4      | Méthodes électrochimiques . . . . .                             | 57        |
| III.4.1    | Courbes de polarisation . . . . .                               | 57        |
| III.4.2    | Impédances électrochimiques . . . . .                           | 57        |
| III.5      | Perméation électrochimique . . . . .                            | 59        |
| III.5.1    | Montage expérimental . . . . .                                  | 59        |
| III.5.2    | Grandeurs caractéristiques d'un essai de perméation .           | 60        |

---

## I Compositions chimiques des coulées étudiées

Dans le cadre de cette étude, il a été possible de réaliser des coulées laboratoires et ainsi de choisir la composition chimique des nuances étudiées. Au-delà de leur influence sur la résistance à la corrosion sous contrainte, il est important de choisir avec attention la teneur des éléments d'alliage pour obtenir la microstructure souhaitée. La teneur massique en molybdène, élément connu pour améliorer la résistance à la corrosion localisée en milieu acide, varie entre 0,8% et 3,5%. La plus faible teneur correspond à la valeur de la nuance EN. 1.4418 industrielle et l'ajout de molybdène est progressif sur les trois coulées suivantes. Cependant, il est important de rappeler que le molybdène est un élément  $\alpha$ -gène, et qu'un mauvais équilibre entre les éléments  $\alpha$ -gène et  $\gamma$ -gène peut conduire à la réduction du domaine austénitique à chaud. Ainsi, la teneur en nickel doit varier afin de maintenir le rapport  $\frac{Cr_{eq}}{Ni_{eq}}$  (ratio entre les éléments  $\alpha$ -gènes et les éléments  $\gamma$ -gènes [119]) pas trop élevés (inférieur à 2,5) et donc des taux de ferrite résiduelle minimaux. Le nickel est en effet souvent considéré comme la variable d'équilibre d'une nuance martensitique à bas carbone, car il permet d'accroître le domaine austénitique à chaud et il est souvent neutre en termes de résistance à la corrosion (absent dans la formule de PREn par exemple) ou de précipitation. C'est pourquoi, il a été choisi de faire deux coulées à teneur en nickel différentes sur une base 15Cr1.5Mo avec l'objectif d'éclaircir l'effet du nickel sur la résistance à la corrosion sous contrainte. Pour faire varier la teneur en molybdène, une base 15Cr5Ni a été choisie à partir de la coulée industrielle EN. 1.4418, qui sera également partie intégrante de l'étude.

Par ailleurs, hormis la phase martensitique, ces coulées comportent de la ferrite résiduelle issue de la solidification et de l'austénite résiduelle et nous avons étudié l'évolution de ces fractions en fonction de la composition chimique des coulées et des traitements thermiques associés. Or ces phases résiduelles peuvent avoir un rôle sur la résistance à la corrosion sous contrainte de la nuance. C'est pourquoi il est important de considérer la variation des fractions de ces phases pour les différentes coulées. Par ailleurs, pour mieux identifier l'influence de chacune de ces phases sur la résistance à la corrosion sous contrainte, la coulée comportant 3,5% de molybdène a été réalisée, afin de créer une nuance dite "triplex" contenant de la martensite, de l'austénite et de la ferrite en quantité notable. De plus, les coulées pourront subir différents traitements thermiques pour faire varier les pourcentages de ces phases dans la microstructure.

Les compositions des coulées élaborées sont données dans le tableau 2.1.

Les autres éléments d'alliage ne varient pas entre les coulées. Notamment, le soufre

| Coulée | C     | Cr     | Ni           | Mo           | Type de coulée |
|--------|-------|--------|--------------|--------------|----------------|
| 0.8Mo  | 0.041 | 15.155 | 4.82         | <b>0.789</b> | Industrielle   |
| 6Ni    | 0,037 | 15,191 | <b>6,008</b> | <b>1,499</b> | Laboratoire    |
| 1.5Mo  | 0,036 | 15,195 | 4,930        | <b>1,512</b> | Laboratoire    |
| 2.25Mo | 0,038 | 15,205 | 5,028        | <b>2,252</b> | Laboratoire    |
| 3.5Mo  | 0,039 | 15,275 | 5,071        | <b>3,507</b> | Laboratoire    |

TABLE 2.1 – Composition chimique en pourcentage massique des coulées étudiées

est toujours inférieur à 20 ppm, l'azote inférieur à 50 ppm, l'oxygène inférieur à 30 ppm, le phosphore inférieur à 20 ppm et le manganèse est autour de 0,9%.

Toutes les coulées ont été fournies par Ugitech. Les coulées laboratoires ont été réalisées au centre de recherches dans un four à arc électrique par un procédé VIM (Vacuum Induction Melting). La capacité de ces fours est de 25 kg. Plusieurs coulées ont donc été réalisées avec la même composition nominale pour répondre au besoin de matière de l'étude. Les lingots issus d'élaboration sont ensuite forgés à 1175 ° C pour obtenir des barres de section de 20x40 mm. Suite au forgeage, les barres subissent un traitement thermique d'austénitisation autour de 1050 ° C suivi d'une trempe dans l'huile, puis un traitement de revenu entre 500 ° C et 650 ° C.

## II Protocoles expérimentaux

### II.1 Mesures électrochimique sur des états sans contrainte

#### II.1.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont des pastilles de 14,8 mm de diamètre polies jusqu'au papier SiC 1200. Ils sont prélevés dans le sens long de laminage. Puis ils sont nettoyés dans un mélange acétone/éthanol sous ultrasons. L'échantillon est ensuite rincé à l'eau de ville, puis à l'eau distillée et séché à l'air comprimé. Il est ensuite laissé à l'air ambiant pendant 24 heures. Cette préparation permet une répétabilité de la formation du film passif. La pastille est ensuite mise sur un porte-échantillon adapté avec une surface exposée de 0,785 cm<sup>2</sup>.

### II.1.2 Préparation des solutions

Dans le cadre de cette étude, un électrolyte a été privilégié que ce soit pour les essais de corrosion sans contrainte ou avec contrainte : la solution dite "NACE B", provenant de la norme NACE (*National Association of Corrosion Engineers*) [72]. Cette solution contient  $50 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl,  $25 \text{ g L}^{-1}$  d'acide acétique et  $4,1 \text{ g L}^{-1}$  d'acétate de sodium. Le pH de la solution est 3,5. Néanmoins, afin de faire varier le pH, des pastilles de soude peuvent être ajoutées. De plus, sans contre indication, le gaz bullé pour faire l'essai est 10%  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ .

D'autres électrolytes ont été utilisés pour étudier l'influence du milieu sur la résistance à la corrosion, notamment la solution "NACE C" de la même norme NACE, qui contient  $50 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl et  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  d'acétate de sodium. L'ajustement du pH est réalisé en ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré. Il est important de noter que l'ajout d'acide chlorhydrique nécessaire pour atteindre le pH souhaité ne fait pas varier significativement la concentration en chlorures dans la gamme de pH étudiée. Enfin, des électrolytes à plus faibles concentrations en chlorures ont été utilisés, avec ou sans acétate de sodium en utilisant le même protocole de préparation que celui de la solution NACE C.

### II.1.3 Montage expérimental

Le montage présente deux cellules communicantes (Figure 2.1) : une pour dégazer la solution testée, l'autre pour réaliser les mesures sur l'échantillon. La contre-électrode est en platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé. L'électrode de référence plonge dans une solution à  $3 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl en contact avec la solution étudiée par un fritté. La chute ohmique due à la présence des deux frittés est de l'ordre de  $1 \Omega$ . Avant chaque mesure, la solution est dégazée sous azote pendant une heure dans la première cellule avant d'être mise en contact avec l'échantillon, pour éliminer l'oxygène dissous.

## II.2 Essais de corrosion sous contrainte

### II.2.1 Préparation des échantillons

La dimension des éprouvettes est identique pour tous les essais de corrosion sous contrainte. La partie utile fait 25 mm de long et un diamètre de 5 mm (Figure 2.2). Avant essai, l'éprouvette est polie jusqu'au papier SiC 1200. Le polissage est maintenu jusqu'à

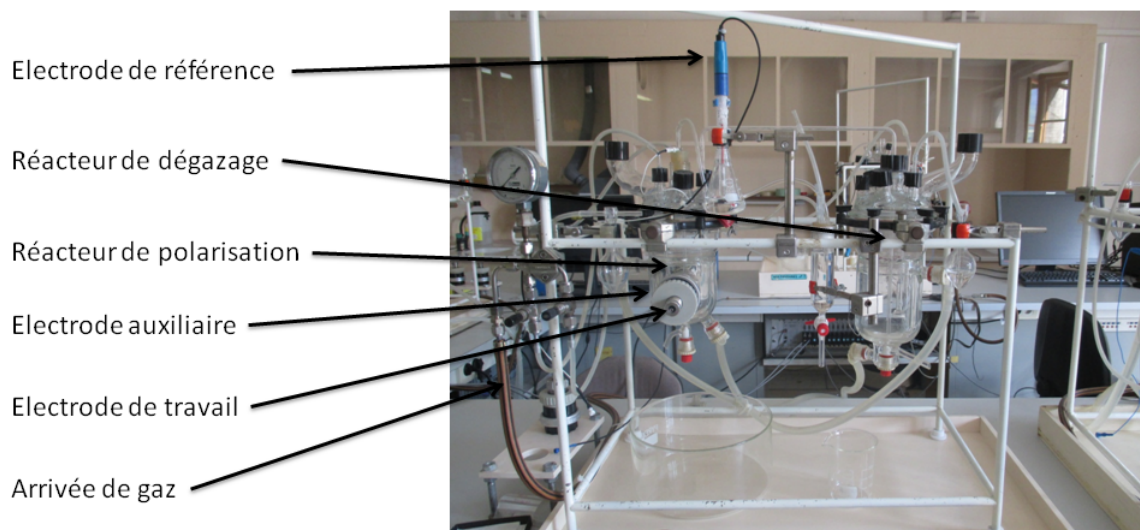


FIGURE 2.1 – Montage expérimental pour réaliser des mesures électrochimique sur des pastilles

ce qu'aucune strie d'usinage ne soit visible. Le diamètre de la partie utile est mesuré avant et après polissage. Puis l'éprouvette est nettoyée dans un mélange acétone/éthanol sous ultrasons. Il est ensuite rincé à l'eau de ville, puis à l'eau distillée et séché à l'air comprimé. La rugosité de la partie utile est mesurée pour s'assurer que la rugosité moyenne soit inférieure à  $0,2 \mu\text{m}$ .



FIGURE 2.2 – Eprouvette de corrosion sous contrainte

### II.2.2 Montage expérimental des essais à charge morte

Les essais de corrosion sous contrainte à charge morte sont réalisés sur des anneaux dynamométriques (Figure 2.3). En vissant la vis supérieure, la contrainte imposée est déterminée en mesurant le déplacement de l'anneau par rapport à sa position initiale. Le contact électrique pour mesurer le potentiel de l'éprouvette est sur les mors juste au-dessus de la cellule. Il est important de noter que seul l'éprouvette est en contact avec la solution, afin d'éviter tout couplage galvanique avec les mors. En ce qui concerne le système électrochimique, la contre-électrode est en platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé plongée dans une allonge de KCl à  $3 \text{ mol L}^{-1}$ .

Pour lancer un essai sur des anneaux, l'éprouvette est montée puis la contrainte

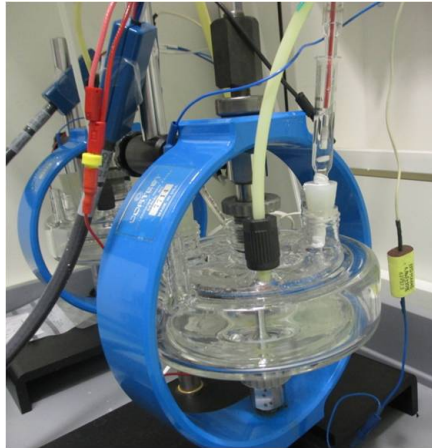


FIGURE 2.3 – Anneau dynamométrique pour les essais de corrosion sous contrainte à charge morte

souhaitée est imposée. La solution d'essai est ensuite versée dans la cellule et désaérée sous azote pendant un minimum d'une heure. D'après des mesures avec une sonde à oxygène, la concentration d'oxygène dissous après une heure de bullage sous azote est inférieure à 20 ppb. Après la désaération de la solution, le bullage de l' $\text{H}_2\text{S}$  dans la solution est enclenché et le chronomètre est lancé. Si des mesures électrochimiques sont prévues pendant l'essai, elles débutent pendant le dégazage pour détecter toute anomalie, et un nouveau fichier est créé au moment où l' $\text{H}_2\text{S}$  est mis en solution. L'essai est maintenue jusqu'à rupture de l'éprouvette ou après un délai minimum de 720 heures.

### II.2.3 Montage expérimental des essais de traction lente

Dans le cadre de ces travaux de recherche, un banc d'essai de traction lente (Shimadzu AGX100) a été monté (Figure 2.5.a). L'essai de traction lente permet d'évaluer la susceptibilité à la corrosion sous contrainte d'un matériau dans un milieu donné. Les phénomènes de corrosion sous contrainte apparaissent en général pour des vitesses de déformation comprises entre  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . Classiquement, les essais de traction lente sont réalisés à des vitesses de déformation de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Si la vitesse de déformation est trop élevée, la corrosion n'a pas le temps de démarrer et l'essai de traction ressemblera à un essai dans un milieu inerte, tandis que si la vitesse de déformation est trop faible, la corrosion pourra arrondir le fond de fissure et diminuer le facteur d'intensité des contraintes, ce qui retardera la rupture de l'éprouvette. Il existe donc un optimum de vitesse de déformation pour lequel la synergie corrosion et contrainte est la plus visible. Néanmoins, si le mécanisme de rupture est la fragilisation par hydrogène, la quantité d'hydrogène dans la matrice sera une fonction monotone du temps et donc de la vitesse de déformation. La figure 2.4 résume l'influence de la vitesse de déformation sur la striction



en fonction du type de mécanisme envisagé.

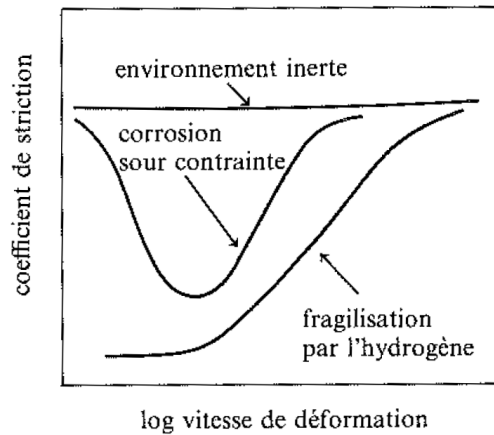
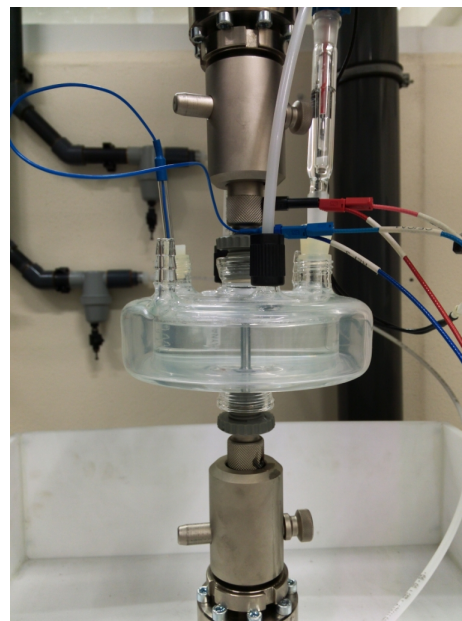


FIGURE 2.4 – Influence de la vitesse de déformation sur le coefficient de striction pour un environnement inerte, en corrosion sous contrainte ou en fragilisation par hydrogène [120]

Les éprouvettes utilisées sur ce banc d'essai sont identiques à celles utilisées pour les essais à charge morte. Le contact électrique de l'éprouvette est pris dans les mors (cf. Figure 2.5.b) et la partie supérieure des mors est isolée électriquement par un disque en céramique. Il est important de spécifier que seule l'éprouvette est en contact avec la solution pour éviter tout couplage galvanique avec les mors. Le système électrochimique est identique à celui utilisé dans les essais à charge morte.



(a)



(b)

FIGURE 2.5 – Banc d'essai de traction lente

A cause de l'encombrement de la cellule, il n'est pas possible de mesurer l'allongement de l'éprouvette avec un extensomètre. L'allongement est donc mesuré avec le déplacement de la traverse. La rigidité de la machine est donc comprise dans le déplacement de la traverse. Or, l'essai consiste essentiellement à comparer une courbe de traction obtenue à l'air à une courbe obtenue en milieu corrosif. La rigidité de la machine n'est donc pas problématique dans ce cadre. Néanmoins, pour s'en affranchir, la rigidité de la machine est corrigée sur les courbes de traction.

Le protocole d'essai en traction lente débute par la désaération de la solution sous azote pendant un minimum d'une heure, puis l' $\text{H}_2\text{S}$  est bullé dans la solution et l'essai de traction est lancé simultanément si la vitesse d'élongation est inférieure à  $10^{-5}\text{s}^{-1}$ . Pour des vitesses d'élongation plus rapides, l'essai de traction est lancé une heure après le bullage de l' $\text{H}_2\text{S}$ , afin de saturer la solution.

#### II.2.4 Méthode d'analyse des courbes

L'analyse des courbes de traction lente consiste essentiellement à comparer les propriétés mécaniques obtenues dans le milieu corrosif par rapport à celles obtenues à l'air. Pour cela, plusieurs paramètres sont extraits de la courbe de traction : limite d'élasticité conventionnelle ( $R_{p0.2}$ ), résistance limite à la traction ( $R_m$ ), allongement à rupture ( $\%A_{tot}$ ) et allongement total à la résistance limite à la traction ( $\%A_{Rm}$ ).

Le diamètre de la partie utile de l'éprouvette est également mesuré avant ( $d_{initial}$ ) et après essai ( $d_{final}$ ). La mesure après essai est réalisée au plus près du faciès de rupture afin d'estimer au mieux la striction. On calcule alors la striction de l'éprouvette à l'aide de la formule 2.1.

$$\%Z = \frac{d_{initial} - d_{final}}{d_{initial}} \quad (2.1)$$

La susceptibilité  $S$  à la corrosion sous contrainte de chacun des paramètres  $X$  est estimée à partir de la formule :

$$S = \frac{X_{corrosif}}{X_{air}} \quad (2.2)$$

où  $X_{air}$  et  $X_{corrosif}$  sont les valeurs de la propriété obtenue à l'air et dans le milieu corrosif respectivement. Par conséquent, lorsque  $S$  tend vers 0, la susceptibilité à la corrosion sous contrainte dans le milieu considéré est très importante, et inversement lorsque  $S$  tend vers 1, la susceptibilité à la corrosion sous contrainte est considérée comme faible

voire nulle.

## III Techniques expérimentales

### III.1 Outils de caractérisation métallurgique

#### III.1.1 Microscopes électroniques

Tout au long de cette étude, des observations ont été réalisées sur le microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM 7001F du Centre de Recherches d'Ugitech (CRU). Ce MEB permet de faire de l'imagerie avec les détecteurs en électrons secondaires (SE) et (BSE), par exemple sur des fractographies ou des coupes métallurgiques. Il est également équipé d'une caméra EBSD (*Electron BackScatter Diffraction*) qui permet de faire de la micro-diffraction pour déterminer la structure et l'orientation de la matière interagissant avec le faisceau localement.

Par ailleurs, un microscope électronique à transmission (MET) JEOL 2100F au CRU a également été utilisé pour déterminer la nature cristallographique par diffraction électronique et chimique par analyse dispersive en énergie (EDS) de certaines phases précipitées à l'aide de la technique des répliques extractives.

#### III.1.2 Sigmamétrie

Les mesures de saturation magnétique ont été réalisées avec un système de mesure KOERZIMAT<sup>®</sup> 1.097 au CRU. Le dosage est réalisé sur un cube de 1 cm de côté en suivant la méthode de retrait (*withdrawal method*) selon la norme IEC 60404-14. Cette méthode consiste à extraire le cube de l'entrefer d'un électroaimant très rapidement pour mesurer le courant induit. Lorsqu'un morceau de métal ferromagnétique de masse  $m$  et de volume  $V$  est placé dans un champ magnétique  $H$ , il s'aimante à saturation et possède un moment magnétique  $M$ , proportionnel à sa masse. On peut alors définir l'aimantation spécifique  $\sigma$  comme le moment magnétique par unité de masse. Lorsque le champ  $H$  augmente, l'aimantation croît également jusqu'à atteindre une valeur maximale  $\sigma_s$ , aimantation à saturation. Cette valeur varie en fonction de la température et de la phase ferromagnétique considérée, mais elle est indépendante de la géométrie de la pièce à mesurer, de la structure géométrique de la phase, de l'état textural des cristaux, des autres phases non magnétiques présentes.

En connaissant l'aimantation à saturation, il est alors possible de déterminer la fraction volumique de phase ferromagnétique dans le cube. En effet, le courant induit par la traversée du cube dans la bobine est proportionnel à son moment magnétique. Le rapport entre le moment mesuré et le moment théorique si tout le cube était constitué de phase ferromagnétique correspond alors à la fraction de phase ferromagnétique. Il est important de noter que cette technique donne la fraction volumique de phase magnétique, donc ici la martensite et la ferrite. Nous utiliserons alors cette technique pour déterminer la fraction d'austénite résiduelle par différence. Des mesures par diffraction des rayons X ont également été réalisées pour confronter positivement les mesures de sigmamétrie.

### III.1.3 Comptage de la ferrite résiduelle

Etant donnée que la structure étudiée est martensitique, il n'est pas possible de distinguer la fraction de ferrite résiduelle et la martensite avec des mesures magnétiques. C'est pourquoi seul un comptage optique est possible. Pour réaliser ce comptage, les échantillons sont attaqués par une solution de métabisulfite de potassium (50 mL de H<sub>2</sub>O, 10 mL de HCl et 0,3 g de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). A l'aide de cette attaque, la martensite apparaît en marron foncé et la ferrite en blanc. Ensuite, par une méthode de croisements sur 30 champs, soit 1800 intersections, la fraction de ferrite résiduelle est déterminée avec une précision de 0,5%.

### III.1.4 Dilatométrie

La dilatométrie est une méthode physico-thermique qui permet de détecter des changements de phases qui s'accompagnent d'un changement de volume. Le principe de la méthode consiste à chauffer et refroidir un échantillon cylindrique de diamètre 2 mm et de longueur 12 mm, afin de déterminer les points de transformation structurale de nos coulées tels que  $A_{c1}$ ,  $A_{c3}$ ,  $M_s$  ou  $M_f$ . Par exemple, la réversion de l'austénite au chauffage, qui se produit entre les températures  $A_{c1}$  et  $A_{c3}$  s'accompagne d'une contraction, et la transformation martensitique qui se produit entre  $M_s$  et  $M_f$  s'accompagne d'une dilatation. Les coefficients de dilatation sont alors déterminés par le suivi de la longueur de l'échantillon en fonction de la température. Le dilatomètre Adamel Lhomargy DT1000 du CRU permet de balayer des températures comprises entre -80 °C et 1250 °C. Le chauffage est réalisé à l'aide d'une ampoule à filament de tungstène et un système de réflecteurs. Le refroidissement peut être à l'air ou à l'hélium (pour éviter l'oxydation de l'échantillon). Les très basses températures sont atteintes avec de l'azote liquide. Chaque essai a été réalisé avec une éprouvette issue de traitement à 1050 °C et trempée, pour

garantir un même état métallurgique initial.

#### III.1.5 Commentaire sur le dosage de l'austénite résiduelle

Au sein de nos aciers inoxydables super martensitiques, la fraction d'austénite résiduelle se révélera comme un facteur important de notre étude. Cependant, son dosage est très délicat expérimentalement. En effet, il existe plusieurs techniques pour doser l'austénite résiduelle, mais toutes présentent des limites pour nos aciers. Notamment, la diffraction des rayons X permet un dosage local en surface. Hormis le fait que la mesure locale peut ne pas être représentative de la microstructure globale, le polissage des échantillons peut induire la transformation martensitique de l'austénite par déformation et donc fausser la mesure. De plus, une forte texture de l'échantillon apporte également de l'incertitude sur la mesure. Le dosage peut également être réalisé par EBSD, mais la mesure est encore plus locale et ne peut détecter que les grains de taille supérieure à 50 nm. Enfin, la sigmamétrie est une mesure globale, très peu sensible à l'état de surface. Cependant elle nécessite la connaissance de l'aimantation à saturation de l'échantillon s'il était 100% ferromagnétique, ce qui est accessible avec des lois empiriques. Mais un recalage de la valeur a été possible en dosant des échantillons complètement martensitiques. Par ailleurs, l'aimantation de la ferrite et de la martensite sont différentes à cause des différences de composition chimiques. Néanmoins, il a été montré (cf. Annexes) que l'erreur faite sur la mesure en ne considérant que la composition nominale de la coulée et non des phases était inférieure à 1%. C'est pourquoi, dans cette étude, pour doser la fraction d'austénite résiduelle nous privilégierons les mesures de sigmamétrie.

## III.2 XPS

### III.2.1 Principe de la méthode

L'analyse des espèces par la spectroscopie photoélectronique X (X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)) est une technique très utilisée, car elle permet de déterminer de manière semi-quantitative les espèces chimiques et les liaisons chimiques présentes en surface (sur une épaisseur de l'ordre de 10 nm). Cette technique a été développée par le professeur Siegbahn dans les années 1950, pour laquelle il eut un prix Nobel en 1981. Elle repose sur l'effet photoélectrique observé par Becquerel en 1839 et expliqué par Einstein en 1905. Lorsqu'un atome absorbe un photon d'énergie  $h\nu$ , un électron peut atteindre un niveau d'énergie supérieur. L'atome alors dans un état instable va émettre un photoélectron pour retrouver son état fondamental. L'énergie cinétique du

photoélectron permet de remonter à l'énergie de liaison avant excitation par la formule d'Ernest Rutherford :

$$E_{cinétique} = h\nu - E_{liaison} - \phi_A \quad (2.3)$$

où  $h\nu$  est l'énergie du photon incident,  $E_{liaison}$  l'énergie de liaison du photoélectron et  $\phi_A$  le travail de sortie de l'analyseur (de l'ordre de 4 eV). Un spectre XPS est donc obtenu en irradiant l'échantillon avec un faisceau de rayons X monochromatique et en mesurant l'énergie cinétique des électrons à l'aide d'un détecteur hémisphérique (Figure 2.6). Cela nécessite donc des conditions d'ultra-vide (HUV) de l'ordre de  $10^{-10}$  mbar.

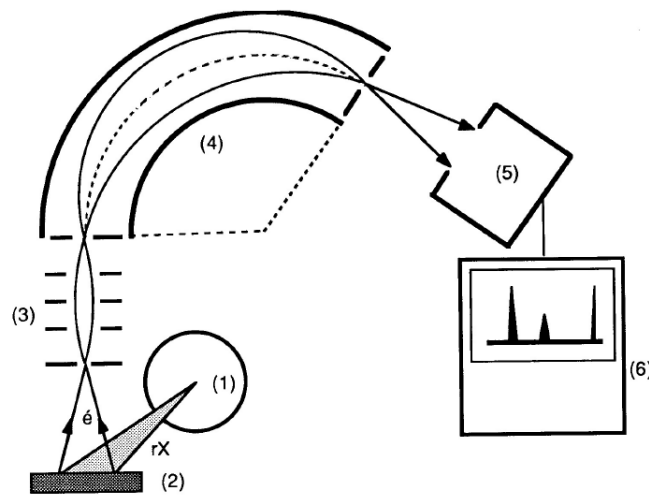


FIGURE 2.6 – Principe de fonctionnement de l'analyse XPS : (1) Source de photon (tube à rayon X) avec monochromateur (Cristaux de Bragg), (2) Échantillon, (3) Système de focalisation électronique, (4) Spectromètre focalisant à secteur électrostatique, (5) Détecteur à électrons, (6) Système d'acquisition et de traitement de données

Dans notre cas, les analyses ont été réalisées avec l'appareil XR3E2 de Vacuum Generator du SIMaP. Dans la chambre HUV, l'échantillon a été irradié avec la radiation  $Mg K\alpha$  (1253,6 eV). Les électrons éjectés ont été collectés sur un analyseur semi-sphérique à un pas constant en énergie de 30 eV pour les spectres généraux et de 0,1 eV pour les spectres élémentaires. L'échelle des énergies a été calibrée en fixant la contribution  $C_{1s}$  associée au carbone de contamination à 285,0 eV. Pour chaque échantillon, un spectre général a été mesuré puis des spectres élémentaires : le fer, le chrome, le molybdène, le nickel, le soufre et l'oxygène.

### III.2.2 L'identification des pics dans la littérature

Fierro et al. [20] ont analysé la surface d'un acier inoxydable martensitique 13Cr en milieu NACE C. L'analyse XPS montre la présence d'hydroxydes de fer en extrême surface ainsi que des sulfures. Mais ces résultats sont nuancés, car il est toujours délicat d'analyser les spectres XPS. En effet, dans la décomposition des pics XPS, plusieurs paramètres peuvent être modifiés : largeur à mi-hauteur, asymétrie du pic, hauteur du pic, nombre de pics dans la décomposition. Il est donc toujours possible de trouver une décomposition qui coïncidera avec la courbe expérimentale, mais pas forcément avec un sens physique. Pour bien les exploiter, il est nécessaire de comparer les spectres avec ceux d'échantillons étalons et des références bibliographiques. Notamment, Biesinger et al. [121] proposent plusieurs tables références pour le fer, le chrome, le nickel, l'oxygène entre autres dans un milieu sans H<sub>2</sub>S. Dinge et al. [122] ont analysé la surface d'un 316L en milieu H<sub>2</sub>S pour différents potentiels électrochimiques imposés. Ils montrent la stabilité des oxydes et des sulfures en fonction du potentiel. D'autres études peuvent être citées comme comportant des références XPS pour le fer, le molybdène, le nickel en milieu sulfuré [123, 124, 125, 126].

Le sulfure de molybdène présente quelques difficultés d'analyse pour déterminer sa stoechiométrie. En effet, il existe plusieurs formes de sulfures de molybdène (MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>2-x</sub> par exemple) dont les pics d'énergies sont très proches, ce qui complique la décomposition (Figure 2.7) [127]. La faible différence d'énergie entre les différents sulfures provient de la capacité du molybdène à prendre plusieurs degrés d'oxydation (0, +II, +III, +IV, +V, +VI)[128, 129]

Enfin, l'analyse des spectres du nickel est très complexe. En effet, plusieurs phénomènes d'interaction rayonnement-matière interviennent lors de l'excitation par le rayonnement X et viennent ainsi perturber le spectre en ajoutant une structure secondaire. Le niveau de cœur 2p du nickel contient des pics dits "satellites" (Figure 2.8). Lors de la photoémission d'un électron de cœur, il y a une réorganisation des électrons restants pour écranter le trou laissé au niveau de cœur. Pour les métaux notamment, cette relaxation peut prendre la forme d'un transfert d'électrons issus des orbitales des ligands vers les orbitales de valence. Ce transfert de charge entraîne l'apparition de ces pics satellites [130]. Donc, dans la décomposition du spectre du nickel, chaque contribution doit être accompagnée d'une contribution satellite à 6 eV de celle-ci. De plus, la contribution satellite est moins intense que la contribution principale.

Plusieurs études s'intéressent donc à ce cas complexe du nickel. Notamment, Rickman

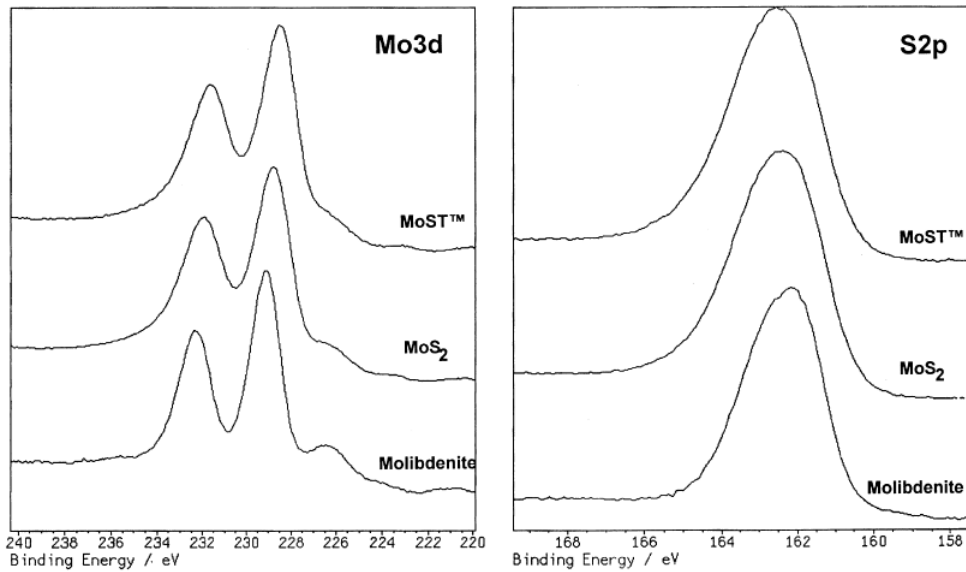


FIGURE 2.7 – Diagramme d'énergie XPS  $\text{Mo}_{3d}$  et  $\text{S}_{2p}$  de différents sulfures de molybdène [127]

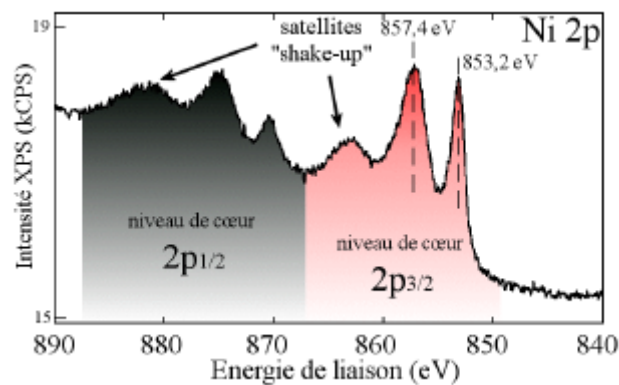


FIGURE 2.8 – Spectre XPS du niveau de cœur  $\text{Ni}_{2p}$  [130]

et al. [131] proposent une table comportant les énergies de liaison de plusieurs oxydes, hydroxydes et sulfures de nickel au niveau de la contribution du nickel, de l'oxygène et du soufre. Cette table donne également les facteurs de sensibilité ainsi que les largeurs à mi-hauteur qui devraient être trouvés pour ces espèces. Mais, ce qui prouve que l'analyse du nickel est compliquée, est qu'entre différents auteurs, les énergies de liaison trouvées pour une même espèce varient considérablement. Par exemple, pour NiS, l'énergie de liaison trouvée pour le nickel varie de 852 eV à 858 eV [132, 133, 134, 135]. Peu d'études proposent des mesures sur des étalons comme Kuhn et al. sur  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  [136].



### III.2.3 Méthode d'identification utilisée

Toutes les analyses des spectres XPS ont été réalisées avec le logiciel Advantage<sup>®</sup>. L'analyse des spectres XPS débute systématiquement par l'analyse des contribution du carbone afin de recalibrer la contribution C<sub>1s</sub> de la liaison C-H à 285,0 eV. Puis la qualité des spectres est vérifiée en analysant les contributions du carbone C<sub>1s</sub> et de l'oxygène O<sub>1s</sub>. Les valeurs attendues de cette analyse sont résumées dans le tableau 2.2.

| Elément                 | C <sub>1s</sub> |       |       |       | O <sub>1s</sub> |       |       |                  |
|-------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-----------------|-------|-------|------------------|
|                         | C-H             | C-O   | O-C-O | O-C=O | M-O             | M-OH  | C-O   | H <sub>2</sub> O |
| Energie de liaison (eV) | 285,0           | 286,4 | 287,9 | 289,0 | 530,1           | 531,5 | 532,6 | 533,3            |

TABLE 2.2 – Décomposition attendue des contributions C<sub>1s</sub> et O<sub>1s</sub>

Une fois que cette vérification est réalisée, les contributions des pics Fe<sub>2p</sub>, Cr<sub>2p</sub>, Mo<sub>3d</sub>, Ni<sub>2p</sub> et S<sub>2p</sub> sont déconvoluées en utilisant les contributions trouvées dans la littérature.

## III.3 Autres techniques de caractérisation physique

### III.3.1 Spectroscopie à décharge lumineuse

Les mesures de spectroscopie à décharge lumineuse ont été réalisées à Gueugnon dans les locaux d'Aperam. L'appareil utilisé est un LECO GDS750A qui mesure la composition chimique élémentaire (hydrogène compris) de la surface externe à la matrice du métal en fonction du temps d'érosion. Cette technique permet d'obtenir le profil de concentration des éléments en surface, notamment à travers une couche de produits de corrosion. C'est pourquoi cette technique a été utilisée pour estimer la concentration des espèces chimiques dans les films de corrosion ainsi que le profil de pénétration de l'hydrogène.

### III.3.2 Microsonde

Les analyses de microsonde ont été réalisées sur un appareil JEOL JX8100 du CRU pour détecter le fer, le chrome, le nickel, le molybdène et le soufre. Un des avantages de cette technique est la possibilité de séparer les raies d'émission  $\lambda_{L\alpha}$  associées au molybdène et  $\lambda_{K\alpha}$  au soufre, ce qui n'est pas possible dans le cas d'une analyse EDX (*Energy Dispersive X-ray*) où les réponses du molybdène et du soufre se superposent.

Il est cependant important de noter que ces analyses ne peuvent être que qualitatives pour l'analyse de produits de corrosion, comme il n'est évidemment pas possible de polir l'échantillon sans retirer ces produits.

### III.3.3 Analyseur d'hydrogène

La quantité d'hydrogène absorbé dans le métal a été mesurée avec l'analyseur d'hydrogène LECO RH404 du laboratoire d'analyses d'Areva NP (Ugine). Après la fusion de l'échantillon dans un bain d'étain à l'aide d'un fort courant électrique, la phase gazeuse contenant l'hydrogène est extraite avec de l'argon comme gaz porteur. Les impuretés de gaz carbonique sont oxydées avec les réactifs SCHUTZE puis absorbées avec l'Ascarite®. La séparation de l'azote et de l'hydrogène est réalisée par absorption sur un tamis moléculaire et l'hydrogène est mesuré par conductivité thermique.

## III.4 Méthodes électrochimiques

### III.4.1 Courbes de polarisation

Pour connaître le comportement électrochimique d'une nuance, une courbe de polarisation est tracée. Dès que l'échantillon est en contact avec la solution, le potentiel d'abandon est mesuré pendant 15 minutes pour atteindre un état stationnaire, puis l'échantillon est polarisé de  $-20 \text{ mV}_{\text{OCV}}$  à  $E_b$ , potentiel avec un courant de  $300 \mu\text{A cm}^{-2}$ . On définit alors le potentiel de piqûre comme le potentiel pour lequel un courant de  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  est atteint. La vitesse de balayage de la polarisation ( $v_b$ ) est de  $1,67 \text{ mV s}^{-1}$ . Etant donné que le phénomène de piqûre est stochastique, la valeur du potentiel de piqûre peut varier de 10 à 20 mV. Pour réduire la dispersion, il est possible de définir le potentiel de piqûre comme le potentiel où la probabilité de la formation de piqûres stables vaut 0,5. Néanmoins, cette méthode nécessite de réaliser 10 mesures minimum par condition. Par soucis de gain de temps, le potentiel de piqûre est estimé avec un minimum de trois expériences. Si la dispersion obtenue avec trois expériences n'est pas satisfaisante, des expériences complémentaires sont réalisées.

### III.4.2 Impédances électrochimiques

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique très utilisée dans de nombreux domaines pour déterminer les phénomènes interfaciaux. Elle présente l'avantage d'accéder à la résistance de transfert de charge ou à la résistance de polarisation.

La SIE permet également d'aborder l'étude de mécanismes complexes d'interface à l'aide de circuits électriques équivalents. Aussi, il s'agit d'une technique transitoire qui nécessite une faible amplitude de signal pour ne pas perturber le système pendant la mesure. En effet, l'amplitude du signal d'excitation ne dépasse pas 20 mV et balaye un domaine de fréquences entre 1 mHz à 100 kHz. Néanmoins, la SIE est une technique très sensible aux bruits extérieurs par la mesure de très faibles courants et les conditions expérimentales doivent être définies avec beaucoup de soin. En effet, pour que la mesure soit exploitable, il est nécessaire de satisfaire plusieurs conditions :

- la mesure doit être réalisée dans des conditions quasi-stationnaires
- le comportement électrochimique autour du point de fonctionnement de la mesure doit être linéaire sur la plage d'excitation et invariant dans le temps
- la mesure doit être indépendante de l'amplitude du signal d'excitation

L'impédance  $Z$  mesure la capacité d'un circuit à résister au passage d'un courant alternatif. On peut l'exprimer sous la forme :

$$Z = \frac{V_{ac}}{I_{ac}} \quad (2.4)$$

où  $V_{ac}$  et  $I_{ac}$  sont respectivement le signal en potentiel et en courant (Figure 2.9).

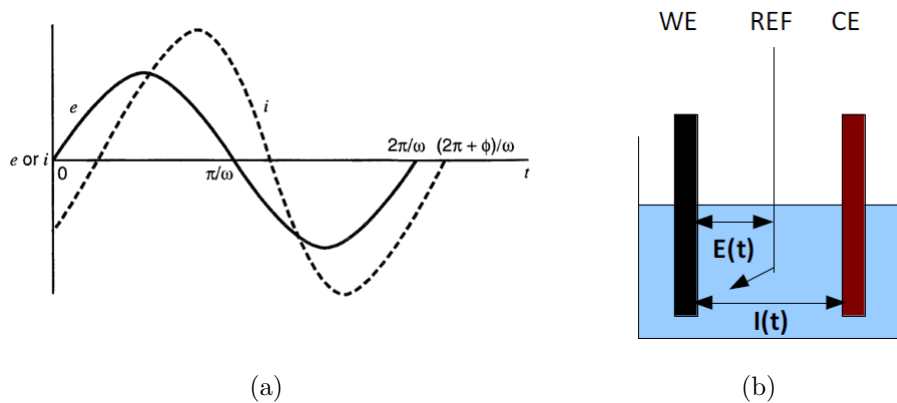


FIGURE 2.9 – Principe de la mesure d'impédance électrochimique : (a) signal d'excitation en potentiel et réponse en courant mesuré, (b) Montage avec en électrode de référence, une électrode au calomel saturé et un fil de platine en contre-électrode

Il est donc possible de les exprimer en grandeurs complexes :

$$\begin{cases} \Delta E(t) = |\Delta E| \exp(j\omega t) \\ \Delta I(t) = |\Delta I| \exp(j\omega t + \Phi) \end{cases} \quad (2.5)$$

où  $\omega$  est la fréquence angulaire ( $\omega = 2\pi f$ , avec  $f$  fréquence en Hz),  $|\Delta E|$  l'amplitude

du signal d'excitation et  $\Phi$  le déphasage entre l'excitation et la réponse du système. L'impédance complexe correspond alors à :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(t)}{\Delta I(t)} = |Z| \exp(j\Phi) \quad (2.6)$$

Il existe alors deux représentations graphiques possibles des spectres d'impédance. La représentation de Nyquist correspond à l'opposé de la partie imaginaire  $-Z_{Im}$  en fonction de la partie réelle  $Z_{Re}$ . Cette représentation permet de visualiser dans un repère orthonormé l'idéalité d'une boucle résistance/capacité, mais ne permet pas d'identifier facilement les fréquences caractéristiques des phénomènes. La seconde représentation, appelée diagramme de Bode, correspond au module et à la phase en fonction de la fréquence. Par soucis de lisibilité, il est usuel de mettre l'échelle du module et de la fréquence en logarithme. Cette représentation permet en général de visualiser facilement le nombre de contribution en jeu mais elle est moins immédiate pour son interprétation. Ces deux représentations sont donc complémentaires et seront donc utilisées dans cette étude.

Les mesures d'impédance ont été réalisées avec un potentiostat Bio-Logic VSP300. Sans contre indication, les paramètres de mesures d'impédance sont les suivants :

- Potentiel de mesure : potentiel de corrosion
- Fréquence initiale : 20 kHz
- Fréquence finale : 20 mHz
- Nombre de points par décade : 6
- Amplitude du signal d'excitation : 20 mV

La simulation à l'aide de circuits équivalents a été réalisée à l'aide du logiciel EC-Lab<sup>®</sup> et la méthode de minimisation employée est "randomize + simplex".

## III.5 Perméation électrochimique

### III.5.1 Montage expérimental

Dans le cadre de cette étude, un banc d'essai de perméation électrochimique a été monté. Le perméation électrochimique est une technique qui permet de caractériser le phénomène de diffusion de l'hydrogène à travers une membrane métallique. Le principe de la méthode a été présenté dans le paragraphe 1.III.2.3. Le montage contient deux cellules séparées par la membrane métallique (Figure 2.10). La cellule de chargement

contient la solution NACE B, tandis que la cellule de détection contient une solution de soude à 0,1 molaire.

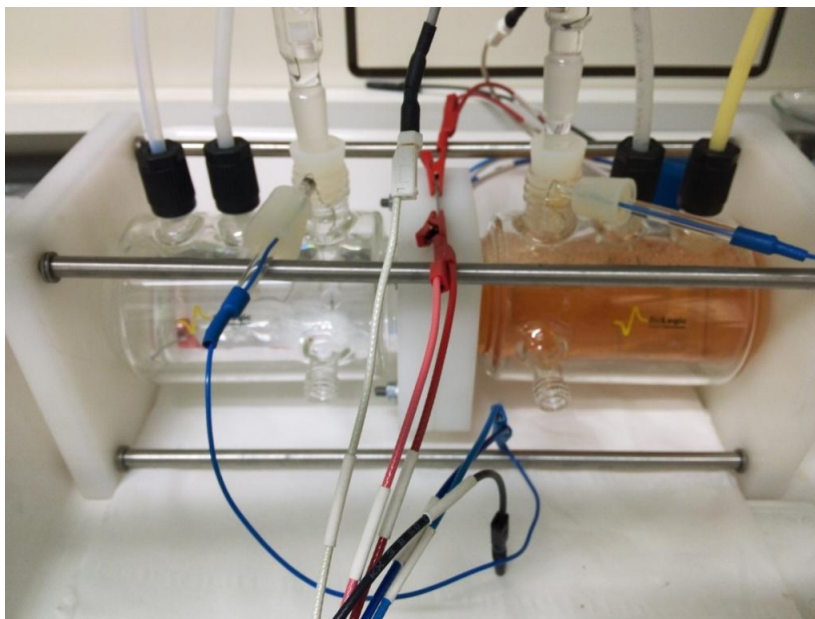


FIGURE 2.10 – Cellule de perméation

Dans les deux cellules, l'électrode de travail est la membrane métallique. La membrane a été au préalable polie jusqu'au papier 1200 SiC. L'électrode auxiliaire est en platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé. Pour éviter tout problème de compétition de masse entre les deux cellules, les deux voies du potentiostat sont mises en masse flottante. Sans indication contraire, le chargement en hydrogène a été réalisé par polarisation cathodique en imposant un courant de -20 mA. Le potentiel anodique appliqué dans la cellule de détection est 0 V<sub>ECS</sub>. Ces paramètres ont été choisis à partir des critères présentés dans la littérature [30].

#### III.5.2 Grandeurs caractéristiques d'un essai de perméation

L'analyse de la perméation est réalisée à partir du courant mesuré dans la cellule de détection. On peut alors définir le flux de perméation  $P$  selon la formule suivante :

$$P = \frac{j_d}{nF} \quad (2.7)$$

où  $j_d$  est la densité de courant mesurée,  $n$  la valence de H<sup>+</sup> ( $n=1$ ) et  $F$  la constante de Faraday. Le flux de perméation  $P$  est alors fonction de la densité de courant de polarisation, de la solution de chargement et de l'acier inoxydable testé (microstructure,

état de surface).

On peut alors définir le taux de perméation à l'aide de la formule suivante :

$$P_{\infty}L = \frac{j_{\infty}L}{nF} \quad (2.8)$$

avec  $P_{\infty}$  le flux permanent d'hydrogène,  $j_{\infty}$  la densité de courant permanent mesurée et  $L$  l'épaisseur de la membrane. Si la membrane peut être considérée comme un matériau simple, le gradient de concentration en régime permanent est alors linéaire et la concentration subsurfacique d'hydrogène peut être calculée grâce à la formule :

$$C_0 = \frac{j_{\infty}L}{FD} \quad (2.9)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion. Pour estimer le coefficient de diffusion à partir d'une courbe de perméation électrochimique, quatre caractéristiques sont utilisées classiquement :

- le temps de traversée (*breakthrough time*)
- le temps de décalage (*time lag*)
- le temps du point d'inflexion
- le temps de demi-pic  $t_{\frac{1}{2}}$  (*half rise time*)

Ces différentes techniques sont expliquées dans la littérature [112]. Dans cette étude, il a été choisi d'utiliser la technique du temps de décalage qui est très répandue. On détermine le coefficient de diffusion  $D$  avec la formule 2.10 où  $t_L$  est le point de la courbe de perméation tel que  $j_t = 0,63 \times j_{\infty}$ .

$$D = \frac{L^2}{6t_L} \quad (2.10)$$



# Chapitre 3

## Caractérisation métallurgique des coulées

### Introduction

*Le phénomène de corrosion sous contrainte est tout aussi lié à la structure du matériaux utilisé, qu'à la nature de l'environnement corrosif ou l'état de contrainte subit. La connaissance de la microstructure de nos aciers inoxydables est donc indispensable pour apprécier correctement leur comportement dans le milieu corrosif. Dans cette optique, nous étudierons dans un premier temps, la gamme de fabrication de nos coulées, du choix de la température de forgeage, à la température de revenu en passant par le traitement thermique avant hypertrempe. Notamment, les diagrammes thermodynamiques de nos coulées seront établis pour connaître les phases potentielles et stables au fil de la gamme de fabrication. L'évolution des fractions des différentes phases sera l'objet d'une investigation profonde pour les confronter aux diagrammes d'équilibre. Au-delà de la microstructure, nous nous intéresserons également aux propriétés mécaniques de nos coulées en fonction des traitements de revenu, pour mettre en lumière les phénomènes qui aideront à la compréhension du mécanisme de corrosion sous contrainte. De cette étude, la coulée 3.5Mo se distinguera par son comportement atypique, notamment par sa structure triplex et la possible formation d'intermétalliques. Elle fera donc l'objet d'un examen plus approfondi et ses propriétés microstructurales seront comparées à la coulée 1.5Mo, coulée représentative des autres coulées. Notamment, l'analyse des intermétalliques au sein de la coulée 3.5Mo sera mise en avant. De plus, l'austénite résiduelle apparaît comme un paramètre important dans le cadre de l'étude. C'est pourquoi sa morphologie et sa stabilité seront discutées pour la coulée 3.5Mo. Enfin, des essais de dilatométrie permettront de mesurer précisément les points de transformation qui s'avéreront clés pour la compréhension de la microstructure.*



---

## Sommaire

---

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>I</b>   | <b>Calculs thermodynamiques . . . . .</b>   | <b>65</b> |
| <b>II</b>  | <b>Caractérisation de la coulée industrielle et gamme de fabrication des coulées laboratoires . . . . .</b> | <b>67</b> |
| II.1       | La coulée industrielle EN 1.4418 . . . . .  | 67        |
| II.2       | Etude du biphasage des coulées laboratoires . . . . .   | 68        |
| II.3       | Caractérisation après trempe . . . . .  | 70        |
| II.4       | Choix de la température de revenu . . . . .   | 72        |
| II.4.1     | Comparaison des coulées 6Ni, 1.5Mo et 2.25Mo . . . . .  | 72        |
| II.4.2     | Commentaires sur la coulée 3.5Mo . . . . .  | 73        |
| II.4.3     | Propriétés mécaniques . . . . .   | 74        |
| <b>III</b> | <b>Caractérisation de la coulée 3.5Mo . . . . .</b>   | <b>77</b> |
| III.1      | Influence de la température de trempe . . . . .   | 77        |
| III.2      | Formation de phases intermétalliques . . . . .  | 78        |
| III.3      | Comparaison 1.5Mo et 3.5Mo . . . . .  | 81        |
| III.3.1    | Microstructure . . . . .  | 81        |
| III.3.2    | Composition des phases . . . . .  | 82        |
| III.3.3    | Essais de dilatométrie . . . . .  | 88        |
| III.4      | Caractérisation de la morphologie de l'austénite résiduelle sur la coulée 3.5Mo . . . . .                   | 95        |
| III.5      | Stabilité de l'austénite résiduelle . . . . .   | 99        |
| III.6      | Bilan sur l'évolution de la microstructure pendant le revenu . . . . .                                      | 100       |

---

## I Calculs thermodynamiques

Avant d'élaborer les coulées, des calculs thermodynamiques ont été réalisés sous Thermo-Calc<sup>®</sup> pour anticiper les microstructures et donc valider nos choix de composition chimique. Pour cela, les sections isoplètes en fixant 15,2% de chrome et 5% ou 6% de nickel ont été tracées (Figure 3.1). En considérant une température d'austénitisation de 1050 °C, il apparaît qu'aucun intermétallique ne devrait se former à cette température pour toutes les coulées, quelle que soit la teneur en molybdène. Sur les diagrammes, il apparaît que le domaine monophasé austénitique  $\gamma$  diminue considérablement lorsqu'on passe de 6% à 5% de nickel. Pour une trempe à 1050 °C, la limite du domaine austénitique correspond à un taux de molybdène de l'ordre de 1%. Cela indique que la microstructure issue de trempe devrait contenir de la ferrite stable à la température d'austénitisation pour les coulées contenant 5% de nickel. Néanmoins, il faut rappeler que ces diagrammes sont obtenus à partir de calculs thermodynamiques à l'équilibre. Il est donc possible que dans la pratique la ferrite résiduelle soit présente même si l'austénitisation se situe dans le domaine monophasé d'austénite.

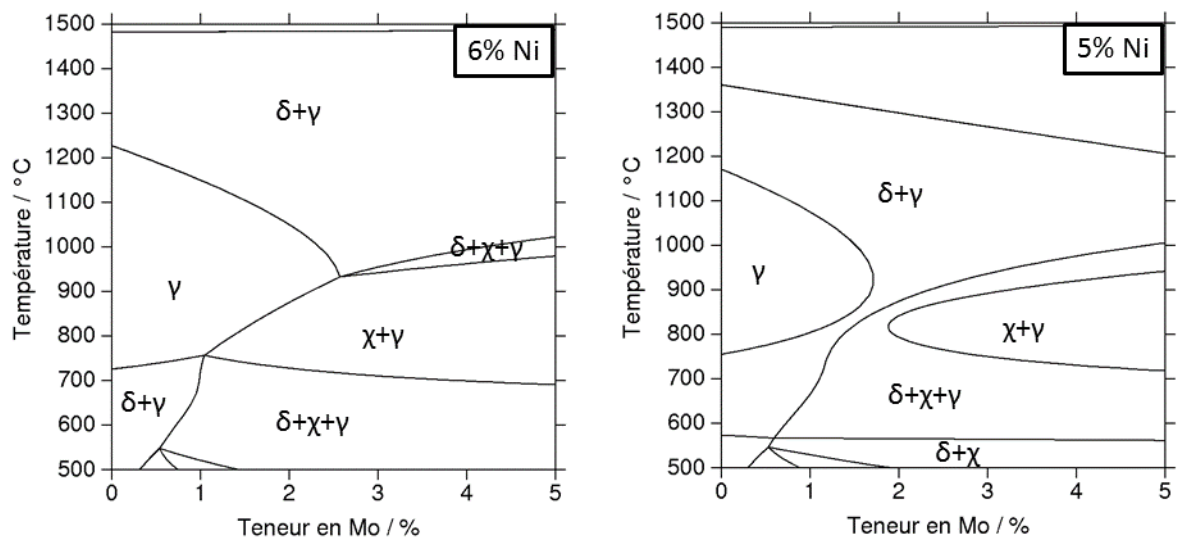


FIGURE 3.1 – Section isoplète du diagramme Fe-Cr-Ni-Mo calculée pour 15,2%Cr et 5% ou 6%Ni

Les sections isoplètes des diagrammes Fe-Cr-Ni-Mo ont été ensuite superposées en enlevant les phases intermétalliques (Figure 3.2). Ces phases sont métastables et n'ont pas été observées dans les structures à chaud dans la plupart de nos coulées par la suite (cf. II.3), d'où notre choix de les éliminer dans le calcul pour qu'elles n'influencent pas l'équilibre des phases austénite/ferrite. Enlever ces phases du diagramme facilite la détermination des points thermodynamiques de transformation  $A_{e1}$  et  $A_{e3}$ , qui

représentent respectivement la température haute limite du domaine purement ferritique et la température basse limite du domaine purement austénitique. Par exemple, pour une teneur en molybdène de 1.5% et en nickel de 5% (soit la coulée 1.5Mo), les points  $A_{e1}$  et  $A_{e3}$  ont été représentés sur la figure 3.2.  $A_{e1}$  est de l'ordre de 580 °C et  $A_{e3}$  de l'ordre de 850 °C.

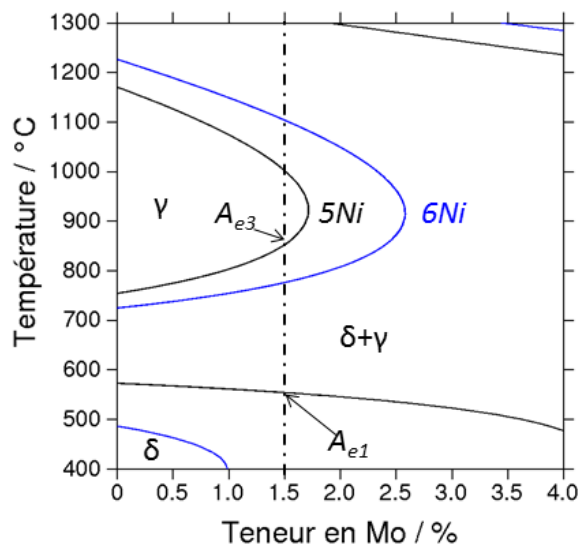


FIGURE 3.2 – Diagramme isoplète calculé sans les phases intermétalliques pour une composition nominale 15%Cr 5-6%Ni

Par ailleurs, les diagrammes de propriétés (taux des phases en fonction de la température) ont également été tracés pour toutes les coulées (cf. Annexes). Pour toutes les coulées, le calcul prévoit la présence de phases intermétalliques ( $\sigma$  ou  $\chi$ ) à l'équilibre à la température de revenu. La fraction d'intermétalliques est d'autant plus importante que la teneur en molybdène est élevée. Il faut tout de même souligner le cas de la coulée 3.5Mo où des intermétalliques peuvent se former pendant le revenu. Le calcul du taux de ferrite en fonction de la température (Figure 3.3) montre bien que pour les coulées avec moins de 3% de molybdène, le taux de ferrite d'équilibre est nul pour la température de traitement avant trempe 1050 °C. Pour la coulée 3.5Mo, le taux estimé après un traitement à 1050 °C devrait être d'environ 12%. Cela confirme bien que nous devrions obtenir une structure triplex (ferrite, martensite, austénite) pour cette coulée.

Enfin, des calculs de composition chimique de phases ont été réalisés sur les coulées 1.5Mo et 3.5Mo afin d'évaluer au mieux le  $\sigma_0$  (polarisation à saturation) pour le dosage de l'austénite par aimantation. Par défaut, on détermine celle-ci à l'aide d'une formule empirique appliquée à la composition nominale de l'alliage. Dans le cas où l'alliage se compose de plusieurs phases majeures, la composition de la phase ferro-magnétique

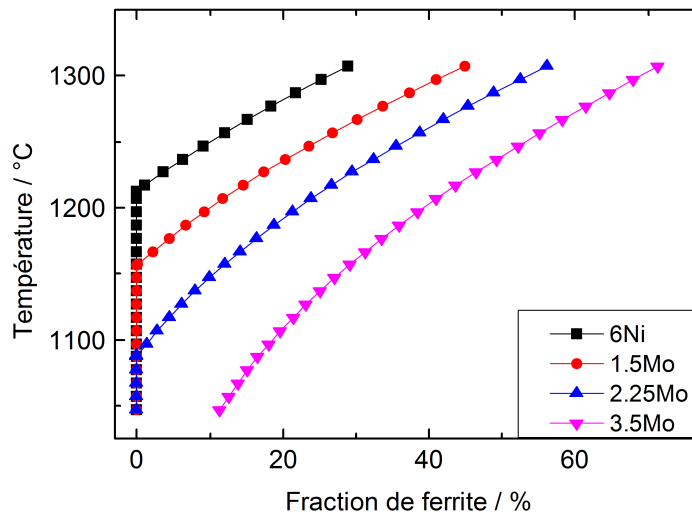


FIGURE 3.3 – Fraction de ferrite en fonction de la température (estimé par le calcul)

peut être différente de la composition nominale (redistribution des éléments d'alliage entre les différentes phases). De plus, dans notre cas, il y a potentiellement deux phases magnétiques, la ferrite et la martensite, avec des compositions différentes, ce qui peut entraîner une erreur dans le dépouillement des mesures de sigmamétrie.

Il a été montré que l'erreur faite sur le dosage d'austénite par aimantation, en prenant la composition nominale pour le calcul de  $\sigma_0$ , pour une microstructure contenant 18% de ferrite était inférieure à 1% (cf. Annexes).

## II Caractérisation de la coulée industrielle et gamme de fabrication des coulées laboratoires

### II.1 La coulée industrielle EN 1.4418

La coulée avec une teneur de 0.8% de Mo est une coulée industrielle. Comme sa microstructure est connue et ne présente pas de caractéristique particulière, elle ne fera pas partie de l'étude métallurgique réalisée avec les coulées laboratoires. La gamme de fabrication de cette coulée sera alors la base de la gamme de fabrication des coulées laboratoires. Les traitements thermiques de la coulée se divisent en deux étapes : un traitement d'austénitisation à 1050 °C pendant deux heures suivie d'une trempe puis d'un traitement de revenu à 600 °C pendant deux heures pour adoucir la martensite trempée. La fraction finale d'austénite résiduelle et celle de ferrite résiduelle obtenues sont résumées

dans le tableau 3.1.

| Coulée | Austénite résiduelle (%) | Ferrite résiduelle (%) |
|--------|--------------------------|------------------------|
| 0.8Mo  | 4,0                      | < 1                    |

TABLE 3.1 – Fraction de ferrite et d'austénite résiduelles

Afin d'approfondir la connaissance de la microstructure, une analyse MET a été réalisée afin d'identifier les précipités présents, notamment aux joints de grains. Des cartographies X ont permis de révéler deux types de précipités : des carbures de type  $M_{23}C_6$  et des nitrures de chrome  $Cr_2N$  (Figure 3.4). Les précipités se situent principalement entre les lattes de martensite et font au plus quelques centaines de nanomètres. Les précipités peuvent jouer un rôle dans le mécanisme de corrosion sous contrainte, mais ils ne feront pas l'objet d'une étude approfondie dans le cadre de ce travail de recherches.

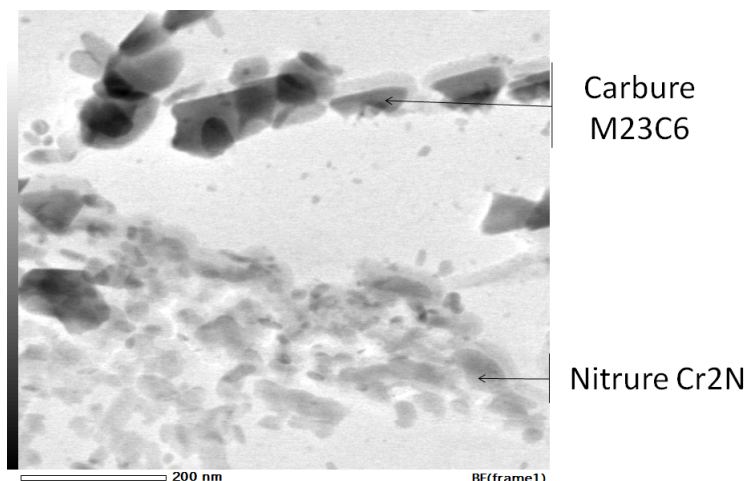


FIGURE 3.4 – Photo MET des précipités présents dans la coulée 0.8Mo

La microstructure de cette coulée est donc classique, c'est-à-dire essentiellement martensitique, avec des très faibles fractions d'austénite et de ferrite résiduelle, et des carbures et nitrures sont présents aux joints de grains. Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons uniquement aux coulées laboratoires.

## II.2 Etude du biphasage des coulées laboratoires

Le choix de la température de forgeage est très important. Si cette température est trop haute, il existe des risques de brûlures (phases à bas point de fusion), et si elle est trop basse, la coulée devient fragile et peut se fissurer sous la forme de criques lors du

laminage à chaud. La courbe de biphasage des coulées laboratoires a donc été construite à partir de traitements en bain de sels de 30 minutes afin de déterminer cette température de forgeage. De surcroît, il existe un intervalle de fraction de ferrite résiduelle à éviter car il conduit à la dégradation de la forgeabilité de la nuance. Notamment, pour préserver une bonne forgeabilité dans notre cas, la fraction de ferrite résiduelle ne doit pas dépasser 15%. Les températures étudiées sont comprises entre 1000 °C et 1250 °C avec un pas de 50 °C. A l'état brut de solidification, les taux de ferrite comptés sont représentés dans le tableau 3.2. Conformément aux résultats obtenus par le calcul thermodynamique, le taux de ferrite augmente avec la teneur en molybdène dans la composition nominale. Le molybdène étant un élément  $\alpha$ -gène, il favorise la formation de ferrite résiduelle.

| Coulée               | 6Ni | 1.5Mo | 2.25Mo | 3.5Mo |
|----------------------|-----|-------|--------|-------|
| Taux de $\delta$ (%) | 2,6 | 6,2   | 7,7    | 18    |

TABLE 3.2 – Taux de ferrite bruts de solidification

Un exemple caractéristique de la microstructure brute d'élaboration est montré sur la figure 3.5. La phase blanche correspond à la ferrite et la phase brune à la martensite. Sur les coulées comportant un taux de ferrite résiduelle plus important, la morphologie des îlots de ferrite est faite de lattes parallèles au sein d'un grain ("lacy ferrite" provoquée par la formation d'austénite de Widmanstätten dans les dendrites de ferrite)

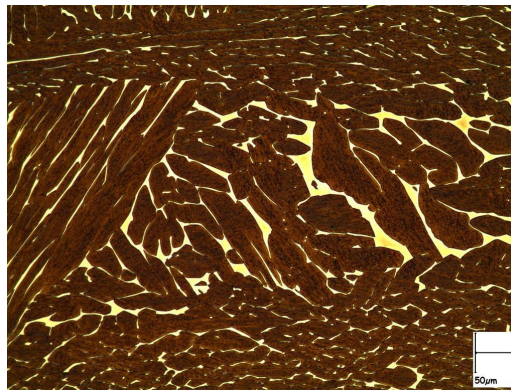


FIGURE 3.5 – Photo (x200) de la microstructure brute de solidification

La courbe de biphasage obtenue suite aux traitements en bain de sels est représentée sur la figure 3.6. La courbe de biphasage obtenue montre une augmentation de la fraction de ferrite résiduelle pour les plus hautes températures et ces fractions volumiques sont cohérentes avec les calculs réalisés avec Thermo-Calc<sup>®</sup>. Deux types de ferrite apparaissent sur le diagramme : la ferrite d'équilibre formée pour les hautes températures et la ferrite

résiduelle présente pour les plus basses températures de traitement. Néanmoins, le taux de ferrite de la coulée 3.5Mo est tout de même élevé, ce qui peut dégrader la forgeabilité. Pour éviter ce risque, la température de forgeage choisie est 1175 °C. Le forgeage de la coulée 3.5Mo s'est bien déroulé, malgré sa forte fraction de ferrite résiduelle.

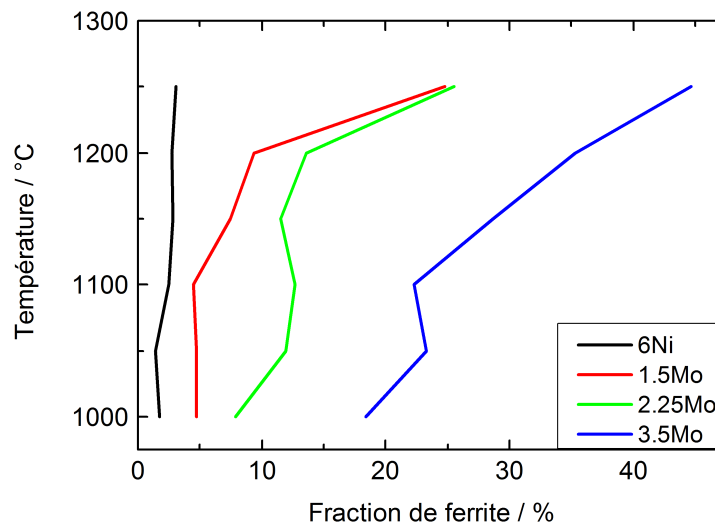


FIGURE 3.6 – Biphasage des coulées laboratoires par traitement en bain de sels

### II.3 Caractérisation après trempe

Après le forgeage à 1175 °C, les barres avaient une section de 18x38 mm et il a été convenu de réaliser un traitement à 1050 °C pendant deux heures, suivi d'une trempe huile. Suite à ce traitement, les coulées ont été caractérisées au niveau de leur microstructure afin de mieux comprendre le chemin métallurgique de nos coulées. Le taux d'austénite a été mesuré par aimantation (Figure 3.7).

La figure 3.7 montre le taux d'austénite des quatre coulées après trempe ainsi que la valeur de  $M_s$  calculée à partir de la formule de Berns (cf. 3.1). L'ajout de molybdène dans la composition nominale de la coulée fait augmenter le taux d'austénite. Cette augmentation du taux d'austénite s'explique par l'abaissement du point  $M_s$  (cf. 3.1). Entre les coulées 6Ni et 1.5Mo, seule la teneur en nickel varie. L'augmentation de la teneur en nickel abaisse le point  $M_s$ . C'est pourquoi la coulée 6Ni est plus riche en austénite.

Par ailleurs, les duretés HRC mesurées (Figure 3.7) sont cohérentes avec les valeurs

attendues. Les duretés se situent entre 31 et 33 HRC, ce qui correspond à des valeurs un peu hautes par rapport aux exigences NACE (27-29 HRC pour des super martensitiques). Mais ces valeurs seront abaissées par la suite par le revenu. Le revenu permettra de relâcher les contraintes internes dues à la transformation martensitique.

La dureté HRC est inversement proportionnelle à la fraction d'austénite. En effet, l'austénite est une phase moins dure que la martensite. Donc, l'augmentation de la fraction d'austénite résiduelle diminue la dureté globale. Cependant, le molybdène a un effet durcissant lorsqu'il est solution solide. Donc l'augmentation de la teneur en molybdène devrait faire augmenter la dureté. Les coulées 6Ni et 1.5Mo possèdent la même teneur en molybdène mais des fractions d'austénite différentes. La différence de dureté est cohérente avec l'évolution de la fraction d'austénite. La coulée 2.25Mo possède une teneur en molybdène et une fraction d'austénite plus importante que la coulée 1.5Mo, et elle présente une dureté plus faible que celle-ci. Cela indique que l'effet de l'adoucissement par l'austénite résiduelle prédomine sur l'effet durcissant du molybdène. Par contre, en réalisant le même raisonnement entre la coulée 2.25Mo et 3.5Mo, l'effet durcissant du molybdène en solution solide semble prédominer. De plus, la coulée 3.5Mo contient une fraction de ferrite résiduelle, phase plus dure que l'austénite, bien plus importante que la coulée 2.25Mo. Donc, il existe un compromis entre ces deux effets qui est plus ou moins prononcé en fonction de la variation de la fraction d'austénite et celle de la teneur en molybdène.

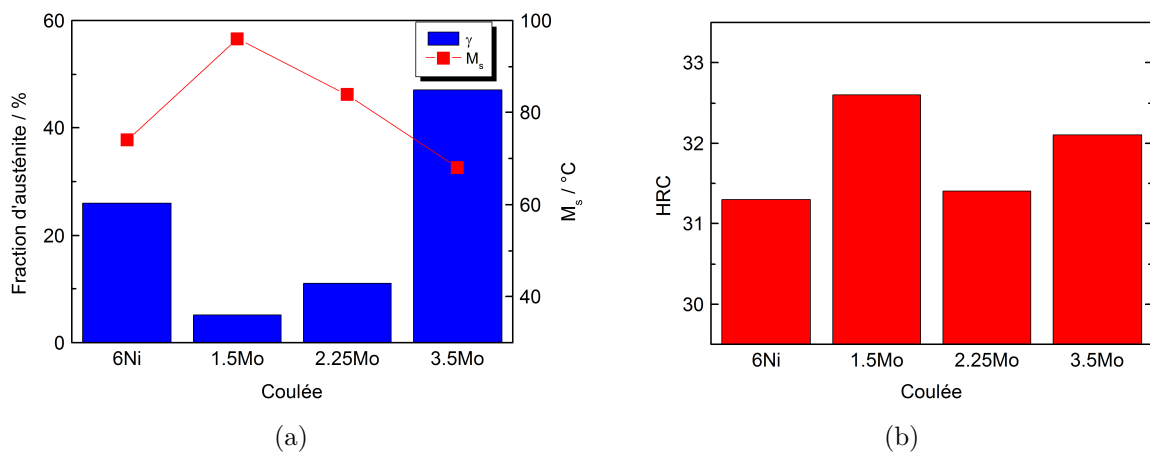


FIGURE 3.7 – (a) Fraction d'austénite résiduelle et point  $M_s$  selon la loi empirique de Berns (b) dureté HRC des coulées issues de trempe



## II.4 Choix de la température de revenu

Suite à la trempe, différentes températures de revenu d'une durée de 2 heures ont été testées sur les coulées, afin de choisir la température adéquate pour obtenir des propriétés mécaniques similaires et en particulier une limite conventionnelle d'élasticité de 800 MPa. Les températures testées sont 530 ° C, 560 ° C, 590 ° C et 620 ° C. Suite à ces traitements de revenu, l'austénite résiduelle a été dosée par aimantation. La dureté a été mesurée et un essai de traction a été réalisé pour chaque température de revenu.

### II.4.1 Comparaison des coulées 6Ni, 1.5Mo et 2.25Mo

La figure 3.8 représente la fraction d'austénite résiduelle mesurée par aimantation en fonction de la température de revenu. Les coulées 6Ni, 1.5Mo et 2.25Mo présentent une augmentation de la teneur en austénite résiduelle en fonction de la température de revenu. L'austénite formée pendant la trempe est déstabilisée lorsque la température de revenu est 530 ° C. Cette déstabilisation peut provenir de la précipitation de  $M_3X$  ou  $M_2X$  (où  $M = Fe, Cr, Mo$  et  $X = C, N$ ). L'austénite sera alors moins alliée, ce qui va faire augmenter la température  $M_s$ . Par ailleurs, la fraction d'austénite augmente pour les températures de revenu supérieures à 560 ° C. Comme il sera montré par la suite (cf. 3.III.3.3), le point  $A_{e1}$  se situe entre 560 ° C et 700 ° C pour ces coulées, ce qui est cohérent avec le diagramme thermodynamique en figure 3.2. Donc au-delà de cette température, de l'austénite de réversion est formée. Cette austénite est stable, car elle est liée aux mécanismes de diffusion et de partitions des éléments (*Quench and Partitioning*). Ainsi, l'austénite de réversion aura une composition chimique différente de l'austénite résiduelle issue de trempe. Des calculs Thermo-Calc<sup>®</sup> ont permis d'estimer la composition chimique de cette austénite de réversion à l'équilibre pour une température de revenu de 560 ° C, notamment sur la coulée 1.5Mo. Les calculs montrent un enrichissement de cette austénite en nickel (16%<sub>m</sub>), et un appauvrissement en chrome (12%<sub>m</sub>). Cependant, cette variation de composition chimique de l'austénite de réversion n'a pas été observée expérimentalement, principalement dû au fait qu'elle est finement dispersée entre les lattes de martensite.

Les mesures de dureté sont représentées sur la figure 3.9. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec les taux d'austénite résiduelle mesurés. L'austénite résiduelle a tendance à faire diminuer la dureté. Les valeurs HRC sont également comparables entre les coulées, ce qui suggère que les valeurs de la résistance à la traction seront comparables entre les coulées. A l'aide d'une courbe empirique corrélant la dureté HRC et la résistance

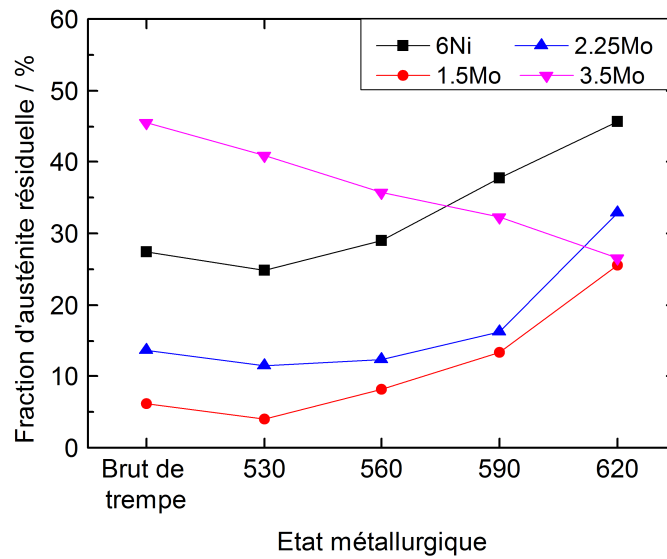


FIGURE 3.8 – Fraction d’austénite résiduelle en fonction de la température de revenu

à la traction, on estime que les résistances à la traction devraient se situer entre 970 MPa et 1100 MPa. Remarquons enfin que la dureté issue de trempe ne diminue qu’après un revenu supérieur à 560 °C. En déstabilisant l’austénite pour des température de revenu inférieures à 560 °C, de la martensite fraîche est formée, ce qui augmente la dureté.

En comparant les coulées entre elles, il est possible d’observer un effet des éléments d’alliage sur la dureté. Notamment, le molybdène semble avoir un effet durcissant, même s’il n’est pas très prononcé. La coulée 1.5Mo est la coulée contenant le moins d’austénite résiduelle. Elle devrait être la coulée la plus dure, or la coulée 2.25Mo est plus dure. Le molybdène a donc un effet durcissant en solution solide.

#### II.4.2 Commentaires sur la coulée 3.5Mo

La coulée 3.5Mo présente un comportement différent des autres coulées en fonction de la température de revenu (Figures 3.8 et 3.9). La première différence est l’évolution du taux d’austénite en fonction de la température de revenu. Le taux d’austénite diminue quand la température de revenu augmente. Comme nous le verrons par la suite (cf. Tableau 3.6), le point  $A_{c1}$  se situe autour de 565 °C. De l’austénite de reversion va donc se former pour les températures de revenu supérieures à  $A_{c1}$ . Cependant, nous observons une diminution de la fraction d’austénite après refroidissement. Le point  $M_s$  de cette coulée est autour de 44 °C (cf. Tableau 3.6), ce qui est très proche de la température ambiante. La précipitation de  $M_3X$  ou  $M_2X$  pendant le revenu augmentera la température  $M_s$ , ce qui entrainera une baisse significative de la fraction d’austénite résiduelle, étant

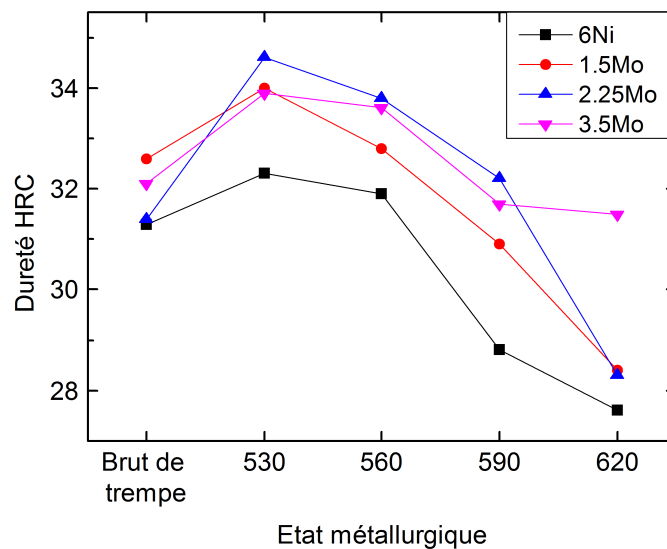


FIGURE 3.9 – Dureté HRC en fonction de la température de revenu

donné que  $M_s$  était très proche de la température ambiante. Par conséquent, la formation d'austénite de réversion est masquée par l'augmentation de la température  $M_s$ .

### II.4.3 Propriétés mécaniques

Sur la figure 3.10, les courbes de traction des différentes coulées pour chaque température de revenu ont été représentées. Il apparaît que plus la coulée contient de l'austénite résiduelle, plus une consolidation dans le domaine plastique est observable. Notamment la coulée 6Ni reflète bien ce phénomène. Pour les températures de revenu les plus faibles, le taux d'austénite est plus faible. Par conséquent, cette austénite est plus riche en éléments  $\gamma$ -gènes. Cela induit que l'austénite résiduelle est stable. C'est pourquoi un petit plateau apparaît au début du domaine plastique (courbe à 530 ° C pour la coulée 6Ni de la figure 3.10). Par la forte stabilité de l'austénite, sa transformation induite par déformation, qui conduira à un renforcement de la structure caractérisé par une augmentation de la contrainte, se produira pour des déformations plus importantes. Puis plus la température de revenu augmente, plus ce plateau diminue, car la fraction d'austénite augmente et donc l'austénite est moins riche en éléments  $\gamma$ -gènes par effet de dilution.

La limite conventionnelle d'élasticité  $R_{p02}$  semble diminuer quand la température de revenu augmente. Cela provient en partie de l'augmentation de l'austénite résiduelle qui fait diminuer la valeur de la limite conventionnelle d'élasticité. Le revenu a également tendance à faire diminuer la résistance limite à la traction  $R_m$ .

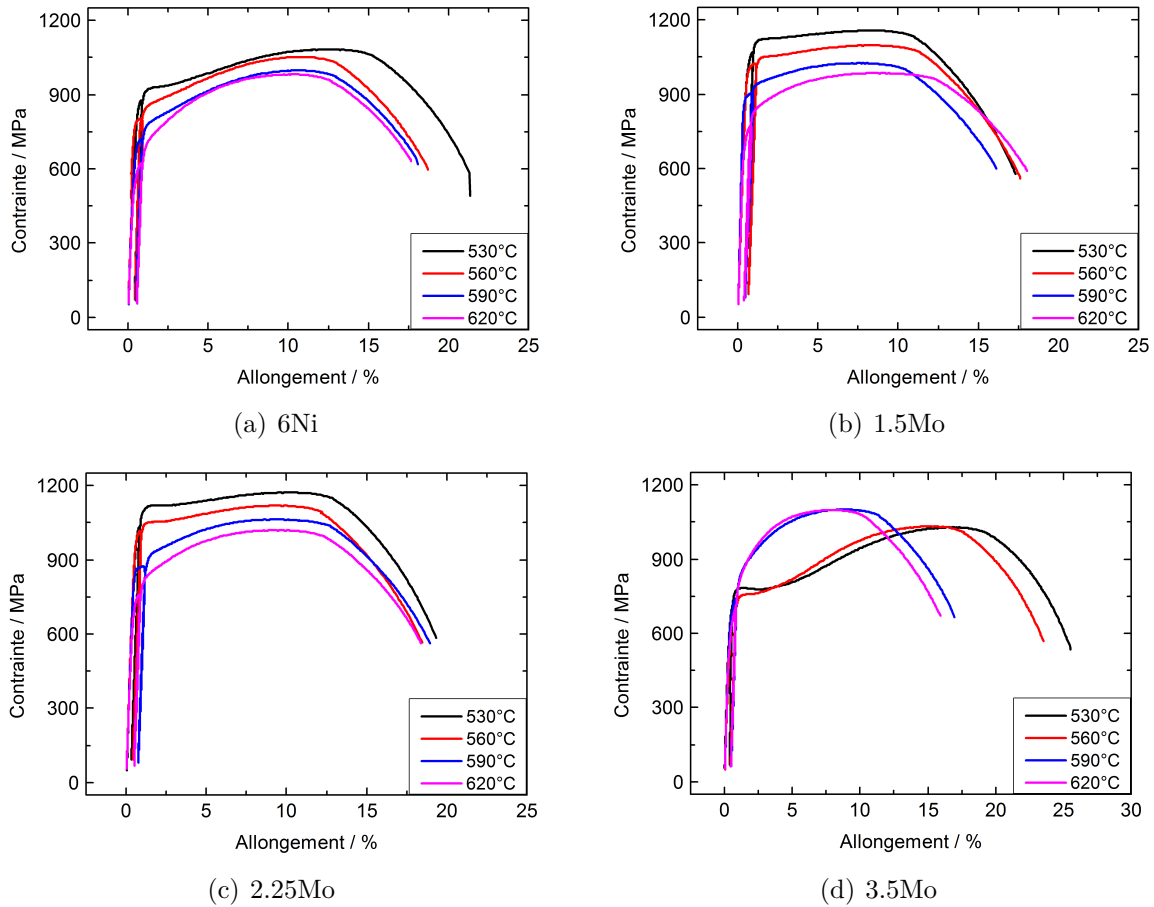


FIGURE 3.10 – Courbes de traction des coulées laboratoires en fonction de la température de revenu

Les valeurs de limite conventionnelle d'élasticité  $R_{p0.2}$  et de résistance à la traction  $R_m$  obtenues à partir de ces courbes, sont représentées sur la figure 3.11. Les comportements des coulées 6Ni, 1.5Mo et 2.25Mo sont cohérents avec les mesures de duretés et d'austénite résiduelle. En effet, lorsque la température de revenu augmente, la fraction d'austénite résiduelle augmente également. Etant donnée que la limite d'élasticité de l'austénite est plus faible que celle de la martensite, elle diminue avec la température de revenu. Par ailleurs, comme l'austénite permettra une consolidation dans le domaine plastique, la différence entre la résistance limite à la traction et la limite d'élasticité doit augmenter avec la fraction d'austénite comme le montre la figure 3.12.a. Aussi, la dureté varie linéairement avec la résistance limite à la traction comme le montre la figure 3.12.b.

La coulée 3.5Mo présente un comportement mécanique en fonction de la température de revenu qui sort de l'ordinaire. Notamment, deux types de comportement plastique sont observables. Pour les températures de 530 °C et 560 °C, la consolidation par l'austénite est plus tardive, ce qui permet un allongement à rupture plus important.

Cette consolidation est assimilable à un effet TRIP. Cela pourrait indiquer que l'austénite est plus stable que pour les températures de revenu de 590 ° C et 620 ° C. Pour comprendre cette différence de comportement en fonction de la température de revenu, une étude métallurgique plus approfondie a été réalisée pour cette coulée (cf. 3.III).

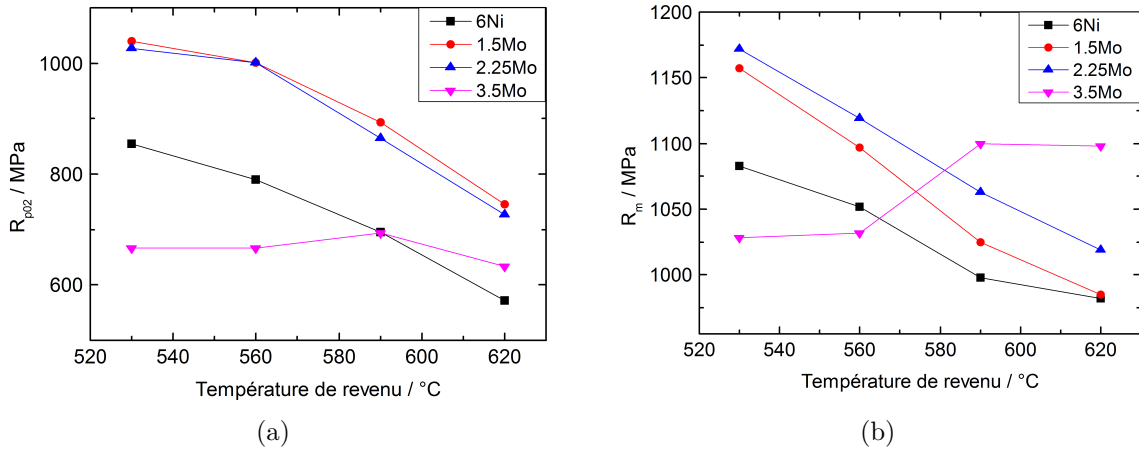


FIGURE 3.11 – (a) Limite conventionnelle d'élasticité et (b) résistance à la traction en fonction de la température de revenu

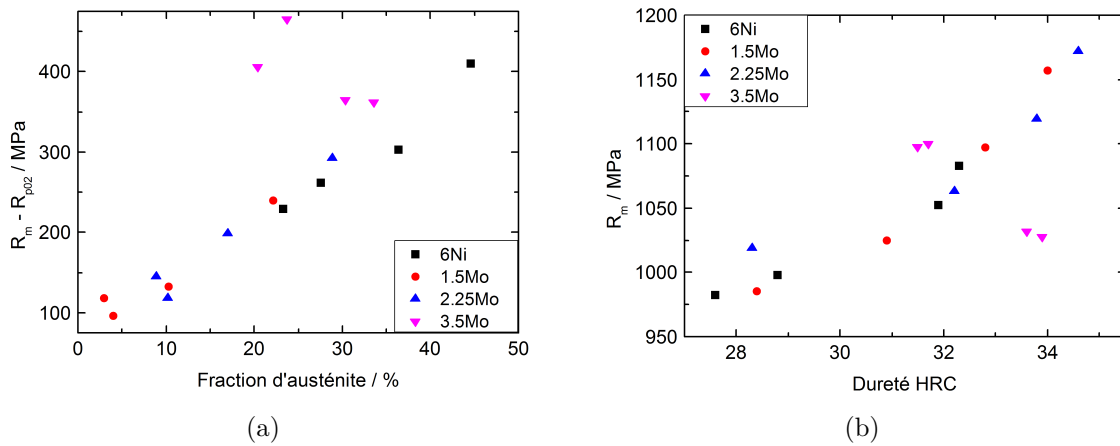


FIGURE 3.12 – Corrélation (a) entre le taux d'austénite résiduelle et la différence entre la résistance à la traction et la limite conventionnelle d'élasticité, (b) entre la résistance à la traction et la dureté HRC

Dans le cadre de l'étude du comportement des coulées en corrosion sous contrainte, il a été choisi de comparer les coulées avec les traitements thermiques de telle sorte que les propriétés mécaniques, en particulier la limite d'élasticité, soient comparables, car les matériaux dans l'exploration-production pétrolière sont classés en fonction de leur propriétés mécaniques. C'est pourquoi, la comparaison des coulées entre elles se fera pour une limite d'élasticité autour de 800 MPa, correspondant à la limite d'élasticité de la coulée industrielle 0.8Mo, soit une température de revenu de 560 ° C, 605 ° C, 605 ° C

pour les coulées 6Ni, 1.5Mo et 2.25Mo respectivement. Avec les traitements thermiques étudiés, il n'est pas possible d'atteindre une limite d'élasticité de 800 MPa pour la coulée 3.5Mo. Nous avons donc choisi de considérer la température de revenu de 530 °C pour la coulée 3.5Mo.

### III Caractérisation de la coulée 3.5Mo

#### III.1 Influence de la température de trempe

La microstructure de la coulée 3.5Mo semble contenir des intermétalliques après trempe à 1050 °C et revenu à 590 °C. Pour mieux comprendre l'évolution de la microstructure avec les températures de traitement thermique, des observations de la microstructure ont été réalisées pour différentes températures de traitement avant trempe, la température de revenu étant fixée à 590 °C (Figure 3.13).

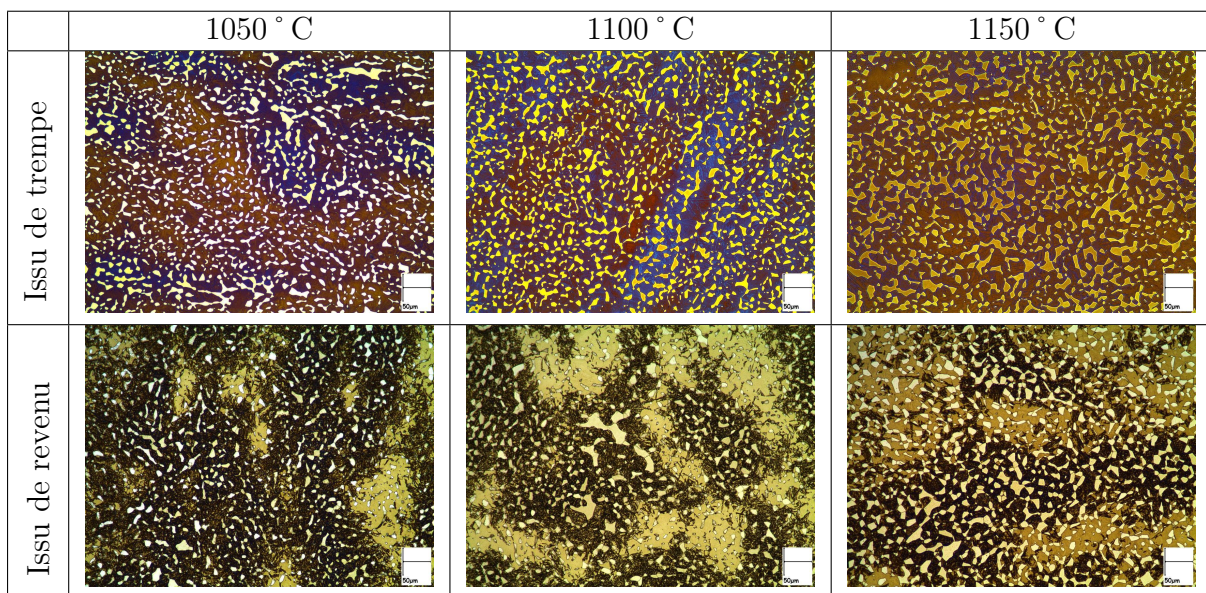


FIGURE 3.13 – Photos (x200) de la microstructure de la coulée 3.5Mo issue de traitements après trempe et après revenu à 590 °C. La température de traitement avant trempe est : 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C

Le comptage de ferrite a également été fait sur ces états. Il est apparu que le revenu n'influe pas sur les taux de ferrite résiduelle. De plus, conformément aux calculs réalisés avec Thermo-Calc® (cf. Figure 3.3.), la fraction de ferrite résiduelle augmente avec la température de trempe. Les fractions comptées sont résumées dans le tableau 3.3. Par ailleurs, sur les photos de la microstructure (Figure 3.13), il apparaît

qu'une ségrégation est révélée après revenu (cf. 3.III.3.1). Cela se traduit par des zones sombres et claires de martensite. De plus, sur les états après revenu, la ferrite semble se transformer en intermétalliques. Cependant, la précipitation d'intermétalliques dans la ferrite est plus faible lorsque la température de trempe est plus élevée. En effet, à plus haute température avant trempe, la fraction de ferrite résiduelle est plus importante. Par conséquent, la ferrite est moins riche en éléments  $\alpha$ -gènes du type Cr ou Mo. La formation d'intermétalliques de type phase  $\sigma$  riche en Cr ou phase  $\chi$  riche en Mo est alors défavorisée. Afin d'identifier ces intermétalliques, des analyses ont été réalisées par la suite (cf. 3.III.2) après un traitement à 900 °C, température pour laquelle les intermétalliques sont bien plus visibles, notamment en dilatométrie.

|                        | 1050 °C | 1100 °C | 1150 °C |
|------------------------|---------|---------|---------|
| <b>Taux de ferrite</b> | 17,8%   | 21,8%   | 31,3%   |

TABLE 3.3 – Fraction de ferrite en fonction de la température de traitement avant trempe

Enfin, la fraction d'austénite a été mesurée par aimantation pour tous ces états (Figure 3.14). Il apparaît que l'augmentation de la température de traitement avant trempe fasse diminuer le taux d'austénite résiduelle et que dans chacun des cas, l'austénite résiduelle est déstabilisée par le revenu à 590 °C. Ces observations sont à confronter aux résultats obtenus par dilatométrie (cf. 3.III.3.3). Un élément est tout de même troublant. Alors que la mesure d'aimantation annonce plus de 20% d'austénite résiduelle dans tous les états, elle n'est visible sur aucune photo de la microstructure, même dans l'état trempé après traitement à 1050 °C où la fraction est de 45%. Cela pourrait provenir du fait que l'austénite est très instable et qu'elle se serait transformée en martensite pendant le polissage lors de la préparation de l'échantillon. C'est pourquoi, une cartographie EBSD a été réalisée sur un échantillon électropoli afin de visualiser l'austénite résiduelle (cf. 3.III.4).

## III.2 Formation de phases intermétalliques

La ferrite après revenu semble contenir des phases intermétalliques. Afin de les identifier plus précisément, une analyse microsonde et EBSD ont été réalisées. Comme nous le verrons par la suite (cf. 3.III.3.3), la formation de phases intermétalliques est observée pour une température inférieure à 950 °C. C'est pourquoi, l'étude portera sur un état traité à 900 °C puis trempé afin de faciliter l'observation de ces phases intermétalliques. La figure 3.15 montre la microstructure (image obtenue en électrons



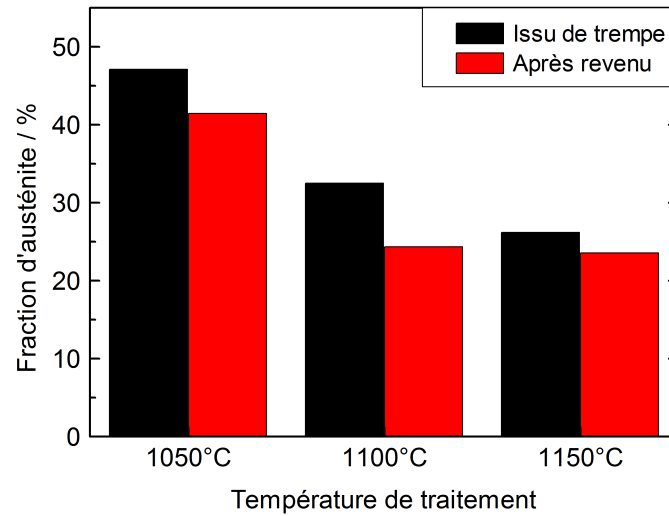


FIGURE 3.14 – Fraction d'austénite résiduelle en fonction du traitement thermique avant trempe. La température de revenu est 590 °C

secondaires) de la coulée 3.5Mo après traitement à 900 °C. La ferrite est la phase lisse qui contient les petites phases blanches et la martensite est l'autre phase dans laquelle les lattes sont légèrement visibles. Les petites phases blanches présentes dans la ferrite, telles une "varicelle", correspondent à la phase intermétallique à identifier. Tout d'abord, cette phase est très présente aux joints de grains entre la ferrite et la martensite, mais est également présente dans le grain de ferrite. La taille de cette phase est inférieure à 1  $\mu\text{m}$  dans le grain de ferrite et peut dépasser quelques  $\mu\text{m}$  à l'interface ferrite/martensite.

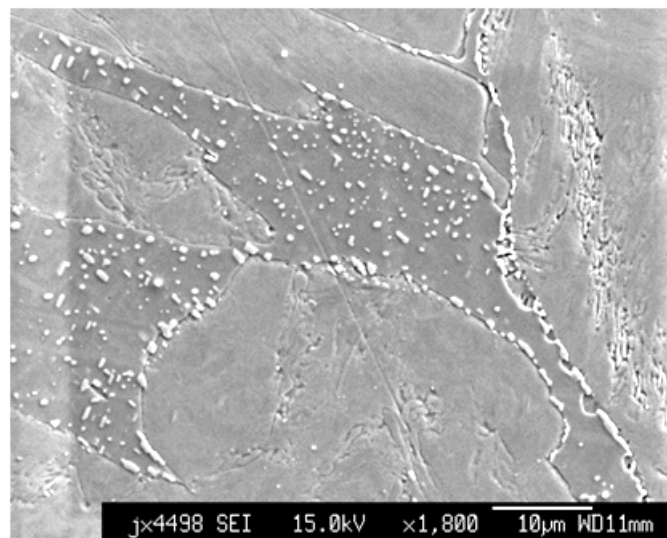


FIGURE 3.15 – Photo en électrons secondaires de la microstructure de la coulée 3.5Mo après un traitement à 900 °C



La cartographie réalisée sur cette zone (Figure 3.16) confirme bien l'identification des phases. La ferrite, plus riche en Cr et Mo mais plus pauvre en Ni, contient une phase intermétallique très riche en Mo. Cette phase ne présente pas d'enrichissement en d'autres éléments, ce qui laisse penser à de la phase  $\chi$ . Pour vérifier cette hypothèse, une cartographie EBSD a été réalisée.

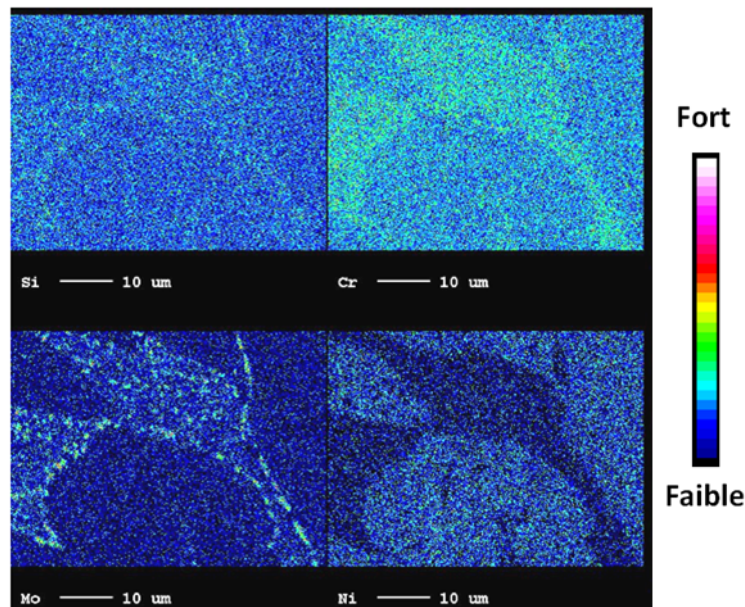


FIGURE 3.16 – Cartographie réalisée à la microstructure de la coulée 3.5Mo après un traitement à 900 ° C

La figure 3.17.a montre l'image de qualité de la zone étudiée, c'est-à-dire que les parties claires de l'image ont été indexées avec un indice de confiance élevé. Les particules présentes à l'interface ferrite/martensite sont donc bien distinctes des deux phases et ont été bien indexées. La figure 3.17.b est la cartographie d'orientation. Les particules présente une orientation similaire au grain de ferrite en violet, mais d'autres particules ont une orientation différente. Elles apparaissent alors en bleu et en vert.

En représentant la cartographie d'orientation par phase (Figure 3.18), il apparaît que la séparation entre la ferrite et la phase  $\chi$  ne soit pas possible avec l'indexation automatique réalisée. Néanmoins, certaines particules de phase  $\chi$  ont été clairement identifiées, notamment les deux particules qui apparaissent en bleu sur la cartographie d'orientation. Par ailleurs, peu de carbures de chrome ont été identifiés (Figure 3.18.c), étant donnée que la nuance possède un bas niveau de carbone. Cela permet donc d'éviter des zones appauvries en chrome.

La caractérisation des phases intermétalliques montre que la phase susceptible de se

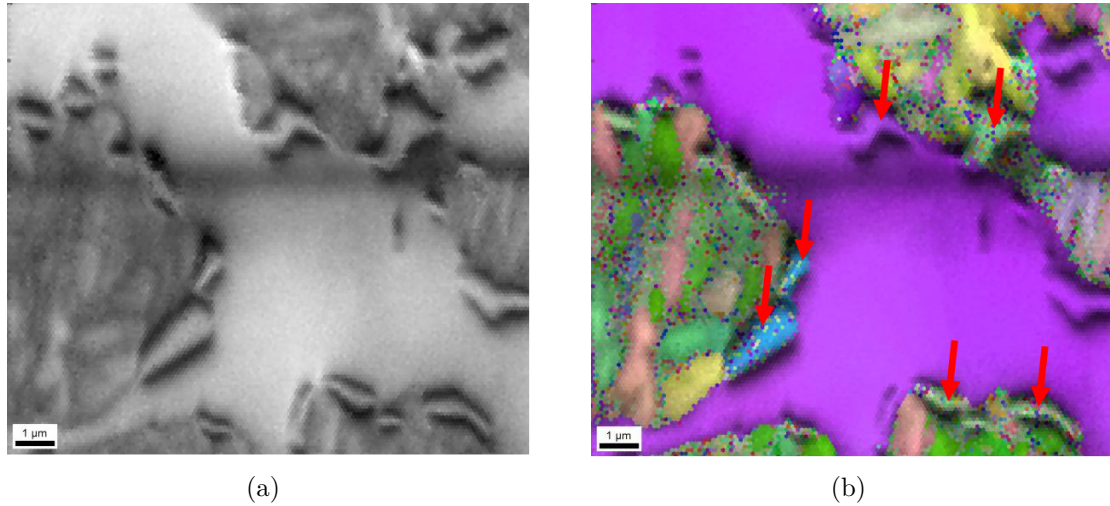


FIGURE 3.17 – (a) Image de qualité en BSE de la zone cartographiée (b) Cartographie d'orientation de la zone étudiée. Les flèches indiquent les grains d'intermétalliques

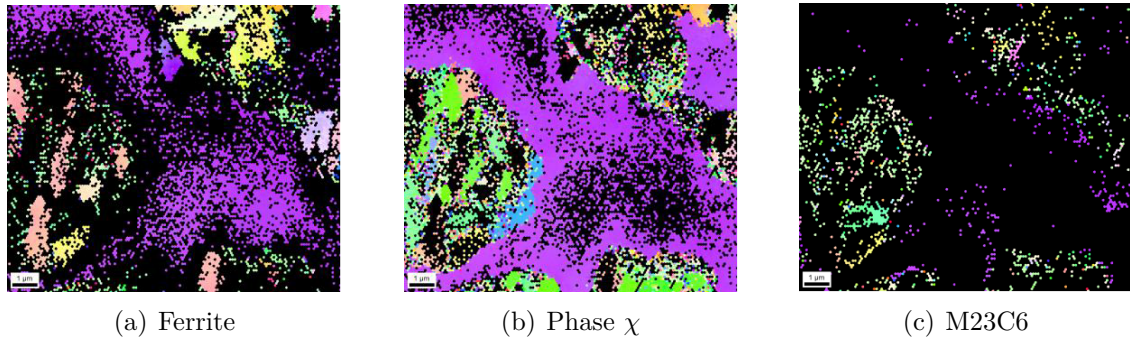


FIGURE 3.18 – Cartographie EBSD d'orientation par phase

former dans la coulée 3.5Mo de manière significative est la phase  $\chi$ . Cette phase riche en molybdène se situe aux joints de grains entre la martensite et la ferrite, mais également au sein des grains de ferrite. Cette phase pourrait avoir un effet négatif sur les propriétés de résistance à la corrosion, car elle créerait des zones appauvries en molybdène. Ce sera donc un paramètre important à considérer pour l'étude de l'influence du traitement thermique pour cette coulée.

### III.3 Comparaison 1.5Mo et 3.5Mo

#### III.3.1 Microstructure

Afin d'aller plus loin dans la compréhension de la microstructure de cette coulée 3.5Mo, elle a été comparée à la coulée 1.5Mo à travers plusieurs caractérisations.

La figure 3.19 représente la microstructure des coulées 1.5Mo et 3.5Mo avant et après revenu. Pour la coulée 1.5Mo, le revenu ne fait pas varier le taux de ferrite résiduelle et

l'austénite résiduelle formée n'est pas visible à cette échelle. Rappelons que le revenu augmente la teneur en austénite résiduelle de 5% à 10% pour cette coulée.

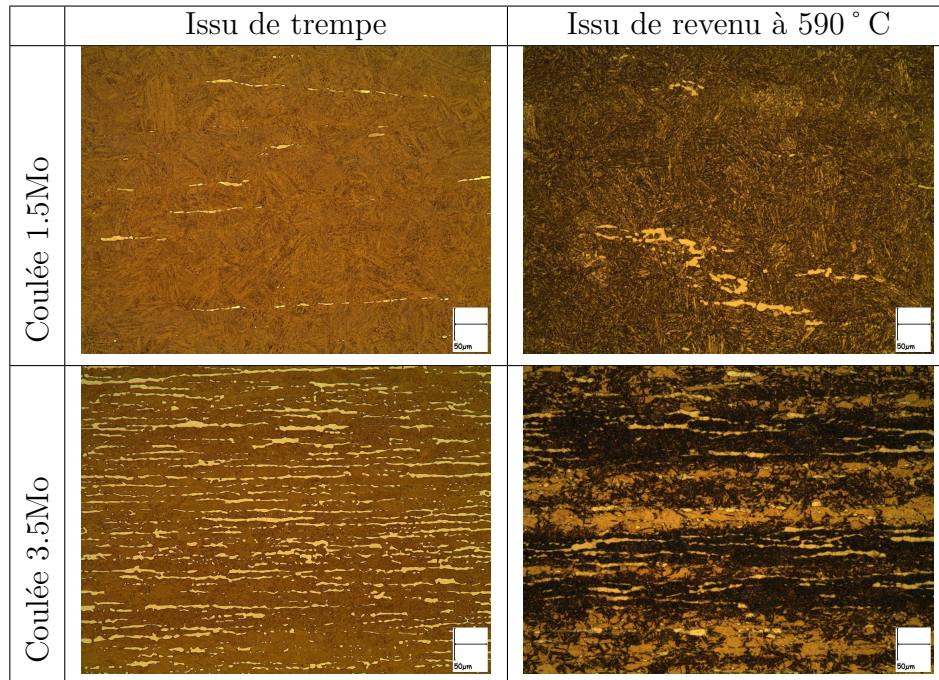


FIGURE 3.19 – Photos (x200) de la microstructure issue de trempe ou de revenu à 590 ° C.

La microstructure de la coulée 3.5Mo issue de trempe ressemble à celle de la coulée 1.5Mo issue de trempe, mais avec une teneur en ferrite résiduelle bien plus élevée ; tandis que la microstructure après revenu est particulière. Un contraste apparaît sur les plages martensitiques pour les deux états, mais de manière plus prononcée pour l'état revenu. Des zones de ségrégation pourraient être à l'origine de ce contraste (cf. 3.III.1). La martensite sombre pourrait être la martensite formée pendant la trempe et la martensite claire celle qui a été formée pendant le revenu. Rappelons que le taux d'austénite passe de 45% à 32% après le revenu. Comme le taux de ferrite résiduelle ne varie pas pendant le revenu, cela signifie que de la martensite a été formée pendant le revenu. La ferrite semble s'être partiellement transformée en intermétalliques. Le comportement au revenu est donc bien différent vis-à-vis de la coulée 1.5Mo. Des analyses en microsonde ont été réalisées afin de déterminer la composition chimique de chaque phase.

#### III.3.2 Composition des phases

La coulée 1.5Mo présente une microstructure classique pour un acier inoxydable martensitique. De plus, la fraction de ferrite résiduelle estimée avant et après trempe est

inférieure à 1%. Notons que cette fraction est inférieure à celle obtenue lors du biphasage (cf. 3.II.2) car le métal a subi un forgeage, ce qui a tendance à faire régresser la ferrite résiduelle. Les compositions moyennes des deux phases en présence sont données dans le tableau 3.4. La ferrite est plus riche en éléments  $\alpha$ -gènes (Cr, Mo, Si) et plus pauvre en élément  $\gamma$ -gène (Ni, Cu, Mn) que la martensite, car la composition de la martensite correspond à celle de l'austénite à chaud. La martensite présente tout de même une composition chimique proche de la composition nominale, car la fraction de ferrite n'est pas suffisamment importante pour influencer significativement sur la composition de la martensite. Par ailleurs, l'évolution de la composition avant et après revenu des différentes phases ne peut pas être considérée comme significative, ainsi la diffusion des éléments d'une phase à l'autre est très faible pendant le revenu. Il est intéressant de noter que le dosage chimique de l'austénite résiduelle n'a pas été possible, car la phase n'était pas visible à la sonde. Cela semble indiquer que l'austénite résiduelle serait finement dispersée entre les lattes de martensite [73], ce qui sera confirmé par la suite (Figures 3.28 et 3.29).

|                   |                | Si   | Cr    | Mn   | Ni   | Mo   | Cu   |
|-------------------|----------------|------|-------|------|------|------|------|
| <b>Ferrite</b>    | Issu de trempe | 0,5  | 19,34 | 0,94 | 2,72 | 2,8  | 0,30 |
|                   | Issu de revenu | 0,54 | 19,32 | 0,92 | 2,82 | 2,61 | 0,32 |
| <b>Martensite</b> | Issu de trempe | 0,49 | 15,84 | 1,00 | 4,96 | 1,55 | 0,36 |
|                   | Issu de revenu | 0,48 | 15,75 | 1,05 | 5,18 | 1,56 | 0,32 |

TABLE 3.4 – Dosage de la ferrite et de la martensite en microsonde pour la coulée 1.5Mo avant et après revenu

La même analyse a été réalisée sur la coulée 3.5Mo. Etant donné que la microstructure présente des zones de ségrégation (cf. 3.III.3.1), l'analyse de la martensite a été scindée en deux : la martensite claire et sombre en observation optique. Les compositions chimiques moyennes obtenues sont données dans le tableau 3.5. Tout d'abord, il apparaît que les deux zones de martensite présentent des différences significatives de composition chimique. Cela conforte l'hypothèse d'une ségrégation. La phase sombre est plus riche que la zone claire. Par ailleurs, la ferrite présente comme dans le cas précédent un enrichissement des éléments  $\alpha$ -gènes et un appauvrissement des éléments  $\gamma$ -gènes. Néanmoins, cet effet est moins prononcé que pour la coulée 1.5Mo. Cela peut s'expliquer par le fait que la fraction de ferrite résiduelle est bien plus faible dans la coulée 1.5Mo que dans la coulée 3.5Mo. Par conséquent, la ferrite résiduelle dans la coulée 1.5Mo sera plus riche en éléments  $\alpha$ -gènes.

Tout comme dans le cas précédent, les variations de composition chimique avant et



après revenu sont négligeables. Il est donc légitime de penser que la diffusion d'une phase à l'autre est négligeable dans ces conditions de revenu. Pour s'en assurer, des tracés ont été réalisés pour visualiser l'évolution de la composition des éléments à travers les phases.

|                          |                | Si   | Cr    | Mn   | Ni   | Mo   | Cu   |
|--------------------------|----------------|------|-------|------|------|------|------|
| <b>Ferrite</b>           | Issu de trempe | 0,48 | 17,86 | 0,88 | 3,00 | 4,83 | 0,33 |
|                          | Issu de revenu | 0,47 | 17,37 | 0,92 | 3,19 | 4,72 | 0,32 |
| <b>Martensite sombre</b> | Issu de trempe | 0,42 | 15,18 | 1,03 | 4,73 | 2,90 | 0,42 |
|                          | Issu de revenu | 0,43 | 15,26 | 0,96 | 4,97 | 3,04 | 0,48 |
| <b>Martensite claire</b> | Issu de trempe | 0,47 | 15,64 | 1,14 | 5,31 | 3,54 | 0,32 |
|                          | Issu de revenu | 0,48 | 15,74 | 1,19 | 5,39 | 3,53 | 0,35 |

TABLE 3.5 – Dosage de la ferrite et de la martensite en microsonde pour la coulée 3.5Mo avant et après revenu

Sur la figure 3.20, une traversée en microsonde est représentée. La ligne foncée sur la photo en électrons secondaires représente la ligne sur laquelle la mesure a été réalisée, et cette ligne coupe cinq îlots de ferrite. La traversée d'un îlot de ferrite est alors repérée sur les diagrammes de composition par une chute brutale de la teneur en nickel et une montée brutale du chrome et du molybdène. Le changement de composition entre les deux phases est brutal, ce qui indique que l'interface entre les phases est fine (inférieure à la résolution de la microsonde).

La même mesure a été réalisée sur la coulée 3.5Mo sur l'état après trempe et après revenu. Seule la traversée après trempe est présentée ici sur la figure 3.21. Sur la photo en électrons secondaires, trois phases sont repérables : la ferrite résiduelle, une phase martensitique claire et une phase martensitique sombre. Rappelons que le contraste est opposé entre une image optique et une image électronique. Donc la martensite qui avait été qualifiée de claire dans le tableau 3.5 apparaît ici en sombre et la phase martensitique la plus riche en élément d'alliage apparaît sur l'image en électrons secondaires en plus sombre.

Sur la figure 3.21, l'évolution de la composition des éléments sur le tracé montre un changement abrupt de composition entre la martensite et la ferrite. Cela indique qu'il ne semble pas avoir de front de diffusion entre la ferrite et la martensite. Par ailleurs, une augmentation des éléments d'alliage est observable sur la martensite sombre par rapport à la martensite claire. Cela est cohérent avec les pointés réalisés dans le tableau 3.5. La martensite sombre serait alors la phase en fin de solidification, ce qui expliquerait l'enrichissement en éléments d'alliage. Il serait alors fort probable que

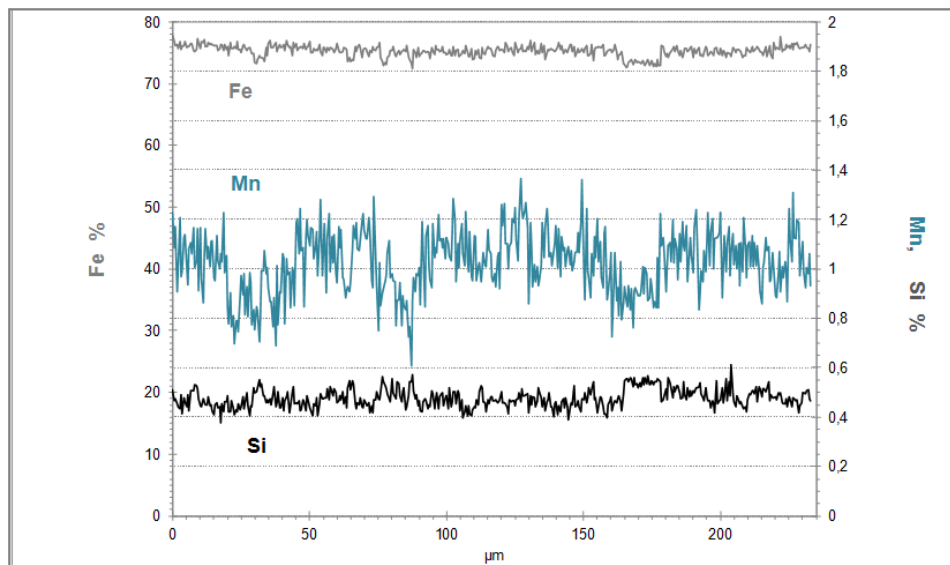
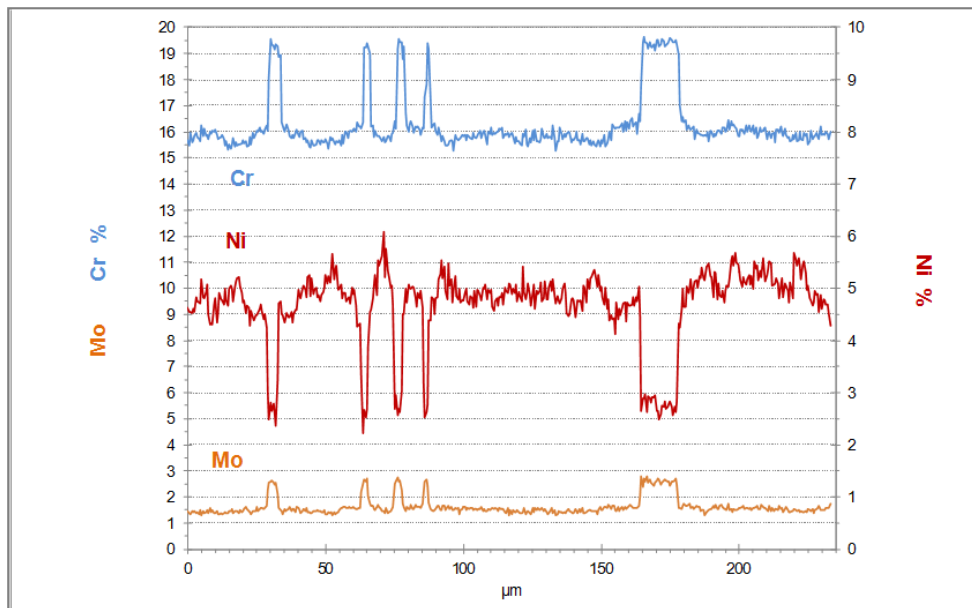
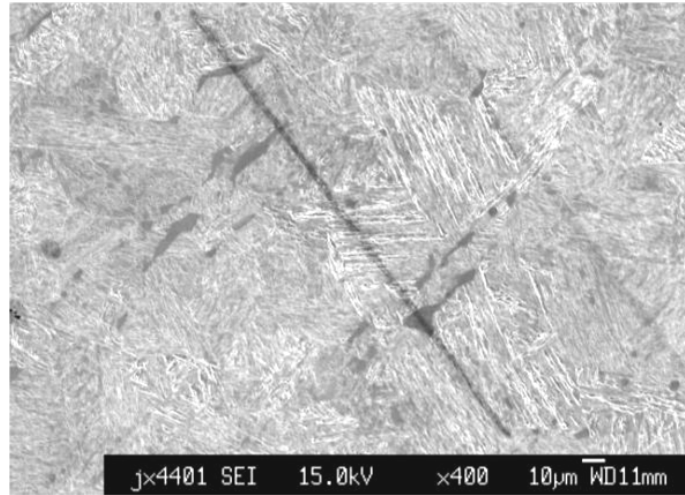


FIGURE 3.20 – Traversée en microsonde de la coulée 1.5Mo après revenu

l'austénite résiduelle après trempe se situe dans cette phase de fin de solidification. L'analyse de l'état revenu a conduit aux mêmes observations.

Il est également intéressant de noter que les variations de composition sont difficilement identifiables pour le silicium et le fer. Mais lorsqu'elles peuvent être identifiées, la teneur en silicium augmente bien dans la ferrite et la teneur en fer diminue légèrement pour les zones de martensite sombre. L'analyse du manganèse est impossible tant le signal est bruité.

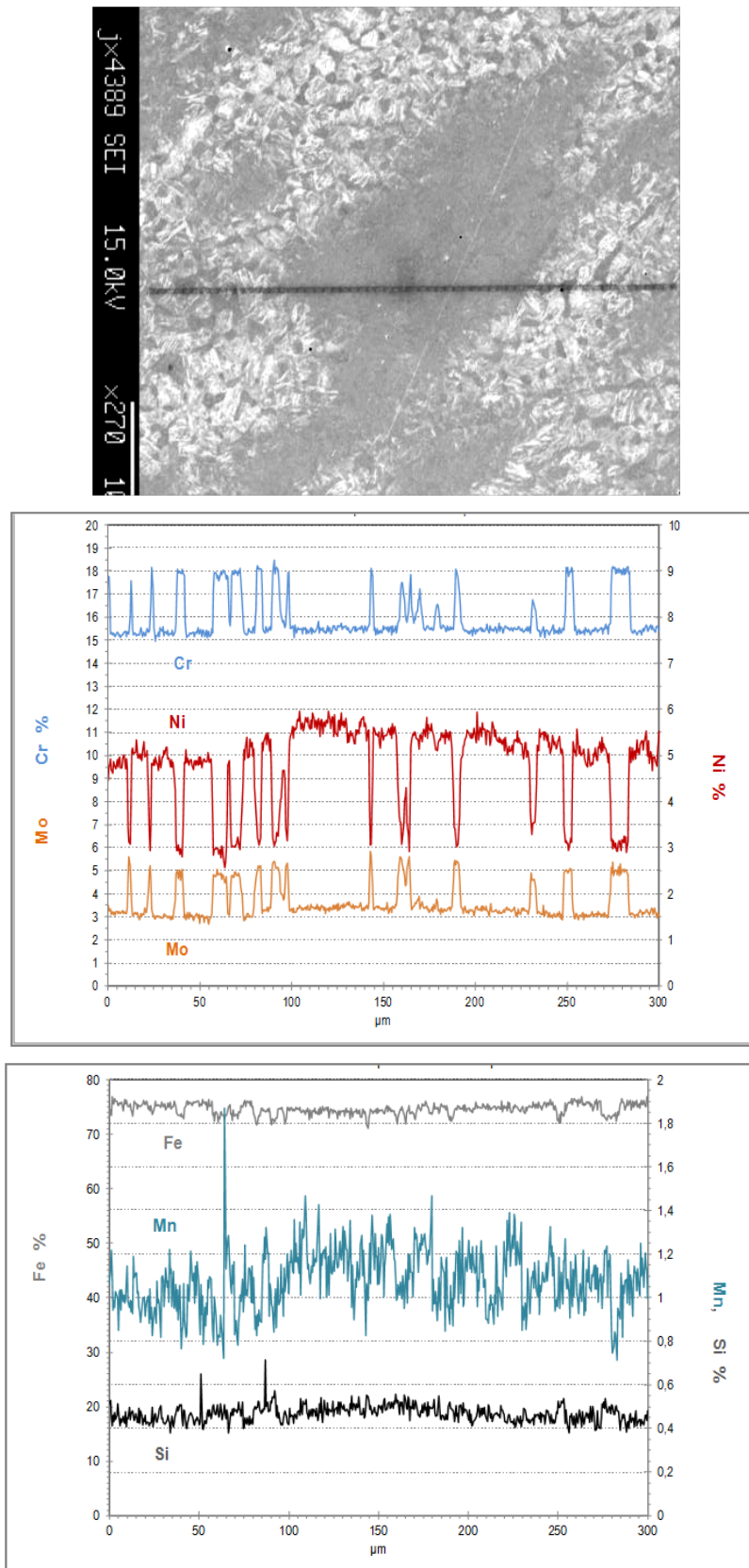


FIGURE 3.21 – Traversée en microsonde de la coulée 3.5Mo après trempe



Afin de mieux comprendre les phénomènes en jeu pendant le revenu, des essais de dilatométrie ont été réalisés sur ces deux coulées.

### III.3.3 Essais de dilatométrie

Les essais de dilatométrie permettent d'identifier les points de transformation. Un cycle lent a été réalisé sur les deux coulées à partir d'éprouvettes issues de trempe. La montée du cycle a été faite à vitesse constante de chauffe de  $150\text{ }^{\circ}\text{C/h}$  jusqu'à  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ , puis après un maintien pendant 30 min, la température a été descendue jusqu'à  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  à raison de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  jusqu'à  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  puis  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  en-dessous. Le chemin thermique ainsi que les courbes de dilatométrie sont représentées sur la figure 3.22.

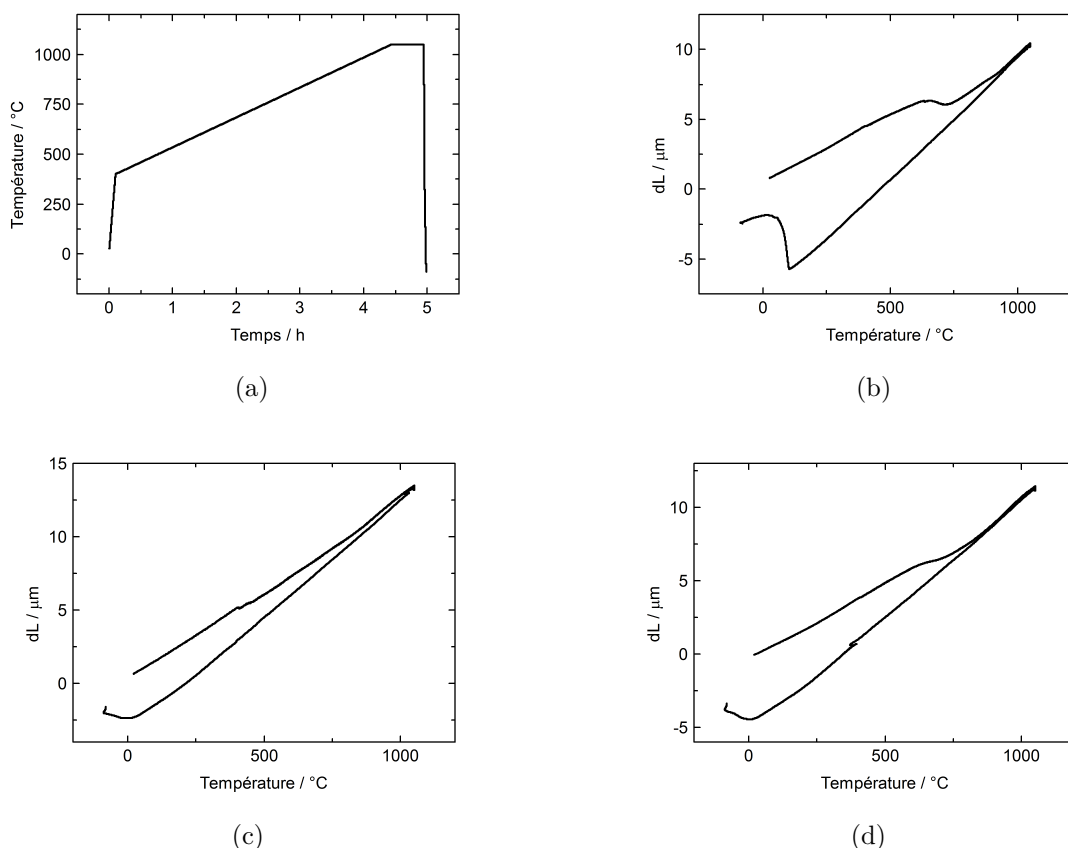


FIGURE 3.22 – (a) Chemin thermique de la courbe de dilatométrie. Courbe de dilatométrie pour la coulée (b) 1.5Mo, (c) 3.5Mo (d) 3.5Mo après 24h dans la carboglace

La courbe de dilatométrie de la coulée 1.5Mo est caractéristique d'une nuance martensitique. En effet, la montée en température présente une contraction de l'éprouvette autour de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , qui correspond à la transformation de la martensite en austénite. C'est en étudiant la dérivée de cette portion de courbe, qu'il est possible

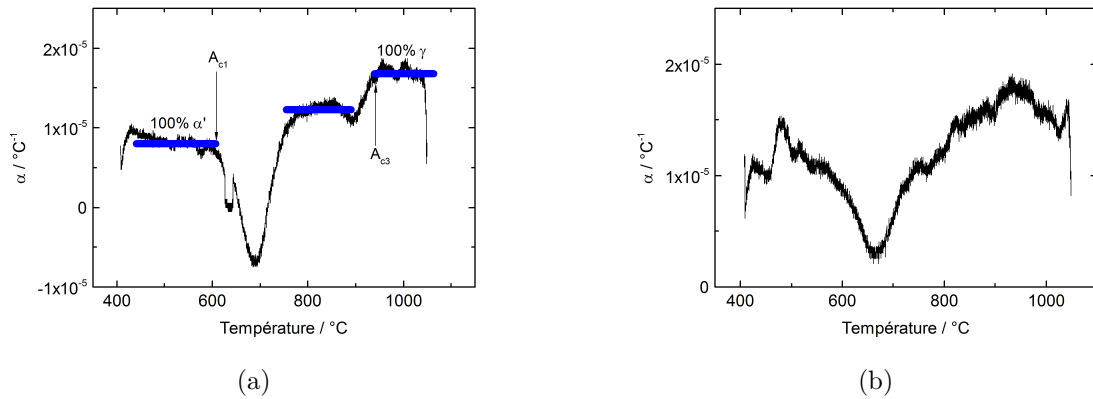


FIGURE 3.23 – Variation du coefficient de dilatation en fonction de la température de l'éprouvette (a) 1.5Mo, (b) 3.5Mo

d'obtenir précisément les points de transformation  $A_{c1}$  et  $A_{c3}$ . Puis lors de la descente en température, une dilatation de l'échantillon se produit vers  $50^\circ\text{C}$  correspondant à la transformation martensitique. Il est donc possible de déterminer à ce niveau de la courbe  $M_s$  et  $M_f$ . Les résultats sont reportés dans le tableau 3.6.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la pente des droites ( $\alpha_i = \frac{\Delta L}{L \times \Delta T}$ , où  $L$  est la longueur de l'éprouvette) est fonction de la fraction des phases en présence. Ainsi pour une phase austénitique, le coefficient de dilatation  $\alpha$  devrait être de l'ordre de  $18 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  et pour une phase ferritique ou martensitique de l'ordre de  $10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . En regardant plus précisément la variation du coefficient de dilatation en fonction de la température (Figure 3.23), il apparaît un palier vers  $800^\circ\text{C}$ . Ce palier correspond à un coefficient de dilatation de  $16 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Il semble que pendant ce palier, la martensite ne s'est pas encore complètement transformée en austénite. Les premiers germes d'austénite sont très riches en nickel, ce qui retardera la transformation de la martensite restante pauvre en nickel à plus hautes températures [137]. La transformation en austénite se déroule alors en deux temps.

Pour la coulée 3.5Mo (Figure 3.22.c.), la transformation austénitique n'est pas visible sur l'état brut de trempe. Même en analysant le coefficient de dilatation, l'anomalie dilatométrique n'est pas évidente. Cela peut provenir du fait qu'à l'issue de la trempe, la microstructure contient déjà 45% d'austénite, 20% de ferrite. Donc la fraction de martensite susceptible de se transformer en austénite n'est que de 35%. Afin de déstabiliser l'austénite résiduelle pour avoir moins d'austénite au début de l'essai de dilatométrie, l'éprouvette a été plongée dans de la carboglace pendant 24 h. La courbe de dilatométrie obtenue est représentée sur la figure 3.22.d. Dans ces conditions, la

transformation austénitique est plus visible. Les points de transformation ont pu être donc déterminés à partir des coefficients de dilatation (Figure 3.23.b). Le coefficient de dilatation semble diminuer à partir de 950 ° C. L'hypothèse proposée pour expliquer ce comportement est la formation d'intermétalliques lors de la montée lente en température qui disparaîtraient au-delà de 950 ° C (cf. 3.III.2).

Enfin, les différents points de transformation des deux coulées ont été déterminés à partir de ces courbes (Tableau 3.6). Les points de transformation mesurés pour les deux autres coulées laboratoires sont également indiqués. Pour la coulée 1.5Mo, la valeur d' $A_{c1}$  correspond à l'estimation faite à partir de l'évolution des fractions d'austénite résiduelle en fonction de la température de revenu (cf. 3.II.4.1), qui indiquait  $A_{c1}$  autour de 540 ° C. La différence de 60 ° C entre les deux valeurs peut s'expliquer par le fait que la mesure en dilatométrie est dynamique. Les valeurs des points de transformation  $A_{c1}$  et  $A_{c3}$  sont alors supérieures aux valeurs à l'équilibre. Les valeurs de  $M_s$  et  $M_f$  sont cohérentes pour obtenir 5% d'austénite résiduelle mesurée sur l'état trempé. La formule empirique de Berns :

$$M_s = 480 - 420 * N - 370 * C - 42 * Mn - 20 * (Ni + Cu + Si) - 12 * Cr - 11 * Mo \quad (3.1)$$

permet d'évaluer la valeur de  $M_s$ . Pour calculer  $M_s$ , nous utiliserons la composition nominale et non celle de l'austénite, malgré les analyses chimiques réalisées sur cette austénite, la teneur en carbone et en azote sont manquantes alors qu'elles ont un fort poids dans la formule. Néanmoins, les analyses chimiques de l'austénite (cf. tableau 3.4) ont montré une faible variation de composition par rapport à la nominale, ce qui indique que l'erreur ne devrait pas être trop importante en considérant la composition nominale. Selon cette formule,  $M_s = 96$  ° C. Les valeurs coïncident donc bien. Les mêmes analogies sont valables pour les coulées 6Ni et 2.25Mo.

Il est intéressant de noter que la valeur de  $A_{c1}$  pour la coulée 3.5Mo semble correspondre à la température limite où le comportement mécanique varie (cf. 3.II.4) et où la tendance de la teneur en austénite en fonction de la température de revenu change. Il apparaissait qu'après un revenu inférieur à 560 ° C, l'austénite était plus stable qu'après un revenu supérieur à 590 ° C. Cela pourrait peut-être s'expliquer par la valeur de  $A_{c1}$ .

La formule de Berns à partir de la composition nominale estime  $M_s$  à 68 ° C pour la coulée 3.5Mo, ce qui est assez proche de la valeur obtenue (44 ° C). La différence entre les deux valeurs pourrait s'expliquer par la vitesse de trempe de l'essai de dilatométrie et par le fait que nous utilisons la composition nominale dans la formule de Berns et non

la composition de l'austénite. Une trop basse vitesse de trempe entrainerait une sous-estimation de la valeur de  $M_s$ . La valeur de  $M_f$  n'a pas pu être déterminée car il n'est pas possible de descendre sous  $-80^\circ\text{C}$  avec le dilatomètre. Mais il n'est pas étonnant que  $M_f$  soit inférieur à  $-80^\circ\text{C}$ , comme  $M_s$  est déjà très bas.

|               | $A_{c1}$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $A_{c3}$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $M_s$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $M_f$ ( $^\circ\text{C}$ ) |
|---------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| <b>6Ni</b>    | 563                           | 940                           | 80                         | -69                        |
| <b>1.5Mo</b>  | 601                           | 929                           | 108                        | -5                         |
| <b>2.25Mo</b> | 575                           | 909                           | 103                        | -23                        |
| <b>3.5Mo</b>  | 565                           | 904                           | 44                         | <-80                       |

TABLE 3.6 – Points de transformation mesurés à partir des courbes de dilatométrie

Afin de mieux comprendre l'évolution de la microstructure pendant les traitements thermiques, différents cycles ont été réalisés pour simuler la trempe et le revenu. La montée du cycle a été faite à vitesse constante de chauffe de  $68^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $1050^\circ\text{C}$  (montée en 15 minutes), puis après un maintien pendant 30 min, la température a été descendue jusqu'à  $25^\circ\text{C}$  à raison de  $-20^\circ\text{C}/\text{s}$  jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  puis  $-5^\circ\text{C}/\text{s}$  en-dessous. La température à  $25^\circ\text{C}$  est maintenue 2 minutes, puis une montée en température est réalisée à raison de  $1^\circ\text{C}/\text{s}$  pour atteindre  $590^\circ\text{C}$  ou  $620^\circ\text{C}$ . La température est ensuite maintenue pendant 2 heures et le refroidissement est fait à une vitesse de  $-5^\circ\text{C}/\text{s}$  jusqu'à  $-80^\circ\text{C}$ . Le cycle est résumé sur la figure 3.24. Ce cycle a été réalisé sur la coulée 1.5Mo pour un revenu à  $590^\circ\text{C}$  et  $620^\circ\text{C}$ . Pour la coulée 3.5Mo, le cycle a été fait deux fois pour un revenu à  $590^\circ\text{C}$  sur le même échantillon.

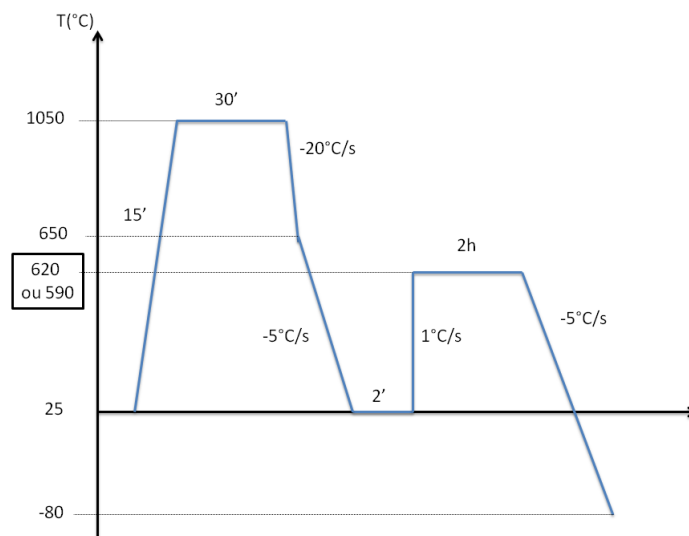
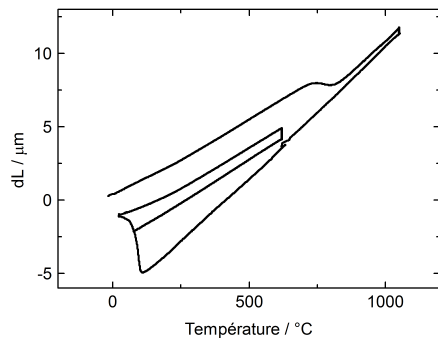
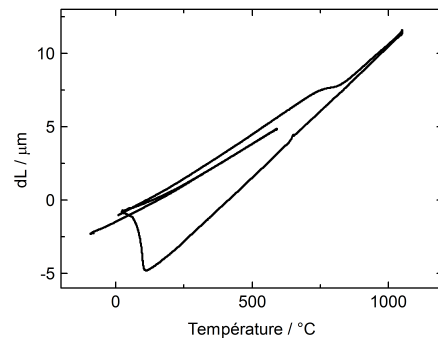


FIGURE 3.24 – Chemin thermique des essais de dilatométrie

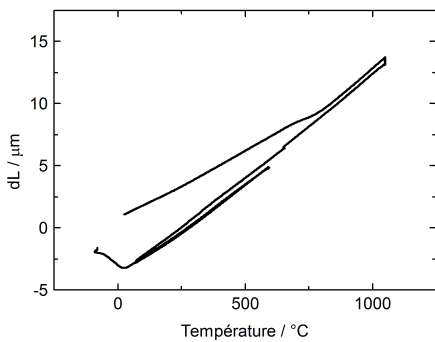
A partir de ces cycles, les points de transformation pourront être à nouveau déterminer. Puis les pentes de la courbe entre 300 °C et 500 °C seront calculées pour les relier à la microstructure. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 3.25. Pour la coulée 1.5Mo, les courbes de dilatométrie (Figure 3.25.a et 3.25.b) montrent une différence significative pendant le maintien au revenu. A 620 °C, l'échantillon se contracte, ce qui signifie que de l'austénite se forme. Tandis qu'à 590 °C, aucune contraction n'est visible. Cela indique que le point  $A_{e1}$  devrait se situer entre 590 °C et 620 °C, ce qui est cohérent avec la figure 3.2. Par ailleurs, la coulée 3.5Mo ne présente pas de contraction pendant le revenu, ce qui laisse supposer que la microstructure n'évolue pas pendant le maintien.



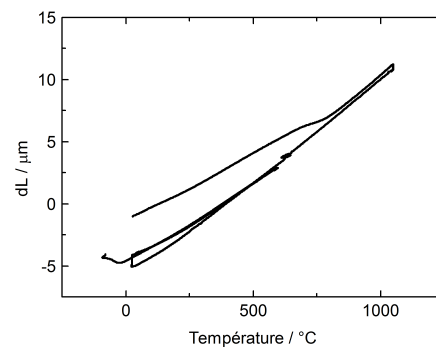
(a) Revenu à 620 °C sur 1.5Mo



(b) Revenu à 590 °C sur 1.5Mo



(c) Revenu à 590 °C sur 3.5Mo premier cycle



(d) Revenu à 590 °C sur 3.5Mo deuxième cycle

FIGURE 3.25 – Cycle trempe et revenu sur 1.5Mo et 3.5Mo

Les valeurs des points de transformation obtenues pour la coulée 1.5Mo sont résumées dans le tableau 3.7 et les valeurs obtenues avec le cycle de la figure 3.22 ont été ajoutées pour permettre la comparaison. Il a été fait de même pour la coulée 3.5Mo dans le tableau 3.8. Il est intéressant de noter que les valeurs d' $A_{e1}$  obtenues avec un cycle trempe revenu sont bien supérieures aux valeurs obtenues avec le cycle précédent. L'explication réside dans la vitesse de chauffe qui est beaucoup plus rapide dans le cycle trempe revenu,

ce qui aura tendance à augmenter la valeur d' $A_{c1}$  mesurée. Pour la coulée 1.5Mo, les valeurs d' $A_{c3}$  sont inférieures à celle du cycle de points de transformation. La vitesse de chauffe étant plus importante, le palier de la dérivée autour de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  n'était plus visible (cf Figure 3.23.a). La transformation martensitique s'est faite en une étape par effet cinétique. C'est pourquoi la valeur d' $A_{c3}$  est plus faible. Les valeurs d' $A_{c3}$  pour la coulée 3.5Mo sont à considérer avec précaution, car l'évolution de la dérivée n'était suffisamment nette pour les déterminer avec précision.

La différence des points de transformation entre les deux coulées sont toujours visibles. Les points  $M_s$  et  $A_{c1}$  de la coulée 1.5Mo sont bien supérieurs à ceux de la coulée 3.5Mo. Donc cela semble confirmer la valeur inattendue du point  $A_{c1}$  de la coulée 3.5Mo.

Par ailleurs, il a été remarqué que le coefficient de dilatation ne chutait pas après  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour la coulée 3.5Mo, comme il avait été observé lors du cycle de point de transformation. Pourtant entre les deux essais, seule la vitesse de chauffe varie. La formation des intermétalliques aurait lieu pour des faibles vitesses de chauffe.

| Cycle  | $A_{c1}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $A_{c3}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $M_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|--|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| <b>Points de transformation</b>                                    | 601                             | 929                             | 108                          |
| <b>Trempe et revenu à <math>620\text{ }^{\circ}\text{C}</math></b> | 704                             | 891                             | 110                          |
| <b>Trempe et revenu à <math>590\text{ }^{\circ}\text{C}</math></b> | 687                             | 876                             | 117                          |

TABLE 3.7 – Points de transformation mesurés à partir des courbes de dilatométrie pour la coulée 1.5Mo

| Cycle  | $A_{c1}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $A_{c3}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $M_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|--|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| <b>Points de transformation</b>  | 565                             | 904                             | 44                           |
| <b>Trempe et revenu à <math>590\text{ }^{\circ}\text{C}</math></b>     | 647                             | 825                             | 43                           |
| <b>Trempe et revenu à <math>590\text{ }^{\circ}\text{C}</math> bis</b> | 651                             | 850                             | -6                           |

TABLE 3.8 – Points de transformation mesurés à partir des courbes de dilatométrie pour la coulée 3.5Mo

A partir des cycles trempe et revenu, les pentes des droites entre  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  ont été calculées (Figure 3.26). Ces pentes correspondent aux coefficients de dilatation dans différents états. Par exemple,  $P_2$  correspond à l'état 100% austénitique. En connaissant la fraction d'austénite dans deux états, il est alors possible de déterminer la fraction d'austénite dans les autres états avec une interpolation linéaire. Les valeurs des pentes sont résumées dans le tableau 3.9 pour la coulée 1.5Mo et dans le tableau 3.10 pour la

coulée 3.5Mo.

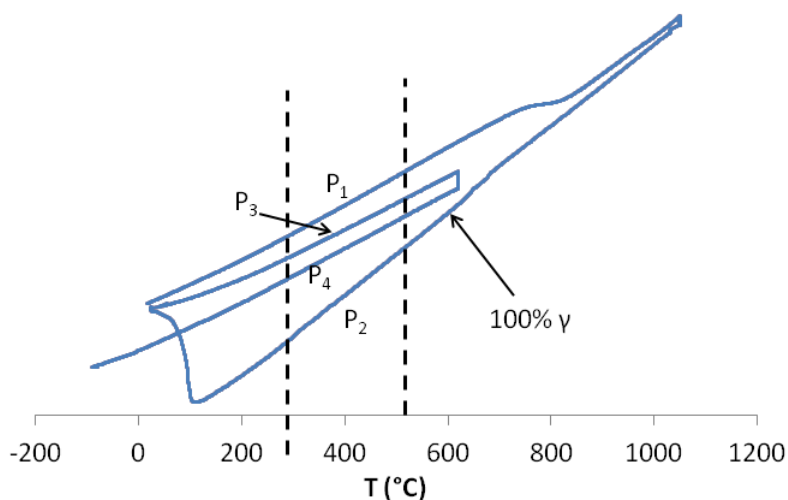


FIGURE 3.26 – Méthode du calcul des pentes

En supposant que la pente  $P_2$  correspond à un état 100% austénitique et qu'à l'état issu de trempe la fraction d'austénite résiduelle est de 5% (cf. Figure 3.7), l'interpolation linéaire indique qu'en  $P_3$  la fraction d'austénite devrait être de 15%, ce qui est proche de la valeur obtenue expérimentalement (Figure 3.8). Pour aller un peu plus loin, un second revenu à 530 °C a été réalisé après le cycle trempe et revenu à 620 °C afin de voir s'il était possible de déstabiliser l'austénite comme suggérer sur la figure 3.8. La pente à la montée de température est de 11,9 et à la descente de 11,5. La pente de la montée correspond bien à la pente  $P_4$  du cycle trempe et revenu à 620 °C. Cela indique que la fraction d'austénite n'a pas bougé. La diminution de la pente à la descente et la légère dilatation observée pendant le maintien indiquent que l'austénite a bien été légèrement déstabilisée pendant le maintien à 530 °C. Cela indique que  $A_{e1}$  est bien supérieur à 530 °C pour cette coulée.

| Cycle                            | $P_1$ | $P_2$ | $P_3$ | $P_4$ |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Trempe et revenu à 620 °C</b> | 12,3  | 17,6  | 11,23 | 11,9  |
| <b>Trempe et revenu à 590 °C</b> | 12,12 | 17,35 | 11,23 | 11,25 |

TABLE 3.9 – Pentés calculées à partir des courbes de dilatométrie pour la coulée 1.5Mo (Figure 3.25.a et .b)

Pour la coulée 3.5Mo, il est tout d'abord intéressant de remarquer que la pente  $P_2$  est très inférieure à celle de la coulée 1.5Mo. Cela s'explique par la haute fraction de ferrite dans la microstructure. En effet, la ferrite ayant un plus faible coefficient de dilatation

que l'austénite, les 18% de ferrite diminuent significativement le coefficient de dilatation pendant la trempe.

Ensuite, la variation des pentes entre  $P_2$ ,  $P_3$  et  $P_4$  pour le premier cycle est quasi-nulle. Suite à la trempe, aucune contraction n'est visible (Figure 3.25.c). L'austénite ne s'est donc pas transformée en martensite suite à la trempe. Donc il n'y a pas de raison de reformer de l'austénite pendant le revenu, d'où la faible variation des pentes. Pour le deuxième cycle (cf. 3.3.25.d), une contraction est visible après la trempe. Cela signifie que de la martensite est formée pendant le maintien à l'ambiante. C'est pourquoi la pente diminue lors de la chauffe et le refroidissement au revenu. Pendant le refroidissement après le revenu, la structure n'était donc pas 100% austénitique. Cela pourrait alors expliquer la faible valeur de  $M_s$  sur cette courbe ( $-6^\circ\text{C}$ ). La présence de martensite dans la microstructure a retardé la transformation de l'austénite.

Ces courbes montrent que le point de transformation  $M_s$  est très proche de l'ambiante, ce qui peut entraîner de forte variation sur la transformation martensitique de l'austénite après les traitements thermiques. Cela peut expliquer la variation de la fraction d'austénite résiduelle mesurée après un revenu à  $590^\circ\text{C}$  entre la figure 3.8 et la figure 3.14.

| Cycle   | $P_1$ | $P_2$ | $P_3$ | $P_4$ |
|---|-------|-------|-------|-------|
| <b>Trempe et revenu à <math>590^\circ\text{C}</math> 1<sup>er</sup> cycle</b> | 11,59 | 15,63 | 15,88 | 15,53 |
| <b>Trempe et revenu à <math>590^\circ\text{C}</math> 2<sup>e</sup> cycle</b>  | 11,86 | 15,61 | 14,0  | 13,77 |

TABLE 3.10 – Pentes calculées à partir des courbes de dilatométrie pour la coulée 3.5Mo (Figure 3.25.c et .d)

### III.4 Caractérisation de la morphologie de l'austénite résiduelle sur la coulée 3.5Mo

L'attaque Villela qui a été réalisée pour révéler les phases sur la coulée 3.5Mo, n'est pas homogène sur toutes les zones identifiées comme de la martensite pour la coulée 3.5Mo (Figure 3.27). Or ceci n'était pas observable sur la coulée 1.5Mo. De plus, à l'état trempé, la fraction d'austénite résiduelle estimée est de 45%. Or malgré cette haute fraction d'austénite, la phase ne semble pas être visible au microscope. Une hypothèse serait alors que les zones faiblement attaquées seraient en réalité de l'austénite et non de la martensite.

Afin d'identifier l'austénite dans la microstructure, une analyse EBSD a été réalisée sur la coulée 3.5Mo après trempe. Comme la stabilité de l'austénite semble faible à cet état (cf. 3.II.4.3), l'échantillon a été électropoli pour éviter tout écrouissage de l'austénite.



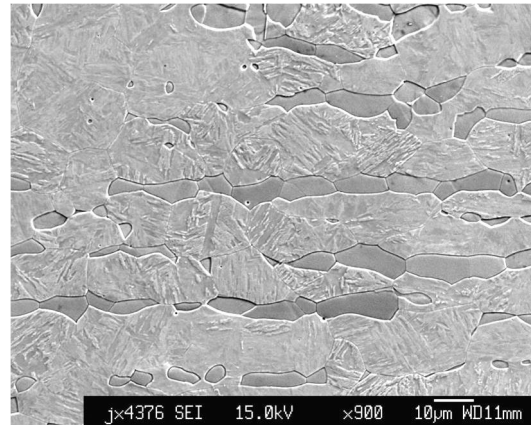


FIGURE 3.27 – Photo (x900) au microscope en électrons secondaires de l'état de surface de l'échantillon 3.5Mo après une attaque Vilella

La répartition des phases est représentée sur la figure 3.28.a. La phase rouge correspond à la martensite et la ferrite, tandis que la phase verte correspond à l'austénite. Pour différencier la ferrite et la martensite, la ferrite a été révélée manuellement en couleur (bleu et vert) sur la figure 3.28.b. Ce comptage manuel indique une fraction de ferrite de 28%. Or les précédents comptages indiquaient 18%. Mais il est important de rappeler que le comptage ici a été réalisé sur ce seul champ. Il ne permet pas de donner une valeur de la fraction de la ferrite représentative de toute la microstructure.

L'austénite semble ici correspondre à une austénite issue de trempe et non de réversion. Les grains d'austénite suivent les lattes de martensite et, les plus gros grains semblent être préférentiellement aux joints de grain avec la ferrite. Les éléments  $\alpha$ -gène de l'austénite vont diffuser vers la ferrite et les éléments  $\gamma$ -gène de la ferrite vont diffuser vers l'austénite, ce qui pourra stabiliser l'austénite proche de la ferrite sans faire varier significativement le point  $M_s$ . Cela pourrait expliquer la répartition des grains d'austénite.

Une cartographie d'orientation a également été réalisée (Figure 3.29). La cartographie 3.29.a. correspond à l'orientation des grains d'austénite et la cartographie 3.29.b. celle de la ferrite et de la martensite. Avec la cartographie d'orientation des grains d'austénite, il est possible de voir la taille des grains d'austénite avant la transformation martensitique en regardant l'orientation commune de plusieurs grains austénitiques. Les grains mesuraient environ  $20 \mu\text{m}$ . Etant donné que la fraction d'austénite diminue avec le revenu, aucune austénite de réversion n'était attendue. La figure 3.29.b révèle les joints et sous-joints de grains dans les grains de ferrite. Un changement d'orientation inférieur à  $5^\circ$  est considéré comme une sous-joint. Enfin, un lien entre l'orientation du

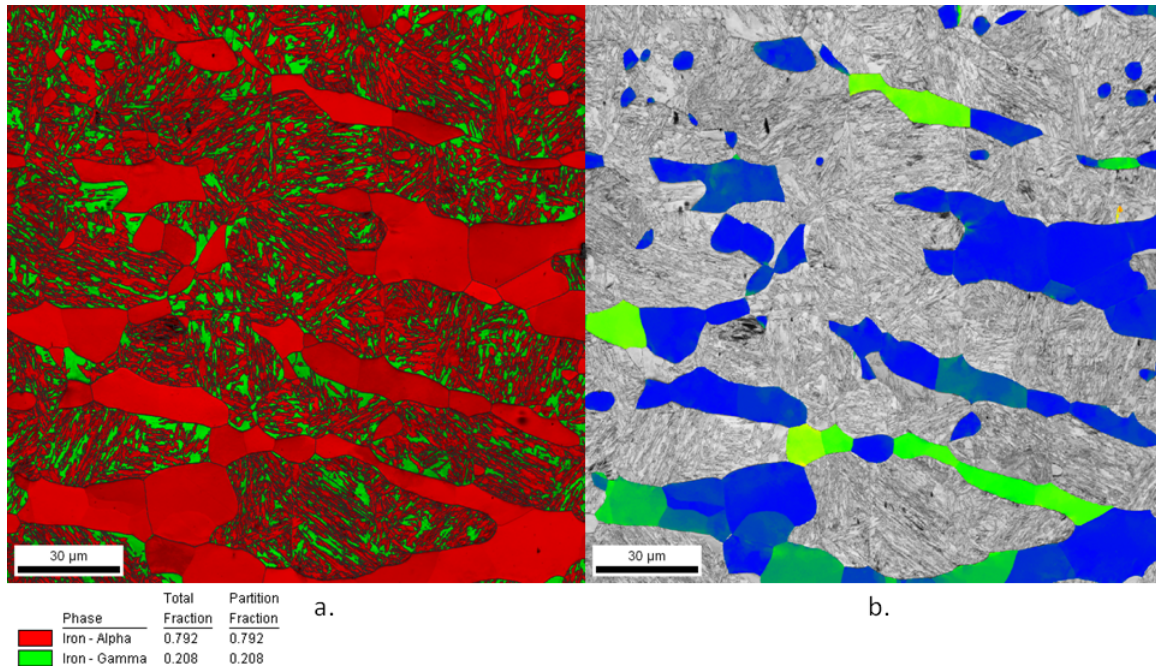


FIGURE 3.28 – Image EBSD de la microstructure de la coulée 3.5Mo après trempe et revenu à 590 ° C : représentation des phases a. cubique face centrée en vert et cubique centrée en rouge, b. ferrite en bleu et vert

grain austénitique et des grains martensitique contenu dans ce grain semble apparaître.

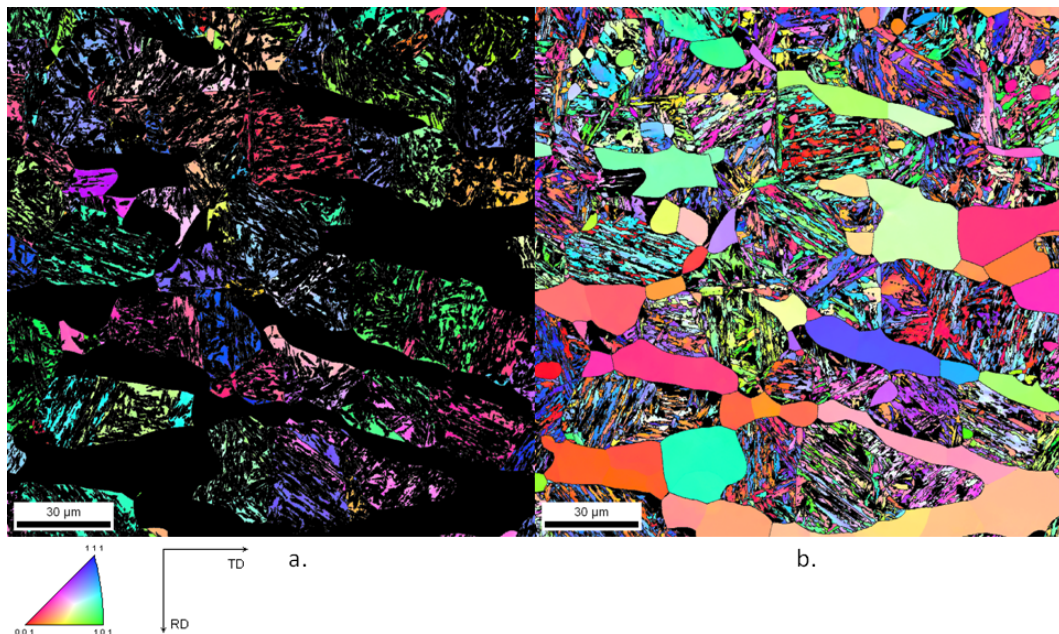


FIGURE 3.29 – Image EBSD de la microstructure de la coulée 3.5Mo après trempe et revenu à 590 ° C : représentation de l’orientation des grains

La cartographie EBSD permet donc d’identifier les grains d’austénite supérieurs à 1  $\mu\text{m}$ . Néanmoins, les grains d’austénite peuvent être d’une taille inférieure et donc

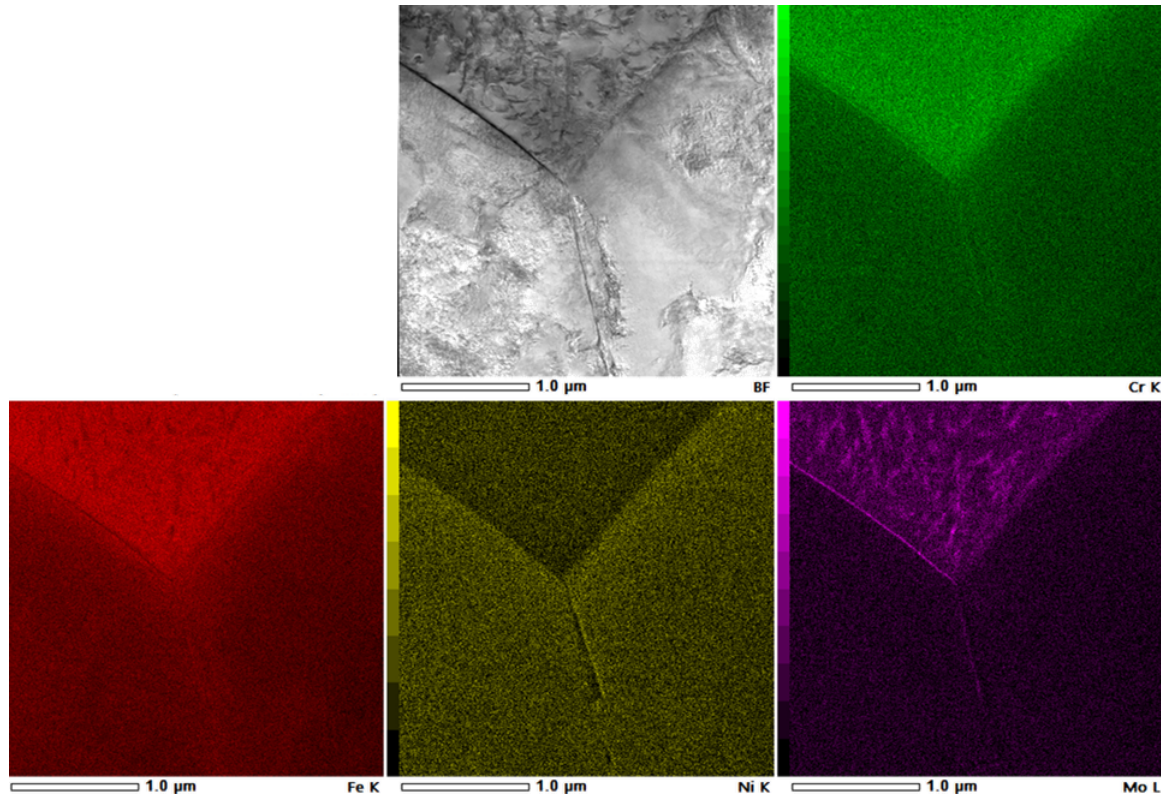


FIGURE 3.30 – Cartographie X (Cr-K en vert, Fe-K en rouge, Ni-K en jaune, Mo-L en rose) à un joint triple de la coulée 3.5Mo après trempe et revenu à 590 ° C

seront en-dessous du seuil de détection. C'est pourquoi, la microstructure a également été observée au MET. Afin d'identifier les phases, une cartographie X a permis de mettre en avant des différences de composition chimique à un joint de grains triple (Figure 3.30). Autour de ce joint de grain, deux grains semblent plus riches en nickel et plus pauvres en fer, chrome et molybdène que le troisième. Des figures de diffraction (Figure 3.31) ont été tracées sur les trois grains pour associer les variations de composition chimique aux phases. L'analyse du paramètre de maille permet de discriminer un grain cubique centré ferritique ou martensitique d'un grain cubique à faces centrées austénitique. Comme la nuance est à bas carbone, il n'est pas possible de différencier un grain ferritique d'un grain martensitique, car leur paramètre de maille sont trop proches. Néanmoins, les figures de diffraction montrent bien la présence de deux grains austénitiques et un grain ferritique/martensitique, qui est cohérent avec l'analyse chimique. Donc, les grains riches en nickel peuvent être associés à des grains austénitiques.

Comme vu auparavant avec l'EBSD, la taille des grains austénitiques varie sur une grande plage. Une cartographie X (Figure 3.32) met en avant des grains riches en nickel de différentes tailles. Les plus petits grains sont de l'ordre de la centaine de nanomètres. Cette cartographie montre également que l'austénite semble se situer dans les lattes de

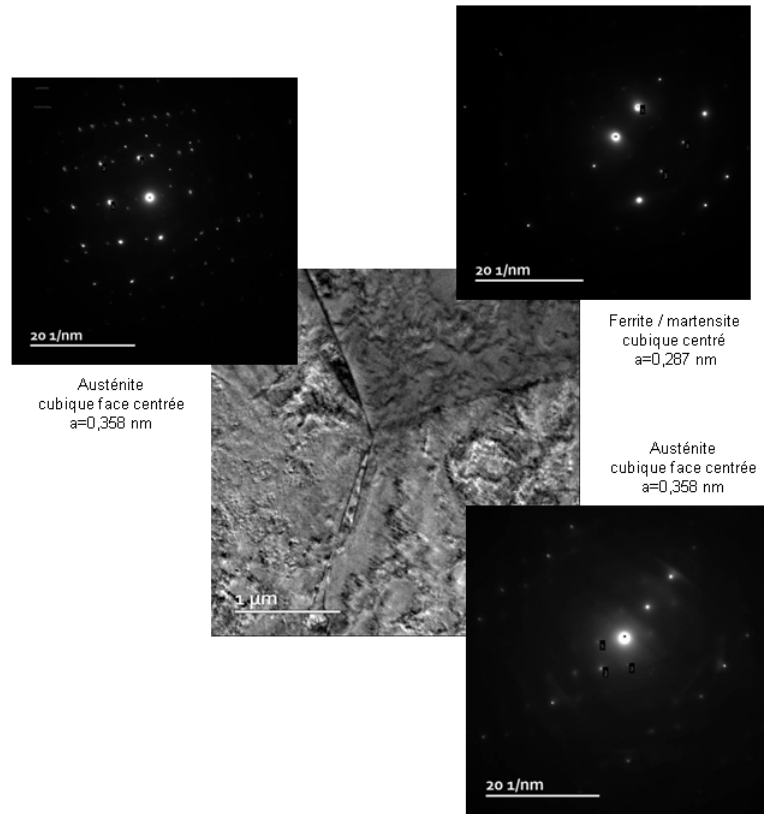


FIGURE 3.31 – Figures de diffraction des grains autour d’un joint triple de la coulée 3.5Mo après trempe et revenu à 590 ° C

martensite et proche des joints de grains. Par ailleurs, la superposition de la cartographie du nickel et du molybdène montre que le molybdène ségrège aux joints de grains et des petits précipités apparaissent également. Cela pourrait correspondre à de la phase  $\chi$  (cf. 3.III.2).

### III.5 Stabilité de l’austénite résiduelle

La fraction d’austénite résiduelle apparaît comme un paramètre clé de l’étude du mécanisme de rupture de nos aciers inoxydables dans ce milieu. Cependant, faire varier cette fraction est délicat. Cela est possible par la modification de la composition nominale de la coulée, par un changement de traitement thermique ou par écrouissage. Dans notre cas, le traitement thermique semble la meilleure voie pour modifier la fraction d’austénite résiduelle sans changer les autres paramètres métallurgiques. Or, cela peut avoir un effet sur le mécanisme de rupture. Il semble donc intéressant d’évaluer la stabilité mécanique de l’austénite résiduelle avec les traitements thermiques.

Pour l’évaluer, des essais de perméation magnétique ont été réalisés sur trois états de



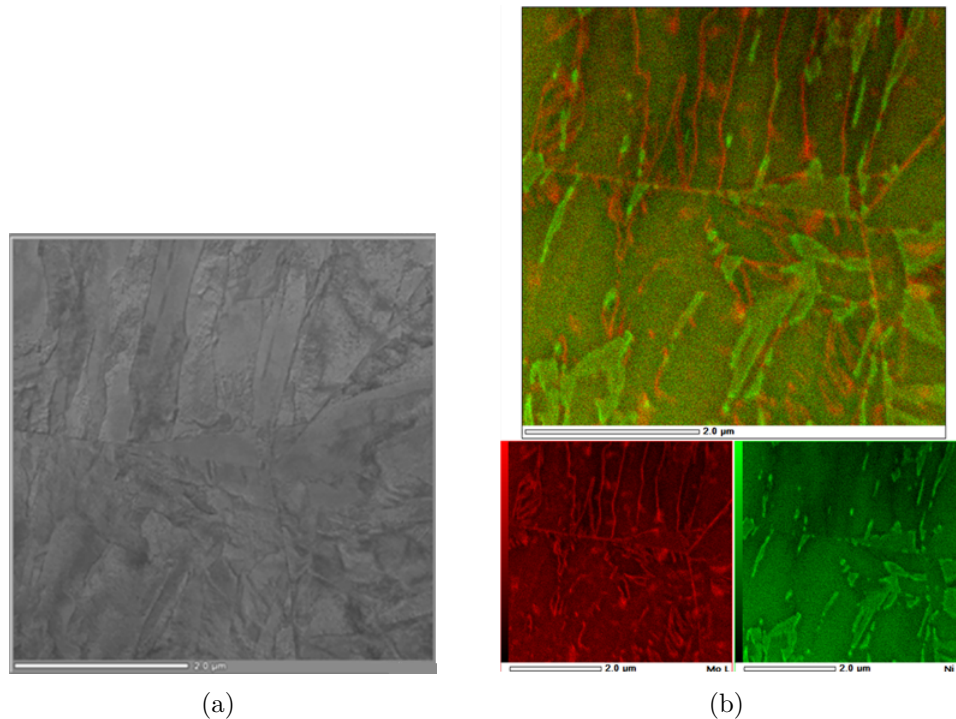


FIGURE 3.32 – (a) Photo en électrons secondaires de la zone étudiée, (b) Cartographie X du nickel et du molybdène de la zone

la coulée 3.5Mo pour différents taux de déformation. La fraction d'austénite résiduelle est alors déterminée à partir des valeurs de courant à saturation. La figure 3.33 donne l'évolution de la fraction d'austénite en fonction du taux de déformation pour la coulée 3.5Mo issue de trempe et après un revenu à 530 °C et 590 °C. Assez clairement, la stabilité de l'austénite dépend du traitement thermique. L'état trempé et celui revenu à 530 °C présente une fraction d'austénite comparable avant déformation, mais la transformation en martensite est beaucoup plus rapide pour l'état issu de trempe. L'état après un revenu à 590 °C présente également une cinétique de transformation en martensite rapide. Il semble donc que l'austénite la plus stable soit obtenue après un traitement de revenu à 530 °C. Pendant ce revenu, le carbone et l'azote diffuserait dans l'austénite selon le mécanisme de *Quench and Partitioning* [138, 139], ce qui stabilise l'austénite. Cependant, pour des températures de revenu plus élevées, la précipitation de phases peut conduire à la déstabilisation de l'austénite.

### III.6 Bilan sur l'évolution de la microstructure pendant le revenu

L'évolution de la microstructure de la coulée 3.5Mo pendant le revenu est décrite sur la figure 3.34 de manière schématique. Après la trempe, la microstructure contient

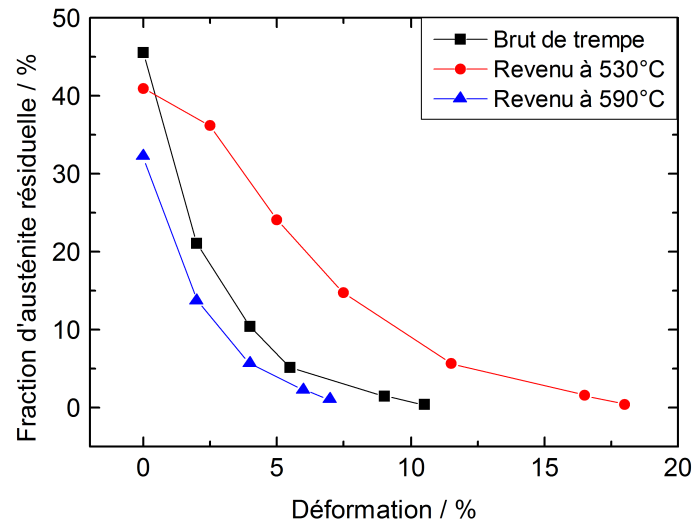


FIGURE 3.33 – Fraction d'austénite en fonction de la déformation dans la coulée 3.5Mo pour différents traitements thermiques : issu de trempe, après un revenu à 530 ° C, après un revenu à 590 ° C

20% de ferrite  $\delta$ , 40% d'austénite résiduelle  $\gamma$  et 40% de martensite primaire  $\alpha'_I$ . La transformation martensitique n'est pas complète, car le point  $M_s$  est très proche de la température ambiante (44 ° C). Pendant le revenu entre 530 ° C et 620 ° C, de la précipitation va avoir lieu. Cette précipitation va ainsi appauvrir l'austénite résiduelle en éléments d'alliage et donc augmenter son point  $M_s$ . L'augmentation de ce point  $M_s$  aura alors pour conséquence de réduire la fraction d'austénite résiduelle lors du refroidissement. Par ailleurs, plus la température de revenu sera élevée, plus la cinétique de précipitation sera rapide. Néanmoins, à partir d'une certaine température, la coalescence des précipités est possible ainsi que la formation d'austénite de réversion, si la température est au-dessus du point  $A_{c1}$ . Ainsi la fraction d'austénite résiduelle augmentera lors du refroidissement, comme cela a été observé pour les autres coulées laboratoires.

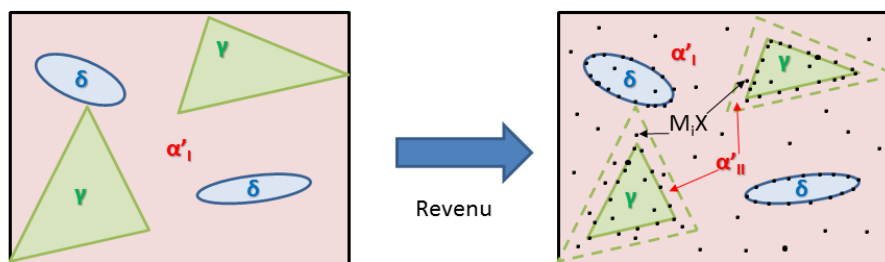


FIGURE 3.34 – Evolution de la microstructure de la coulée 3.5Mo pendant le revenu

## Bilan du chapitre

Les principales conclusions du chapitre sont les suivantes :

- L'ajout de molybdène entraîne des modifications profondes de la microstructure et des propriétés mécaniques.
- Les traitements thermiques ont été soigneusement choisis afin d'obtenir les mêmes propriétés mécaniques entre les coulées.
- Le comportement métallurgique des coulées 6Ni, 1.5Mo et 2.25Mo a été caractérisé pour tous les stades de la gamme de fabrication et correspond à un comportement classique pour un acier inoxydable martensitique à bas carbone, à savoir une augmentation de la fraction d'austénite résiduelle avec une augmentation de la température de revenu.
- La coulée 3.5Mo, qui contient de manière significative de l'austénite et de la ferrite, présente un comportement métallurgique atypique : l'austénite résiduelle issue de trempe est déstabilisée pendant le revenu.
- La stabilité de l'austénite résiduelle au sein de la coulée 3.5Mo dépend de la température de revenu.

# Chapitre 4

## Corrosion sans contrainte en milieu $H_2S$

### Introduction

*Afin de comprendre les mécanismes de corrosion sous contraintes des aciers inoxydables super martensitiques dans le milieu  $H_2S$ , nous avons étudié dans un premier temps le comportement électrochimique de ces aciers dans leur état libre de contrainte. En effet, la synergie entre l'environnement, la microstructure et la mécanique imposée rend la compréhension de l'influence de chaque paramètre est très complexe. L'étude des coulées laboratoires et de leur comportement électrochimique permet d'éclaircir l'influence des paramètres environnementaux (pH, teneur en acétates) et du matériau (composition chimique, microstructure) sur la résistance à la corrosion. De plus, ces paramètres influent sur le type de mécanismes de corrosion (localisée ou uniforme) dans le milieu. La nature et la morphologie des produits de corrosion formés dans ce milieu ont été étudiées à travers diverses techniques complémentaires et l'influence de la formation de ces produits de corrosion sur la résistance à la corrosion et sur l'absorption d'hydrogène a été mise en avant afin de comprendre les conséquences de leur formation sur la tenue à la corrosion. Ce chapitre a donc pour objectif de mettre en avant les phénomènes de corrosion apparaissant indépendamment de l'état de contrainte du matériau.*



---

## Sommaire

---

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>I</b>   | <b>Influence du milieu sur la formation des produits de corrosion</b> | <b>105</b> |
| I.1        | Influence du pH . . . . .   | 105        |
| I.2        | Influence des acétates . . . . .                                      | 106        |
| I.3        | Influence de la composition chimique sur la dépassivation . . .       | 109        |
| I.4        | Morphologie de la corrosion en fonction de la teneur en molybdène     | 110        |
| I.4.1      | Cas particulier de la coulée 3.5Mo . . . . .                          | 112        |
| I.5        | Conclusions sur les conditions de dépassivation . . . . .             | 113        |
| <b>II</b>  | <b>Caractérisation des produits de corrosion . . . . .</b>            | <b>113</b> |
| II.1       | Morphologie de la couche des produits de corrosion . . . . .          | 113        |
| II.2       | Caractérisation EDX des produits de corrosion en surface . . .        | 115        |
| II.3       | Caractérisation micro-sonde des produits de corrosion en surface      | 116        |
| II.4       | Caractérisation SDL des produits de corrosion en surface . . .        | 119        |
| II.5       | Dissolution sélective pendant la dépassivation . . . . .              | 120        |
| II.6       | Caractérisation XPS des produits de corrosion en surface . . .        | 121        |
| II.6.1     | Allure générale des spectres . . . . .                                | 121        |
| II.6.2     | Analyse des contributions . . . . .                                   | 122        |
| II.7       | Conclusions sur la nature des produits de corrosion . . . . .         | 127        |
| <b>III</b> | <b>Conséquences de la formation des produits de corrosion . . .</b>   | <b>128</b> |
| III.1      | Résistance à la corrosion . . . . .                                   | 128        |
| III.2      | Absorption d'hydrogène . . . . .                                      | 132        |

---

## I Influence du milieu sur la formation des produits de corrosion

La caractérisation du comportement électrochimique de nos coulées laboratoires en milieu H<sub>2</sub>S permet d'apporter des clés de compréhension sur la tenue à la corrosion sous contrainte. La nature et les conditions de formations des produits de corrosion sont notamment des éléments importants pour expliquer la tenue ou non d'une nuance. C'est pourquoi, nous nous efforcerons ici de caractériser ces paramètres ainsi que l'influence des produits de corrosion sur l'absorption d'hydrogène pouvant mener à de la fragilisation.

### I.1 Influence du pH

La résistance à la corrosion d'un acier inoxydable est souvent donnée en fonction du pH. La coulée 0.8Mo, coulée industrielle, présente une différence de comportement en corrosion sous contrainte entre le pH=3,5 et pH=4,0. Pour comprendre l'origine de ce changement de comportement, des courbes de polarisation ont été tracées sur des échantillons sans contrainte à ces deux pH (Figure 4.1). La courbe à pH=4,0 est caractéristique d'un acier inoxydable présentant un domaine passif. Cela se caractérise par un potentiel de corrosion élevé, une densité de courant de corrosion de  $1 \mu\text{A cm}^{-2}$  et la présence d'un palier de passivité entre  $-0,25 V_{\text{ECS}}$  et  $0,15 V_{\text{ECS}}$ . Dans la zone de passivité, la densité de courant reste faible (inférieure à  $1 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) avant de croître brusquement pour des valeurs de potentiel supérieures à  $0,15 V_{\text{ECS}}$ . Cette augmentation de courant est liée à la corrosion localisée (piqûration), comme le confirme des observations visuelles des échantillons après essai. En effet, après essai, la surface est majoritairement passive (non attaquée) mais de multiples piqûres sont présentes en fin de polarisation.

La courbe à pH=3,5 présente une densité de courant de corrosion de l'ordre de  $40 \mu\text{A cm}^{-2}$ , qui ne peut pas être considérée comme une densité de courant de passivité. De plus, le potentiel de corrosion est bien plus négatif qu'à pH=4 ( $-0,6 V_{\text{ECS}}$ ) et aucun palier de passivité n'est visible. Après la polarisation, l'échantillon est recouvert de produits de corrosion qui forment un film noir à la surface de l'échantillon. Il est donc légitime de décrire l'acier inoxydable dans un système de corrosion active à pH=3,5. Par conséquent, cela suggère que les produits de corrosion qui se forment à pH=3,5 et qui forment un film noir à la surface de l'échantillon ne sont pas protecteurs, car la densité de courant de corrosion ne diminue pas suite à la formation de ces produits de corrosion. (cf. Figure 4.2.b.). La perte de résistance à la corrosion sous contrainte à pH=3,5, déjà décrite dans la littérature [73, 140], doit très probablement être liée à ce changement abrupte de comportement en corrosion entre pH=3,5 et 4.

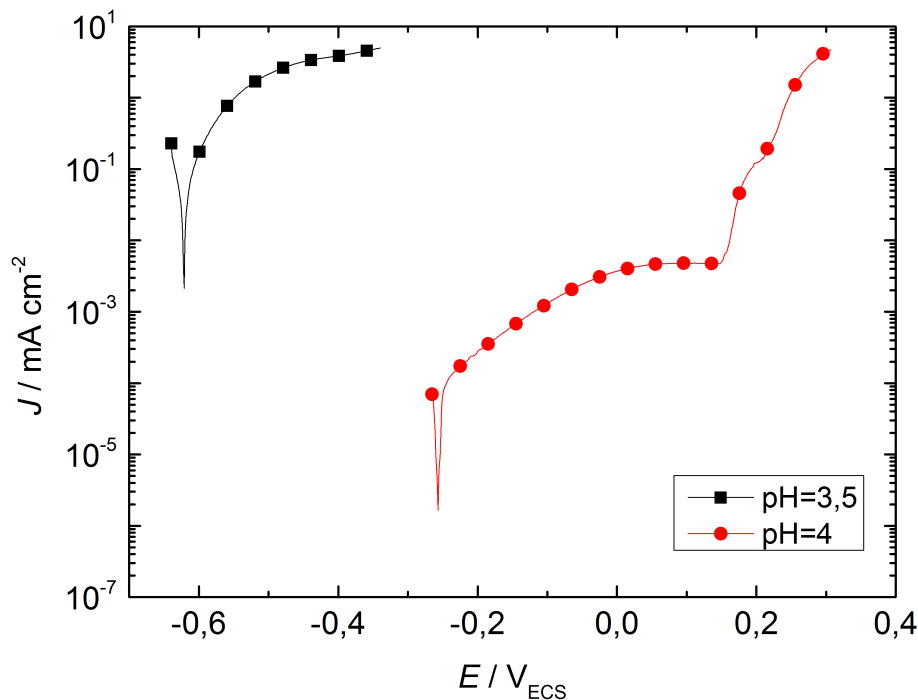


FIGURE 4.1 – Courbes de polarisation de 0.8Mo à différents pH dans la solution NACE B

Le pH de l'environnement corrosif est donc un paramètre important pour la tenue en corrosion. Pour le stabiliser, notamment sur les longues durées d'essai de corrosion sous contrainte, un tampon d'acide acétique et d'acétates de sodium peut être utilisé. Cependant, les acétates peuvent avoir un effet sur la cinétique de corrosion.

## I.2 Influence des acétates

Les acétates sont connus pour être des forts adsorbats qui peuvent intervenir dans la réactivité surfacique. Ils peuvent donc jouer un rôle dans la cinétique de formation des produits de corrosion [141]. En effet, en traçant les courbes de polarisation du 0.8Mo dans des solutions avec différentes teneurs en acétate et en acide acétique, le comportement électrochimique du métal varie. La figure 4.2 montre l'état de surface des pastilles après 4h de vieillissement dans la solution NACE B (qui contient  $25\ g\ L^{-1}$  d'acide acétique et  $4,1\ g\ L^{-1}$  d'acétate de sodium) et dans  $50\ g\ L^{-1}$  NaCl. Le dépôt foncé apparaît sur les deux pastilles mais il semble moins épais sur celle qui a été vieillie dans la solution de  $50\ g\ L^{-1}$  de NaCl (sans acétates).

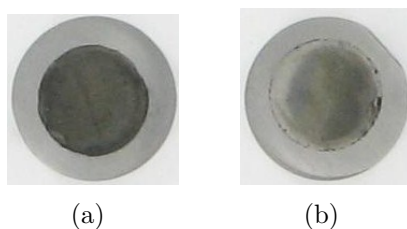


FIGURE 4.2 – Pastilles de 0.8Mo après 4h de vieillissement dans (a) NACE B (avec acétates), (b) 50 g L<sup>-1</sup> NaCl (sans acétate)

Pour comprendre cette différence de comportement, un suivi de potentiel a été réalisé pendant le vieillissement ainsi qu'une courbe de polarisation après 4h de vieillissement. Les courbes de polarisation sont représentées sur la figure 4.3. La courbe dans la solution NACE B présente une densité de courant de corrosion de l'ordre de 100  $\mu\text{A cm}^{-2}$  et un potentiel de corrosion de -620 mV<sub>ECS</sub>. La courbe dans la solution de 50 g L<sup>-1</sup> NaCl présente une densité de courant de corrosion de l'ordre de 5  $\mu\text{A cm}^{-2}$  et un potentiel de corrosion de -610 mV<sub>ECS</sub>. Néanmoins, l'allure de la branche anodique est similaire dans les deux cas. Le fait que la densité de courant de corrosion soit plus important dans la solution NACE B peut expliquer le fait que le dépôt noir soit plus épais dans ce cas. En effet, la densité de courant de corrosion caractérise la cinétique de formation des produits de corrosion.

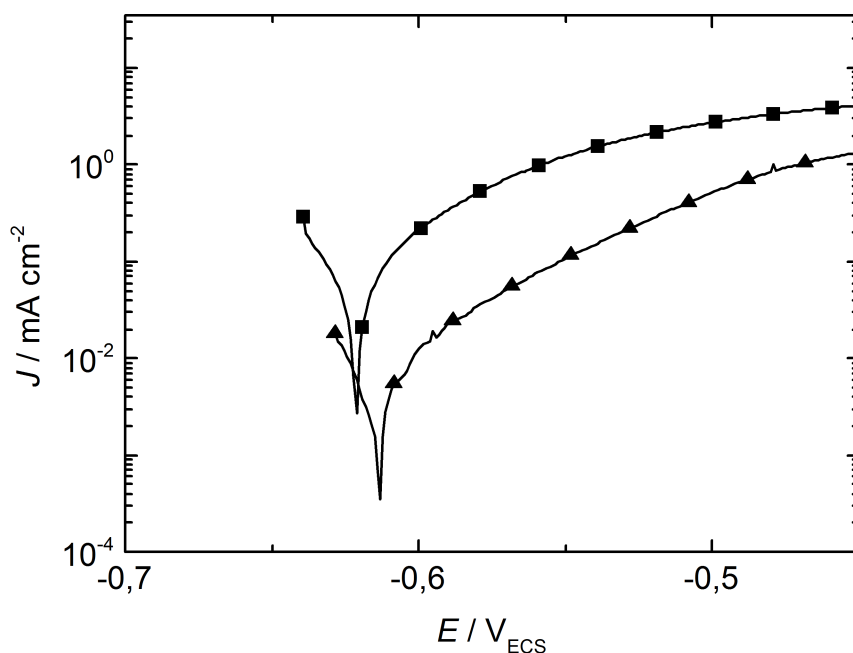


FIGURE 4.3 – Courbes de polarisation du 0.8Mo à pH=3,5 dans la solution (■) NACE B (avec acétates) (▲) 50 g L<sup>-1</sup> NaCl (sans acétate)

Pour expliquer la différence du courant de corrosion entre le milieu NACE B et  $50 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$ , il faut regarder la branche cathodique représentée sur la figure 4.4. En effet, la différence de courant entre les deux courbes diminue vers les potentiels les plus élevés, ce qui indique une faible différence de comportement anodique. Mais le comportement de la branche cathodique varie d'une solution à l'autre. L'allure générale de la branche cathodique est identique, mais dans la solution NACE B, la densité de courant correspondante est augmentée de deux décades. Cela signifie que les acétates semblent influencer sur l'allure de la branche cathodique et non celle de la branche anodique [142, 143]. Les branches théoriques cathodiques et anodiques menant aux courbes expérimentales ont été tracées. Cela permet d'explicitier les conséquences de la translation de deux décades de la branche cathodique sur la courbe expérimentale : le courant de corrosion augmente car la branche cathodique coupe la branche anodique pour une densité de courant plus élevée et par conséquent le potentiel de corrosion obtenu sera légèrement plus élevé.

Or la branche cathodique correspond à la réduction du proton. Il est donc légitime de penser que les acétates catalysent la réduction des protons. Cet effet n'est pas anodin dans la rupture des éprouvettes de corrosion sous contrainte, car la rupture semble être due à une fragilisation par hydrogène (cf. 5.I.3). Donc, l'augmentation de la cinétique de réduction du proton pourrait favoriser cette fragilisation.

Par ailleurs, il est intéressant de noter qu'entre la solution NACE B ( $50 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$ ,  $25 \text{ g L}^{-1}$  acide acétique,  $4,1 \text{ g L}^{-1}$  acétate de sodium) et la solution NACE C ( $50 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$ ,  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  acétate de sodium), seules les proportions du couple acido-basique acide acétique/acétate de sodium varient. En testant la coulée 0.8Mo dans ces deux solutions à  $\text{pH}=3,5$ , le suivi du potentiel de corrosion est identique. Et, les différences obtenues sur les courbes de polarisation sont identiques à celles observées sur les courbes présentées sur les figures 4.3 et 4.4, mais avec des écarts de valeurs plus faibles. Cela semble montrer que les mécanismes mis en jeu sont identiques dans les deux solutions mais avec une cinétique différente au potentiel de corrosion.

Les paramètres de la solution jouent donc un rôle sur la tenue du matériau à la corrosion. Cependant, le milieu est en général subi et non choisi. Le matériau adapté au milieu sera alors choisi en fonction de sa composition chimique.

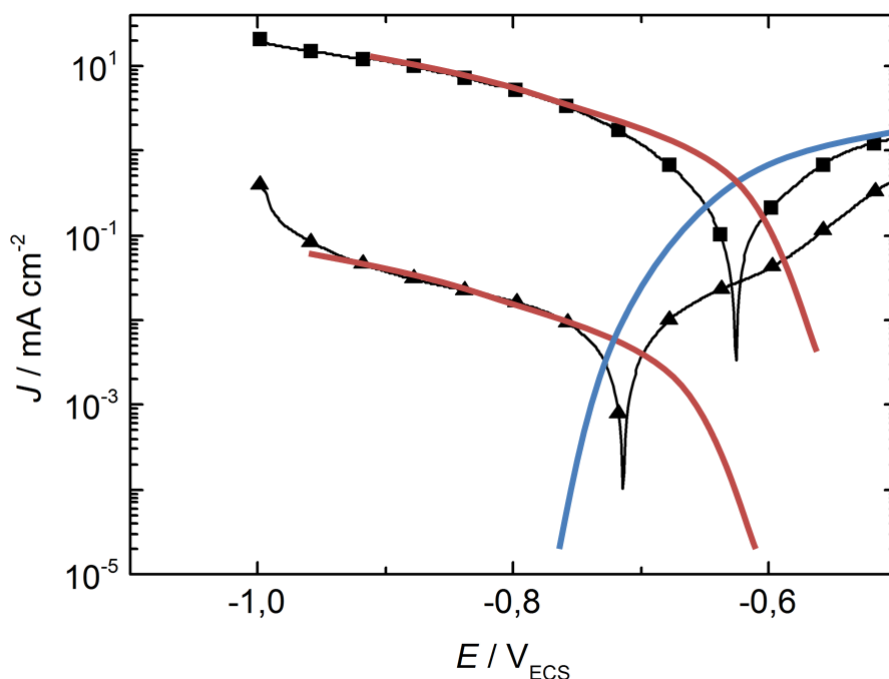


FIGURE 4.4 – Courbes de polarisation du 4418 à pH=3,5 dans la solution (■) NACE B (avec acétates) (▲) 50 g/L NaCl (sans acétate). Les lignes rouges correspondent aux branches cathodiques théoriques et la ligne bleue à la branche anodique théorique pour obtenir la courbe expérimentale.

### I.3 Influence de la composition chimique sur la dépassivation

Afin d'obtenir des propriétés satisfaisantes de résistance à la corrosion sous contrainte à pH=3,5, il est nécessaire de renforcer la résistance à la corrosion du film passif. Pour cela, la composition chimique a été modifiée en ajoutant du molybdène à la nuance. Le molybdène est présent dans le film passif [110, 144] et permet donc d'augmenter la résistance à la corrosion [89, 90] et notamment à la corrosion localisée [110, 145]. La présence de molybdène dans le film passif sera mise en avant par la suite avec des spectres XPS (cf. 4.II.6). Les courbes électrochimiques de ces coulées dans la solution NACE B sont données sur la figure 4.5. Tandis que les coulées 0.8Mo et 1.5Mo présentent un comportement de corrosion active, les autres coulées laboratoires présentent un film passif stable. Cela confirme que l'ajout de molybdène renforce la passivité du métal dans ce milieu. Afin de quantifier ce renforcement, les mêmes mesures ont été réalisées à pH=3,3 et pH=3,0. Les deux coulées laboratoires 2.25Mo et 3.5Mo sont dépassivées pour des pH inférieurs à 3,3 et 3,0 respectivement. Donc, ces ajouts de molybdène dans la composition chimique de la nuance ont permis de diminuer le pH de dépassivation de 3,5 à 3,3 ou 3,0.

Par ailleurs, la montée brusque de courant sur les courbes des coulées 2.25Mo et

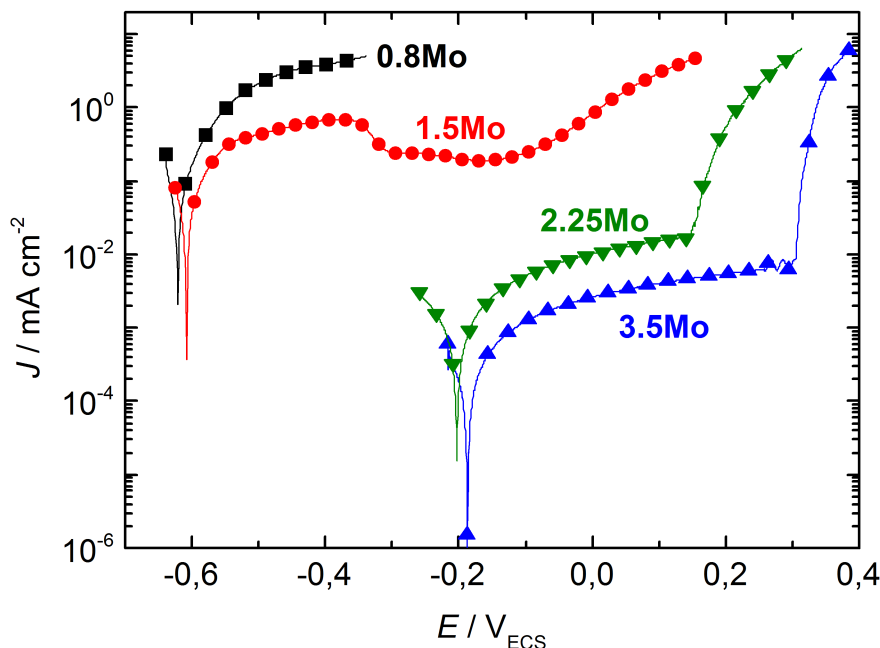


FIGURE 4.5 – Courbe de polarisation après 4h d'exposition dans la solution NACE B (10% H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, pH=3,5) sans contrainte. Les mesures ont été arrêtées au courant limite de 5 mA cm<sup>-2</sup>

3.5Mo, respectivement à 100 mV<sub>ECS</sub> et 300 mV<sub>ECS</sub> est attribuée à la propagation de piqûres stables. Conventionnellement, on définit le potentiel de piqûre de la nuance comme le potentiel pour lequel le courant dépasse 100 μA cm<sup>2</sup>. Le PREn (cf 1.IV.4.1) est un indicateur pour classer les coulées en fonction de leur potentiel de piqûre. Dans notre cas, la coulée 3.5Mo qui a un PREn plus élevé par l'addition de molybdène en quantité plus importante, présente bien un potentiel de piqûre ( $E_{pit}=0,32$  V<sub>ECS</sub>) plus élevé que la coulée 2.25Mo ( $E_{pit}=0,17$  V<sub>ECS</sub>), dont le PREn est inférieur.

Le potentiel de piqûre est un bon indicateur sur la tenue à la corrosion, mais il ne renseigne pas sur la morphologie de la corrosion localisée. Or, la formation de multiples petites piqûres n'aura pas la même incidence que la formation d'une unique piqûre profonde sur le champ de contrainte lorsque l'échantillon est sous contrainte.

#### I.4 Morphologie de la corrosion en fonction de la teneur en molybdène

La passivité n'est pas un critère suffisant pour assurer une résistance à la corrosion sous contrainte valide [73]. Afin de comprendre pourquoi, l'analyse de la surface des

pastilles après les essais électrochimiques a été réalisée.

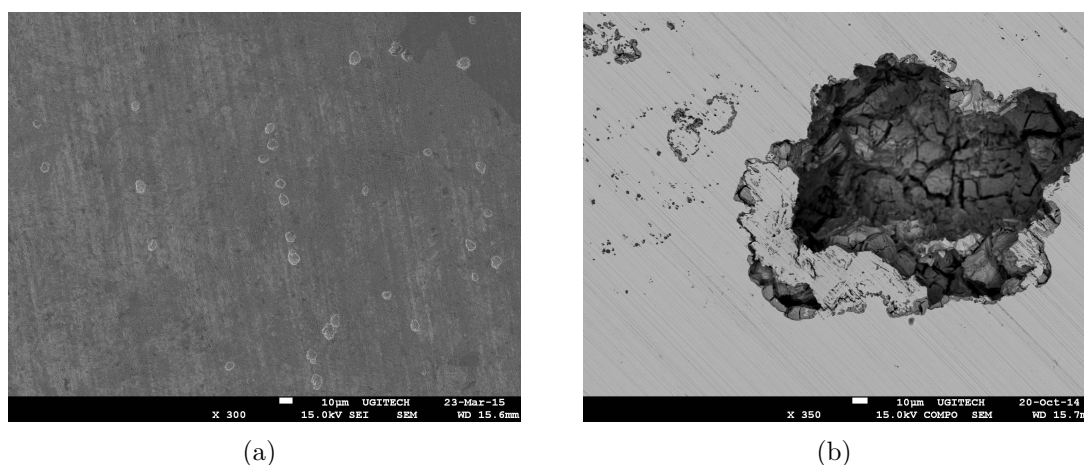


FIGURE 4.6 – Photos MEB de la surface des pastilles après un vieillissement dans NACE B à pH=3,5 pour la coulée (a) 0.8Mo (b) 2.25Mo

Sur la figure 4.6.a, la surface sous le film de produits de corrosion du 0.8Mo obtenue après décapage chimique est représentée. Au-delà du fait que la surface apparaît attaquée suite à la formation d'un film de produits de corrosion, elle présente de nombreuses attaques localisées de type piqûres, probablement formées avant la dépassivation totale de l'échantillon. Comme cela sera montré plus tard (cf. 4.II.1), le film de produits de corrosion est poreux sur la coulée 0.8Mo, ce qui permet également de la corrosion localisée à l'interface film/métal.

La figure 4.6.b présente la surface du 2.25Mo après vieillissement dans la solution NACE B. L'échelle de la photo est identique à celle de la figure 4.6.a. La piqûre visible est donc bien plus large que dans le cas précédent et des produits de corrosion semblent s'être formés à l'intérieur de la piqûre. La présence d'un film passif semble limiter le nombre de sites d'attaques localisées, mais en cas de non repassivation au sein de la piqûre, l'attaque est plus profonde, comme cela a été observé sur une vue transversale. Il semble qu'il y ait donc deux mécanismes de corrosion localisée. Dans le premier cas, sous la couche de produits de corrosion, de nombreuses et peu profondes attaques localisées apparaissent sous le film de produits de corrosion formé par une corrosion généralisée. Dans le second cas, la surface est passivée mais quelques larges et profondes piqûres semblent se former. De plus, des produits de corrosion semblent s'accumuler à l'intérieur des piqûres. Cette formation de produits de corrosion peut s'expliquer par le fait que le pH en fond de piqûre est plus faible. En effet, en fond de piqûre, la dissolution du métal sans renouvellement de la solution entraîne un enrichissement local en protons, qui fait baisser localement le pH [146]. Or, comme il a été montré dans le paragraphe précédent



(4.I.3), pour la coulée 2.25Mo, les produits de corrosion se forment à partir du pH=3,3. Donc, il est probable que le pH en fond de piqûre soit suffisamment bas pour former des produits de corrosion.

### I.4.1 Cas particulier de la coulée 3.5Mo

La coulée 3.5Mo possèdent trois phases différentes en quantité significative, ainsi, une analyse EBSD a été réalisée pour identifier les sites d'initiation de piqûre et les phases ou interphases dans lesquelles apparaissent les piqûres. Pour cela, des piqûres ont été initiées par un balayage en potentiel et en arrêtant lorsqu'une densité de courant de  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$  est atteinte. Puis l'échantillon a subi une légère attaque OPS (solution aqueuse basique de silice colloïdale) pour révéler la structure au MEB. La figure 4.7 représente deux piqûres caractéristiques observées sur l'échantillon. L'initiation des piqûres semblent avoir lieu aux joints de grains des anciens grains austénitiques ou directement dans ces grains. Au vue de la finesse des grains de martensite, il n'est pas possible de déterminer si l'initiation a lieu aux joints de grains ou dans le grain de martensite. Néanmoins, aucune piqûre n'a été observée dans la ferrite. Ce résultat est plutôt attendu, étant donnée que la ferrite est enrichie en chrome et en molybdène, ce qui augmente la résistance à la corrosion localisée de la phase. La ferrite ne sera donc pas un point faible dans la corrosion localisée de la nuance.

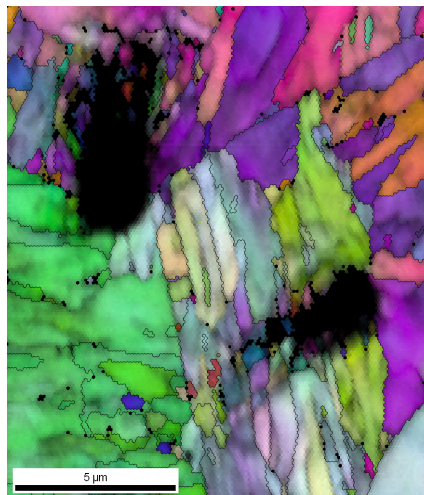


FIGURE 4.7 – Cartographie d'orientation [100] dans une zone piqûrée du 3.5Mo après polarisation anodique

## I.5 Conclusions sur les conditions de dépassivation

Tout d'abord, l'ajout de molybdène dans la composition chimique de la nuance semble diminuer le pH de dépassivation dans le milieu NACE B. Par ailleurs, il a été montré que les acétates semblaient catalyser la réduction des protons, ce qui induit une augmentation de la densité de courant de corrosion. Enfin, la morphologie des attaques localisées sur les coulées laboratoires diffère par leur taille et leur nombre. Néanmoins, dans chacun des cas, des produits de corrosion ont été observés soit à la surface dans le cas d'échantillons dépassivés, soit au fond des piqûres pour les échantillons passivés. Cette omniprésence des produits de corrosion laisse supposer qu'ils jouent un rôle dans le mécanisme de corrosion sous contrainte.

## II Caractérisation des produits de corrosion

Quand le métal est dépassivé, une couche de produits de corrosion apparaît sous la forme d'un film noir. Ces produits de corrosion pourraient jouer un rôle direct ou indirect dans le mécanisme de rupture en corrosion sous contrainte. C'est pourquoi, il est nécessaire de caractériser la nature de ces produits afin de mieux comprendre leur rôle dans le mécanisme de rupture.

### II.1 Morphologie de la couche des produits de corrosion

Tout d'abord, l'épaisseur de ce film noir a été mesurée sur une pastille de 0.8Mo qui a subi un vieillissement de 200h dans la solution NACE B. Pour cela, la pastille a été nickelée avant observation, afin de faciliter la mesure de l'épaisseur du dépôt. Comme le montre la figure 4.8, l'épaisseur du film noir après 200h de vieillissement est irrégulière et de l'ordre de 30 à 50  $\mu\text{m}$ . Cela signifie qu'il devrait être suffisamment épais pour être détecté par les différentes méthodes physiques. Par ailleurs, l'image montre le caractère poreux de ce film. Cela peut expliquer son caractère non protecteur (cf. 4.I.1).

En observant plus précisément l'interface produits de corrosion/matrice, l'attaque de la matrice forme des dendrites le long des lattes de martensite. Afin d'identifier la phase attaquée, une cartographie EBSD a été réalisée (Figure 4.9). La matrice se situe en haut de la cartographie et la couche de produits de corrosion en bas. Tout d'abord, les produits de corrosion ne semblent pas diffracter, ce qui pourrait indiquer que la couche de produits de corrosion est amorphe. Pour vérifier cette hypothèse, la diffraction des rayons X et la microscopie à transmission ont été utilisés pour déterminer la cristallinité des produits de

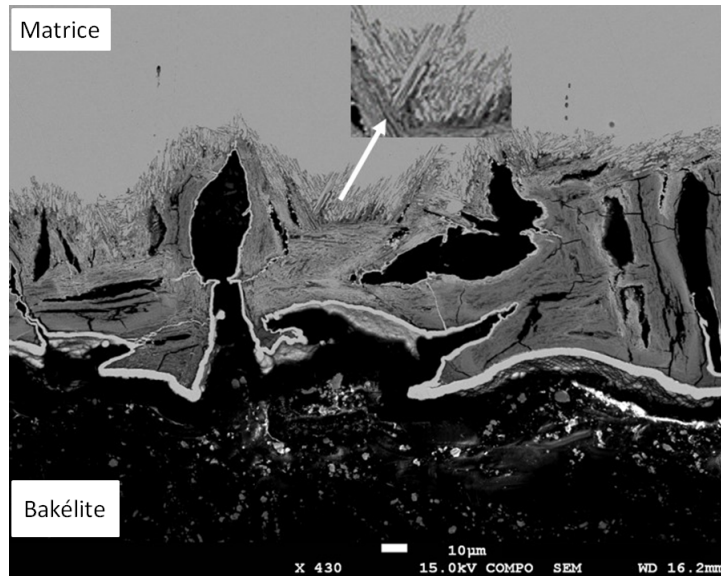


FIGURE 4.8 – Photo MEB (x430) d'une pastille 0.8Mo après 200h de vieillissement en solution NACE B

corrosion. Or aucune de ces deux techniques n'a permis d'observer le signal d'un cristal malgré une épaisseur de plusieurs microns de la couche, ce qui confirme le caractère amorphe des produits de corrosion. Le front d'avancement de la couche de produits de corrosion ne semblent pas suivre particulièrement la microstructure, même si les joints de grains sont un peu plus profondément attaqués que les grains.

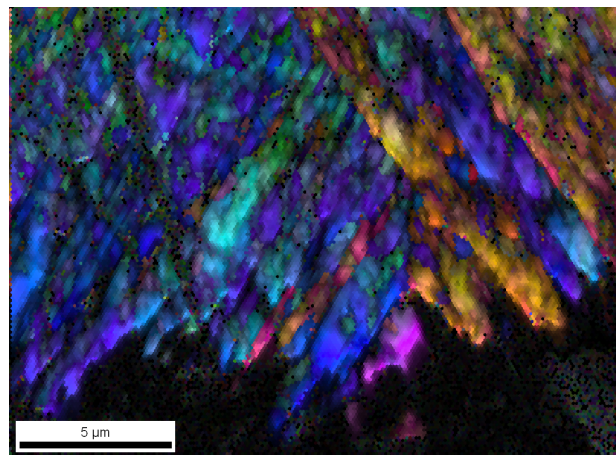


FIGURE 4.9 – Cartographie d'orientation [100] à l'interface métal/couche de produits de corrosion sur la coulée 0.8Mo

En regardant le dépôt par-dessus (Figure 4.10), le dépôt apparaît bien craquelé. De plus, les plus grandes craquelures semblent suivre les anciens joints de grains austénitiques et les joints de grains martensitiques. Cela pourrait indiquer donc une dissolution préférentielle des joints de grains. Aussi, les tâches claires visibles dans les craquelures correspondent à la matrice. Cela montre bien que le dépôt ne recouvre

pas efficacement la matrice pour la protéger. Néanmoins, il est important de rester prudent sur ces observations, car cette couche de produits de corrosion est formée en milieu aqueux. Il est donc possible que les craquelures soient apparues au séchage de l'échantillon à la sortie de la cellule de vieillissement.

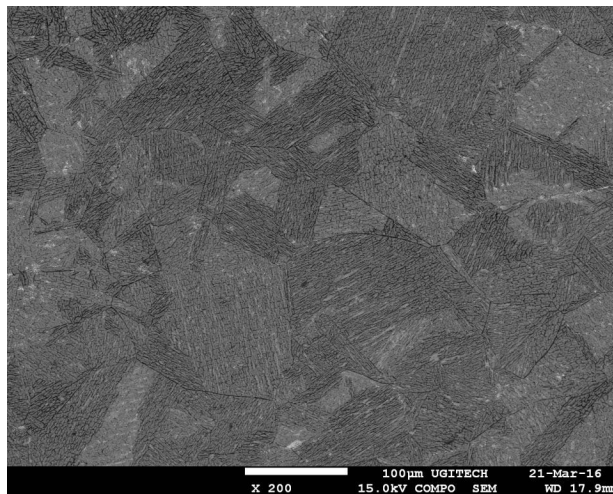


FIGURE 4.10 – Photo MEB (x430) d'une pastille 0.8Mo après 200h de vieillissement en solution NACE B

Pour analyser les espèces en surface, plusieurs techniques complémentaires ont été utilisées (EDX, micro-sonde, SDL et XPS).

## II.2 Caractérisation EDX des produits de corrosion en surface

L'échantillon vieilli 200h dans la solution NACE B a été analysé à l'aide d'une cartographie EDX. Pour cela, l'échantillon a subi un nickelage (dépôt de nickel métallique à la surface de l'échantillon par électrolyse pour séparer le dépôt de la bakélite) après vieillissement pour séparer distinctement le dépôt de la bakélite. Les cartographies de Fe, Cr, Ni, S et O sont données sur la figure 4.11. Les signaux de Fe et de Cr sont concentrés dans la matrice. Le nickel, le soufre et l'oxygène semblent être les éléments principaux de la composition des produits de corrosion, dans laquelle la présence de chrome est tout de même mise en avant dans une moindre mesure.

Il est important de rappeler que la cartographie du soufre doit être analysée avec prudence. En effet, il est important de souligner qu'en EDX, les raies du soufre et du molybdène sont confondues. Il est donc impossible de dissocier le soufre du molybdène par cette technique. Cependant, le film apparaît plus sombre que la matrice en électrons secondaires, ce qui indique qu'il contient des éléments plus légers. Donc la présence de

soufre (bien plus léger que le molybdène) est plus probable dans le film de produits de corrosion. Par ailleurs, ces cartographies montrent que les produits de corrosion ne contiennent pas de fer. Donc, contrairement à ce qui est observé pour les aciers au carbone dans ce même milieu, le film noir n'est pas un sulfure de fer, mais vraisemblablement des sulfures de nickel. De plus, la littérature indique que les sulfures de nickel sont plus stables que ceux de fer [89], ce qui est cohérent avec ce premier résultat.

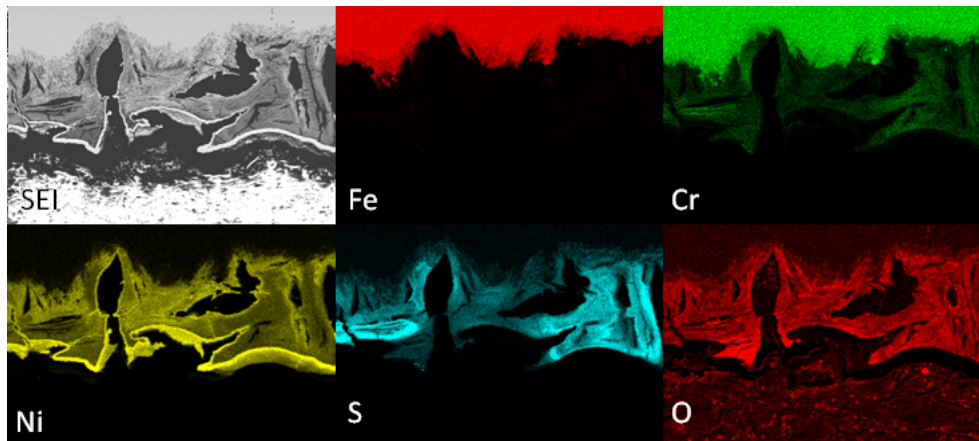


FIGURE 4.11 – Cartographie EDX du 0.8Mo après 200h de vieillissement dans la solution NACE B (Grossissement : x430)

Une cartographie a également été réalisée à l'interface entre la couche de produits de corrosion et la matrice avec un fort grossissement (Figure 4.12). La cartographie confirme bien les résultats précédents. Par contre, il apparaît que les zones riches en nickel et en soufre ne coïncident pas systématiquement dans la couche de produits de corrosion. Cela pourrait indiquer qu'il y ait des sulfures autres que de nickel dans le dépôt, notamment de molybdène qui est confondu avec le soufre dans cette technique. De plus, la cartographie montre que les joints de grains de martensite sont attaqués en premier le long de l'interface produits de corrosion/métal. Mais, la différence de front entre le joints de grain et le grain est inférieure à  $10 \mu\text{m}$ . Donc les joints de grains sont attaqués préférentiellement mais cela n'empêche pas l'attaque du grain.

### II.3 Caractérisation micro-sonde des produits de corrosion en surface

Afin de dissocier le molybdène du soufre sur le film, une cartographie micro-sonde a été réalisée sur la surface de 0.8Mo après vieillissement en analysant le fer, le chrome, le nickel, le soufre et le molybdène (Figure 4.13). La zone correspondant à la matrice du métal se situe à droite de la cartographie. Comme sur la cartographie obtenue par EDX, la

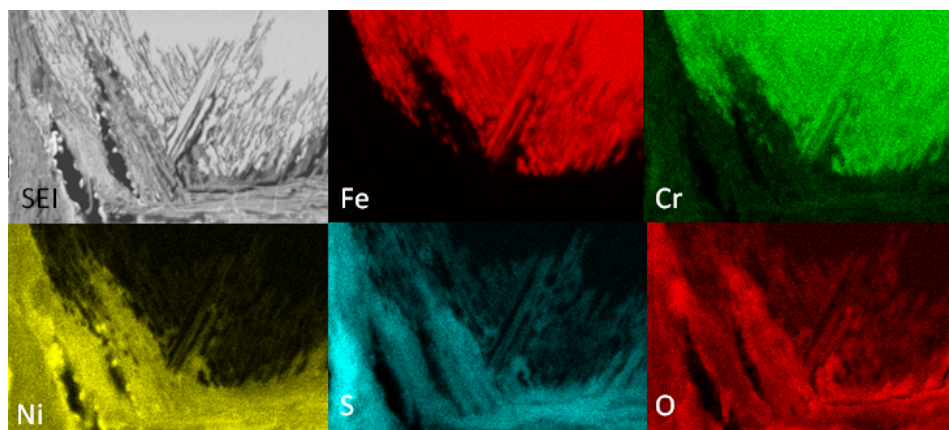


FIGURE 4.12 – Cartographie EDX du 0.8Mo après 200h de vieillissement dans la solution NACE B (Grossissement : x2500)

matrice est bien riche en fer et en chrome. De plus, le molybdène et le nickel sont également présent dans la matrice. La couche de produit de corrosion est quant à elle riche en nickel, en soufre et en oxygène. Des zones riches en molybdène sont également visibles ainsi que des petites zones de chrome. La cartographie de l'oxygène renvoie également un signal dans les pores de la couche de produits de corrosion, qui correspondent à la bakélite. Il est intéressant de remarquer, qu'en extrême surface de cette couche, un fort enrichissement en nickel est visible, qui correspond au nickelage de l'échantillon. Ces cartographies montrent que les zones d'enrichissement en nickel, en molybdène et en chrome au sein de la couche de produits de corrosion ne sont pas les mêmes. Cela indiquerait que plusieurs types de sulfures sont présents dans la couche.

Une traversée de l'extrême surface à la matrice sur l'échantillon a également été réalisée (Figure 4.14). Tout d'abord, il est important de rappeler qu'en micro-sonde les pourcentages massiques ne sont pas systématiquement rapportés à 100% contrairement aux mesures réalisées par EDX, car ils sont rapportés aux mesures faites sur des étalons. Dans les 80  $\mu\text{m}$  analysés, seul le nickel est détecté en quantité significative. Cela correspond donc au nickelage réalisé sur l'échantillon. Puis des pics de soufre et d'oxygène sont associés au nickel, au chrome, et un peu au fer. Il s'agit alors des sulfures métalliques. Les creux des pics correspondent alors aux pores de la couche de produits de corrosion. Au delà de 170  $\mu\text{m}$ , la composition détectée correspond à la composition nominale de la matrice. Cela est en adéquation avec les précédentes analyses. Donc, à partir de ces cartographies, la composition des produits de corrosion semble être majoritairement du soufre, du nickel et du molybdène sur une matrice riche en fer et en chrome. Cependant, ces techniques ne permettent pas de déterminer les liaisons chimiques entre les différents éléments. C'est pourquoi, la surface a été analysée en XPS



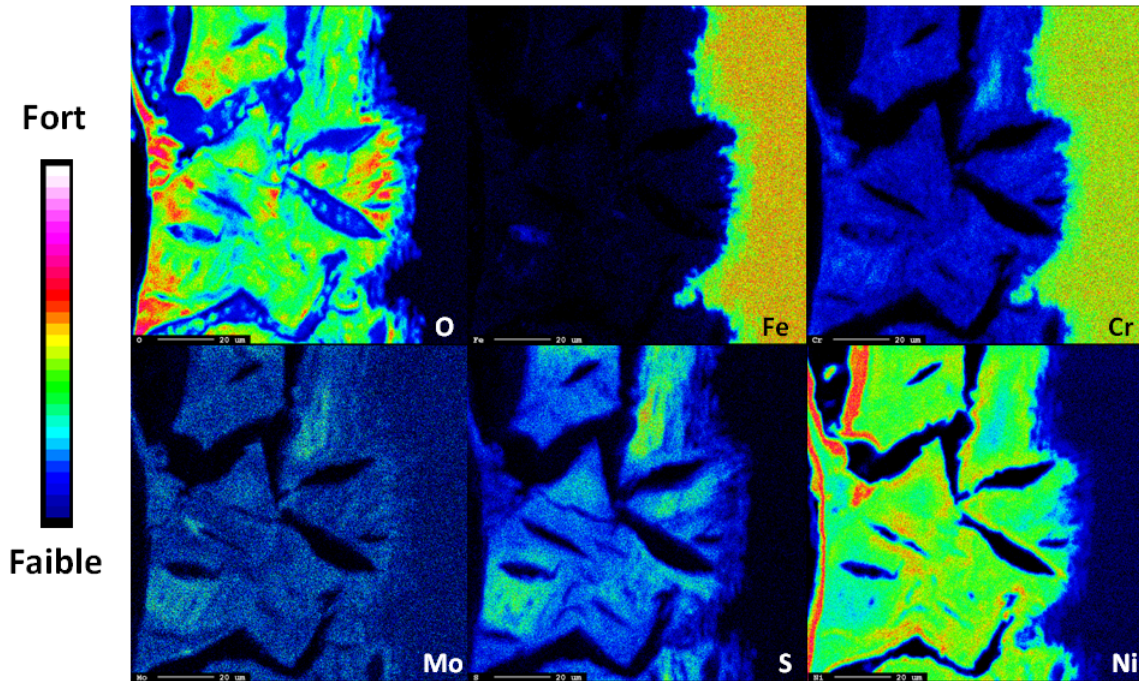


FIGURE 4.13 – Cartographie micro-sonde du 0.8Mo après 200h de vieillissement dans la solution NACE B

afin d’essayer de déterminer les composés présents en surface (cf. 4.II.6). Aussi, la SDL permet de détecter l’hydrogène, ce qui n’était pas possible avec les techniques précédentes.

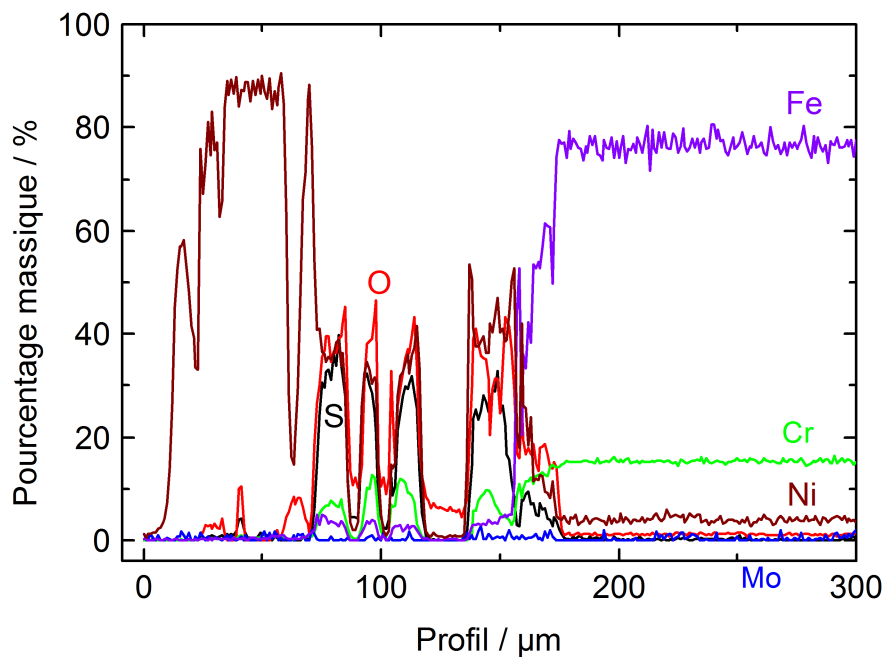


FIGURE 4.14 – Traversée en micro-sonde du 0.8Mo après 200h de vieillissement dans la solution NACE B

## II.4 Caractérisation SDL des produits de corrosion en surface

Cette technique est très intéressante, car elle permet de doser de manière qualitative les éléments de la surface en érodant au fil du temps la surface analysée. De plus, cette technique est sensible à l'hydrogène. Le spectre obtenu sur un échantillon de 0.8Mo vieilli 200h dans la solution NACE B est donné en figure 4.15. Le spectre indique la distribution des éléments à travers le film de la surface externe à la matrice du métal. La surface externe est très riche en soufre, en oxygène et en hydrogène. Puis, les signaux du soufre et de l'oxygène chutent considérablement à travers le film jusqu'à disparaître. Il est intéressant de remarquer que le signal de l'oxygène chute plus rapidement que celui du soufre, suggérant que la couche riche en sulfures est plus épaisse que la couche oxydée. Par ailleurs, le nickel et le molybdène montrent un léger enrichissement dans la partie externe, et tendent ensuite vers une valeur limite dans la couche interne.

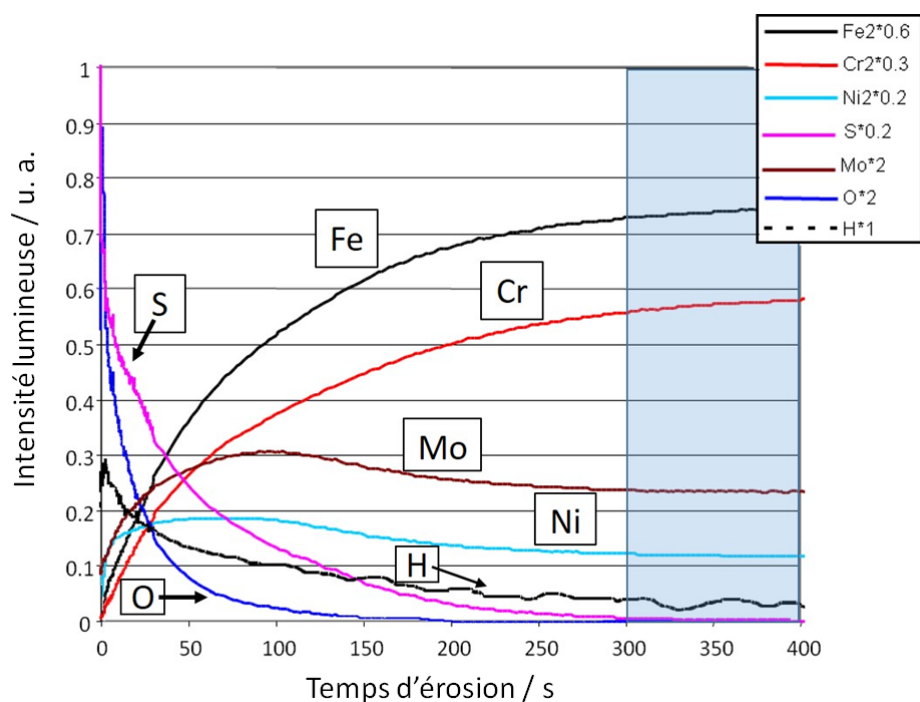


FIGURE 4.15 – Cartographie SDL du 0.8Mo après 200h de vieillissement dans la solution NACE B. La zone bleue entre 300 s et 400 s correspond à la matrice de l'acier. Les facteurs de sensibilité sont données dans la légende.

Le profil d'hydrogène à travers le film, bien que décroissant, ne disparaît pas dans la partie interne du film. Cela montre que l'hydrogène est présent et peut diffuser dans la couche des produits de corrosion jusqu'à environ l'interface film/matrice et reste présent dans la matrice. L'hydrogène est donc absorbé dans la matrice de l'acier inoxydable. En effet, au-delà de 300 secondes d'érosion, les signaux de soufre et d'oxygène sont nuls,



et les signaux de Fe, Cr, Mo, Ni semblent saturer, indiquant que la composition de la matrice est atteinte. Contrairement au soufre et à l'oxygène, le signal de l'hydrogène est toujours clairement présent, ce qui révèle l'absorption d'hydrogène dans la matrice. Cela renforce l'idée que la formation de produits de corrosion pourrait favoriser l'absorption d'hydrogène en agissant comme un réservoir à hydrogène proche de la matrice, ce qui sera vérifié par la suite. De plus, l'absorption de l'hydrogène est probablement sous-estimée dans ce profil. En effet, de l'hydrogène a pu se désorber pendant l'intervalle de temps (quelques jours) entre la fin du vieillissement et l'analyse en SDL.

Au-delà des produits de corrosion restés à la surface de l'échantillon, certains peuvent passer en solution.

### II.5 Dissolution sélective pendant la dépassivation

Après le vieillissement de 200h dans la solution NACE B d'un échantillon de 0.8Mo, la solution prend une teinte violet-noir, ce qui traduit la mise en solution de certains éléments. Afin de les identifier, la solution a été analysée en spectroscopie d'absorption atomique (SAA). Comme la concentration mesurée est fonction du temps d'exposition, de la surface de l'échantillon et du volume de la solution, les résultats sont données sous la forme suivante :  $x_i = \frac{c_i}{\sum_j c_j}$ . Les résultats sont résumés dans la figure 4.16. Seuls trois éléments ont été détectés de manière significative : Fe, Cr et S. Le soufre peut provenir des restes d'H<sub>2</sub>S dissous subsistant malgré le dégazage en azote après le vieillissement. Le fer et le chrome semblent provenir du métal. Les proportions dans lesquelles les deux éléments sont détectés rappellent la composition originelle du métal. Or ni le nickel ni le molybdène n'ont été détectés par SAA. Si ces deux éléments étaient passés en solution comme le fer et le chrome, ils auraient été détectables au SAA. Cela traduit donc une dissolution sélective du chrome et du fer dans ce milieu. Cela est donc cohérent avec les résultats précédents montrant que ces deux éléments sont pas ou peu présents dans la couche de produits de corrosion et sont donc directement dissous dans l'électrolyte pendant la corrosion. Tandis que le nickel et le molybdène se retrouve dans la composition des produits de corrosion.

Jusqu'à présent, les différentes techniques nous ont permis de caractériser la nature élémentaire des produits de corrosion. L'analyse XPS permet alors d'approfondir cette caractérisation.

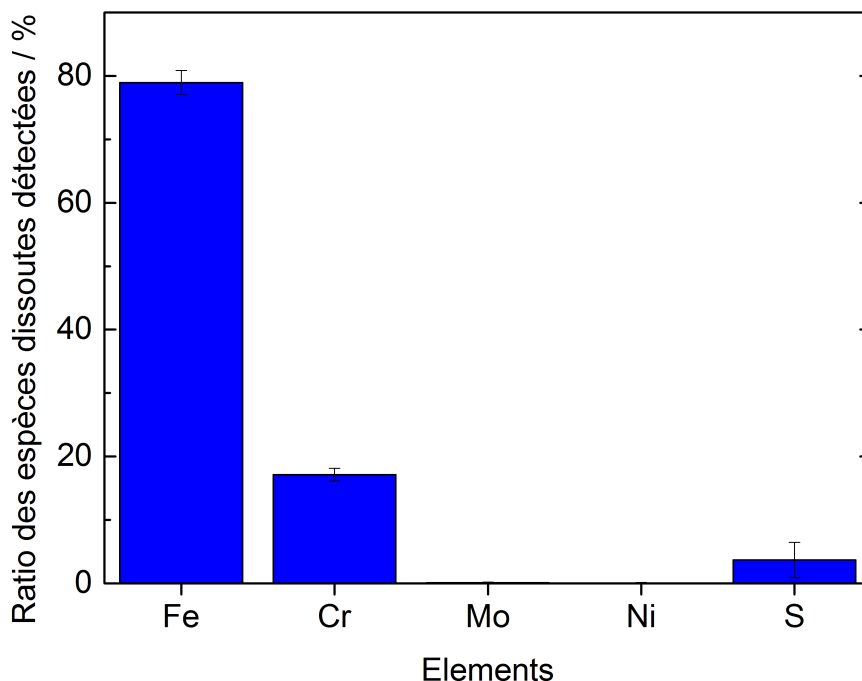


FIGURE 4.16 – Pourcentage des espèces détectées par SAA dans la solution d’immersion

## II.6 Caractérisation XPS des produits de corrosion en surface

La technique d’analyse par XPS permet d’identifier les liaisons chimiques présentes en extrême surface. Par conséquent, il s’agit d’une technique appropriée pour identifier les produits de corrosion, mais elle présente aussi une forte sensibilité à la contamination.

### II.6.1 Allure générale des spectres

Sur la figure 4.17, le spectre général d’un échantillon de 0.8Mo recouvert de produits de corrosion formés dans la solution NACE B est superposé à un échantillon avec seulement le film passif formé naturellement à l’air. Aux hautes énergies de liaison, le spectre de l’échantillon passivé présente un niveau de ligne de base plus élevé que celui de l’échantillon couvert de produits de corrosion. Cette différence est liée au fait que le film de produits de corrosion est plus épais que le film passif formé à l’air, ce qui masque plus efficacement les photoélectrons et les électrons Auger émis par la matrice métallique. Le spectre général du film passif révèle les contributions du chrome, du fer et de l’oxygène ainsi que celle du carbone de contamination. Les contributions du fer et du chrome sont également visibles dans une moindre mesure dans le spectre général des produits de corrosion. Par contre, les contributions du nickel, du molybdène et du soufre

sont clairement visibles sur ce deuxième spectre général. Une analyse plus détaillée de chaque contribution est réalisée par la suite, néanmoins ces résultats préliminaires sont en adéquation avec les résultats précédents qui identifient le nickel, le molybdène et le soufre comme éléments principaux de la composition des produits de corrosion.

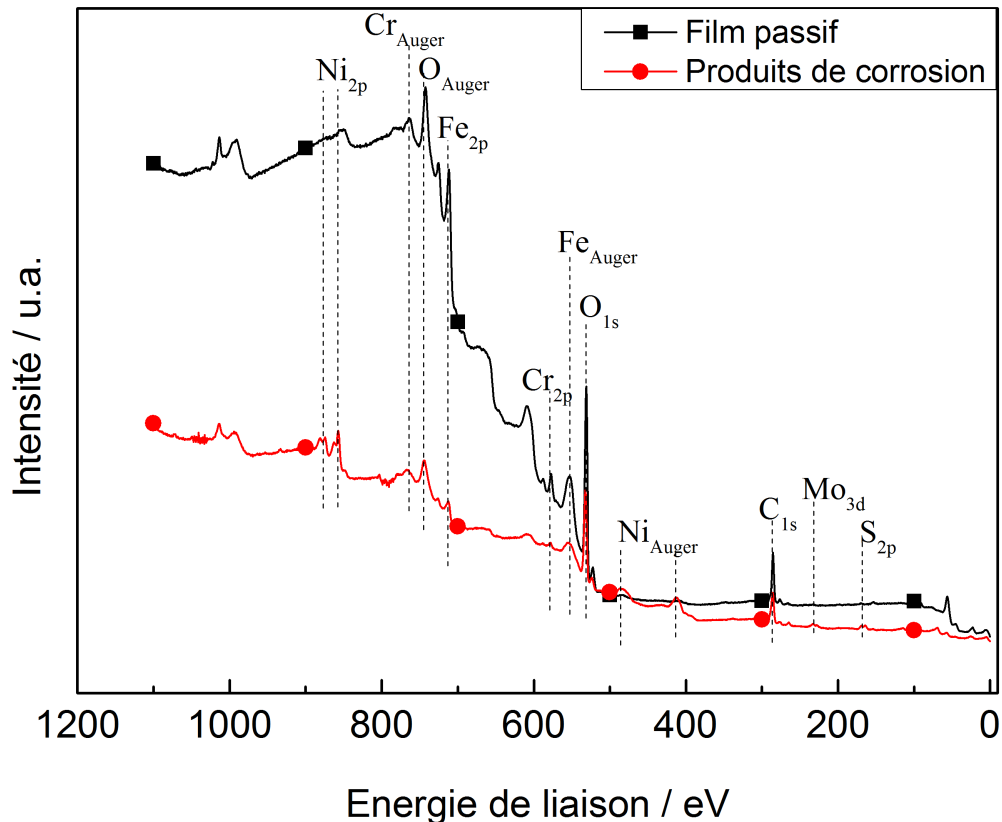


FIGURE 4.17 – Spectre XPS général des produits de corrosion sur le coulé 0.8Mo après 200h de vieillissement dans la solution NACE B

### II.6.2 Analyse des contributions

Une analyse des contributions élémentaires a été réalisée pour le fer, le chrome, le nickel, le molybdène, l'oxygène et le soufre (Figure 4.18).

Tout d'abord, pour les contributions du fer et du chrome dans le film passif, les photopics  $Fe_{2p}$  et  $Cr_{2p}$  à 711 eV et 576 eV respectivement sont communément associés à des oxydes [121, 122, 147]. Par contre, les contributions du fer et du chrome dans les produits de corrosion sont à peine discernables, ce qui indique une faible présence de ces éléments dans la couche de produits de corrosion, comme discuté précédemment. Pour les contributions du nickel et du molybdène, les photopics  $Ni_{2p}$  et  $Mo_{3d}$  sont clairement

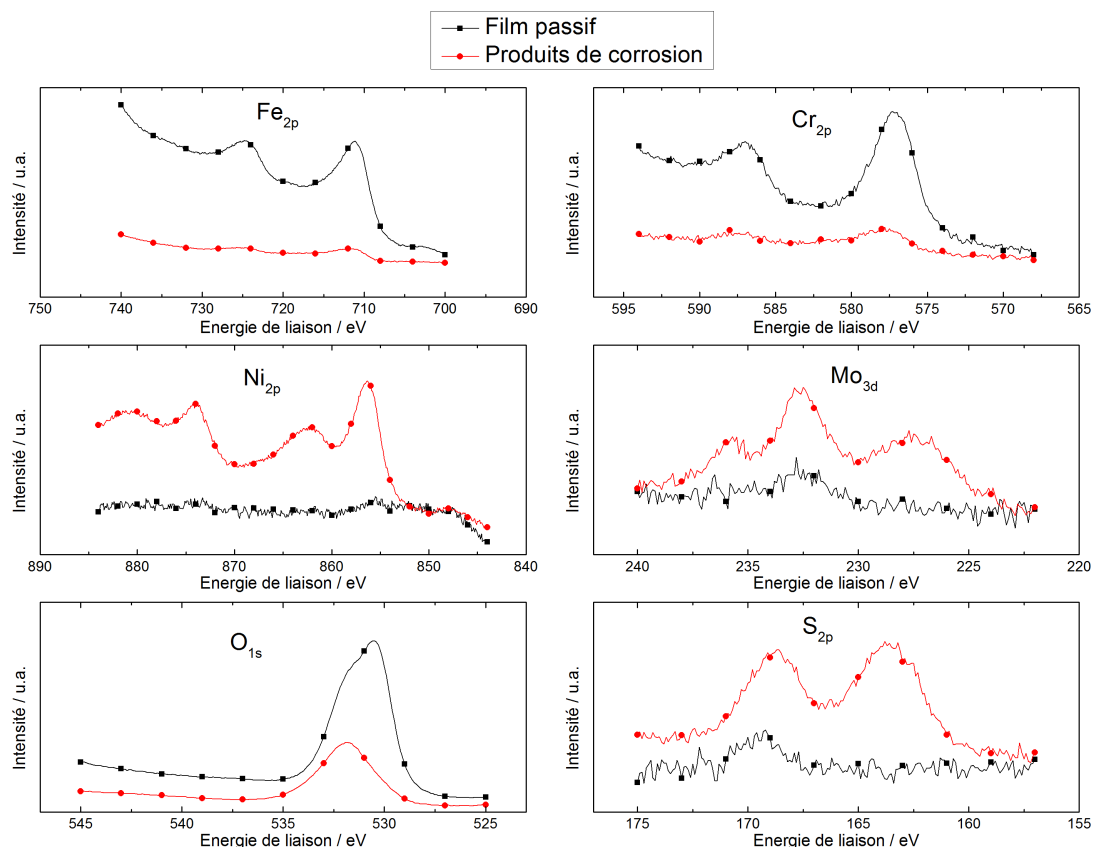


FIGURE 4.18 – Spectres XPS C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub>, Fe<sub>2p</sub>, Cr<sub>2p</sub>, Mo<sub>3d</sub>, Ni<sub>2p</sub> et S<sub>2p</sub> de la coulée 0.8Mo après 200h de vieillissement dans la solution NACE B

présents dans le spectre des produits de corrosion, mais non visibles sur celui du film passif, à l'exception d'une faible contribution autour de 233 eV, qui est généralement associée à des oxydes [121]. Une analyse plus précise des contributions du nickel et du molybdène sera présentée par la suite.

La contribution de l'oxygène (O<sub>1s</sub>) présente deux contributions principales : une à 530 eV pour la liaison Métal-O (oxyde) et une à 532 eV pour la liaison Métal-OH (hydroxyde). Cette dernière peut également correspondre à la contribution de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [131, 133] étant donné que notre milieu est riche en soufre. Assez clairement, le pic dominant est celui des oxydes pour le film passif, tandis que le pic des hydroxydes est dominant pour les produits de corrosion. Enfin, les contributions du soufre sont visibles uniquement dans le spectre des produits de corrosion, ce qui est en adéquation avec les résultats précédents.

Suite à une dispersion des mesures sur des échantillons identiques, il est apparu intéressant d'étudier l'influence du temps passé à l'air entre la fin du vieillissement dans la solution NACE B et la mesure en XPS.

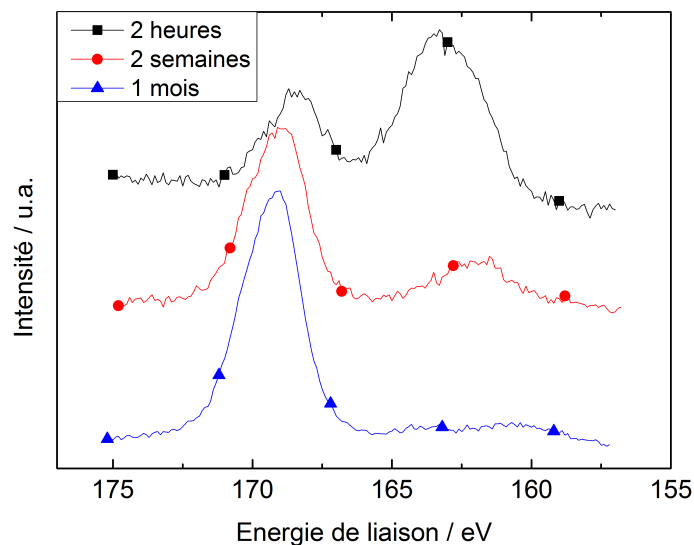


FIGURE 4.19 – Diagramme d'énergie  $S_{2p}$  de 0.8Mo après 200h de vieillissement dans la solution NACE B et différents temps de vieillissement à l'air

Sur la figure 4.19 sont représentés les spectres  $S_{2p}$  obtenus par XPS pour différents temps de vieillissement à l'air. L'échantillon est tout d'abord vieilli 200h dans la solution NACE B puis soumis à 2h de vieillissement à l'air. Ces deux heures de vieillissement représentent le temps entre la sortie de l'échantillon de la solution et l'entrée dans la chambre à vide de l'XPS. Après la mesure du premier spectre, l'échantillon a été sorti du diffractomètre à l'air pendant deux semaines. Puis la manipulation a été répétée pour deux semaines supplémentaires.

Une dépendance claire au temps apparaît sur les deux pics principaux. L'amplitude du pic à 163 eV est importante pour des faibles temps d'exposition à l'air et diminue au fil du temps jusqu'à presque disparaître après 1 mois de vieillissement. À l'opposé, le photopic à 169 eV est déjà présent pour les faibles temps de vieillissement à l'air, et augmente pour devenir la contribution principale après 2 semaines de vieillissement. Bien que la contribution  $S_{2p}$  ait été attribuée à du sulfure d'hydrogène adsorbé à la surface [5], dans nos conditions de vieillissement à l'air présentées sur la figure 4.19, il semble plus pertinent de considérer une contribution de sulfate. En effet, quelques études [131, 133] associent les contributions autour de 163 eV à des sulfures métalliques et celles autour de 169 eV à des sulfates. L'évolution des deux pics de la figure 4.19 corrobore cette interprétation. Dans notre cas, les sulfures (autour de 163 eV) sont progressivement oxydés en sulfates (autour de 169 eV), ce qui fait diminuer ou augmenter progressivement les pics correspondants. Cela est cohérent avec le fort photopic  $O_{1s}$  à 532 eV mentionné

précédemment (Figure 4.18). La contribution des sulfates pour  $O_{1s}$  est donnée autour de 532 eV dans la littérature [131, 133]. Les sulfates ne seraient donc présents qu'en extrême surface et proviendraient d'une oxydation des sulfures métalliques avec l'air. Ce résultat pourrait donc expliquer la forte teneur en oxygène sur une profondeur moins importante que pour le soufre observée en surface sur les analyses SDL de la figure 4.15.

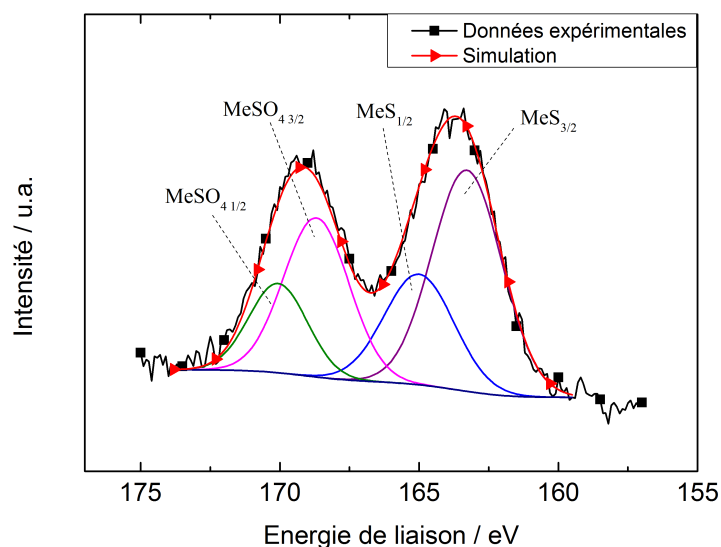


FIGURE 4.20 – Diagramme d'énergie  $S_{2p}$  de 0.8Mo après 200h de vieillissement dans la solution NACE B

Suite à ces résultats, une déconvolution des contributions de  $S_{2p}$  est alors possible en considérant uniquement des sulfures et des sulfates métalliques (Figure 4.20). Par ailleurs, les contributions de  $S_{2p\ 3/2}$  et  $S_{2p\ 1/2}$  ne sont décalées que de 1 eV, les deux contributions ont donc été considérées pour la déconvolution. Dans ce cadre, les contributions à 163,3 eV et 165 eV ont été associées à des sulfures métalliques et celles à 168,7 eV et 170 eV à des sulfates métalliques [131, 129]. Les paramètres de déconvolution trouvés sont donnés en annexe.

Les diagrammes d'énergie centrés sur le molybdène et le nickel sont donnés sur la figure 4.21. Ils ont été obtenus dans les mêmes conditions que celles de la figure 4.19. Après deux heures de vieillissement, trois contributions sont visibles sur le spectre de  $Mo_{3d}$  : une autour de 226 eV, une autre autour de 233 eV et une dernière autour de 236 eV. Pour des temps de vieillissement à l'air plus long, la contribution autour de 226 eV disparaît et les deux autres ne semblent pas évoluer. En ce qui concerne le spectre de  $Ni_{2p}$ , il faut tout d'abord séparer les contributions  $Ni_{2p\ 3/2}$  et  $Ni_{2p\ 1/2}$ . Dans notre cas, les deux types de contributions sont bien séparés. Par conséquent, les contributions pour des énergies de liaison supérieures à 870 eV correspondent à des contributions  $Ni_{2p\ 1/2}$  et

les contributions pour les énergies plus faibles correspondent aux contributions  $\text{Ni}_{2p\ 3/2}$ . Comme les contributions  $\text{Ni}_{2p\ 3/2}$  sont plus intenses, nous nous intéresserons uniquement à celles-ci. A première vue les contributions ne semblent pas varier avec le vieillissement à l'air. Cela est principalement dû au fait que les différentes contributions sont à des énergies proches. Cependant, le pic autour de 862 eV apparaît plus large pour des faibles vieillissements à l'air. Et, ce pic apparaît moins large pour des temps de vieillissement plus longs. Cet effet du vieillissement à l'air sur les spectres  $\text{Mo}_{3d}$  et  $\text{Ni}_{2p}$ , même si cela est moins visible sur ce dernier, est cohérent avec l'interprétation du spectre  $\text{S}_{2p}$ .

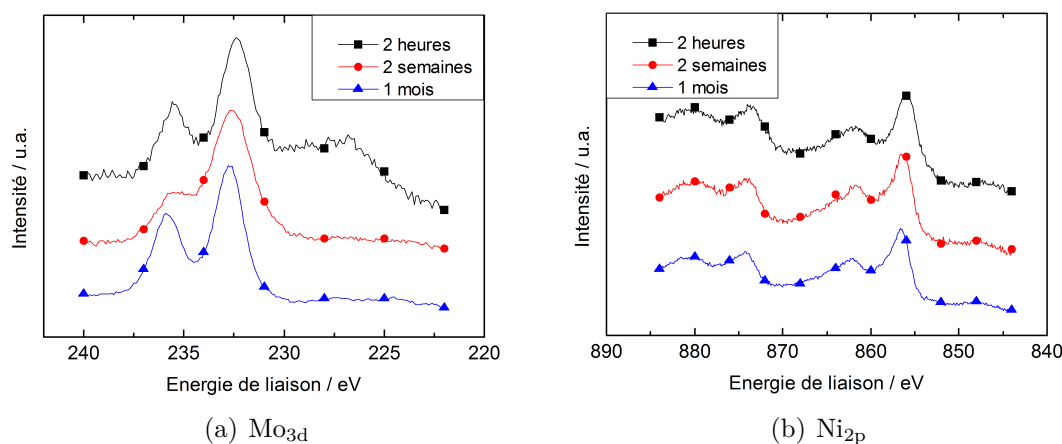


FIGURE 4.21 – Diagramme d'énergie a)  $\text{Mo}_{3d}$  b)  $\text{Ni}_{2p}$  de 0.8Mo après 200h de vieillissement dans la solution NACE B et différents temps de vieillissement à l'air

Tout d'abord, les pics du molybdène peuvent être séparés en contributions principales comme montré sur la figure 4.22.b. Pour les deux contributions, une énergie de séparation de 3,2 eV a été utilisée pour le doublet  $\text{Mo}_{3d\ 5/2}$ - $\text{Mo}_{3d\ 3/2}$ . La simulation est plutôt en accord avec les données expérimentales, avec un ratio entre les aires des pics  $\text{Mo}_{3d\ 5/2}/\text{Mo}_{3d\ 3/2}$  proche de 3/2 comme attendu. Néanmoins, une faible déviation est visible pour les faibles énergies de liaison, sans pour autant être identifiable avec une contribution supplémentaire qui aurait un sens physique. Les pics  $\text{Mo}_{3d\ 5/2}$  et  $\text{Mo}_{3d\ 3/2}$ , à 232,6 eV et 235,8 eV respectivement, ont été associés à des oxydes de molybdène, probablement  $\text{MoO}_3$  [121, 122, 128, 127, 129]. Les pics à 228,1 eV pour  $\text{Mo}_{3d\ 5/2}$  et 231,3 eV pour  $\text{Mo}_{3d\ 3/2}$  sont des photoélectrons correspondant à des sulfures de molybdène sous la forme générique  $\text{MoS}_x$ , avec  $1 \leq x \leq 2$ . Il est important de relever que la détermination de la stœchiométrie exacte du sulfure de molybdène par XPS est complexe. Baker et al. [129] proposent une corrélation linéaire entre l'énergie de liaison et la stœchiométrie de  $\text{MoS}_x$ . Selon cette corrélation, la stœchiométrie devrait être  $\text{MoS}_{1,1}$ , mais la variation d'énergie de liaison entre  $\text{MoS}$  et  $\text{MoS}_2$  est de l'ordre de 1 eV, ce qui rend cette corrélation difficilement applicable à cause des erreurs expérimentales et de déconvolution.

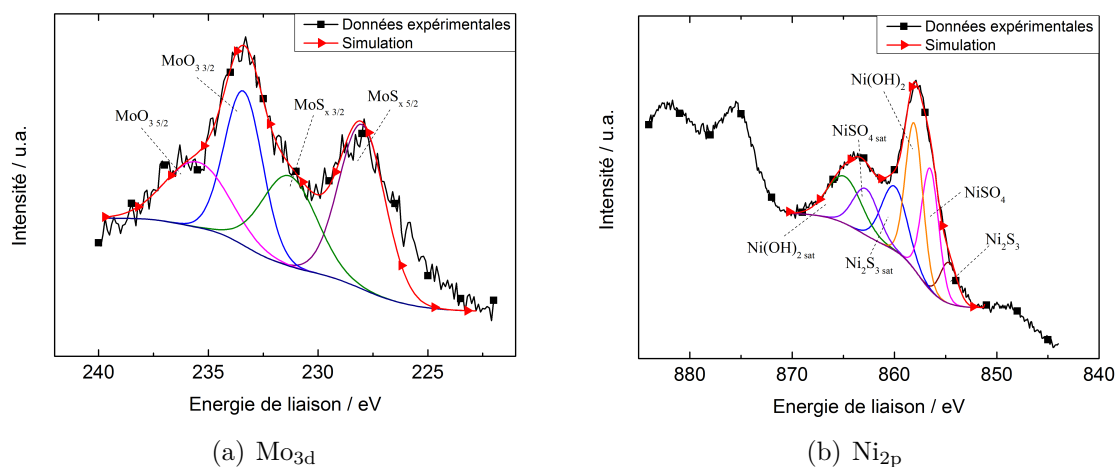


FIGURE 4.22 – Diagramme d'énergie a) Mo<sub>3d</sub> b) Ni<sub>2p</sub> de 0.8Mo après 200h de vieillissement dans la solution NACE B

Les contributions du nickel sont bien plus complexes à déconvoluer par la présence des pics satellites (Figure 4.22.b). Certains auteurs analysent les contributions du nickel comme sulfures de nickel en tenant compte des pics satellites [133, 134], mais la différence d'énergie de liaison entre ces deux pics n'est pas claire dans la littérature. Néanmoins, les contributions principales à 854,8 eV, 856,6 eV et 858,1 eV peuvent être associées respectivement à Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub> et Ni(OH)<sub>2</sub> [131, 133, 134, 136, 135]. Il est intéressant de remarquer que la couche de produits de corrosion ne contient pas uniquement des sulfures de nickel, mais aussi des sulfates de nickel. Comme discuté auparavant, la présence de sulfates est plutôt inattendu en milieu NACE B, comme la solution est dépourvue de sulfate et d'oxygène. Cela est bien cohérent avec l'oxydation à l'air des sulfures. Par ailleurs, la présence de sulfures de nickel n'est pas rassurante, car contrairement aux sulfures de molybdène qui sont considérés comme protecteurs face à la corrosion, ils sont considérés comme délétères vis-à-vis de celle-ci [7]. Leur forte présence à pH=3,5 peut donc être reliée à la forte baisse de la résistance à la corrosion par rapport au pH=4 qui ne présente aucune preuve d'attaques localisée, ni de formation de couche de produits de corrosion.

## II.7 Conclusions sur la nature des produits de corrosion

La caractérisation des produits de corrosion sur la coulée 0.8Mo a montré qu'il s'agissait vraisemblablement de sulfures de nickel et de molybdène, alors qu'il s'agit de sulfures de fer pour les aciers inoxydables martensitiques à faible teneur en nickel. Ces produits de corrosion forment une couche poreuse et non protectrice. De plus, les



spectres XPS montrent une réactivité de ces produits à l'air. Nous allons maintenant nous intéresser aux conséquences de la formation de ces produits de corrosion, sur la résistance à la corrosion dans un premier temps, puis sur l'absorption en hydrogène en second temps.

## III Conséquences de la formation des produits de corrosion

### III.1 Résistance à la corrosion

Comme il a été montré dans le paragraphe 4.I.3, les coulées 0.8Mo et 1.5Mo sont actives à pH 3,5 dans la solution NACE B, tandis que les coulées 2.25Mo et 3.5Mo restent passives. Afin de mettre en lumière les réactions interfaciales à pH=3,5 lorsque le métal est passif ou actif, des mesures d'impédance électrochimique sont réalisées sur les coulées. Nous ne présenterons ici que les résultats des coulées 0.8Mo et 2.25Mo, les spectres des coulées 0.8Mo et 1.5Mo étant sensiblement identiques, et il en est de même pour les coulées 2.25Mo et 3.5Mo. Le potentiel d'abandon a été suivi pendant 4 heures avec une mesure d'impédance toutes les 30 minutes. Afin que la mesure d'impédance soit suffisamment rapide, la gamme de fréquence balayée a été réduite entre 6 kHz à 100 mHz au potentiel d'abandon. L'acquisition d'un tel spectre dure moins de deux minutes.

Sur la figure 4.23, sont représentés le suivi du potentiel d'abandon ainsi que les mesures d'impédance pour la coulée 0.8Mo. Le suivi d'abandon montre une première chute de potentiel jusqu'à  $-0,47 V_{ECS}$ . Le potentiel présente ensuite une stabilisation du potentiel sur une trentaine de minute pour chuter une seconde fois jusqu'à atteindre  $-0,62 V_{ECS}$ . Des essais supplémentaires ont montré qu'une fois ce potentiel atteint, le potentiel reste stable pendant plus de 72 heures. Comme le montre le diagramme de Pourbaix du fer [148](cf. 1.II.1), les oxydes de fer, présents dans le film passif formé à l'air, ne sont pas stables à pH=3,5. Or, la mesure est lancée dès que l'échantillon est en contact avec la solution. Il est donc légitime de penser que cette première chute de potentiel correspond à la mise en solution des oxydes de fer. Pour valider cette hypothèse, des suivis d'abandon ont été réalisés en augmentant progressivement le pH. Et la chute n'a plus été observée pour un pH supérieur à 5,5, ce qui correspond approximativement au pH prédit par le diagramme de Pourbaix pour la stabilité de certains oxydes de fer. La deuxième chute de potentiel est quant à elle attribuée à la formation des sulfures à la surface de l'échantillon. En effet, comme nous le verrons par la suite, la chute de potentiel de  $-0,5 V_{ECS}$  à  $-0,6 V_{ECS}$  n'est pas visible sur les coulées passives.

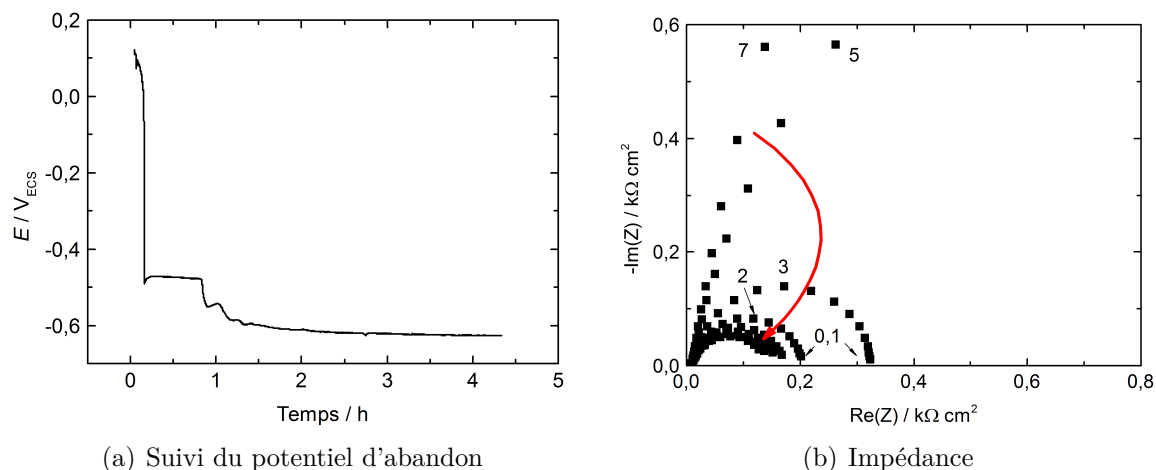


FIGURE 4.23 – Suivi du potentiel d'abandon et mesures d'impédance au cours du temps de 0.8Mo dans la solution NACE B à pH=3,5. Les fréquences indiquées sont en Hz. La flèche représente l'évolution temporelle

Tout au long de l'essai, les courbes d'impédance semblent correspondre à des demi-cercles. La première intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses détermine la résistance de l'électrolyte, tandis que la seconde indique la résistance de polarisation du métal. Il est intéressant de noter que la résistance de l'électrolyte ne varie pas avec le temps, ce qui conforte la validité de nos mesures. En effet, la résistivité de la solution n'a pas lieu de varier avec le temps. Par ailleurs, la résistance de polarisation diminue avec le temps. Or la résistance de polarisation traduit dans notre cas, la résistance à la corrosion au cours du temps. Il apparaît aussi que l'évolution du potentiel est identique à celle de la résistance de polarisation. Donc le potentiel semble bien traduire directement la résistance de la passivité dans le milieu.

Les mêmes mesures ont été réalisées sur une pastille de la coulée 2.25Mo (Figure 4.24). Dans ce milieu le potentiel d'abandon observe une première chute identique à la coulée 0.8Mo qui correspond à la mise en solution des oxydes de fer. Puis, le potentiel augmente continuellement avec le temps. Cette augmentation correspond au renforcement du film passif. Ce renforcement du film passif est également visible par l'augmentation de l'impédance du système avec le temps. Les spectres d'impédance montrent en effet, que le comportement de l'échantillon tend vers celui d'une capacité pure. Cela révèle bien la passivité de la coulée dans ces conditions.

Pour aller plus loin dans l'analyse des spectres d'impédance, une corrélation avec un circuit électrique a été réalisée. Dans notre cas, le circuit envisagé est présenté sur la figure 4.25.  $R_1$  représente la résistance de l'électrolyte, la boucle  $R_2Q_2$  (où  $Q_2$  est une capacité non-idéale (CPE)) correspond à une boucle de transfert de charge. Pour rappel, l'impédance d'une capacité non idéale est  $Z_Q = \frac{1}{j(Q\omega)^\alpha}$ , où  $\alpha$  est le coefficient de non

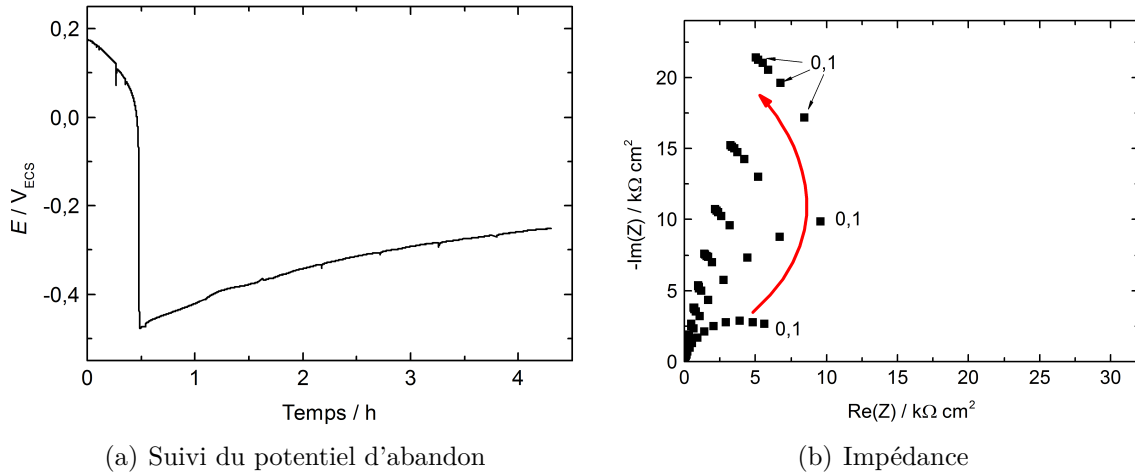


FIGURE 4.24 – Suivi du potentiel d'abandon et mesures d'impédance au cours du temps de 2.25Mo dans la solution NACE B à pH=3,5. Les fréquences indiquées sont en Hz. La flèche représente l'évolution temporelle

idéali t . Si  $\alpha = 1$ , il s'agit alors d'une capacité parfaite.

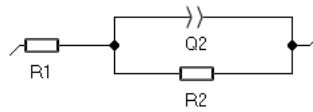


FIGURE 4.25 – Circuit équivalent utilisé pour la modélisation en impédance

Avant de s'intéresser aux valeurs des résistances et des capacités, la validité du modèle est vérifiée. En effet, il est communément accepté qu'un CPE est valable si le coefficient de non idéalité est supérieur à 0,75. Dans notre cas (Figure 4.26), le coefficient de non idéalité est supérieur à 0,8 dans toutes les conditions d'essai. Nous pouvons donc valider la pertinence de notre circuit pour analyser les données.

A partir d'un CPE, il existe deux formules pour calculer la capacité effective du système. La première formule a été énoncée par Brug [149] et repose sur une hétérogénéité de capacités en surface (2D), tandis que la deuxième formule proposée par Hsu et Mansfeld [150] est basée sur une distribution normale (3D) de capacités. Les deux formules sont données respectivement dans les équations 4.1 et 4.2.  tant donné que nous nous intéressons aux réactions interfaciales sur un film passif, l'hétérogénéité devrait être plutôt surfacique que normale. C'est pourquoi, nous avons utilisé la relation de Brug.

$$C_{eff} = Q^{1/\alpha} (R_1^{-1} + R_2^{-1})^{(\alpha-1)/\alpha} \quad (4.1)$$

$$C_{eff} = Q^{1/\alpha} R_2^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (4.2)$$

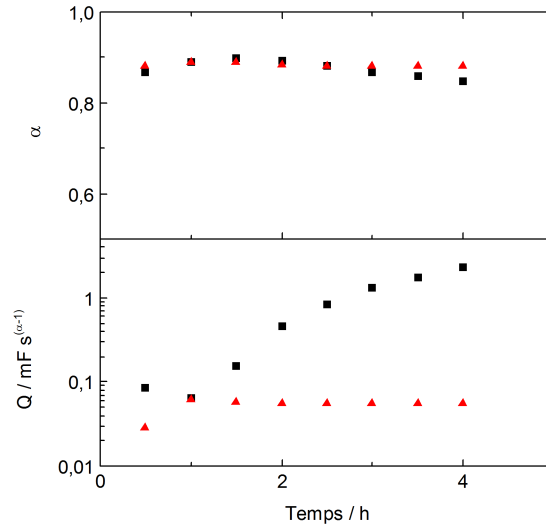


FIGURE 4.26 – Coefficient de non idéalité et capacité non idéale pour (■) 0.8Mo et (▲) 2.25Mo en fonction du temps dans la solution NACE B pH=3,5

Les résultats de la modélisation sont donnés dans la Figure 4.27. Tout d'abord, la valeur de la capacité effective  $C_{eff}$  ne semble pas varier avec le temps pour la coulée 2.25Mo, tandis qu'elle augmente pour la coulée 0.8Mo. Cela montre bien que la nature de la surface n'évolue pas pour la coulée 2.25Mo. Par ailleurs, à partir de la relation suivante :

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} \quad (4.3)$$

où  $\epsilon_r$  et  $\epsilon_0$  sont la permittivité relative et du vide respectivement,  $d$  l'épaisseur de la couche, il est possible de déterminer la capacité  $C$  attendue d'un phénomène. Par conséquent, en considérant un film de l'ordre de 2-4 nm d'épaisseur et une permittivité relative du film passif de 12 [151], la capacité devrait être de l'ordre de 1 à 10  $\mu\text{F cm}^{-2}$ . Par contre, la capacité de double couche dans une solution aqueuse ( $\epsilon_r=80$ ,  $d=10^{-10}$  m) est de l'ordre de 20 à 100  $\mu\text{F cm}^{-2}$ . Ici, la capacité effective de la coulée 2.25Mo est de l'ordre de 20 à 40  $\mu\text{F cm}^{-2}$ . Il semble donc s'agir de la capacité de double couche et non du film passif. En ce qui concerne la coulée 0.8Mo, la capacité effective débute avec une valeur correspondante à une capacité de double couche, mais augmente vers une capacité de l'ordre de 1-2  $\text{mF cm}^{-2}$  en 4 heures. De plus, il est intéressant de noter que cette capacité atteint une valeur limite de 200  $\text{mF cm}^{-2}$  après une quarantaine d'heures de vieillissement. Cette valeur de capacité est trop importante pour correspondre à une capacité de film ou de double couche. Le modèle n'est donc plus valable dans ces conditions. Par ailleurs, la capacité effective diminue avec le temps pour la coulée 2.25Mo, ce qui traduit l'écrantage de la surface métallique par le renforcement du film passif. Ce raisonnement est cohérent avec l'augmentation de la résistance de polarisation.

A l'inverse, pour la coulée 0.8Mo, la capacité efficace augmente avec le temps, ce qui montre la défection de la protection du film à la surface de l'échantillon, comme l'indique l'évolution de la résistance de polarisation.

La résistance de transfert de charge, qui peut ici être assimilée à la résistance de polarisation, augmente avec le temps pour la coulée 2.25Mo et chute considérablement pour la coulée 0.8Mo. Cela est cohérent avec les résultats précédents qui montrent la coulée 2.25Mo passive et la coulée 0.8Mo active.

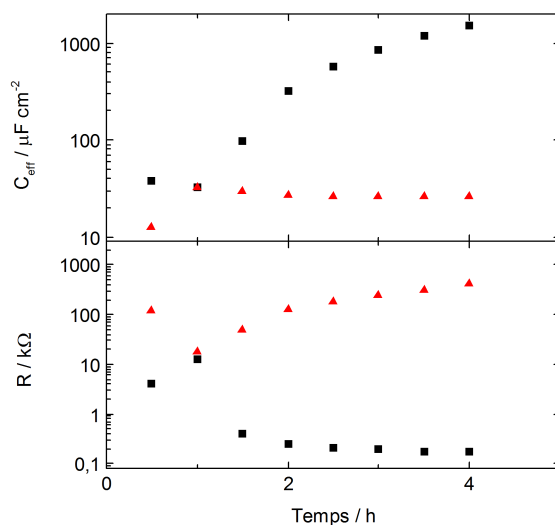


FIGURE 4.27 – Capacité et résistance de transfert de charge pour (■) 0.8Mo et (▲) 2.25Mo en fonction du temps dans la solution NACE B pH 3,5

### III.2 Absorption d'hydrogène

A l'aide d'un analyseur d'hydrogène, la quantité d'hydrogène absorbé par la matrice a été mesurée sur des échantillons de 0.8Mo (Figure 4.28). Un premier échantillon a été dosé avant vieillissement afin d'estimer la quantité d'hydrogène initiale dans le métal. La concentration de 4 ppm mesurée correspond bien à une valeur attendue pour un tel matériau. Puis, après 200 heures de vieillissement dans la solution NACE B à pH=3,5, la concentration atteint une valeur importante de 120 ppm. Cette valeur est étonnamment élevée et donc à considérer prudemment dans l'absolue, mais l'analyse relative des différents états reste valable. Cependant, à pH=3,5, l'échantillon est recouvert de produits de corrosion. Cette concentration est donc une moyenne entre la concentration en hydrogène contenu dans le film de produits de corrosion et dans la matrice métallique. Pour estimer la concentration dans la matrice, les produits de corrosion ont été enlevés mécaniquement et par attaque chimique. Les deux méthodes de retrait des produits

de corrosion indiquent que la concentration dans la matrice est de l'ordre de 40 ppm, ce qui est bien supérieure à la concentration initiale. Par ailleurs, après 200 heures de vieillissement dans la solution NACE B à pH=4,0, une concentration de 7 ppm a été mesurée, ce qui n'est pas considéré comme une augmentation significative par rapport à l'état initial. Ces mesures conduisent à des niveaux anormalement élevés. Il faut donc être prudent sur les valeurs absolues, mais l'état relatif entre les différents états est intéressant à considérer. Ces résultats montrent bien qu'à pH=3,5, l'hydrogène est absorbé dans la matrice lorsque des produits de corrosion sont formés. En effet, la dépassivation de l'échantillon entraîne une augmentation de la cinétique de corrosion et par extension la cinétique de réduction du proton. De plus, il est intéressant de rappeler, que les sulfures métalliques sont des inhibiteurs de la recombinaison de l'hydrogène, ce qui favoriserait donc l'absorption d'hydrogène [2]. Et, en absence de produits de corrosion, c'est-à-dire après un vieillissement à pH=4,0, l'hydrogène ne semble pas être absorbé dans la matrice, ou n'est pas détectable avec la technique de mesure employée. Donc sans dépassivation de l'échantillon, l'absorption de l'hydrogène pouvant conduire à de la fragilisation est limitée.

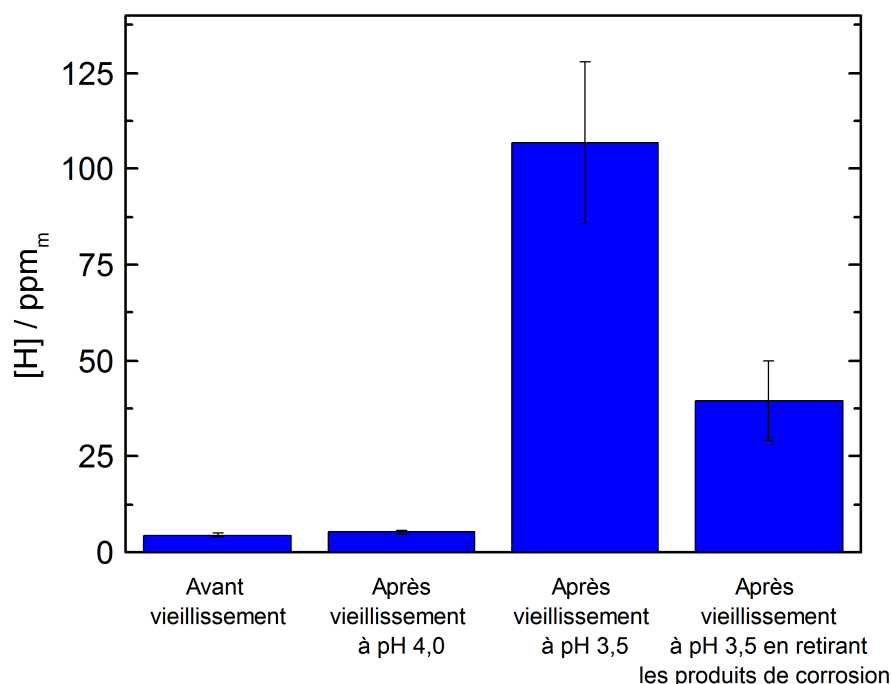


FIGURE 4.28 – Quantité d'hydrogène mesuré sur des échantillons de 0.8Mo en fonction du vieillissement dans la solution NACE B

Par ailleurs, un échantillon de 2.25Mo a été dosé après 200 h de vieillissement dans la solution NACE B à pH=3,5. Rappelons que cette nuance reste passive dans ce milieu. Sans surprise, la concentration mesurée est de 9 ppm ce qui reste donc une augmentation peu significative par rapport à la valeur témoin. Néanmoins, il est important de rappeler

que cette mesure est globale et que la coulée 2.25Mo peut présenter des attaques localisées dans le milieu NACE B à  $\text{pH}=3,5$ . Et, dans ces piqûres, une dépassivation locale a lieu, ce qui conduira à une absorption locale de l'hydrogène. L'absorption localisée de l'hydrogène est donc possible pour la coulée 2.25Mo, mais non quantifiable avec précision avec cette technique.

Il est important de noter que le temps écoulé entre la fin du vieillissement dans la solution corrosive et la mesure est de l'ordre de l'heure. Les concentrations mesurées peuvent donc être sous-estimées. Pour estimer la perte d'hydrogène pendant ce laps de temps, l'échantillon contenant 120 ppm a été dosé de nouveau après un mois de vieillissement à l'air. Et la concentration de cette contre-mesure est de 115 ppm. En considérant la dispersion de la mesure, nous pouvons considérer que la perte d'hydrogène est négligeable avant dosage.

Enfin, pour mettre en lumière l'effet de l' $\text{H}_2\text{S}$ , des échantillons de 0.8Mo ont été mis sous contrainte à 90% de la limite élastique dans la solution NACE B, sous bullage  $\text{H}_2\text{S}$  ou  $\text{N}_2$ . Pour favoriser l'absorption d'hydrogène, les échantillons ont été soumis à une polarisation cathodique de  $-100 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Le dosage des échantillons dans le milieu sans  $\text{H}_2\text{S}$  a donné la concentration témoin malgré la polarisation, tandis que celui des échantillons dans le milieu  $\text{H}_2\text{S}$  sous polarisation cathodique a donné 140 ppm. Donc, sans  $\text{H}_2\text{S}$  présent dans le milieu, la polarisation cathodique n'a pas permis d'absorber de l'hydrogène. Et, avec  $\text{H}_2\text{S}$  dans le milieu, la concentration en hydrogène est légèrement supérieure si une polarisation cathodique est appliquée. Ainsi, la polarisation cathodique conduit essentiellement à de la recombinaison de l'hydrogène en l'absence d' $\text{H}_2\text{S}$ , et cette recombinaison est suffisamment inhibée en présence d' $\text{H}_2\text{S}$  dans le milieu pour conduire à l'absorption d'hydrogène.

## Bilan du chapitre

Les principales conclusions du chapitre sont les suivantes :

- Le molybdène diminue le pH de dépassivation de la nuance en milieu H<sub>2</sub>S. En dessous de ce pH, la nuance est dépassivée et couverte de produits de corrosion.
- Les acétates favorisent la réduction du protons, ce qui a pour conséquence d'augmenter la densité de courant de corrosion.
- Pour les nuances passives, en cas d'attaques localisées, les produits de corrosion peuvent se former au sein de la piquûre.
- Les produits de corrosion ont été identifiés comme principalement des sulfures de nickel et de molybdène.
- La dépassivation en milieu H<sub>2</sub>S entraîne la formation d'une couche de produits de corrosion non protectrice ainsi qu'une forte absorption d'hydrogène.





# Chapitre 5

## Corrosion sous contrainte en milieu $H_2S$

### Introduction

*Malgré une bonne résistance à la corrosion, l'ajout d'une contrainte sur le matériau remet tout en question quant à la durabilité de celui-ci. En effet, elle peut induire des modifications profondes sur des phénomènes interfaciaux tels que la déstabilisation du film passif, ainsi qu'au sein de la matrice avec la transformation de phases. De surcroît, le type de chargement peut avoir une influence sur le mécanisme de rupture. C'est pourquoi, dans ce chapitre, nous nous intéresserons au mécanisme de corrosion sous chargement statique et dynamique. Le chargement statique pour une contrainte appartenant au domaine élastique du matériau correspond à son état de chargement en service et donc à l'état utilisé pour valider son utilisation dans un milieu donné. Le chargement dynamique permet d'évaluer la susceptibilité à la corrosion sous contrainte lorsque le domaine élastique est dépassé et ainsi l'influence de la transformation de l'austénite par déformation. Enfin, l'impédance électrochimique sera utilisée pour caractériser les phénomènes électrochimiques d'interface liés au mécanisme de rupture à l'aide de circuits équivalents.*

---

## Sommaire

---

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>I</b>   | <b>Corrosion sous contrainte statique des coulées . . . . .</b>      | <b>139</b> |
| I.1        | Influence du pH . . . . .  | 139        |
| I.2        | Influence du molybdène . . . . .                                     | 141        |
| I.3        | Faciès de rupture et fissures secondaires . . . . .                  | 142        |
| I.3.1      | Coulée 0.8Mo . . . . .   | 144        |
| I.3.2      | Coulée 2.25Mo . . . . .  | 146        |
| I.4        | Influence de l'austénite résiduelle . . . . .                        | 149        |
| <b>II</b>  | <b>Corrosion sous contrainte dynamique des coulées . . . . .</b>     | <b>151</b> |
| II.1       | Susceptibilité à la corrosion sous contrainte . . . . .              | 151        |
| II.2       | Influence de la vitesse d'élongation . . . . .                       | 154        |
| II.3       | Influence du molybdène . . . . .                                     | 156        |
| II.4       | Influence de l'austénite résiduelle . . . . .                        | 159        |
| II.5       | Influence du milieu . . . . .  | 161        |
| <b>III</b> | <b>Caractérisation de la corrosion sous contrainte par EIS . . .</b> | <b>165</b> |
| III.1      | Comparaison des spectres en charge statique et dynamique . .         | 165        |
| III.2      | Analyse du comportement sous charge statique . . . . .               | 168        |
| III.2.1    | Cas particulier de la coulée 3.5Mo . . . . .                         | 174        |
| III.3      | Analyse du comportement sous charge dynamique . . . . .              | 176        |
| III.3.1    | Influence de la vitesse d'élongation . . . . .                       | 179        |

---

## I Corrosion sous contrainte statique des coulées

### I.1 Influence du pH

La tenue d'une coulée en corrosion sous contrainte varie énormément en fonction du milieu considéré, et reste difficile à prédire. Parmi les paramètres les plus importants, le pH est souvent utilisé pour définir le domaine d'utilisation d'un matériau [72]. C'est pourquoi, la coulée 0.8Mo a été testé à pH=4,0 et pH=3,5 pour mettre en avant la "frontière" en pH de résistance à la corrosion sous contrainte de la nuance. Pour cela, les éprouvettes de la coulée 0.8Mo ont été soumises à une contrainte de 90% de la limite d'élasticité dans le milieu NACE B. Tout au long de l'essai, le potentiel de l'éprouvette a été suivi et des spectres d'impédance ont été réalisés toutes les deux heures.

Tout d'abord, comme abordé dans l'introduction générale de cette étude, la coulée 0.8Mo ne présente aucune rupture à pH=4,0, et un temps à rupture autour de 40 heures à pH=3,5. De plus, l'éprouvette après essai à pH=4,0 ne présente aucune trace d'attaque localisée ni de produits de corrosion à la surface (Figure 5.1.a), tandis qu'après essai à pH=3,5, l'éprouvette est complètement dépassivée et recouverte d'une couche noire de produits de corrosion (Figure 5.1.b). Ces essais ont également été réalisés dans la solution NACE C avec les mêmes pH. De la même manière, les éprouvettes de la coulée 0.8Mo ont présenté une résistance à la corrosion sous contrainte satisfaisante à pH=4,0 et des ruptures prématurées à pH=3,5. Les temps à rupture dans la solution NACE C sont plus importants qu'en solution NACE B mais plus dispersés.



FIGURE 5.1 – Etat de surface des éprouvettes après essai de corrosion sous contrainte statique sur anneaux à 90% de la limite d'élasticité dans la solution NACE B à (a) pH=4,0, (b) pH=3,5

Le suivi du potentiel en fonction du pH pendant l'essai est donné sur la figure 5.2. Quel que soit le pH, le potentiel démarre initialement autour de  $-0,2 V_{ECS}$  et chute rapidement vers  $-0,5 V_{ECS}$ . Cette première chute de potentiel est identique à celle observée sur les échantillons sans contrainte (cf. 4.III.1) et est assimilée à la dissolution des oxydes de fer non stables à ces pH. Ensuite à pH=4,0, le potentiel reste stable autour de  $-0,55 V_{ECS}$  jusqu'à la fin de l'essai. Par contre à pH=3,5, le potentiel subit une seconde chute

après 25 heures d'essai pour atteindre  $-0,62 V_{ECS}$ . La rupture a lieu ensuite quelques heures après que ce potentiel soit atteint (après 40 heures d'essai). Cette seconde chute de potentiel a également été observée sur les échantillons sans contrainte à ce pH et a été associée à la formation des sulfures métalliques. Par conséquent, à  $\text{pH}=4,0$ , la passivité est maintenue et donc aucun hydrogène n'est absorbé dans la matrice pouvant conduire à la rupture de l'éprouvette. Par contre, à  $\text{pH}=3,5$ , la dépassivation associée à la formation des sulfures métalliques intervient après quelques dizaines d'heures d'essai, ce qui va conduire rapidement à la rupture de l'éprouvette.

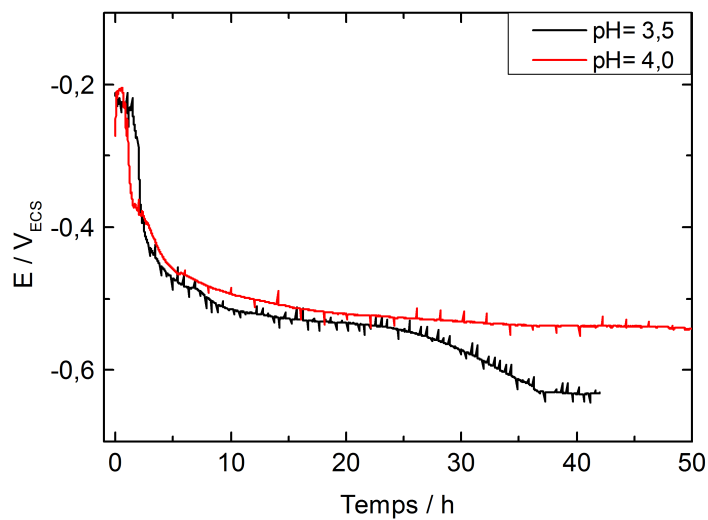


FIGURE 5.2 – Suivi du potentiel pendant un essai de corrosion sous contrainte statique à 90% de la limite d'élasticité dans la solution NACE B

Il est intéressant de remarquer que les phénomènes liés aux chutes de potentiel ont lieu pour des temps beaucoup plus importants pour les échantillons sous contrainte. A ce stade, l'influence de l'état de contrainte sur la cinétique de ces phénomènes n'est pas encore très claire.

Les spectres d'impédance obtenus pendant ces essais (Figure 5.3) confortent ces hypothèses. En effet, à  $\text{pH}=3,5$ , la résistance de polarisation de l'éprouvette ne cesse de chuter au cours de l'essai jusqu'à la rupture de l'éprouvette, tandis qu'à  $\text{pH}=4,0$ , la résistance de polarisation diminue jusqu'à se stabiliser dans le temps. Cela indique qu'à  $\text{pH}=4,0$ , l'éprouvette atteint un état stationnaire, qui va prévenir l'éprouvette d'une rupture prématurée. Il est tout de même remarquable qu'à basses fréquences, une seconde constante de temps est visible qui pourrait s'apparenter à un phénomène de diffusion. Cette deuxième composante n'est pas visible sur les spectres à  $\text{pH}=3,5$ , mais la boucle à

hautes fréquences semble suffisamment affaissée pour contenir deux constantes de temps. Cela impliquerait que la deuxième constante aurait une fréquence caractéristique plus haute à pH=3,5 (soit un temps caractéristique plus faible), et donc ce phénomène de diffusion serait plus rapide à bas pH.

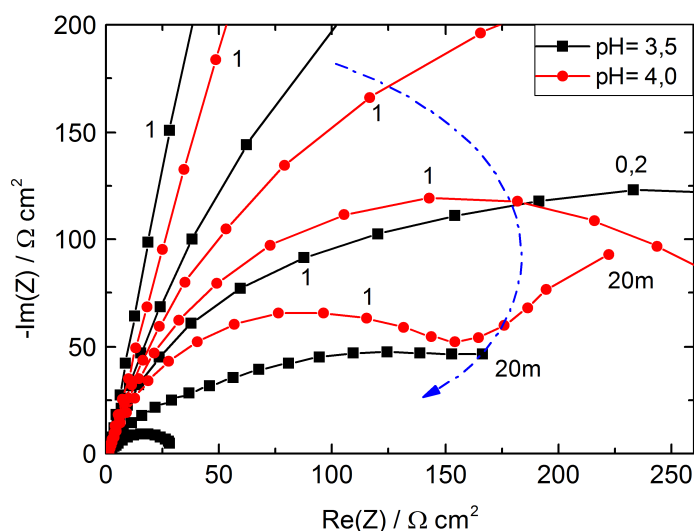


FIGURE 5.3 – Diagrammes en représentation de Nyquist pendant l'essai en anneau à 90% de limite d'élasticité dans la solution NACE B pour 0.8Mo à pH=3,5 et pH=4,0. La flèche bleue représente l'évolution temporelle. Fréquences en Hz.

Les propriétés de résistance sous contrainte de la coulée 0.8Mo diminuent considérablement entre le pH=3,5 et pH=4,0. Pour y remédier, l'ajout de molybdène peut être une solution.

## I.2 Influence du molybdène

Des essais de corrosion sous charge statique ont été effectués sur des anneaux dynamométriques pour toutes les coulées afin d'évaluer l'effet du molybdène sur la résistance à la corrosion sous contrainte. Les coulées ont été traitées thermiquement de telle sorte qu'elles présentent des propriétés mécaniques comparables. La figure 5.4 montre le temps à rupture pour les différents teneurs en Mo. Les ruptures des éprouvettes de 0.8Mo et 1.5Mo ont eu lieu après 40 et 120 heures, respectivement. Ces valeurs sont loin du minimum de 720 heures requis par la norme NACE TM0177 [72] pour valider la résistance à la corrosion sous contrainte des aciers inoxydables pour un milieu donné. Après essai, les échantillons de ces coulées sont complètement recouverts de produits de corrosion, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus avec les échantillons sans contrainte montrant que les deux coulées ne sont pas passives après quelques heures d'exposition dans ce

milieu. Ces faibles valeurs de temps à rupture étaient donc attendues. L'augmentation de la teneur en molybdène, cependant, a nettement amélioré la tenue de l'échantillon. En effet, le temps à rupture de la coulée 2.25Mo est de 705 heures, juste en-dessous du seuil requis par la norme, et les échantillons n'étaient pas recouverts de produits de corrosion après essai. Ce résultat, en considérant que cette coulée a été caractérisée comme passive dans ce milieu, indique que des ruptures peuvent survenir, même dans le cas d'échantillons passifs. Néanmoins, le fait le plus remarquable reste que le temps à rupture des différentes coulées a considérablement augmenté avec la teneur en molybdène (de 40 heures pour la coulée 0.8Mo à 705 heures pour la coulée 2.25Mo). Effectivement, aucune rupture n'a eu lieu pour la coulée 3.5Mo, même pour des expositions supérieures à 1000 heures, ce qui signifie que cette coulée est adaptée pour une utilisation dans des conditions acides, car elle a réussi le critère de temps de résistance à la rupture. Ces résultats sont dans la ligne de certaines autres études dans la littérature qui ont souligné l'effet positif du molybdène sur les aciers ferritiques ou les aciers super martensitiques dans des conditions moins agressives [85, 90].

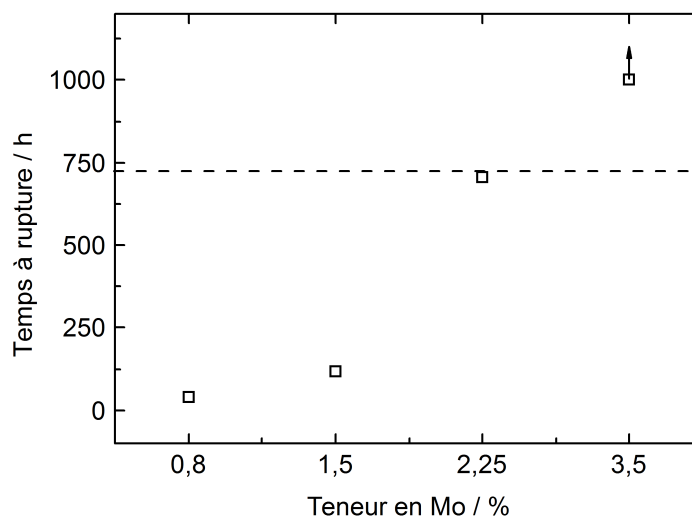


FIGURE 5.4 – Temps à rupture des éprouvettes pendant un essai de corrosion sous contrainte statique à 90% de la limite d'élasticité dans la solution NACE B pH=3,5

### I.3 Faciès de rupture et fissures secondaires

L'analyse des faciès de rupture donne des informations intéressantes sur le mécanisme de rupture. Il est primordial de l'observer systématiquement après chaque essai afin de s'assurer de la nature de la rupture. Dans ce paragraphe, nous ne parlerons pas de

la coulée 3.5Mo, comme aucune rupture n'a été observée pour cette coulée dans ces conditions.

Tout d'abord, il est important de noter que l'observation de ces faciès n'est pas aussi triviale qu'attendue. En effet, le faciès est exposé à la solution corrosive après la rupture, ce qui risque de le détériorer. De surcroît, dans certains cas, le métal n'est pas passif pendant l'essai. Le faciès est donc soumis à une forte corrosion suivi de la formation de produits de corrosion à sa surface. Il a donc été nécessaire d'évaluer si l'observation était plus adéquate avec ou sans ces produits de corrosion. En effet, en observant le faciès sans préparation préalable, la nature de celui-ci est complètement masquée par la couche de produits de corrosion. La dissolution des produits de corrosion est possible en laissant quelques minutes l'échantillon dans une solution à 6,5% HNO<sub>3</sub> sous ultrasons. Cela permet d'observer le faciès, même s'il reste très attaqué. Donc, avec ou sans la couche de produits de corrosion, l'observation du faciès reste très compliquée lorsque l'échantillon se dépassive complètement pendant l'essai.

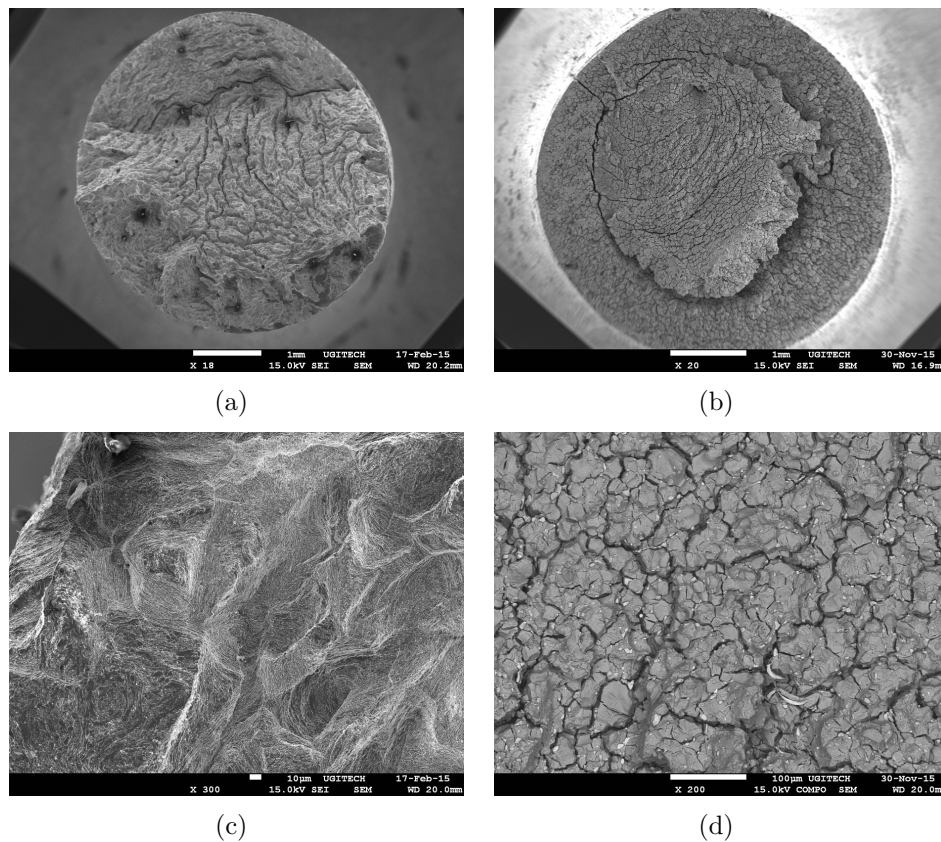


FIGURE 5.5 – Photos des faciès de rupture après essai dans la solution NACE B à pH=3.5. (a) (x18) et (c) (x300) coulée 0.8Mo, (b) (x20) et (d) (x1000) coulée 2.25Mo

Les faciès de rupture des éprouvettes de la coulée 0.8Mo et 2.25Mo après essais dans



la solution NACE B à  $\text{pH}=3,5$  sont représentés sur la figure 5.5. Il est intéressant de remarquer que dans les deux cas, peu de striction est observable. Cependant, à plus fort grossissement, il apparaît assez clairement que la surface entre les deux échantillons est différente. Pour la coulée 0.8Mo, ni cupule ni clivage ne sont visibles. Le faciès semble trop attaqué pour discriminer si la rupture est fragile, intergranulaire ou autre, ce qui révèle bien la complexité de l'étude du faciès lorsque celle-ci est recouverte de produits de corrosion après essai, même avec un nettoyage léger à l'acide. Tandis que pour la coulée 2.25Mo, le faciès de rupture est plus exploitable. Le faciès semble globalement intergranulaire en bord, et il sera montré plus loin qu'il est ductile à cœur. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les grains qui apparaissent en plus clair sur l'image en électrons rétrodiffusés correspondent à des grains de ferrite (Figure 5.5.d). Même si l'observation du faciès n'est pas toujours aisée, des points communs sont observés tels que la perte de striction. Enfin, il est important de souligner que les faciès des coulées 0.8Mo et 1.5Mo présentent les mêmes caractéristiques.

Etant donné que deux comportements se distinguent entre une éprouvette dépassivée et une éprouvette passivée, il a semblé pertinent de séparer l'analyse des fissures secondaires. Dans un premier temps, les fissures secondaires d'une éprouvette de 0.8Mo seront analysées. Puis dans un second temps, une comparaison sera faite avec celles d'une éprouvette de la coulée 2.25Mo.

### I.3.1 Coulée 0.8Mo

Comme il a été montré auparavant, l'éprouvette issue d'un essai de corrosion sous contrainte dans ces conditions (NACE B,  $\text{pH}=3,5$ ) est dépassivée. Et celle-ci présente de nombreuses fissures secondaires sur la partie utile (Figure 5.6). L'analyse de ces fissures secondaires peut apporter des éléments intéressants pour la compréhension du mécanisme de rupture, même si elles ne sont pas responsables de la rupture finale.



FIGURE 5.6 – Eprouvette de la coulée 0.8Mo après essai dans la solution NACE B à  $\text{pH}=3,5$

Tout d'abord, les fissures secondaires ont été observées au microscope. Elles sont présentes sur l'ensemble de la partie utile et deux types de fissures sont identifiables. Les fissures arborées et fines sont des formes caractéristiques de fissures dues à la

fragilisation par hydrogène (Figure 5.7.a) et les fissures plus larges sont caractéristiques de phénomènes de corrosion localisée (Figure 5.7.b). La formation de ces deux types de fissures à la surface de l'éprouvette indique que deux phénomènes de corrosion semblent avoir lieu simultanément pendant l'essai. Il est donc difficile d'associer l'un ou l'autre au mécanisme de rupture. De plus, il est probable que les deux phénomènes ne soient pas complètement dissociés dans le mécanisme de rupture. En effet, l'éprouvette n'étant pas passive dans ce milieu, la dépassivation entraîne l'absorption de l'hydrogène et donc pas uniquement au niveau d'attaques localisées.

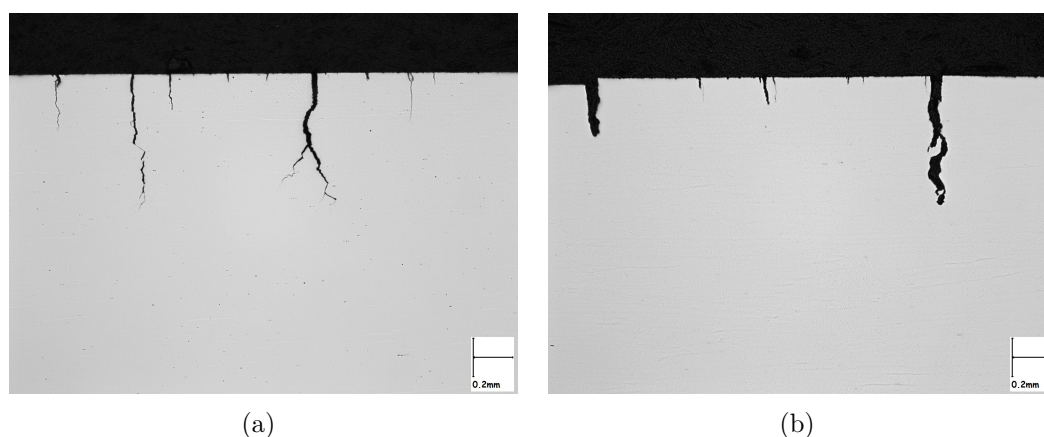
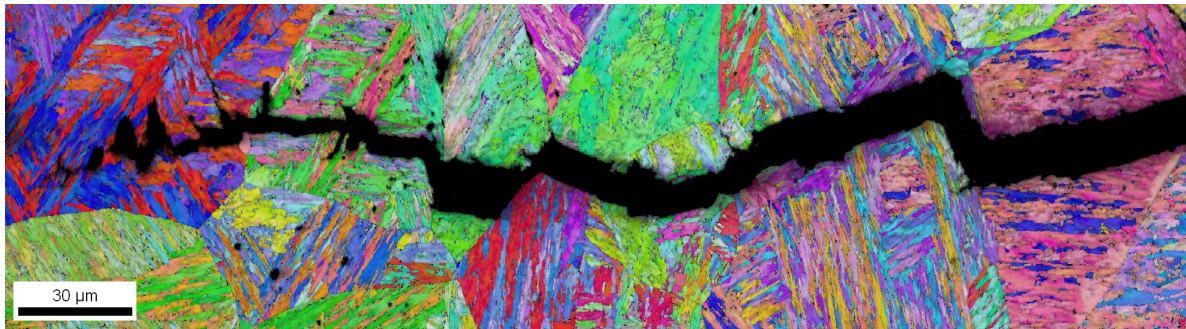


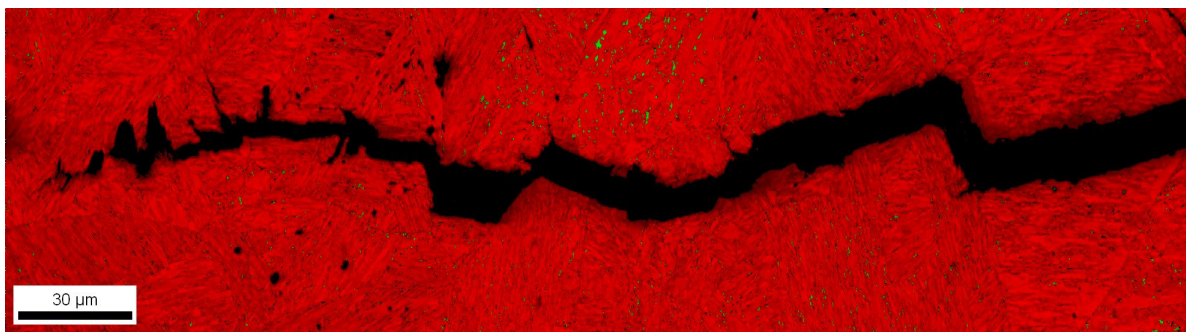
FIGURE 5.7 – Photos (x50) des fissures secondaires du 1.4418 après essai dans la solution NACE B à pH=3.5

Afin d'identifier la nature de la propagation des fissures, une cartographie EBSD a été réalisée. La figure 5.8.a représente les grains de martensite. Sur cette figure, il est également possible de reconstituer les anciens grains austénitiques présents avant la transformation en martensite. En effet, l'orientation d'un grain martensitique dépend de l'orientation du grain austénitique dont il provient [152]. La fissure ne semble pas suivre particulièrement les joints de grains, même si certaines portions de la fissure semblent coïncider avec ceux-ci. Il apparaît donc que la propagation soit essentiellement transgranulaire. La figure 5.8.b représente la répartition des phases et la fraction d'austénite détectée (<1%) est bien inférieure à la fraction attendue (5%). La taille des grains d'austénite inférieure à la limite de détection de l'EBSD (cf. 2.III.1.1) ou la non-représentativité de la zone observée peuvent expliquer cet écart. Néanmoins, les fortes contraintes autour de la fissure peuvent également induire la transformation de l'austénite par déformation. Ainsi, autour de la fissure secondaire, la fraction d'austénite peut être plus faible à cause de sa transformation par déformation. Enfin, la figure 5.8.c représente la répartition des désorientations des grains, c'est à dire les déformations locales des grains. Ce type de représentation donne une idée des transformations plastiques locales et donc des

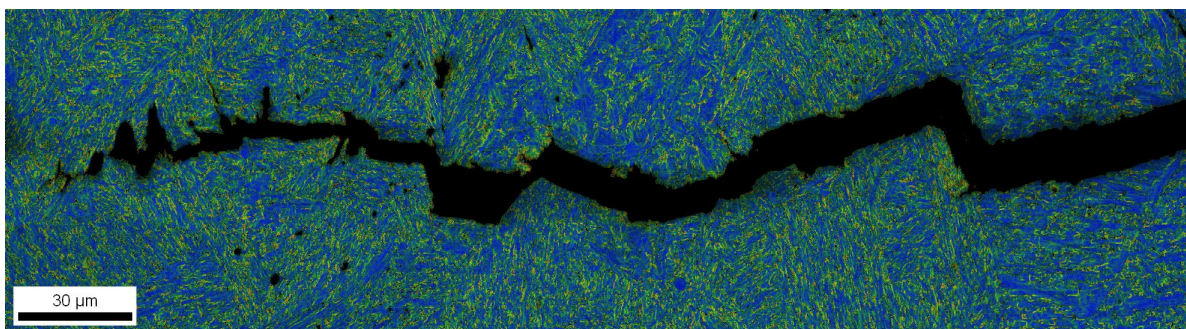
contraintes internes dans la microstructure. Il semble que les contraintes soient réparties de manière homogène. Néanmoins, une concentration des contraintes semblerait apparaître au niveau des changements de direction de la fissure. Lorsque la fissure se propage, le fond de fissure peut rencontrer une inclusion plus dure que la matrice, telle que des alumines, ce qui peut être à l'origine d'une concentration de déformation plastique avant le changement de direction de la fissure.



(a) Représentation de la martensite



(b) Représentation des phases. Rouge : martensite Vert : austénite



(c) Représentation des désorientations des grains

FIGURE 5.8 – Images EBSD d'une fissure secondaire d'une éprouvette de 0.8Mo après essai sous charge statique dans la solution NACE B

### I.3.2 Coulée 2.25Mo

Les mêmes analyses ont été réalisées sur une éprouvette de 2.25Mo après essai dans la solution NACE B à pH=3,5. La photo de l'éprouvette après essai est montrée sur la figure 5.9. L'éprouvette reste bien complètement passivée et aucune fissure secondaire



n'est visible à l'œil nu. Néanmoins, l'observation transversale de l'échantillon au MEB montre quelques fissures secondaires proches du faciès de rupture.



FIGURE 5.9 – Eprouvette 2.25Mo après essai dans la solution NACE B à pH=3,5

Les figures 5.10 et 5.11 illustrent la section transversale du métal fissuré et la vue de dessus du faciès de rupture, respectivement, pour l'échantillon de 2.25Mo. Dans la région proche de la zone de rupture, des fissures secondaires sont visibles ainsi que plusieurs piqûres d'environ 20  $\mu\text{m}$  de profondeur (Figure 5.10). Seules quelques-unes se propagent de manière non ramifiée, caractéristique de la fragilisation par l'hydrogène. La dépassivation au sein des piqûres favorise l'absorption de l'hydrogène au sein de la matrice [153]. En effet, la diffusion de l'hydrogène dépend de la concentration et du gradient de contrainte [68], ce qui conduit à une concentration en hydrogène plus élevée en fond de piqûre, et donc à la propagation des fissures par diminution des propriétés mécaniques locales.



FIGURE 5.10 – Image MEB de la section transversale de la coulée 2.25Mo proche de la zone de rupture révélant des fissures secondaires après un essai en anneau dans la solution NACE B

La figure 5.11 représente la morphologie du faciès de rupture qui présente des profils de rupture distincts entre le centre et la périphérie de la section de l'échantillon. Au centre, la fracture semble être complètement ductile sans élément caractéristique de rupture fragile. À la périphérie, la fracture est intergranulaire sur une étendue radiale de 150  $\mu\text{m}$ , probablement associée à la fragilisation par hydrogène. Entre les deux modes

de fracture, il existe une zone de transition pour laquelle le mécanisme de fracture n'est pas clair, probablement une combinaison d'une rupture intergranulaire et ductile. La comparaison des figures 5.10 et 5.11 indique que la longueur radiale de rupture intergranulaire est cohérente avec les fissures secondaires comme le montre la figure 5.10, soulignant ainsi un effet de fragilisation de l'hydrogène d'environ  $150\ \mu\text{m}$  dans ce cas.

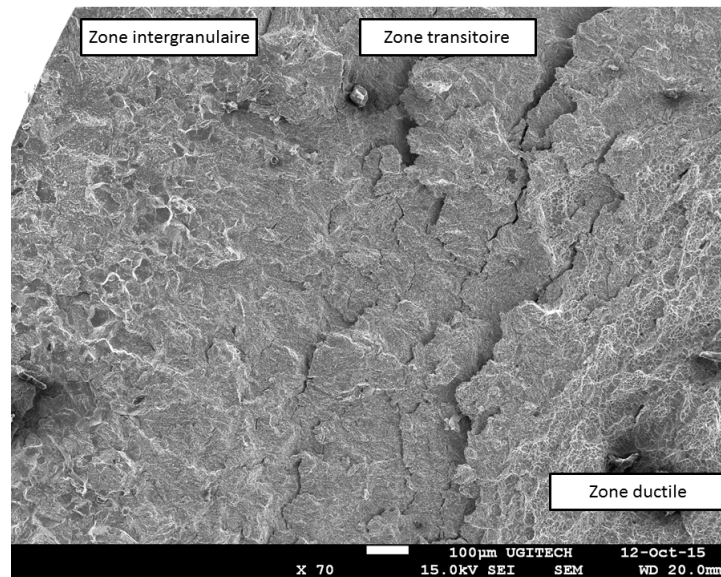


FIGURE 5.11 – Faciès de rupture de la coulée 2.25Mo après un essai en anneau dans la solution NACE B

Les cartographies EBSD d'une fissure secondaire d'une éprouvette de 2.25Mo après essai dans la solution NACE B à  $\text{pH}=3,5$  sont données sur les figures 5.12.a à 5.12.d. Sur la cartographie représentant la martensite (Figure 5.12.a), la fissure semble se propager de manière transgranulaire. Ce résultat est surprenant étant donné le faciès de rupture intergranulaire. Cependant, la partie intergranulaire s'étendait sur près de  $150\ \mu\text{m}$  sur le faciès de rupture, tandis que cette fissure secondaire se propage sur plus de  $300\ \mu\text{m}$  de long. Il est donc possible que nous observions ici la propagation d'une fissure intergranulaire en bord qui se propage par la suite de manière transgranulaire. Par ailleurs, sur la figure 5.12.b, la phase représentée est l'austénite. La fissure semble se propager dans les zones pauvres en austénite. Une première explication pourrait être que l'austénite serait défavorable à la propagation de la fissure, comme elle est moins sensible à la fragilisation par hydrogène. Une seconde explication pourrait être que l'austénite qui se trouvait proche de la fissure, se serait transformée en martensite par déformation. A ce stade, aucun élément ne permet de privilégier une des deux hypothèses. Néanmoins, la répartition des désorientations des grains (Figure 5.12.d) semble être plus importante au début de la fissure. Cela peut être due à la présence de plusieurs ramifications de la fissure ou un effet de la cinétique de propagation de la fissure. En effet, plus la fissure est grande,

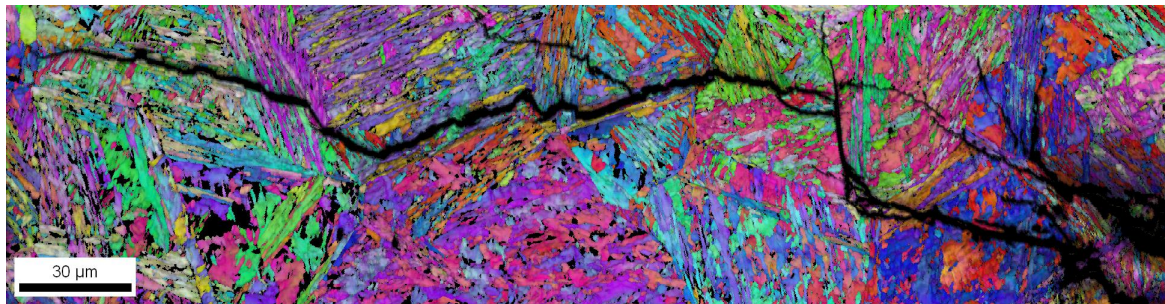
plus sa propagation devrait être rapide. Donc, en fin de fissure, la propagation aurait été trop rapide pour permettre une concentration des contraintes. Enfin, la figure 5.12.c montre la répartition de l'austénite résiduelle au sein de la microstructure. Mais comme pour l'éprouvette de 0.8Mo, la fraction mesurée (5%) est inférieure à celle attendue (27%). Clairement, l'EBSD ne semble pas une technique adéquate pour déterminer la fraction d'austénite résiduelle de nos nuances, même de manière approchée. La phase austénitique semble tout de même plus présente vers le fond de fissure qu'en amont. L'austénite en amont de fissure s'est potentiellement transformée en martensite sous l'effet de la contrainte induite par l'ouverture de la fissure. L'effet de la transformation de l'austénite sur la propagation des fissures sera discuté plus loin (cf. 7.II.2).

#### I.4 Influence de l'austénite résiduelle

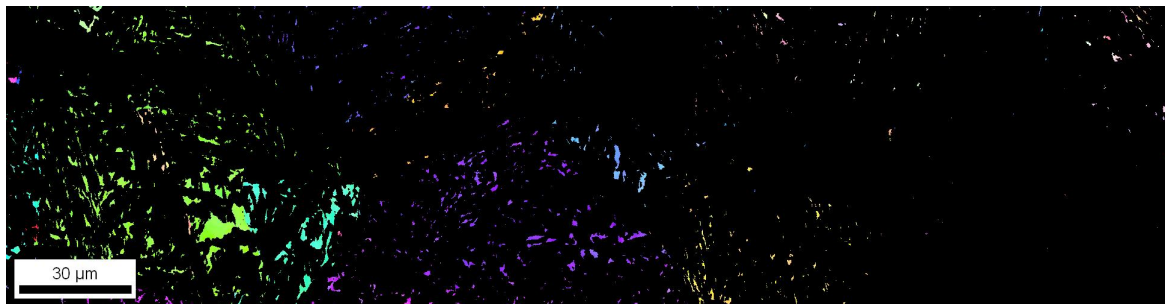
La fraction d'austénite résiduelle semble être un paramètre d'étude important dans le cadre du mécanisme de rupture. Du fait de la complexité de la microstructure, il est assez délicat de faire varier la fraction d'austénite résiduelle seule. En changeant la température de revenu, il a été possible de balayer une grande plage de fractions d'austénite résiduelle (de 5% à 40%), mais la gamme balayée n'est pas la même en fonction de la teneur en molybdène de la coulée. De plus, en modifiant la température de revenu, il est possible de modifier les précipités aux joints de grains et la stabilité de l'austénite résiduelle (cf. 3.III.5). Dans ce cadre, les coulées 2.25Mo et 3.5Mo ont été testées en solution NACE B à pH 3,5 sous une contrainte statique correspondant à 90% de leur limite d'élasticité en fonction de leur fraction en austénite résiduelle. Au vu des faibles résistances à la corrosion sous contrainte des coulées 0.8Mo et 1.5Mo, il n'a pas été jugé pertinent de faire de même avec ces coulées. Pour rappel, ces coulées présentent une fraction d'austénite résiduelle de 4% et 17% respectivement.

La figure 5.13 montre les résultats de corrosion sous contrainte des éprouvettes des coulées 2.25Mo et 3.5Mo en fonction de la fraction d'austénite résiduelle. Assez clairement, les états métallurgiques à faible fraction d'austénite résiduelle présentent de faibles résistances à la corrosion sous contrainte. Par contre, pour les fractions supérieures à 20%, un effet bénéfique sur le temps à rupture semble apparaître. Néanmoins, le nuage de points est trop diffus pour observer une tendance nette, en particulier pour les fractions comprises entre 20% et 35%. Cela provient essentiellement du fait que pour ces états métallurgiques, certaines éprouvettes ont rompu avant 720 heures d'essai et d'autres non. Tout de même, les extrêmes des fractions étudiées présentent bien des comportements en corrosion sous contrainte très différents. Il est donc légitime de penser que la zone entre

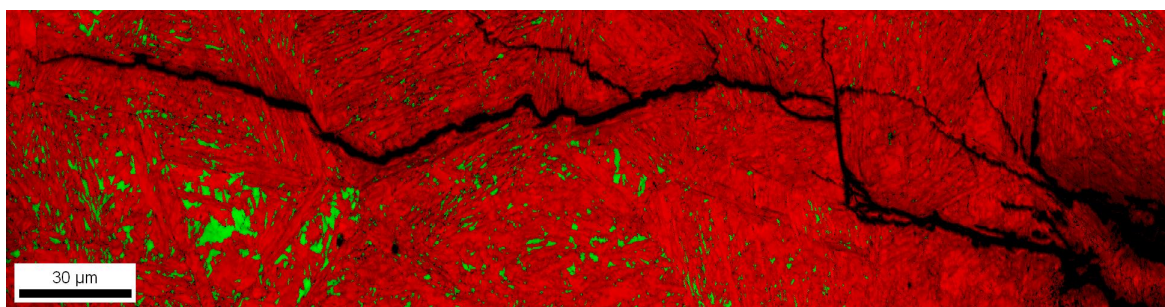




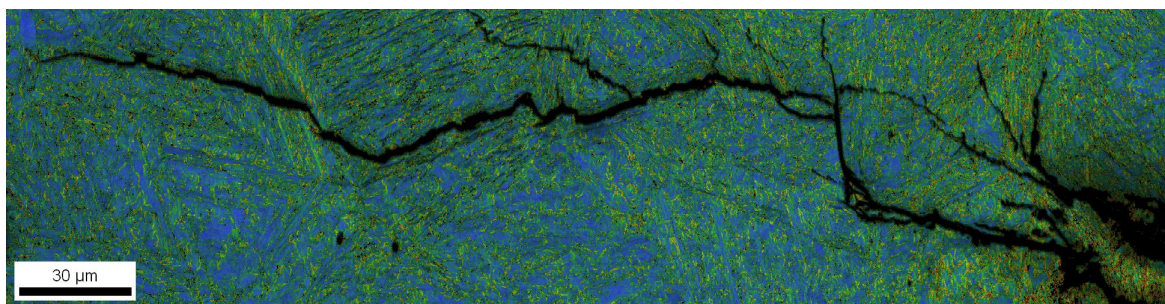
(a) Représentation de la martensite



(b) Représentation de l'austénite



(c) Représentation des phases. Rouge : martensite Vert : austénite



(d) Représentation des désorientations des grains

FIGURE 5.12 – Images EBSD d'une fissure secondaire d'une éprouvette de 2.25Mo après essai sous charge statique dans la solution NACE B

20% et 35% correspond à des fractions limites pour assurer une bonne résistance à la corrosion sous contrainte, d'où l'absence de tendance nette pour ces teneurs. Par ailleurs, il apparaît que la teneur en molybdène entre 2.25Mo et 3.5Mo ne semble pas jouer un rôle important ici. En effet, à fraction en austénite résiduelle équivalente, la coulées 3.5Mo ne présente pas des meilleurs résultats que la coulée 2.25Mo. Les résultats de la coulée 2.25Mo

sont même sensiblement supérieurs. Cette différence pourrait s'expliquer par les autres paramètres microstructuraux qui diffèrent entre les deux coulées, tels que la fraction de ferrite résiduelle ou la stabilité de l'austénite résiduelle.

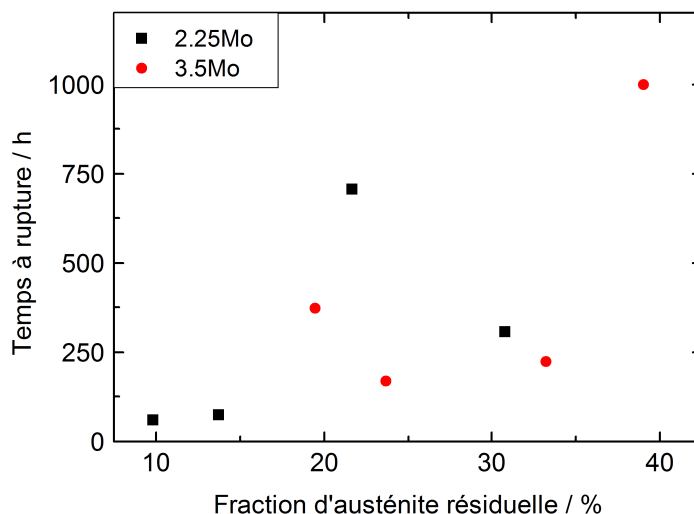


FIGURE 5.13 – Temps à rupture des éprouvettes des coulées 2.25Mo et 3.5Mo soumises à une contrainte statique correspondant à 90% de la limite d'élasticité dans la solution NACE B pH=3,5 en fonction de la fraction d'austénite résiduelle

Ces essais sous charge constante apportent des éléments de compréhension sur la tenue à la corrosion sous contrainte de nos aciers inoxydables. Néanmoins, ces essais fournissent un résultat binaire (tenue ou rupture) pour une contrainte donnée. Par ailleurs, une fois la contrainte imposée, elle n'évolue plus ou très peu au cours de l'essai, c'est-à-dire le fluage est négligeable pour nos matériaux. Il est donc difficile d'apprécier l'influence du niveau de contrainte sur le mécanisme de rupture avec ce type d'essai. Afin de mieux évaluer la susceptibilité à la corrosion sous contrainte, des essais de traction lente ont été mis en œuvre pour relier l'état de contrainte aux étapes du mécanisme de rupture.

## II Corrosion sous contrainte dynamique des coulées

### II.1 Susceptibilité à la corrosion sous contrainte

La traction lente est une technique adaptée pour déterminer la susceptibilité à la corrosion sous contrainte d'une nuance dans un environnement donné. Les courbes



typiques des essais de traction lente pour 0.8Mo dans l'air et dans la solution NACE B sont représentées sur la figure 5.14. De toute évidence, la susceptibilité à la corrosion sous contrainte de 0.8Mo dépend du pH de la solution NACE B. En effet, à pH=4,0, la courbe obtenue est similaire à celle obtenue dans l'air. La bonne résistance à la corrosion sous contrainte est ainsi caractérisée par l'obtention des mêmes propriétés mécaniques dans l'environnement corrosif que dans l'air. La baisse continue et monotone du potentiel pendant l'essai de traction (de  $-0,2 V_{ECS}$  à  $-0,5 V_{ECS}$ ) pourrait être associée à la déstabilisation continue du film passif en raison de l'évolution constante de la contrainte. Néanmoins, aucune diminution abrupte du potentiel ni même de phénomènes de repassivation durable ne sont visibles pendant toute l'expérience, révélateur d'une perte de passivité irréversible. Et, après l'essai de traction, aucune corrosion localisée ou générale n'a été observée à la surface de l'échantillon. Ainsi, la nuance 0.8Mo peut être considérée comme non sensible à la solution NACE B au pH=4,0 en termes de corrosion sous contrainte.

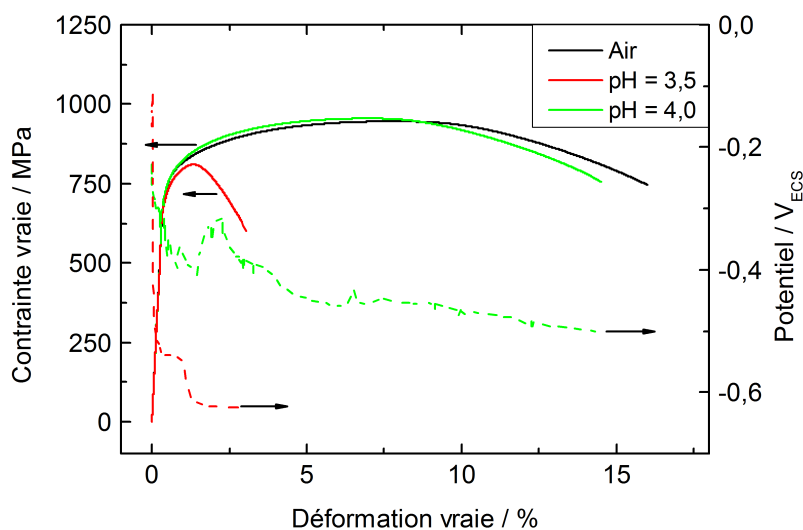


FIGURE 5.14 – Courbes de traction lente ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) de la coulée 0.8Mo à l'air et dans la solution NACE B à différents pH

A pH=3,5, la susceptibilité à la corrosion sous contrainte est clairement visible. Bien que le domaine élastique soit le même entre l'air et l'environnement corrosif, les échantillons présentent une défaillance prématurée dans la solution NACE B à pH=3,5. De plus, après l'essai, les échantillons sont complètement recouverts de produits de corrosion identifiés comme sulfures de nickel et de molybdène (cf. 4.II). La formation de produits de corrosion est associée à la baisse de potentiel à  $-0,6 V_{ECS}$  quelques heures avant la rupture, comme cela a été observé sur les tests en anneaux dynamométriques.

L'allongement total, la résistance à la traction et la striction sont fortement diminués en raison de la corrosion sous contrainte. Ces résultats montrent que la traction lente est une technique adéquate pour comparer la sensibilité à la corrosion sous contrainte des différentes nuances.

Afin de visualiser l'influence de la corrosion sur la rupture de l'éprouvette, il est possible de regarder le respect ou non du critère de Considère [154]. Ce critère permet de déterminer l'allongement plastique à partir duquel une rupture est possible suite à une plastification locale. En d'autres mots, aucune rupture n'est théoriquement possible à l'air, tant que ce critère n'est pas respecté.

Pour un chargement en traction, le critère définissant la rupture comme possible est :

$$\sigma > \frac{d\sigma}{d\epsilon} \quad (5.1)$$

Il suffit donc de calculer la dérivée de la courbe de traction et de superposer la courbe de traction avec sa dérivée. Si la rupture a lieu après l'intersection des deux courbes, le critère de Considère est respecté. Ce traitement a été réalisé pour toutes les coulées et seul le traitement de la coulée 0.8Mo sera présenté ici (Figure 5.15). On observe qu'il existe bien un point d'intersection de la courbe à l'air et de la dérivée, mais la rupture en milieu NACE B à pH=3,5 a lieu avant cette intersection. Cela démontre l'influence de la corrosion sur la rupture prématurée de l'éprouvette.

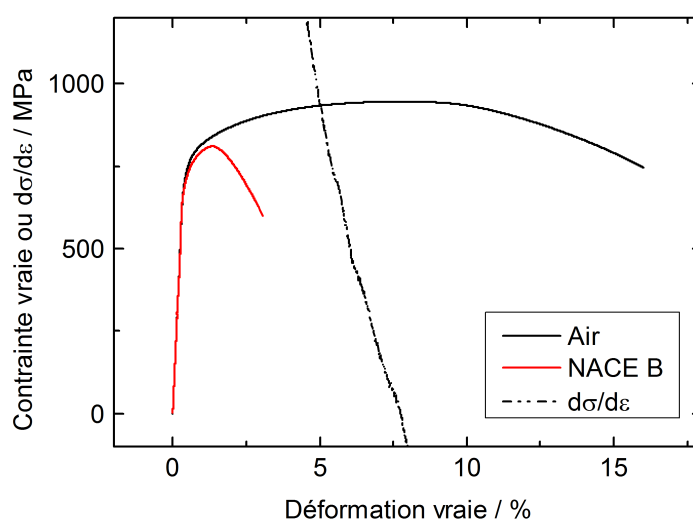


FIGURE 5.15 – Courbes de traction lente ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) de la coulée 0.8Mo à l'air et dans la solution NACE B à pH=3,5. La dérivée de la courbe de traction l'air est ajoutée

## II.2 Influence de la vitesse d'élongation

La traction lente est également une technique intéressante pour étudier l'effet synergique de la corrosion et de la contrainte sur le mécanisme de rupture en corrosion sous contrainte. La coulée 2.25Mo a été soumise à différentes vitesses d'élongation afin d'évaluer l'impact de la corrosion sur le comportement mécanique en fonction de la vitesse d'élongation (Figure 5.16). Pour chaque expérience, la résistance à la traction ( $R_m$ ), l'allongement total (%A) et la striction (%Z) ont été comparés entre le test à l'air et dans la solution NACE B (Figure 5.17). Pour rappel, la susceptibilité à la corrosion sous contrainte est estimée à l'aide de la formule :  $S = \frac{X_{corrosif}}{X_{air}}$  où  $X_{air}$  et  $X_{corrosif}$  sont les valeurs de la propriété obtenues à l'air et dans le milieu corrosif respectivement. Tout d'abord, à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , aucun effet de la corrosion n'est visible sur les propriétés mécaniques. Même, la courbe obtenue à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  présente des propriétés mécaniques légèrement plus élevées que celle à l'air. On considère généralement que, dans cette gamme de vitesse d'élongation, les propriétés mécaniques sont indépendantes de la vitesse d'élongation, néanmoins une petite différence peut être observée. Tout de même, ce résultat montre que la vitesse d'élongation  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  est trop élevée pour que la corrosion affecte les propriétés mécaniques. La synergie entre la corrosion et la mécanique n'est pas visible à cette vitesse. Puis, en diminuant la vitesse d'élongation en-dessous de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , l'effet de la corrosion sur les propriétés mécaniques est mis en évidence.

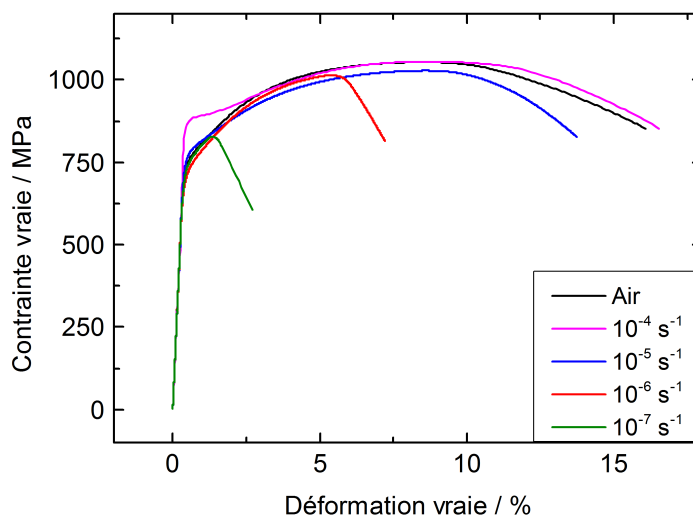


FIGURE 5.16 – Courbes de traction lente pour la coulée 2.25Mo à différentes vitesses d'élongation ( $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ )

Le premier paramètre à être affecté significativement est la striction. Pendant l'essai de

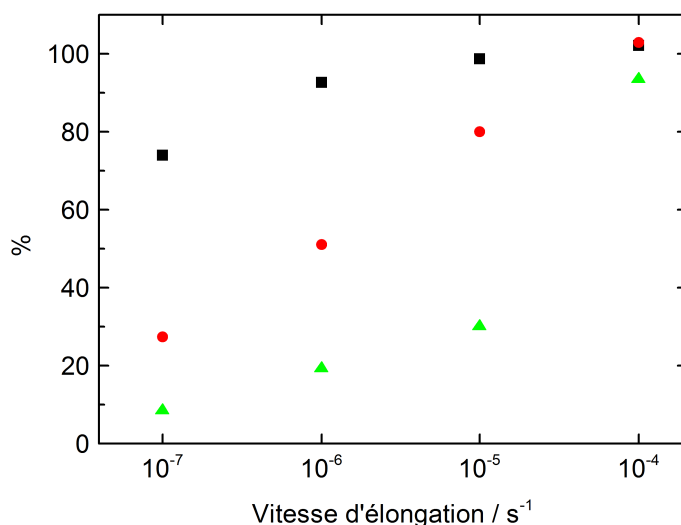


FIGURE 5.17 – Susceptibilité à la corrosion sous contrainte obtenue en traction lente à différentes vitesses d'élongation dans la solution NACE B pour la coulée 2.25Mo calculée à partir de (■) la résistance à la traction, (●) l'allongement total et (▲) la striction

traction lente, l'hydrogène est absorbé dans la matrice, ce qui conduit à une fragilisation du matériau. La présence d'hydrogène modifie ensuite la rupture initialement ductile en fracture fragile et diminue nettement la striction comme le montre la figure 5.17. Ensuite, l'allongement total dépend linéairement du logarithme de la vitesse d'élongation. Et la résistance limite à la traction est significativement affectée pour les vitesses d'élongation inférieures à  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Ces résultats suggèrent une forte synergie entre la corrosion et la contrainte pour une vitesse d'élongation inférieure ou égale à  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

Sur la figure 5.18, le faciès de rupture pour chaque vitesse d'élongation est présentée. Tout d'abord, la striction diminue lorsque la vitesse d'élongation est abaissée. À  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , la striction est importante et le faciès de rupture est complètement ductile identique au faciès à l'air. Pour une vitesse d'élongation plus faible, le faciès de rupture apparaît intergranulaire sur le bord de l'échantillon et sa superficie augmente lorsque la vitesse d'élongation diminue. Cela est cohérent avec la fragilisation par hydrogène, car une vitesse d'élongation plus faible signifie une expérience plus longue et un temps plus long pour que l'hydrogène diffuse dans le métal. Ainsi, la fraction de surface affectée par l'hydrogène est plus grande pour une vitesse d'élongation plus faible.

Néanmoins, ces résultats montrent qu'il est nécessaire que la vitesse d'élongation soit inférieure ou égale à  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  pour caractériser correctement et significativement la susceptibilité à la corrosion sous contrainte de nos nuances. Par soucis de gain de temps, la

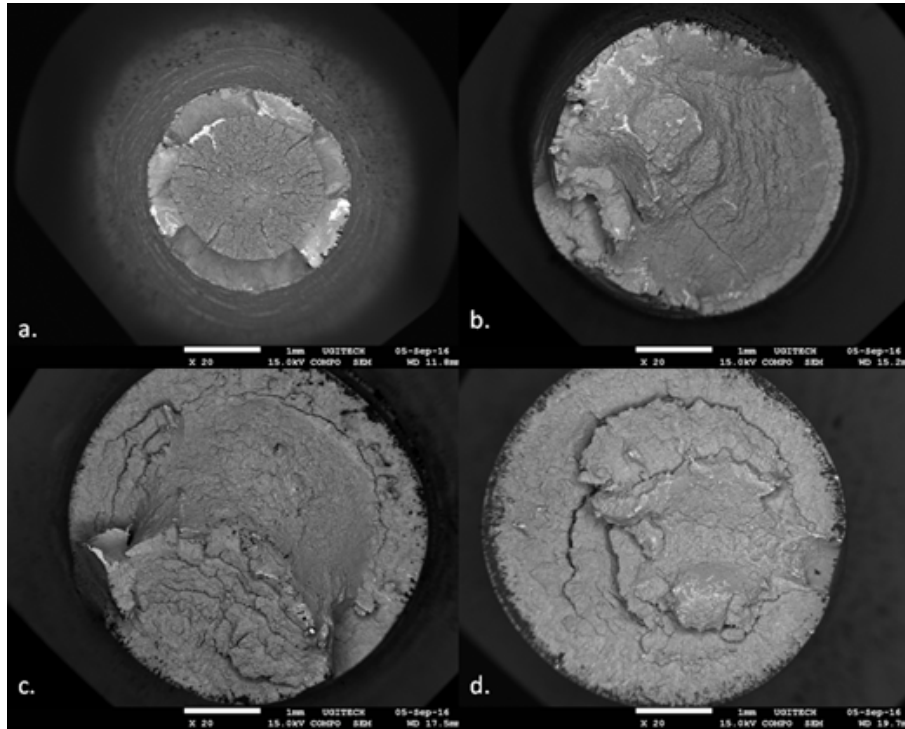


FIGURE 5.18 – Faciès de rupture après essai de traction lente en milieu NACE B à différentes vitesses d'élongation : (a)  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , (b)  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , (c)  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , (d)  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$

vitesse d'élongation choisie pour le reste de l'étude est  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Une étude paramétrique est alors réalisée pour évaluer l'influence du molybdène sur la susceptibilité à la corrosion sous contrainte.

### II.3 Influence du molybdène

Les différentes coulées ont été testées en traction lente en considérant les traitements thermiques qui donnent des propriétés mécaniques comparables entre les coulées. Pour chacune des coulées, la susceptibilité  $S$  à la corrosion sous contrainte a été déterminée à partir de la limite d'élasticité, de la résistance à la traction, de l'allongement total et de la striction. Les résultats sont résumés sur la figure 5.19.

Tout d'abord, il est important de noter que les ruptures ont eu lieu dans le domaine plastique et que la limite élastique n'est pas affectée par la corrosion sous contrainte. Ce résultat confortera par la suite l'hypothèse que la présence d'hydrogène au sein de notre matrice ne favorise pas la plastification, comme décrit dans le modèle HELP (cf. 1.III.4.2). Tous les autres paramètres sont affectés par la corrosion sous contrainte de manière plus ou moins prononcée. Néanmoins, quel que soit le paramètre considéré, la susceptibilité à la corrosion sous contrainte diminue avec la teneur en molybdène. Seule la résistance à la traction entre la coulée 2.25Mo et 3.5Mo ne suit pas cette tendance.

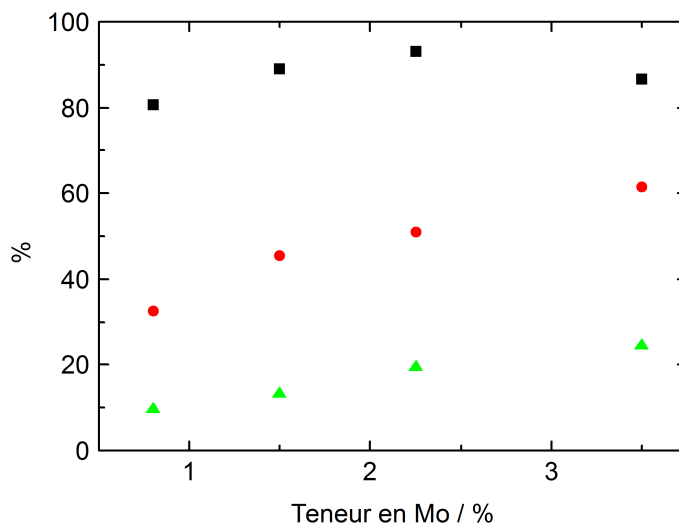


FIGURE 5.19 – Susceptibilité à la corrosion sous contrainte en fonction de la teneur en molybdène à partir des essais de traction lente ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu NACE B calculée à partir de (■) la résistance à la traction, (●) l’allongement total et (▲) la striction

Il est tout de même intéressant de remarquer que le paramètre le plus sensible est la striction, et que même la coulée 3.5Mo, qui présente une résistance à la corrosion sous contrainte valide sous chargement statique, présente une perte de striction de près de 80% par rapport à l’air. Cette perte de striction, caractéristique de la fragilisation de l’éprouvette, montre que de l’hydrogène a tout de même réussi à pénétrer dans la matrice malgré la forte résistance à la corrosion de la nuance dans ce milieu. Cela indique donc que les essais de traction semblent plus sensibles à l’absorption d’hydrogène que les essais sous charge statique, sûrement du fait que durant l’essai sous charge statique le matériau reste dans le domaine élastique, du moins à l’échelle macroscopique.

Pour les coulées 0.8Mo et 1.5Mo, les éprouvettes sont complètement dépassivées après essai. Cela implique que le faciès de rupture, qui est exposé à la solution corrosive, est complètement recouvert par les produits de corrosion. Par ailleurs, pour des raisons de sécurité, il n’est pas possible d’enlever l’éprouvette tout de suite après la rupture, car il faut dégazer au préalable la solution pour enlever tout l’H<sub>2</sub>S présent dans la solution. Différentes attaques chimiques ont été essayées pour dissoudre les produits de corrosion, mais cela conduisait à l’attaque du faciès également. C’est pourquoi, l’observation des faciès de rupture concernera essentiellement les coulées 2.25Mo et 3.5Mo.

Sur la figure 5.20.a, le faciès de rupture d’une éprouvette de la coulée 2.25Mo

est représenté après un essai de traction lente. L'image est en électrons rétrodiffusés pour mettre en avant les variations de composition chimique. La rupture semble s'être propagée de la droite vers la gauche. Au centre de l'éprouvette, le faciès est complètement ductile. A droite du faciès, une zone sombre apparaît en bord d'éprouvette. Des analyses EDX ont confirmé qu'il s'agit de sulfures de nickel qui se sont formés à la suite d'une piqûre. Cette zone apparaît comme la zone d'amorçage de la rupture et en se focalisant sur cette zone (Figure 5.20.b), il apparaît que proche de ces sulfures, le faciès est intergranulaire, ce qui est révélateur d'une fragilisation par hydrogène. Pour tous les cas étudiés, les faciès de rupture présentaient ces mêmes caractéristiques. De plus, il semble indiquer que la rupture s'amorce par une piqûre. Or pour les coulées 0.8Mo et 1.5Mo avant la dépassivation, la formation de bulles a été observée pendant l'essai, ce qui peut être associé à la formation de piqûres à la surface de l'échantillon. Il est donc légitime de penser que le mécanisme de rupture sera identique pour ces coulées.

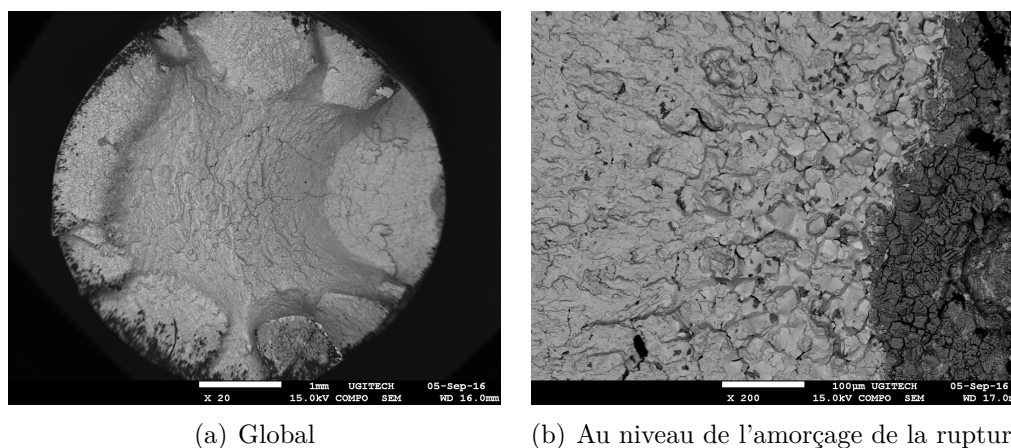


FIGURE 5.20 – Faciès de rupture en mode BSE de la coulée 2.25Mo après essai de traction lente ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) dans la solution NACE B

Lors d'un essai de traction lente d'une éprouvette de 3.5Mo, il a été possible d'assister aux derniers stades avant la rupture de l'éprouvette. La figure 5.21.a montre l'endommagement de l'éprouvette qui va conduire à sa rupture. Tout d'abord, au niveau de l'ouverture, une marque circulaire est remarquable correspondant à l'ouverture d'une piqûre. Il sera observé ultérieurement que des produits de corrosion se sont formés au niveau de cette piqûre. Puis, il est assez remarquable de voir que l'endommagement ne suit pas un seul plan lors des derniers stades, et que plusieurs fissures secondaires se forment face à cette répartition des contraintes. Cela peut donc expliquer les fissures secondaires transgranulaires observées en EBSD (cf. Figure 5.12.a).

La figure 5.21.b est une photo d'une éprouvette de la coulée 1.5Mo prise juste

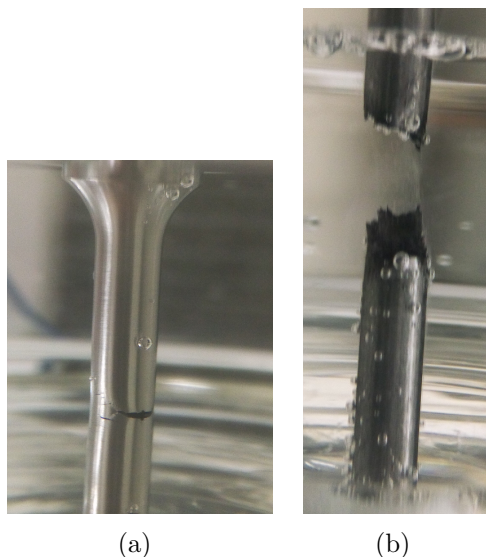


FIGURE 5.21 – Photo d’une éprouvette de la coulée (a) 3.5Mo pendant un essai, (b) 1.5Mo après un essai de traction lente ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) dans la solution NACE B

après la rupture en traction lente. Elle montre notamment que le faciès de rupture est complètement recouvert de sulfures, tandis que le reste de l’éprouvette est encore passivé. Il est intéressant de noter que pendant le dégazage sous azote, le reste de l’éprouvette va se recouvrir de produits de corrosion. Ainsi la dépassivation complète de l’éprouvette a lieu après rupture pour la coulée. Ce phénomène a été observé à la fois sur les essais en anneaux dynamométriques et en traction lente pour les deux coulées 0.8Mo et 1.5Mo. Aucune hypothèse n’a été trouvée pour expliquer la différence de comportement de ces nuances vis-à-vis de la dépassivation en fonction de l’état de contrainte. Sur la partie utile, de grosses bulles sont visibles correspondant à l’emplacement de piqûre stables. Par ailleurs, un dégagement gazeux, qui correspond à du dihydrogène provenant du métal, est perceptible au niveau du faciès. La quantité de bulles donne une indication qualitative du flux d’adsorption en hydrogène dans ce milieu.

Néanmoins, même si les différentes coulées possèdent des propriétés mécaniques comparables, la fraction d’austénite résiduelle diffère entre les coulées. C’est pourquoi, les coulées 1.5Mo, 2.25Mo et 3.5Mo ont été testées avec différentes températures de revenu et donc différentes fractions d’austénite résiduelle.

## II.4 Influence de l’austénite résiduelle

Tout d’abord, la susceptibilité à la corrosion (Figure 5.22) a été estimée pour la coulée 1.5Mo pour différentes température de revenu (de 560 ° C à 620 ° C) à partir de la résistance



à la traction, de l'allongement total et de la striction. La gamme de fraction d'austénite résiduelle balayée est de 12% à 27%. Il apparaît assez clairement que la susceptibilité à la corrosion sous contrainte diminue lorsque la fraction d'austénite augmente, ce qui est en accord avec les résultats sous charge statique. Néanmoins, comme expliqué précédemment, les échantillons de cette coulée sont complètement dépassivés après essai, ce qui rend impossible l'analyse du faciès de rupture. En effet, la formation des produits de corrosion sur le faciès masque la nature de la rupture. Tout de même, l'analyse de courbes de traction lente montre un effet bénéfique de l'austénite résiduelle pour cette coulée, notamment sur l'allongement total ou la résistance à la traction.

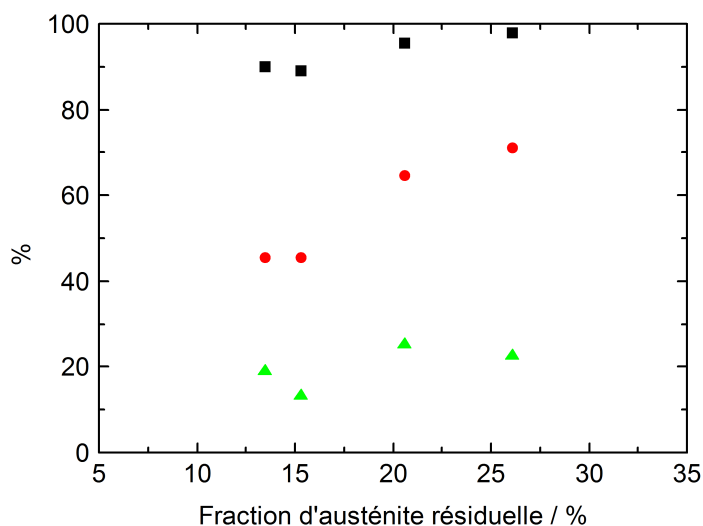


FIGURE 5.22 – Susceptibilité à la corrosion sous contrainte en fonction de la fraction en austénite dans la coulée 1.5Mo à partir des essais de traction lente ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu NACE B calculée à partir de (■) la résistance à la traction, (●) l'allongement total et (▲) la striction. Les différentes fractions en austénite sont obtenues en changeant la température de revenu

La même méthode a été employée pour la coulée 2.25Mo (Figure 5.23). A l'aide des traitements thermiques, il a été possible de faire varier la fraction d'austénite entre 9% et 32%. La tendance positive de l'austénite résiduelle est moins prononcée que pour la coulée 1.5Mo mais elle reste tout de même visible pour tous les paramètres étudiés. Comme pour la coulée 1.5Mo, l'allongement total révèle le mieux cette tendance positive de l'austénite.

La variation de la température de revenu sur la coulée 3.5Mo permet de balayer une fraction d'austénite résiduelle entre 20% et 40% (Figure 5.24). L'effet positif de l'austénite résiduelle est également observée, cependant il est bien moins prononcé que sur les coulées

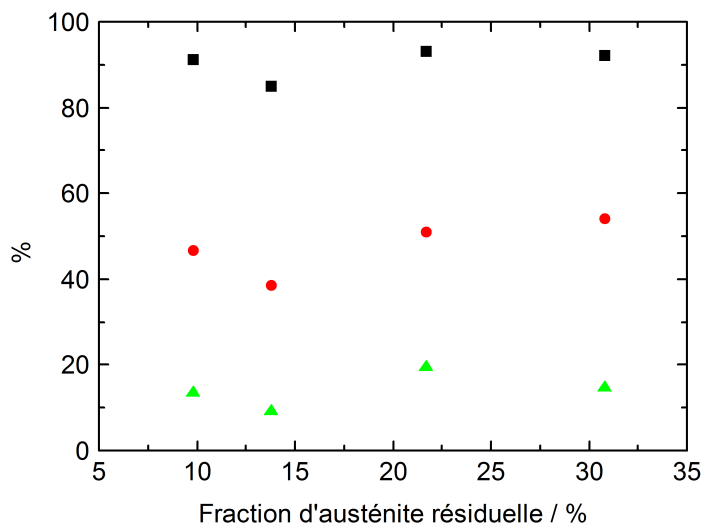


FIGURE 5.23 – Susceptibilité à la corrosion sous contrainte en fonction de la fraction en austénite dans la coulée 2.25Mo à partir des essais de traction lente ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu NACE B calculée à partir de (■) la résistance à la traction, (●) l’allongement total et (▲) la striction. Les différentes fractions en austénite sont obtenues en changeant la température de revenu

précédentes, notamment sur la résistance à la traction et sur la striction. La passivité augmente avec la teneur en molybdène et donc la quantité d’hydrogène absorbé serait plus faible. Ainsi, l’effet de l’hydrogène absorbé dans la matrice est moins visible pour les hautes teneurs en molybdène. L’allongement à rupture augmente significativement pour les hautes fractions en austénite résiduelle. Cela semble bien indiquer que quelle que soit la teneur en molybdène, la fraction d’austénite diminue la susceptibilité à la corrosion sous contrainte de la nuance, en particulier pour les hautes fractions. L’influence de la stabilité de l’austénite vis-à-vis de la déformation sera discutée plus tard (cf. 7.II.2). Néanmoins, il est donc possible de diminuer la susceptibilité à la corrosion sous contrainte de nos nuance en jouant sur les traitements thermiques.

## II.5 Influence du milieu

L’environnement corrosif a été modifié pour évaluer l’effet des paramètres de la solution sur la susceptibilité à la corrosion sous contrainte. Les mesures de traction lente ont été effectuées sur la coulée 2.25Mo dans la solution NACE B, NACE C et en solution avec  $5 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$  (Figure 5.25). La coulée 2.25Mo a été choisie pour cette étude paramétrique, car il s’agit de la coulée pour laquelle la variation de susceptibilité à la corrosion sous contrainte peut le plus varier de manière positive ou négative par

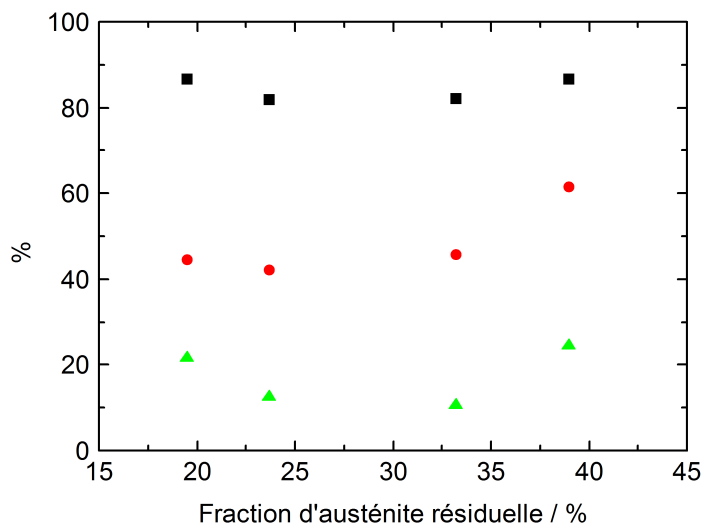


FIGURE 5.24 – Susceptibilité à la corrosion sous contrainte en fonction de la fraction en austénite dans la coulée 3.5Mo à partir des essais de traction lente ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu NACE B calculée à partir de (■) la résistance à la traction, (●) l’allongement total et (▲) la striction. Les différentes fractions en austénite sont obtenues en changeant la température de revenu

rapport à la solution NACE B. Le pH de toutes les solutions est de 3,5 au début du test, mais il convient de noter que le pH augmente dans les solutions NACE C et  $5 \text{ g L}^{-1}$  NaCl jusqu’à 3,65 pendant l’expérience. Cette augmentation ne devrait pas avoir d’impact significatif sur le mécanisme de corrosion sous contrainte. Néanmoins en deux jours environ, le pH a augmenté de plus de 0,1 point, donc cette augmentation devrait être considérée pour des tests plus longs dans ces solutions.

Sur les courbes de traction lente (Figure 5.25), il semble que les courbes dans la solution NACE C ne suivent pas la courbe à l’air dans le domaine plastique. Cette différence s’explique par l’apparition de fissures multiples à la surface de l’échantillon (Figure 5.26), qui implique une répartition hétérogène de la contrainte dans l’échantillon. Les conditions d’apparition de ces multiples fissures seront discutées plus tard. Il semble également que le potentiel de l’échantillon avant l’initiation de la rupture soit plus faible dans la solution NACE C que dans les autres solutions. Cela signifie que l’échantillon est moins protégé dans ce milieu que dans les autres.

De toute évidence, la sensibilité à la corrosion sous contrainte est légèrement inférieure dans la solution NACE B que dans les autres solutions (figure 5.27). Bien que la concentration en chlorures soit dix fois plus faible dans  $5 \text{ g L}^{-1}$  de solution de NaCl que dans les solutions NACE B, la sensibilité à la corrosion sous contrainte est plus élevée

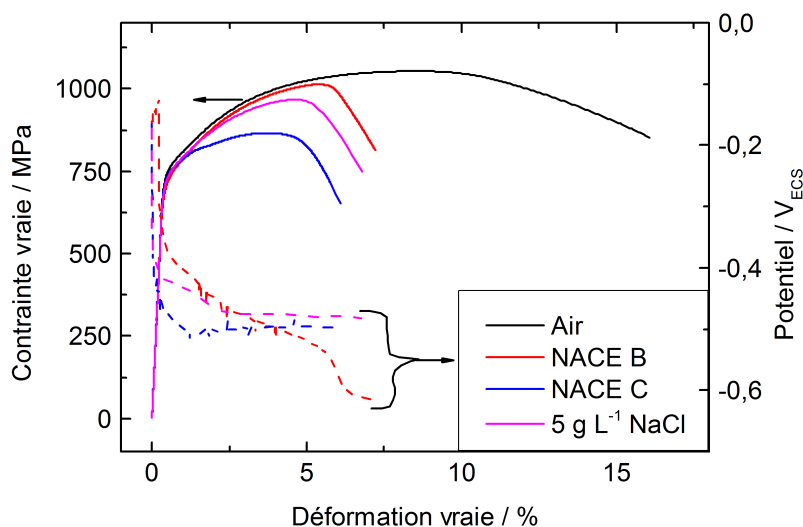


FIGURE 5.25 – Courbes de traction lente ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) de la coulée 2.25Mo à l'air et dans différentes solutions à pH=3,5



FIGURE 5.26 – Eprouvette de la coulée 2.25Mo après essai de traction lente ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) dans la solution NACE C

que dans la solution NACE B. Une hypothèse pourrait être l'effet du tampon des acétates de la solution NACE B. En effet, le mécanisme de rupture commence par des piqûres. Le fond de piqûre est à un potentiel plus actif que la surface externe et cela favorise la diffusion des protons dans les fissures. En outre, un film de sulfures dû à la réaction entre H<sub>2</sub>S et le métal est formé à l'intérieur des piqûres et l'absorption d'hydrogène dans le métal est favorisée. Cet hydrogène diminuera localement la résistance mécanique du métal et accélérera la rupture lors du test de traction. Plus un tampon est fort, plus le gradient de pH le long de la piqûre est réduit. Cette hypothèse semble également valide pour expliquer la différence de comportement entre la solution NACE B et NACE C.

Dans notre cas, les acétates de sodium et l'acide acétique forment un couple tampon, qui est capable de libérer ou d'absorber les protons pour éviter la variation de la concentration de protons. Grâce au tampon, le pH ne varie pas ou très peu à l'échelle macroscopique et microscopique. Ainsi, le tampon réduirait la propagation des fissures par un contrôle du gradient de pH. En effet, l'acidification à l'intérieur des piqûres sera ralentie par un effet du tampon. Cet effet sur le mécanisme de rupture est visible par comparaison des résultats entre la solution NACE B et NACE C et l'effet de la concentration de

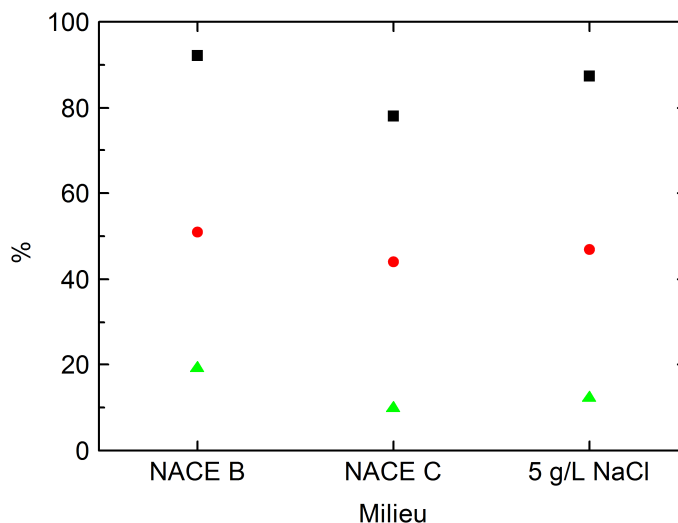


FIGURE 5.27 – Susceptibilité à la corrosion sous contrainte obtenue en traction lente ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) dans différentes solution à  $\text{pH}=3.5$  calculée à partir de (■) la résistance à la traction, (●) l’allongement total et (▲) la striction

chlorures par comparaison des résultats entre la solution NACE C et  $5 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl. Il semble que l’influence du tampon soit plus forte que la concentration en chlorures à ce pH.

En outre, les piqûres étaient plus nombreuses à la surface de l’échantillon après les essais dans la solution NACE C que dans NACE B, ce qui est cohérent avec l’action du tampon. En effet, les acétates sont des bons adsorbats [155, 141] et pourraient ainsi limiter les sites d’amorçage de piqûres. Ainsi, la multiplicité des piqûres augmente le risque de propagation par fragilisation par hydrogène. Comme le montre la figure 5.28, la propagation des fissures ressemble à de la fragilisation par hydrogène (fissures non ramifiées). Mais, sur cette figure, le chemin de propagation des fissures est clairement transgranulaire et  $100\text{-}150 \mu\text{m}$  de long. Ces fissures secondaires sont visibles tout au long de la surface étudiée dans la solution NACE C, mais seulement à proximité du faciès de rupture dans la solution NACE B. Cela démontre une plus faible occurrence de formations de piqûres dans la solution NACE B.

Les essais de corrosion sous contrainte apportent des éléments de compréhension sur le mécanisme de rupture de nos nuances par la comparaison des tenues mécaniques en milieu agressif. Néanmoins, pour dissocier les phénomènes de corrosion, qui ont lieu à l’interface métal/solution des phénomènes métallurgiques dus à la contrainte, des mesures d’impédance électrochimique ont été réalisées.



FIGURE 5.28 – Fissures secondaires sur une éprouvette de 2.25Mo après essai de traction lente ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu NACE C

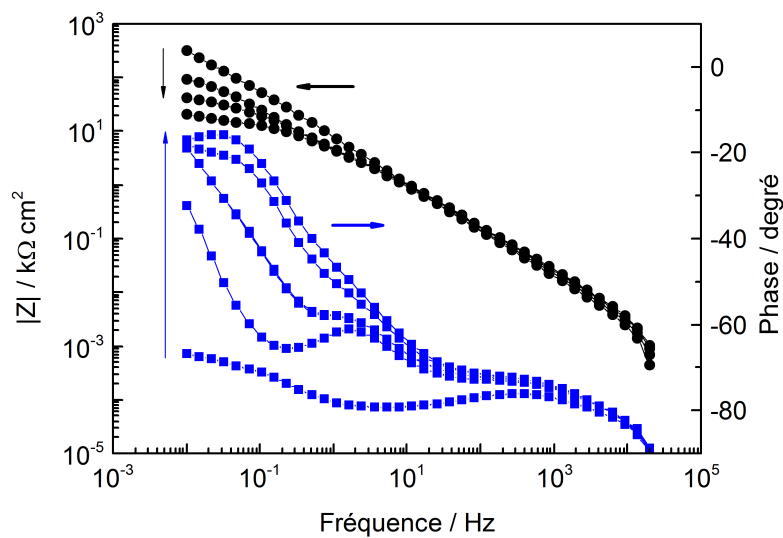
### III Caractérisation de la corrosion sous contrainte par EIS

L'impédance électrochimique permet de caractériser les phénomènes électrochimiques d'interface. Dans notre cas, cette technique nous permettra notamment de comparer les phénomènes interfaciaux lorsque le chargement est statique ou dynamique.

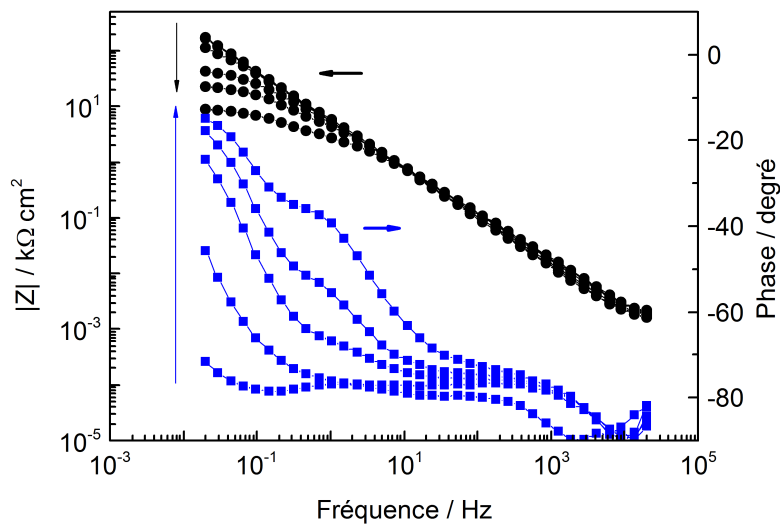
#### III.1 Comparaison des spectres en charge statique et dynamique

Les spectres d'impédance électrochimique ont été enregistrés toutes les deux heures pour suivre l'évolution des processus électrochimiques tout au long des tests de corrosion en milieu H<sub>2</sub>S. Pour des raisons de lisibilité, seul un ensemble de cinq diagrammes représentant l'évolution globale du comportement d'impédance électrochimique est présenté pour chaque cas. Les figures 5.29 et 5.30 décrivent donc les diagrammes de Bode obtenus pour les échantillons des coulées 2.25Mo et 3.5Mo respectivement. Dans les deux figures, les graphiques (a) et (b) représentent respectivement les essais sous charge statique et les tests en traction lente. Pour chacun des cas, les diagrammes peuvent être divisés en un domaine à hautes fréquences et un domaine à moyennes et basses fréquences. Dans le domaine à hautes fréquences (ca  $f > 100 \text{ Hz}$ ), les différents diagrammes semblent fusionner dans un comportement commun (ce point sera détaillé plus tard).

Au contraire, dans le domaine à moyennes et basses fréquences (ca  $f < 100 \text{ Hz}$ ), le comportement de l'impédance évolue clairement en fonction de la durée - principalement pour ce qui concerne l'angle de la phase. En effet, comme indiqué par les flèches temporelles, à la limite des basses fréquences, le module et la phase des différents diagrammes passent d'un profil d'impédance typique d'un film passif (module élevé et angle de la phase élevé en valeur absolue à basses fréquences), à un profil dont la

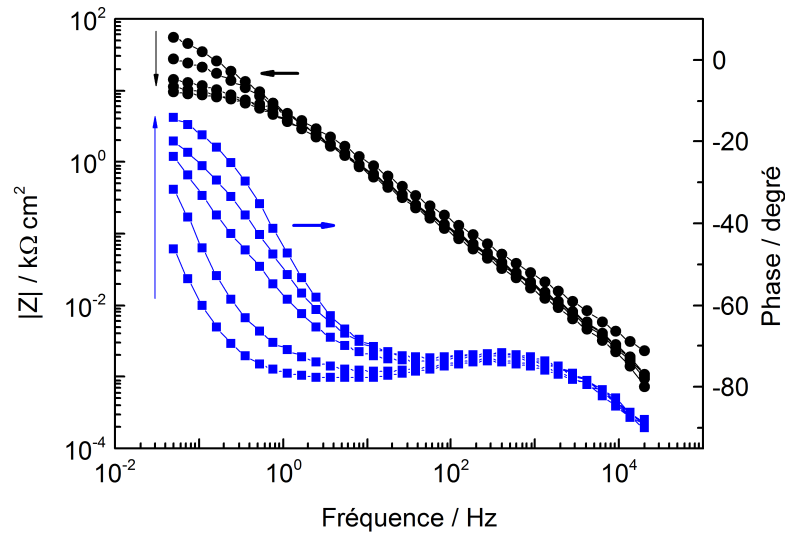


(a)

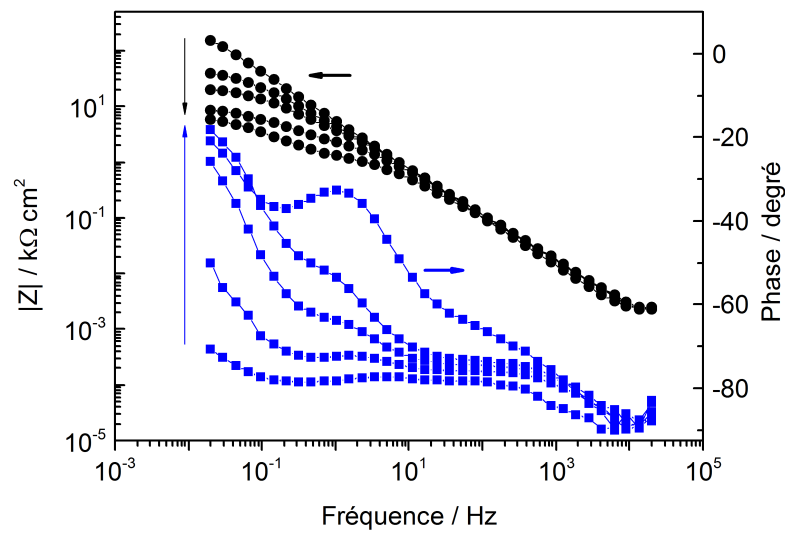


(b)

FIGURE 5.29 – Représentation de Bode de l'évolution de l'impédance de 2.25Mo dans le temps lors (a) d'un essai en anneau et (b) d'un essai en traction lente dans la solution NACE B pH 3.5. Les flèches verticales indiquent l'évolution dans le temps.



(a)



(b)

FIGURE 5.30 – Représentation de Bode de l'évolution de l'impédance de 3.5Mo dans le temps lors (a) d'un essai en anneau et (b) d'un essai en traction lente dans la solution NACE B pH 3.5. Les flèches verticales indiquent l'évolution dans le temps.



résistance à la corrosion correspond à une diminution d'un facteur 10 dans les différentes conditions. Ceci est un résultat attendu car la charge mécanique pendant les essais de corrosion sous charge statique ou dynamique induit des changements au niveau du film passif et au niveau du champ de contrainte donnant lieu à la rupture des échantillons. Même pour la coulée 3.5Mo, pour lequel aucune rupture n'a été trouvée sous charge statique, on peut s'attendre à ce que le film passif soit soumis à des fissures intermittentes ou des discontinuités donnant lieu à une diminution du module d'impédance à basses fréquences.

A partir de ce qui a été exposé jusqu'ici, aucun des domaines à hautes ou basses fréquences ne peut être associé de manière non équivoque aux premières étapes du mécanisme de rupture de l'échantillon, car la coulée 3.5Mo non fracturée présente également la même tendance générale à basses et hautes fréquences que les autres coulées. Ce n'est cependant pas le cas de la gamme de fréquences moyennes (environ entre 1 et 10 Hz). Comme on le voit dans les différents graphiques des figures 5.29 et 5.30, une constante de temps plus ou moins bien définie (fréquence caractéristique de quelques Hz) apparaît pour chaque condition, excepté pour l'essai de la coulée 3.5Mo sous charge statique. Comme il s'agit du seul échantillon qui ne subit pas une rupture mécanique, cette constante de temps est susceptible d'être liée à l'apparition des processus menant à la rupture de l'échantillon, ou pourrait être une sorte de marqueur des dernières étapes du test avant la rupture. L'interprétation physique de cette constante de temps à fréquences moyennes n'est pas une tâche évidente, mais le fait qu'elle semble précéder les étapes finales des essais soulève l'idée de certains changements majeurs dans le film passif tels que la présence de micro-fissures.

#### III.2 Analyse du comportement sous charge statique

Pour mieux comprendre les phénomènes interfaciaux, nous allons procéder à une analyse plus approfondie du comportement en impédance obtenu avec les anneaux dynamométriques, notamment par la comparaison des spectres obtenus dans les premiers stades de l'essai de corrosion sous contrainte et des derniers stades avant rupture de l'éprouvette. En cas de non rupture de l'éprouvette (cas de la coulée 3.5Mo), le deuxième spectre correspondra à l'état stationnaire. Une analyse mécanistique profonde des résultats de traction lente sera abordée par la suite. La figure 5.31 présente les diagrammes de Nyquist pour les différentes nuances au début et aux derniers stades du test de corrosion sous contrainte statique. Comme nous l'avons déjà vu dans l'évolution globale des diagrammes de Bode de la figure 5.29, le comportement en impédance dans

les premiers stades du test de contrainte (figure 5.31.a) est caractérisé par une constante de temps apparente unique apparaissant sous forme d'une boucle capacitive affaïssée avec une tendance nette de l'augmentation du module avec la teneur en Mo, confirmant son effet bénéfique dans ces conditions acides. Ces boucles affaïssées doivent en fait être le résultat de deux constantes de temps enchevêtrées, comme décrit habituellement en impédance pour les aciers inoxydables avec des résistances et des capacités en série ou en cascade [116, 115, 156].

La figure 5.31.b montre un changement intéressant de l'évolution de l'impédance lorsque les échantillons approchent de la fin du test. Excepté pour la coulée 3.5Mo qui ne présente pas de rupture dans ces conditions, les autres coulées présentent un comportement assimilable à un phénomène de diffusion (illustré par les lignes pointillées de 45° sur les figures) à partir de fréquences juste en-dessous de 1 Hz, qui correspond globalement au phénomène de relaxation à 1 Hz identifié dans les diagrammes de Bode associés. Cela semble corroborer l'hypothèse d'apparition de micro-fissures sur le film ou la création de défauts permanents qui favorisent la diffusion d'espèces agressives à travers le film, menant à la rupture de l'échantillon. Plus la teneur en Mo est faible, plus l'échantillon est susceptible de présenter ces phénomènes et de rompre. Le fait que des changements clairs apparaissent dans les diagrammes d'impédance avant que les échantillons ne soient dans les derniers stades du mécanisme de rupture ouvre la voie à l'utilisation de l'impédance électrochimique pour suivre le seuil de niveau de charge entraînant la rupture au moins pour les coulées étudiées dans ces conditions expérimentales .

Même sans différence claire entre les différentes coulées et la durée de l'essai, le domaine à hautes fréquences dans les diagrammes d'impédance (lié à une première approche de la présence d'un film) a été étudié grâce à l'analyse graphique et à la modélisation. Pour éviter l'effet de la superposition des constantes de temps mentionné précédemment, le domaine à hautes fréquences peut être directement assimilé à une boucle unique ( $Q_f // R_f$ ) (un arrangement parallèle de l'élément de phase constante du film, CPE, c'est-à-dire une capacité non idéale  $Q_f$  et la résistance du film  $R_f$ ) et a été isolé de la contribution à basses fréquences. Il s'agit alors d'une analyse par partie de nos spectres d'impédance. Ceci a été réalisé grâce à l'analyse du paramètre CPE  $\alpha_{eff}$  comme fonction dépendante de la fréquence  $f$  [157] selon l'équation :

$$\alpha_{eff} = -\frac{d \log |Z_j(f)|}{d \log f} \quad (5.2)$$

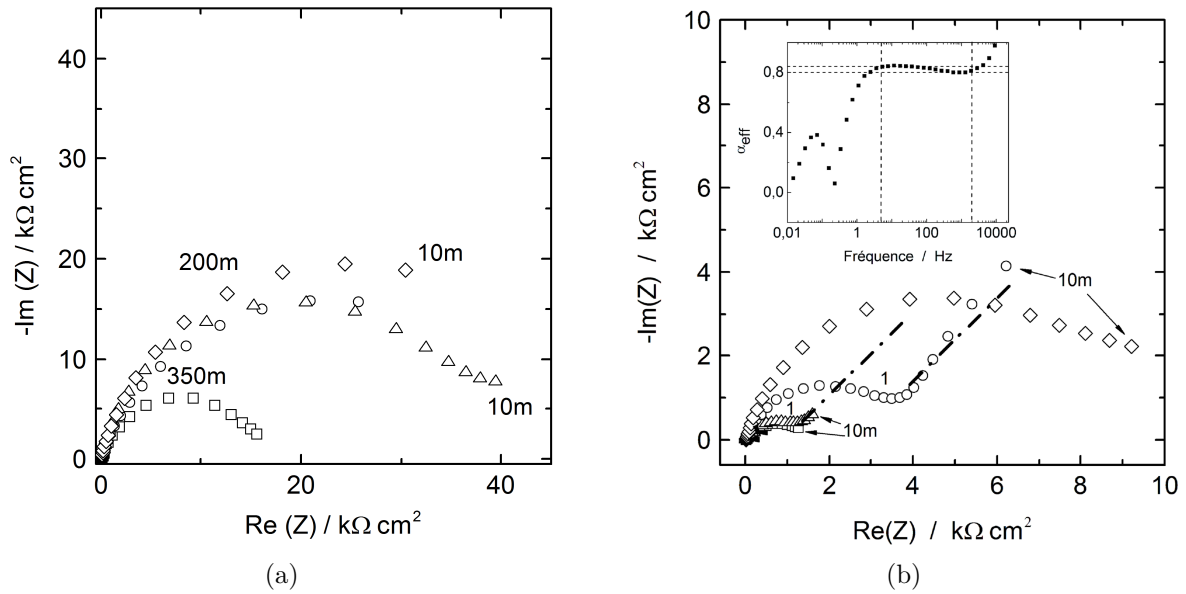


FIGURE 5.31 – Diagrammes en représentation de Nyquist au début (a) et à la fin (b) de l’essai en anneau à 90% de limite d’élasticité dans la solution NACE B pour 0.8Mo ( $\square$ ), 1.5Mo ( $\triangle$ ), 2.25Mo ( $\circ$ ), 3.5 Mo ( $\diamond$ ). Fréquences en Hz. Dans l’insertion : profil d’évolution de fréquence du paramètre CPE  $\alpha_{eff}$  pour l’échantillon de 2.25Mo. Les lignes pointillées verticales définissent la plage de fréquences dans laquelle la valeur  $\alpha_{eff}$  a été considérée comme constante dans une limite de  $\pm 2,5\%$  autour de la valeur moyenne indiquée par les lignes horizontales pointillées.

où  $Z_j$  est la partie imaginaire de l’impédance. L’insertion de la figure 5.31.b illustre cette méthode graphique. La gamme de fréquences dans laquelle l’évolution de  $\alpha_{eff}$  suit un plateau définit la plage dans laquelle les diagrammes peuvent être traités comme une seule boucle  $Q_f // R_f$  correspondant aux paramètres du film qui peuvent ainsi être déterminés de manière appropriée. Les lignes pointillées verticales délimitent la gamme de fréquences (5 Hz - 2 kHz dans l’exemple de l’insertion) du plateau  $\alpha_{eff}$  considérée comme stable avec un écart de  $\pm 2,5\%$ , délimitée par les deux lignes horizontales pointillées au-dessous et au-dessus de la valeur moyenne de 0,82.

La capacité non idéale liée au CPE a été calculée [158] point par point le long de la gamme de fréquences déterminée précédemment. L’ensemble des valeurs a ensuite été calculé en moyenne selon l’équation :

$$\overline{Q_{eff}} = \frac{\sum_{i=1}^k \left[ \sin \left( \frac{\pi \alpha_{eff}}{2} \right) \frac{(-1)}{Z_j \omega_i^{\alpha_{eff}}} \right]}{k} \quad (5.3)$$

où  $\omega$  est la pulsation,  $\omega = 2\pi f$  et  $k$  le nombre de fréquences discrètes dans la plage de fréquences retenue pour l’analyse dans chaque cas selon la procédure décrite ci-dessus

à l'aide de l'encart sur la Figure 5.31.b.

Pour la robustesse de la procédure, les valeurs moyennes pour chaque diagramme d'impédance ont ensuite été comparées à celles obtenues à partir des ajustements d'un circuit équivalent électrique (CEE) avec un protocole de minimisation de modèle "*randomize + simplex*". Les valeurs ont été retenues si la différence entre les deux procédures était inférieure à  $\pm 5\%$ . Les valeurs de  $Q_{eff}$  étant validées par la comparaison croisée à partir de deux méthodes de calcul différentes, les valeurs  $R_f$  données par la méthode CEE peuvent être considérées comme intrinsèquement fiables.

La résistance et la capacité effective de la partie à hautes fréquences des diagrammes ( $R_f$  et  $C_f$ , respectivement) ont donc été déterminées pour toutes les coulées au début et à la fin des tests de corrosion sous contrainte statique (Figure 5.32). L'effet positif de Mo sur la résistance à la corrosion sous contrainte est clairement confirmé. En effet, déjà dans les premiers stades du test,  $R_f$  augmente avec la teneur en molybdène de 16,5 k $\Omega$  cm<sup>2</sup> à environ 51 k $\Omega$  cm<sup>2</sup>. Aux derniers stades des essais, les valeurs de  $R_f$  ont fortement diminué (les données relatives à la fin des essais ont été multipliées par 5 pour des raisons de lisibilité) comme attendu en raison de la détérioration de la structure du film. Même dans ces conditions, cependant, le rôle de Mo est encore évident, ce qui confirme son effet positif sur la résistance à la rupture par corrosion sous contrainte des nuances avec une teneur croissante en Mo.

L'analyse de la capacité efficace est cependant beaucoup plus complexe au moins pour les derniers stades de l'essai avant rupture, comme expliqué ci-après. La détermination de  $C_f$  à partir des valeurs liées au CPE de  $Q_{eff}$  est généralement obtenue selon les équations 5.4 et 5.5 de Brug [149] ou Hsu et Mansfeld [150], respectivement.

$$C_{eff} = Q^{1/\alpha}(R_e^{-1} + R_f^{-1})^{(\alpha-1)/\alpha}, \text{ Equation de Brug} \quad (5.4)$$

$$C_{eff} = Q^{1/\alpha}R_f^{(1-\alpha)/\alpha}, \text{ Equation de Hsu et Mansfeld} \quad (5.5)$$

Ces équations ont été proposées pour mieux correspondre à la description d'un comportement CPE provenant d'une distribution de surface 2D ou 3D normale, respectivement [159]. Dans le test sous charge statique décrit ici, il est raisonnable de

supposer qu'au début du test, le film, bien qu'il soit déjà soumis à la charge mécanique, est encore macroscopiquement intact et le comportement du CPE correspondant peut être assimilé à une distribution de surface 2D décrite par l'équation de Brug. Les résultats représentés sur la figure 5.32 pour les premiers stades des essais en anneaux donnent des valeurs  $C_f$  autour de  $10 \mu\text{F cm}^{-2}$ , ce qui donne une épaisseur de film passif de l'ordre du nanomètre, en considérant un facteur diélectrique relatif à un film passif  $\epsilon_r = 12$  [160, 161] d'après la relation  $C_f = \epsilon_r \epsilon_0 / d$ , dans laquelle  $C_f$  est la capacité normalisée par rapport à la surface,  $\epsilon_0$  la constante diélectrique du vide et  $d$  l'épaisseur du film. Il est intéressant de remarquer que contrairement à la résistance  $R_f$ , la capacité du film semble ne pas dépendre de la teneur en Mo. Cela semble indiquer que l'effet positif de Mo n'est pas lié à la nature intrinsèque du film (représentée par la constante diélectrique  $\epsilon_r$ ), mais à la qualité de la couverture du film, c'est-à-dire une concentration de défauts plus faible reflétée dans les simulations par l'augmentation de la valeur de la résistance du film avec la teneur en Mo.

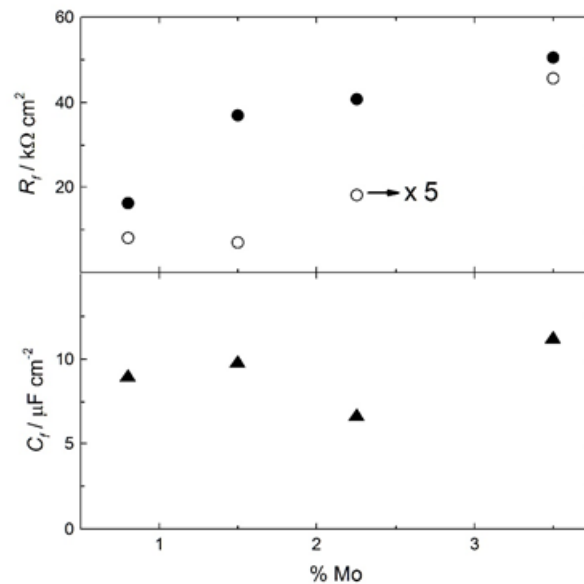


FIGURE 5.32 – Haut : résistance du film aux premiers (●) et aux derniers (○) stades du test en anneau en fonction de la teneur en molybdène. Les résultats pour les derniers stades ont été multipliés par 5 pour des raisons de lisibilité. Bas : Capacité de film efficace obtenue par la formule de Brug aux premiers stades des essais en anneau.

Néanmoins, les valeurs de capacité obtenues pour les derniers stades du test ne sont pas cohérentes physiquement et ne sont pas présentées ici. Ni les équations de Brug ni Hsu et Mansfeld n'ont permis d'obtenir des valeurs de  $C_f$  significatives. Ceci est très probablement lié au fait qu'à la fin de l'essai, le film n'est plus continu à la surface mais localement (dans l'espace et le temps) interrompu par le déclenchement des fissures et la

rupture. La distribution résultante est un réseau complexe de composantes locales 2D et 3D évoluant en permanence jusqu'à la rupture totale de l'éprouvette, empêchant ainsi un traitement mathématique cohérent avec les deux modèles conventionnels. Ceci est illustré à la figure 5.33, dans lequel l'évolution temporelle des paramètres d'ajustement pour un CEE,  $R_f$ ,  $Q_{eff}$  et  $\alpha_{eff}$ , tout au long de l'essai en anneau est représentée en prenant comme exemple la coulée 1.5Mo. La même tendance a été trouvée pour 2.25Mo et 3.5Mo. La coulée 0.8Mo n'a pas été analysée selon la même procédure étant donné que son film passif est déjà instable après quelques heures d'immersion (cf 4.I.1). Il apparaît clairement, comme mentionné précédemment, que la nature du film passif représentée par les valeurs couplées  $\alpha_{eff}$  et  $Q_{eff}$  [161], ne semble pas être affectée tout au long de l'essai. En effet, les deux paramètres ont montré un comportement globalement constant avant qu'ils n'évoluent fortement, lorsque la rupture mécanique de l'échantillon débute. Cette évolution rapide a empêché l'analyse cohérente de la modélisation CEE aux derniers stades des essais en anneaux.

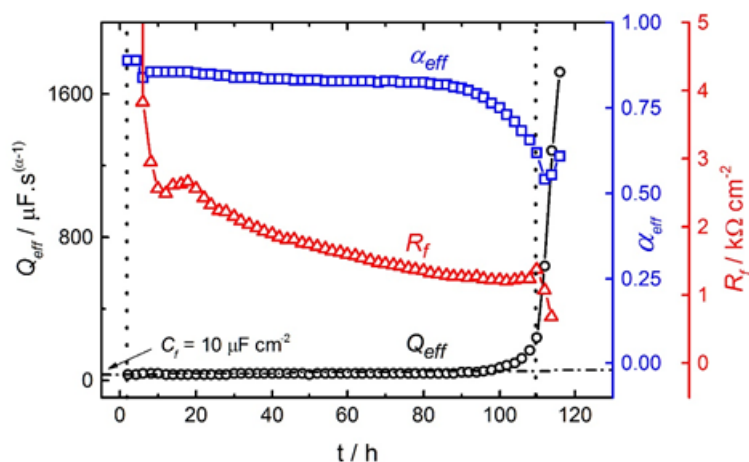


FIGURE 5.33 – Profil d'évolution au cours du temps des paramètres d'ajustement CEE de la coulée 1.5Mo  $R_f$ ,  $Q_{eff}$  et  $\alpha_{eff}$  jusqu'à la rupture de l'échantillon lors d'un essai en anneau. Les lignes pointillées verticales indiquent le moment où les premières et les dernières étapes du comportement d'impédance ont été considérées comme discuté à l'aide des figures 5.31 et 5.32. La ligne horizontale pointillée indique les points tels que  $C_f = 10 \mu\text{F cm}^{-2}$  correspondant à la valeur de la figure 5.32 pour la coulée 1.5Mo. Le premier point  $R_f$  à environ  $40 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (cf. Figure 5.32), n'est pas présenté pour des raisons de lisibilité.

D'autre part, la résistance du film associé  $R_f$  a montré une décroissance abrupte dans les premiers stades (de  $35 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , cf. Figure 5.33), puis a continué à diminuer de manière monotone avec une faible pente avant la dernière partie de l'essai dans laquelle elle a fortement diminué avant la rupture de l'échantillon. Cela indique que la modélisation

par impédance peut être un outil précis pour l'étude en temps réel du niveau des défauts incorporés au film avec la charge mécanique avant la rupture, ce qui est clairement détecté par la diminution du paramètre de résistance du film lors du fit par CEE. Ce réseau de discontinuités et de défauts pourrait alors être à l'origine du chemin de diffusion des espèces, ce qui est compatible avec les spectres d'impédance suggérant l'apparition de phénomènes de diffusion avec le temps de manipulation, décrits à la figure 5.31.

Ce scénario peut en réalité être encore plus complexe en raison de la formation d'une couche poreuse de sulfures quelques temps avant la rupture mais qui est fortement ralentie ou complètement inhibée pour les coulées riches en Mo.

#### III.2.1 Cas particulier de la coulée 3.5Mo

Comme il a été montré précédemment, la coulée 3.5Mo présente une bonne résistance à la corrosion sous contrainte suite à certains traitements thermiques, soit l'état revenu à 530 ° C étudié jusqu'ici. Néanmoins, pour d'autres températures de revenu, la coulée présente des temps à rupture assez rapides dans le même milieu NACE B à pH = 3,5. Pourtant, seule la fraction d'austénite varie entre ces deux états métallurgiques (cf. 3.II.4.2) Il est donc intéressant de comparer les spectres obtenus dans ces deux cas pour voir si les cinétiques interfaciales présentent des comportements similaires dans les deux cas. En effet, comme le montre la figure 5.34, le suivi de potentiel est similaire quelle que soit la température de revenu de la coulée. Par soucis de lisibilité, la courbe de la nuance qui a subi un traitement de revenu à 530 ° C n'est pas représentée dans son intégralité. Néanmoins, la variation de potentiel après 100 heures d'essai ne dépasse pas 50 mV. Pour le revenu à 590 ° C, la rupture survient après une centaine d'heure d'essai, alors que l'autre éprouvette ne présente pas de rupture après plus d'un millier d'heures d'essai.

L'observation des spectres d'impédance permet alors d'apporter des réponses pour expliquer la différence de comportement entre ces deux états métallurgiques. En effet, sur le même principe que précédemment, les spectres au début et à la fin du plateau de potentiel sont représentés sur la figure 5.35. Au début du plateau de potentiel, les spectres sont globalement similaires entre les deux états métallurgiques. Mais à la fin du plateau, l'état revenu à 590 ° C présente un phénomène qui pourrait s'apparenter à de la diffusion à basses fréquences. Ce spectre ressemble beaucoup aux spectres obtenus pour les coulées 1.5Mo et 2.25Mo en fin de plateau. Il est donc intéressant de remarquer que le changement d'état métallurgique par le revenu entraîne l'apparition d'un phénomène de diffusion.

En réalisant la même méthode d'analyse que précédemment, la résistance du film

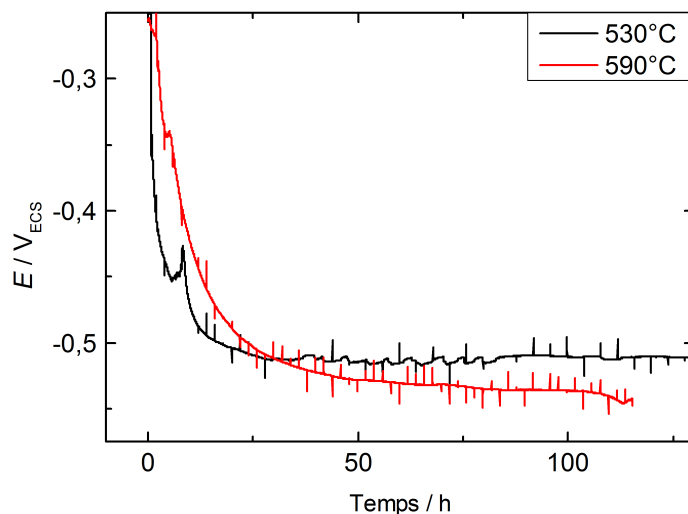


FIGURE 5.34 – Suivi d'abandon des éprouvettes de 3.5Mo pour différentes températures de revenu pendant un essai sous charge constante à 90% de la limite d'élasticité dans la solution NACE B

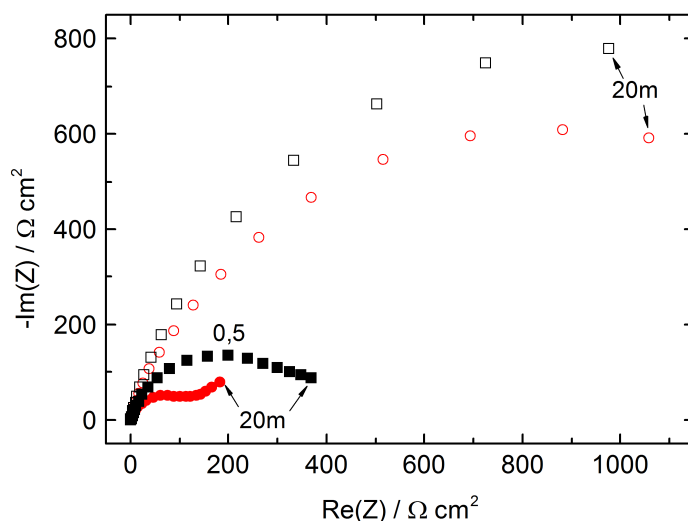


FIGURE 5.35 – Diagrammes en représentation de Nyquist au début (symboles creux) et à la fin (symboles pleins) de l'essai en anneau à 90% de limite d'élasticité dans la solution NACE B pour 3.5Mo après un revenu à (■) 530 ° C, (●) 590 ° C. Fréquences en Hz.

pour l'état revenu à 590 ° C a été déterminée en début et en fin de plateau, soit 3,4 kΩ cm<sup>2</sup> et 170 Ω cm<sup>2</sup> respectivement, ainsi que la capacité efficace en début de plateau en utilisant la formule de Brug, soit 9 μF cm<sup>-2</sup>. Les valeurs de résistance et de capacité de film en début de plateau de potentiel pour les deux cas sont identiques. Par contre, en fin de plateau, la résistance de film est plus faible pour l'état revenu à 590 ° C. Donc, cette résistance réduite est la conséquence naturelle des défauts dans le film passif qui



conduisent à l'absorption d'hydrogène pour l'état revenu à 590 ° C. La discussion autour des modifications liées au changement de la température de revenu sera abordée par la suite (cf. 7.II.2).

#### III.3 Analyse du comportement sous charge dynamique

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser aux cinétiques interfaciales des échantillons sollicités en traction lente. La différence majeure dans ce cas est que le niveau et le profil de contrainte évolue en permanence pendant l'essai de traction. Cela risque d'avoir un impact important sur les spectres d'impédance, car le film passif est en constante déstabilisation par l'évolution de la contrainte.

Afin d'étudier les phénomènes interfaciaux pendant les essais de traction, une démarche similaire à celle utilisée pour les essais sous charge constante dans les anneaux dynamométriques a été employée. Une étude graphique a tout d'abord permis de déterminer les gammes de fréquences où le coefficient  $\alpha_{eff}$  est constant en fonction de la fréquence. Une fois cette analyse réalisée, il a été possible de proposer un modèle pour interpréter ces spectres en s'appuyant sur l'étude des faciès de rupture des éprouvettes de traction. La figure 5.36 montre le modèle utilisé dans cette étude :  $R_1$  correspond à la résistance de l'électrolyte,  $Q_2$  à la capacité non idéale du film passif,  $R_2$  à la résistance du film et  $W_\delta$  à la diffusion à travers le film de sulfures formé dans la piqûre. Il est important de noter que dans ce circuit équivalent, il n'est pas possible d'utiliser les formules de Brug et Hsu et Mansfeld afin de déterminer la capacité effective à partir de  $Q_2$ . En effet, dans le cas précédent, l'analyse a été réalisée par partie, car la partie basses fréquences des spectres n'apportait des résultats satisfaisants. Par contre, sur les spectres obtenus par traction lente, l'analyse complète du spectre est possible et les hypothèses des formules de Brug et de Hsu-Mansfeld ne sont plus respectées par la présence d'un élément de Warburg dans la boucle.

Ce modèle a été utilisé pour les coulées 0.8Mo, 1.5Mo, 2.25Mo et 3.5Mo. Comme ce modèle prend en compte des phénomènes ayant lieu au sein d'une piqûre stable dans laquelle les produits de corrosion ont été formés, il n'est valable qu'à partir d'un certain avancement de l'essai pour lequel il existe à la surface de l'échantillon des piqûres. Or, cet état n'est pas atteint au même moment pour toutes les coulées. De plus, à cause des différentes "performances" des coulées, les essais de traction lente n'ont pas la même durée selon les coulées. C'est pourquoi, les résultats sont représentés en fonction du temps avant la rupture.

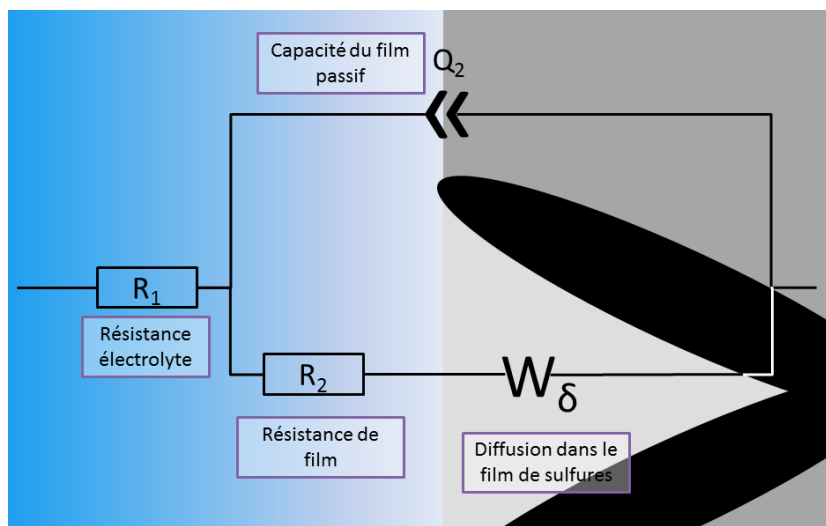


FIGURE 5.36 – Circuit équivalent utilisé pour modéliser les phénomènes interfaciaux

Tout d'abord, il faut noter que quelle que soit la coulée considérée, la résistance de l'électrolyte était toujours inférieure à  $2 \Omega \text{ cm}^2$  pour tous les spectres. Par ailleurs, comme le montre la figure 5.37, le coefficient de non idéalité de la capacité reste supérieur à 0,8, ce qui conforte notre modèle. Dans ce cas-ci, les formules de Brug et de Hsu Mansfeld ne sont pas applicables, néanmoins les valeurs de capacité non idéale sont du même ordre de grandeur que celles obtenues lorsqu'il était possible de déterminer les capacités effectives. Par ailleurs, quelle que soit la coulée considérée, la valeur de capacité varie très peu au cours du temps. Cela est cohérent avec la capacité d'un film passif dans notre modèle, car les parties passives de la surface restent inertes par rapport à la piqûre. En outre, comme discuté auparavant, cela montre que les propriétés intrinsèques du film n'évolue pas au cours de l'essai.

La figure 5.38 montre l'évolution de la résistance du film et la résistance de diffusion au fil du temps. Comme attendu, ces deux résistances diminuent pour toutes les coulées, ce qui indique une baisse de la résistance à la corrosion sous contrainte à l'approche de la rupture. Par ailleurs, les valeurs de résistance augmentent avec la teneur en molybdène. En effet, les valeurs de résistances de la coulée 3.5Mo sont supérieures à celles de la coulées 2.25Mo et ainsi de suite.

La figure 5.39 représente le temps caractéristique de diffusion en fonction du temps pour toutes les coulées. Deux comportements se distinguent. Les coulées 0.8Mo, 1.5Mo et 2.25Mo présentent des temps caractéristiques de diffusion du même ordre de grandeur et augmente légèrement à l'approche de la rupture. Cela se comprend bien, car la couche

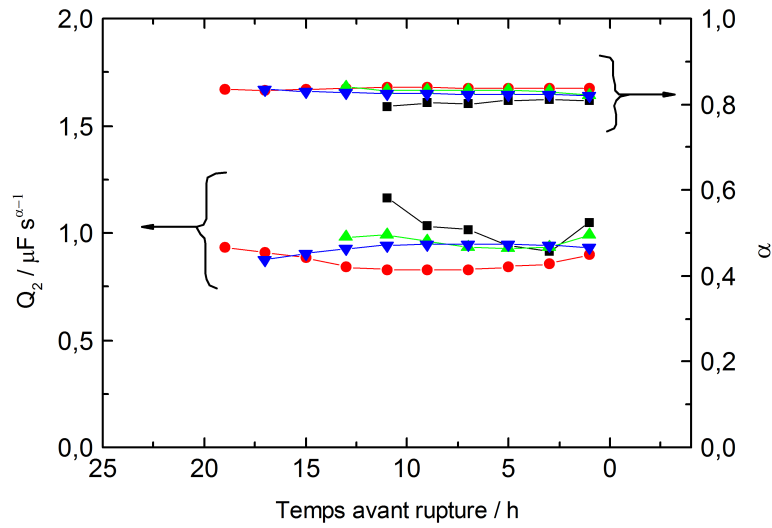


FIGURE 5.37 – Capacité non idéale de film et coefficient de non idéalité pour les différentes coulées avant la rupture : (■) 0.8Mo, (●) 1.5Mo, (▲) 2.25Mo et (▼) 3.5Mo

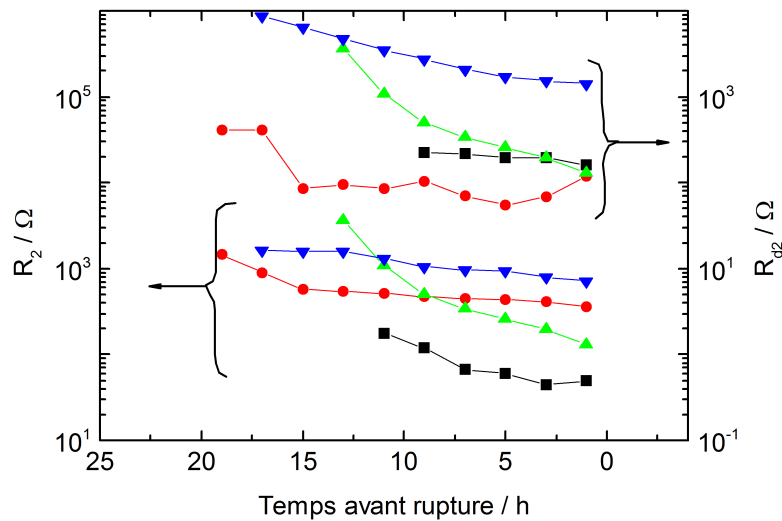


FIGURE 5.38 – Résistances du film et de diffusion pour les différentes coulées avant la rupture : (■) 0.8Mo, (●) 1.5Mo, (▲) 2.25Mo et (▼) 3.5Mo

de diffusion correspond au film de produits de corrosion qui augmente au fil du temps. C'est pourquoi le temps caractéristique augmente. De plus, il a été vu que la nature des produits de corrosion ne variaient pas considérablement avec la teneur en molybdène dans la composition nominale de la coulée. Il est donc légitime de penser que la teneur en molybdène aura une influence sur les valeurs de résistance, mais non pas sur la constante de temps. Par ailleurs, la coulée 3.5Mo présente une valeur de constante de temps bien supérieure aux autres coulées. De plus, cette constante de temps diminue au cours du temps puis augmente quelques temps avant la rupture. Il est alors difficile d'apporter une

explication claire à cette évolution du temps caractéristique. Néanmoins celui-ci reste toujours nettement supérieur à celui des autres coulées, ce qui est cohérent avec une faible susceptibilité à la corrosion sous contrainte de cette coulée. Ce modèle semble donc bien adéquat pour représenter le système, mais il faut rester vigilant sur son utilisation.

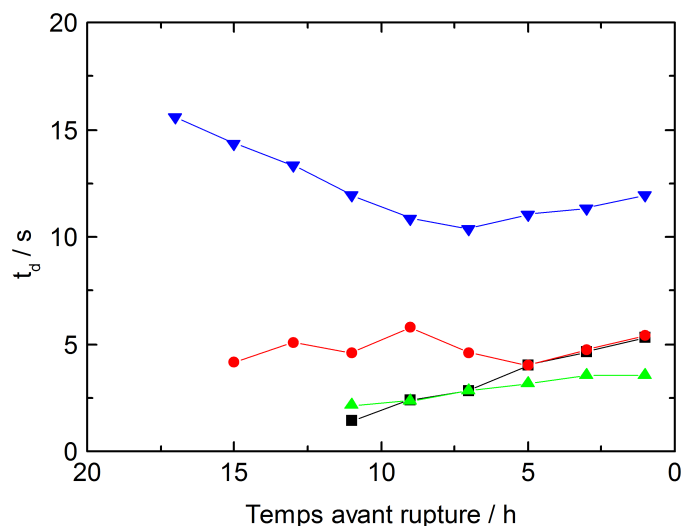


FIGURE 5.39 – Temps caractéristique de diffusion à travers le film de sulfures pour les différentes coulées : (■) 0.8Mo, (●) 1.5Mo, (▲) 2.25Mo et (▼) 3.5Mo

### III.3.1 Influence de la vitesse d'élongation

Comme présenté précédemment (cf. 5.II.2), la vitesse d'élongation a été un paramètre d'étude. Notamment, il a été montré que la susceptibilité à la corrosion était d'autant plus visible que la vitesse d'élongation diminuait. Les spectres d'impédance obtenus une heure avant la rupture sont représentés sur la figure 5.40. Sur ces spectres, deux constantes de temps sont visibles à hautes et basses fréquences, essentiellement pour les faibles vitesses d'élongation.

Pour mettre en avant ces phénomènes, la phase de ces spectres en fonction de la fréquence est représentée sur la figure 5.41. Clairement à très hautes et très basses fréquences, la phase ne dépend pas de la vitesse d'élongation. Par contre, un changement de pente est visible pour différentes fenêtres de fréquences en fonction de la vitesse d'élongation considérée. Ce changement de pente apparaît autour de 10 Hz pour une vitesse de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , 1 Hz pour  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  et 0,1 Hz pour  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . Sur la courbe à  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  de la figure 5.40, la séparation entre les deux composantes est bien distincte, tandis que pour les plus hautes vitesses, les deux composantes se superposent. Sur le spectre à  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , la composante à basses fréquences pourrait une fois de plus correspondre à un phénomène de diffusion, comme le suggère l'angle à  $45^\circ$ . Cependant, cet angle n'est

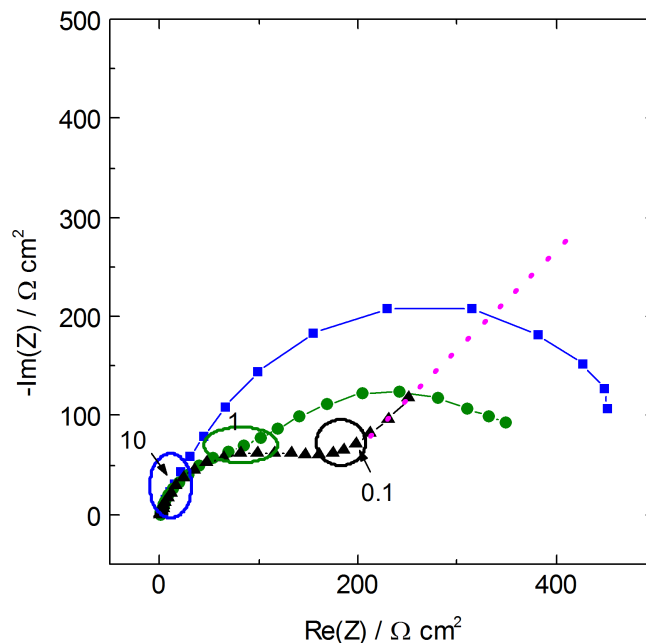


FIGURE 5.40 – Diagrammes en représentation de Nyquist à la fin d’un essai de traction lente dans la solution NACE B pour 2.25Mo pour différentes vitesses d’élongation : (■)  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , (●)  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , (▲)  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . Fréquences en Hz.

pas visible sur l’évolution de la phase en fonction de la fréquence (Figure 5.41), ce qui indique, que le phénomène de diffusion serait couplé au phénomène visible à plus hautes fréquences. Néanmoins, comme le montre l’évolution du palier de phase constante, plus la vitesse d’élongation augmente, plus le phénomène de diffusion se superpose avec le phénomène réactionnel faradique identifié à moyennes fréquences et donc glisse vers les plus hautes fréquences. Car le phénomène serait plus prépondérant pour les plus faibles vitesse d’élongation.

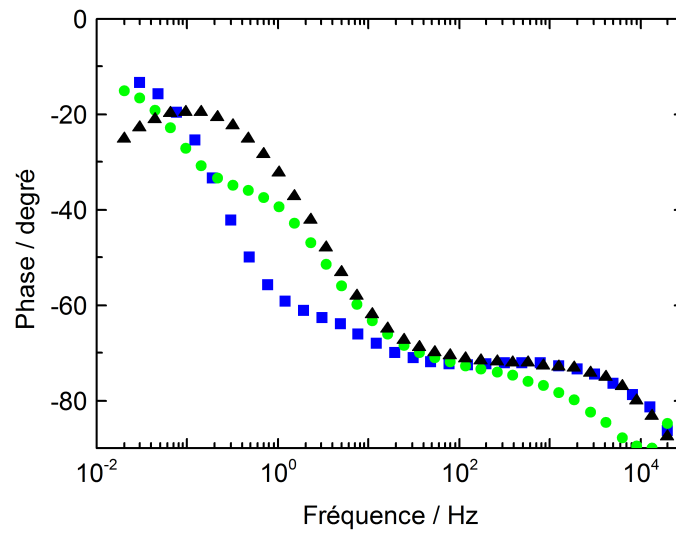


FIGURE 5.41 – Diagrammes de phase des spectres de la figure 5.40 obtenus à la fin d'un essai de traction lente dans la solution NACE B pour 2.25Mo pour différentes vitesses d'élongation : (■) 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup>, (●) 10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup>, (▲) 10<sup>-7</sup> s<sup>-1</sup>

## Bilan du chapitre

Les principales conclusions du chapitre sont les suivantes :

- L'ajout de molybdène augmente considérablement la résistance à la corrosion sous contrainte pour une teneur supérieure à 2.25%
- L'observation des faciès indique que la rupture s'initie par la formation d'une piqûre dans laquelle se forme les produits de corrosion. L'hydrogène est alors absorbé en fond de fissure, ce qui entraîne une propagation de façon intergranulaire, puis la fin de rupture est complètement ductile
- L'austénite résiduelle renforce la résistance à la corrosion sous contrainte
- Les essais de traction lente confirment les résultats de corrosion sous contrainte statique. Ils mettent en exergue l'effet positif de l'austénite résiduelle sur la susceptibilité à la corrosion sous contrainte.
- Les phénomènes interfaciaux sont comparables dans les essais sous charge statique et dynamique.
- L'analyse des spectres d'impédance a montré deux phénomènes interfaciaux : un phénomène réactionnel faradique et un phénomène de diffusion
- Un modèle représentant les phénomènes de surface a été proposé grâce à l'impédance électrochimique.

# Chapitre 6

## Modélisation et simulation de la fragilisation par hydrogène

### Introduction

*La rupture des aciers inoxydables super martensitiques en milieu  $H_2S$  est assistée par la fragilisation par hydrogène. La dépassivation locale ou générale de l'échantillon favorise l'absorption d'hydrogène au sein du matériau. Une fois que l'hydrogène a pénétré dans le volume, les propriétés mécaniques locales et l'énergie de cohésion interatomique sont abaissées. Parmi les modèles existants, le plus proche de notre cas est le modèle Hydrogen Enhanced DEcohesion (HEDE) et non le modèle HELP qui prédit un accroissement de la déformation plastique en présence d'hydrogène en considérant implicitement un endommagement ductile. Les faciès de rupture intergranulaires n'ont pas révélé qu'un tel mécanisme était présent. Afin de prendre en compte la fragilisation par hydrogène, une modélisation par éléments finis a été mise en œuvre. Ce modèle permettra par la suite de prédire le comportement mécanique d'une nuance soumise à de l'absorption en hydrogène. Pour alimenter le modèle avec des paramètres de diffusion expérimentaux, une cellule de perméation a été mise au point.*



---

## Sommaire

---

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>I</b>   | <b>Présentation du modèle et des objectifs . . . . .</b>                                | <b>185</b> |
| I.1        | Contexte de la modélisation . . . . .   | 185        |
| I.2        | Objectifs de la modélisation : de la comparaison à la prédiction                        | 185        |
| <b>II</b>  | <b>Construction du modèle . . . . .</b>   | <b>186</b> |
| II.1       | La diffusion assistée par la contrainte . . . . .                                       | 186        |
| II.1.1     | Théorie et analogie avec la thermique . . . . .   | 186        |
| II.1.2     | Mise en œuvre dans Abaqus . . . . .   | 188        |
| II.2       | L'endommagement assisté par l'hydrogène . . . . .                                       | 189        |
| II.2.1     | Le modèle zone cohésive pour décrire la rupture . . .                                   | 189        |
| II.2.2     | Influence de l'hydrogène sur la rupture . . . . .                                       | 191        |
| II.2.3     | Mise en œuvre dans Abaqus . . . . .   | 193        |
| II.3       | Bilan des conditions limites et des paramètres du modèle . . .                          | 195        |
| <b>III</b> | <b>Mesure des paramètres de diffusion par perméation<br/>électrochimique . . . . .</b>  | <b>197</b> |
| III.1      | Mesure du coefficient de diffusion . . . . .  | 197        |
| III.2      | Détermination de la concentration subsurfacique en hydrogène                            | 199        |
| <b>IV</b>  | <b>Validation du modèle et confrontation avec l'expérience . . .</b>                    | <b>201</b> |
| IV.1       | Comparaison du modèle avec les essais de traction lente de la<br>coulée 0.8Mo . . . . . | 201        |
| IV.2       | Influence des paramètres de diffusion sur la rupture . . . . .                          | 203        |
| IV.2.1     | Influence du coefficient de diffusion . . . . .   | 203        |
| IV.2.2     | Influence de la vitesse d'élongation . . . . .  | 204        |
| IV.2.3     | Influence de la concentration surfacique en hydrogène                                   | 207        |
| IV.3       | Conclusion sur la pertinence du modèle . . . . .  | 207        |

---

## I Présentation du modèle et des objectifs

### I.1 Contexte de la modélisation

Les essais de corrosion sous contrainte en milieu  $H_2S$  sont complexes à mettre en œuvre et à analyser. Le chapitre précédent a mis en avant une fragilisation par hydrogène de la structure. Evaluer l'influence de l'hydrogène dans la structure en s'affranchissant des phénomènes de corrosion n'est pas chose aisée. La technique la plus courante consiste en générale à pré-charger ou à charger pendant l'essai les éprouvettes en hydrogène par polarisation cathodique [58, 162]. Or, avec ce système, il n'est pas possible de quantifier la quantité d'hydrogène pénétrant dans la structure vis-à-vis de la quantité d'hydrogène qui va se recombinaison en dihydrogène. Par ailleurs, cette technique permet un chargement global en hydrogène et ne permet pas de retranscrire un chargement via une piqûre, comme cela a été observé sur les essais précédents (cf. 5.II.3).

De nombreuses études s'intéressent à la simulation de la fragilisation par hydrogène [163, 164, 165, 166, 62, 167, 168]. Elles s'intéressent notamment à la rupture prématurée de l'échantillon en présence d'hydrogène à différentes échelles. Cependant, la plupart des modèles modélisent des éprouvettes entaillées et les paramètres de diffusion (coefficient de diffusion, concentration surfacique en hydrogène) sont souvent issus de la littérature et font l'objet d'études paramétriques rendant difficile des prédictions quantitatives.

### I.2 Objectifs de la modélisation : de la comparaison à la prédiction

Dans le chapitre précédent, des essais de traction lente ont été mis en œuvre pour caractériser la susceptibilité à la corrosion sous contrainte. A travers l'analyse des faciès de rupture, la fragilisation par hydrogène semble être à l'origine des ruptures prématurées. Le faciès est de nature intergranulaire sur  $150 \mu m$  de l'amorçage à la propagation puis ductile. Ainsi, notre objectif est de décrire les premiers stades du mécanisme de rupture, en particulier l'amorçage. La simulation numérique permettra ainsi de reproduire les essais de traction lente à partir de propriétés mécaniques de la nuance et des paramètres de diffusion mesurés à l'aide d'une cellule de perméation électrochimique. Le modèle sera ainsi alimenté par des grandeurs mesurées indépendamment des essais de traction lente. La bonne corrélation entre le modèle et les mesures indiquera que les paramètres du premier ordre auront été bien identifiés.

Par ailleurs, l'austénite résiduelle s'est révélée bénéfique par sa capacité à piéger l'hydrogène. Afin de prendre en compte la présence d'austénite résiduelle dans la structure, les paramètres de diffusion de notre structure évolueront pour retranscrire les changements de microstructure. Notamment, le coefficient de diffusion de l'hydrogène est plus faible dans l'austénite que dans la martensite [21]. Ainsi, l'augmentation de la fraction d'austénite sera simulée par la diminution du coefficient de diffusion.

## II Construction du modèle

Dans le cadre de cette étude réalisée avec Abaqus, il a été nécessaire d'implanter plusieurs sous-routines utilisateurs pour mettre en œuvre le modèle de diffusion de l'hydrogène assistée par la contrainte. Tout d'abord, le modèle de diffusion assistée par la contrainte sera décrit ainsi que son analogie avec la thermique. Puis, nous présenterons la description de la rupture avec un modèle cohésif dont les propriétés dépendront de la concentration en hydrogène localement.

### II.1 La diffusion assistée par la contrainte

#### II.1.1 Théorie et analogie avec la thermique

Le modèle de diffusion assistée par la contrainte a été décrit par Sofronis et McMeeking [163] dans le cadre d'une étude de l'influence de la plasticité sur la diffusion de l'hydrogène. Ils proposent un modèle décrivant la dépendance de la diffusion de l'hydrogène en fonction de la contrainte, des pièges réversibles ou non et des sites interstitiels. Lorsque l'hydrogène est en position interstitiel, cela induit une déformation locale  $\epsilon_{ij}^H$  due à la dilatation du réseau cristallin, qui peut s'exprimer selon

$$\epsilon_{ij}^H = \frac{(C - C_0)\bar{V}_H\delta_{ij}}{3}, \quad (6.1)$$

où  $C$  et  $C_0$  sont respectivement les concentrations volumiques courantes et initiales en hydrogène,  $\bar{V}_H$  le volume partiel molaire de l'hydrogène dans le métal et  $\delta_{ij}$  le symbole de Kronecker.  $\bar{V}_H$  correspond donc à la différence de volume de métal sans contrainte et avec une mole d'hydrogène. Cette dilatation peut alors être prise en compte dans l'expression du potentiel chimique  $\mu$  en considérant la trace du champ de contrainte induit  $\sigma_{kk}$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) - \bar{V}_H \frac{\sigma_{kk}}{3} \quad (6.2)$$

avec  $\mu_0$  le potentiel chimique de référence de l'hydrogène,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température. On note la pression hydrostatique  $p$

$$p = -\frac{\text{tr}(\sigma)}{3} \quad (6.3)$$

d'où

$$\mu = \mu_0 + RT \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) + \bar{V}_H p \quad (6.4)$$

La diffusion de l'hydrogène se fera alors vers les régions à bas potentiel chimique pour lesquelles  $-p$  est le plus grand. On peut alors écrire le flux d'hydrogène sous la forme

$$\vec{J} = -\frac{D_H C}{RT} \vec{\nabla} \mu \quad (6.5)$$

où  $D_H$  est le coefficient de diffusion de l'hydrogène à la température  $T$ . En substituant  $\mu$  par son expression dans l'équation 6.4, on obtient

$$\vec{J} = -\left[ D_H \vec{\nabla} C + \frac{D_H \bar{V}_H}{RT} C \vec{\nabla} p \right]. \quad (6.6)$$

On peut alors écrire la seconde loi de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}. \quad (6.7)$$

On obtient donc finalement

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_H \nabla^2 C + \frac{D_H \bar{V}_H}{RT} \left[ C \nabla^2 p + \vec{\nabla} C \cdot \vec{\nabla} p \right]. \quad (6.8)$$

Dans Abaqus, il n'est pas possible de réaliser des calculs en couplant les équations de la mécanique et la diffusion de masse. Cependant, il est possible de créer une procédure couplant la mécanique et la diffusion thermique. Etant donnée que notre problème est isotherme, nous pouvons utiliser ce couplage en réalisant une analogie entre la diffusion thermique et la diffusion particulière. Le tableau 6.1 récapitule l'analogie possible entre ces deux types de diffusion.

Nous allons tirer profit de cette analogie pour développer un modèle thermo-mécanique représentant le problème de diffusion assistée par la contrainte.

## II. Construction du modèle

|                          | Equation de la chaleur   | Conservation de la masse   |
|--------------------------|--|--|
|                          | $\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{th} = 0$ | $\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_m = 0$ |
| Variable                 | Température T(K)   | Concentration d'hydrogène C(at.m <sup>-3</sup> )                   |
| Flux                     | $J_{th} = -k \vec{\nabla} T$   | $J_m = -D \vec{\nabla} C$  |
| Coefficient de diffusion | $\frac{k}{\rho c_p}$   | D  |

TABLE 6.1 – Analogie entre la diffusion thermique et particulaire dans le cas d'une diffusion assistée par le gradient du paramètre d'étude

### II.1.2 Mise en œuvre dans Abaqus

Le couplage entre comportement mécanique et diffusion de l'hydrogène peut ainsi être modélisé à l'aide d'un calcul couplé température/déplacement disponible dans Abaqus. Afin de prendre en compte les composantes dépendant de la contrainte dans la diffusion, il est nécessaire d'utiliser une subroutine UMATHT (*User MATerial Heat Transfer*) afin de définir manuellement le comportement de la diffusion. Au sein de cette subroutine, il est nécessaire de définir pour chaque incrément de temps l'énergie interne  $U$ , sa dérivée par rapport à la température, le flux de chaleur  $J_{th}$ , sa dérivée par rapport à la température et celle par rapport au gradient de température. Il est alors possible de calculer ces grandeurs à partir de l'équation de la chaleur écrite sous la forme générale

$$\rho \dot{U} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{th} + r = 0 \quad (6.9)$$

où  $r$  est un terme source. Dans l'équation de la chaleur,  $\dot{U}$  est égal à  $c_p \frac{\partial T}{\partial t}$  où  $c_p$  est la capacité calorifique. Par conséquent, on a  $\frac{dU}{dT} = c_p$ .

En ce qui concerne du flux de chaleur, il a été défini dans l'équation 6.6 pour la diffusion particulaire. L'analogie avec la thermique nous donne alors

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{J} = - [k \vec{\nabla} T + k \kappa_p T \vec{\nabla} p] \\ \frac{\partial \vec{J}}{\partial T} = -k \kappa_p \vec{\nabla} p \\ \frac{\partial \vec{J}}{\partial \vec{\nabla} T} = -k \end{array} \right. \quad (6.10)$$

où  $\kappa_p = \frac{\bar{V}_H}{RT_0}$ ,  $T_0$  est la température d'essai (300 K dans notre cas) et  $k$  la conductivité thermique.

Pour calculer ces grandeurs, le gradient de pression hydrostatique  $\vec{\nabla} p$  est donc nécessaire. Pour cela, la subroutine USDFLD (*USer Defined FieLD*) est utilisée pour calculer le gradient de pression hydrostatique au sein d'un élément aux points d'intégration. Dans notre cas, l'étude est réalisée en déformation plane. Pour obtenir

un gradient de pression hydrostatique  $\vec{\nabla}p$  non nul, il est nécessaire d'utiliser des éléments quadratiques. Ces éléments à huit nœuds possèdent quatre points d'intégration dans leur forme réduite. Le gradient de pression hydrostatique  $\vec{\nabla}p$  est alors calculé en chaque point d'intégration en fonction de la valeur de pression hydrostatique des points d'intégration de l'élément. La figure 6.1 illustre le passage du quadrilatère réel au quadrilatère de référence dans le repère local  $(\vec{\xi}, \vec{\eta})$ . Le gradient de contrainte hydrostatique  $\vec{\nabla}p$  est alors calculé en chaque point d'intégration dans le repère local, puis il est retranscrit dans le repère réel à l'aide de la matrice jacobienne de changement de repère.

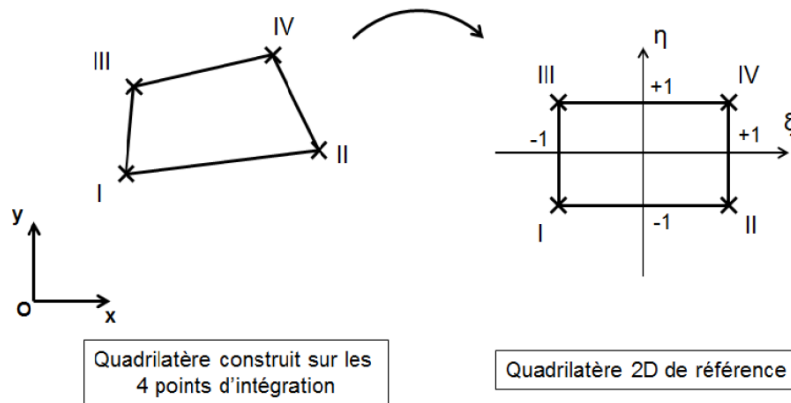


FIGURE 6.1 – Schéma de la transformation d'un quadrilatère réel construit à partir des 4 points d'intégration des éléments quadratiques 2D du bulk (notés de I à IV), au quadrilatère de référence 2D. Le repère global est  $(O, \vec{x}, \vec{y})$ , et le repère local associé au quadrilatère de référence est  $(\vec{\xi}, \vec{\eta})$

En conclusion, la diffusion de l'hydrogène assistée par la contrainte est calculée à l'aide des deux sous-routines UMATHHT et USDFLD, en tenant en compte à chaque incrément de temps de l'évolution de la concentration en hydrogène et de la répartition des contraintes.

## II.2 L'endommagement assisté par l'hydrogène

### II.2.1 Le modèle zone cohésive pour décrire la rupture

Les initiateurs du concept de la zone cohésive sont Dugdale [169] et Barenblatt [170]. L'objectif initial était d'apporter une correction aux solutions de la mécanique élastique linéaire de la rupture, notamment afin de corriger la singularité de contrainte en fond d'entaille, aboutissant à des champs de déplacement non conformes aux observations. Un des premiers à mettre en œuvre cette technique en mécanique des matériaux est Needleman [171]. L'utilisation de zones cohésives pour étudier la fragilisation par hydrogène a été initiée par Sofronis et McMeeking [163], puis suivi par Krom et al. [172] et plus récemment par Olden et al. [68].

Un modèle cohésif mime mécaniquement un mécanisme de rupture ou une zone où l'endommagement est localisé. Implicitement, une zone cohésive possède une épaisseur beaucoup plus petite que les autres dimensions du problème. On définit alors une relation non linéaire entre le vecteur traction  $\vec{T}$  et l'ouverture  $\vec{\delta}$  ( $\vec{\delta} = \delta_n \cdot \vec{n} + \delta_t \cdot \vec{t}$ ), représentant la rupture,  $\vec{T}$  étant calculé vis-à-vis de la normale  $\vec{n}$  du plan de la zone cohésive. Le potentiel de cohésion  $\phi$  permet de dériver les tractions normale et tangentielle

$$T_n = \frac{\partial \phi}{\partial \Delta_n} \text{ et } T_t = \frac{\partial \phi}{\partial \Delta_t}. \quad (6.11)$$

Parmi toutes les formes existantes de  $\phi$ , Xu et Needleman [173] ont développé l'expression suivante

$$\phi(\Delta_n, \Delta_t) = \phi_n + \phi_n \exp\left(-\frac{\Delta_n}{\delta_n}\right) \left[ \left(1 - r + \frac{\Delta_n}{\delta_n}\right) \frac{1 - q}{r - 1} - \left(q + \left(\frac{r - q}{r - 1}\right) \frac{\Delta_n}{\delta_n}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_t^2}{\delta_t^2}\right) \right] \quad (6.12)$$

où  $\phi_n, \delta_n, \delta_t, q$  et  $r$  sont des paramètres constitutifs. La loi employée peut être bilinéaire [174], multi-linéaire [175, 176], ou polynomiale [177], néanmoins en posant  $r = 0$  et  $q = 1$  pour le mode normal pur on obtient

$$\frac{T}{T_{max}} = \frac{\Delta}{\delta_n} \exp\left(1 - \frac{\Delta}{\delta_n}\right). \quad (6.13)$$

Ainsi, pour une décohésion suivant la direction normale, l'énergie de séparation  $\Phi_{sep}$  s'exprime sous la forme

$$\Phi_{sep} = T_{max} e \delta_n \quad (6.14)$$

La figure 6.2 décrit la loi de traction-séparation de la zone cohésive ainsi définie. Il est intéressant de remarquer que la traction est maximale pour  $\Delta_n = \delta_n$  et qu'il est acceptable de considérer une rupture de l'élément cohésif pour  $\Delta_n = 6 \times \delta_n$ . L'énergie de séparation  $\Phi_{sep}$  correspond à l'aire sous la courbe de la composante normale de la loi (Figure 6.2.a). Si on considère une rupture fragile, on a  $\Phi_{sep} = 1-10 \text{ J m}^{-2}$  et  $\delta_n = 10 \text{ nm}$ , ainsi la traction maximale  $T_{max} = 1-10 \text{ GPa}$ .

Les éléments cohésifs dans le modèle ne représentent pas une partie "physiquement réel", mais permettent de représenter la décohésion sous charge. L'utilisation des zones cohésives supposent par conséquent de connaître a priori le chemin de propagation des fissures.

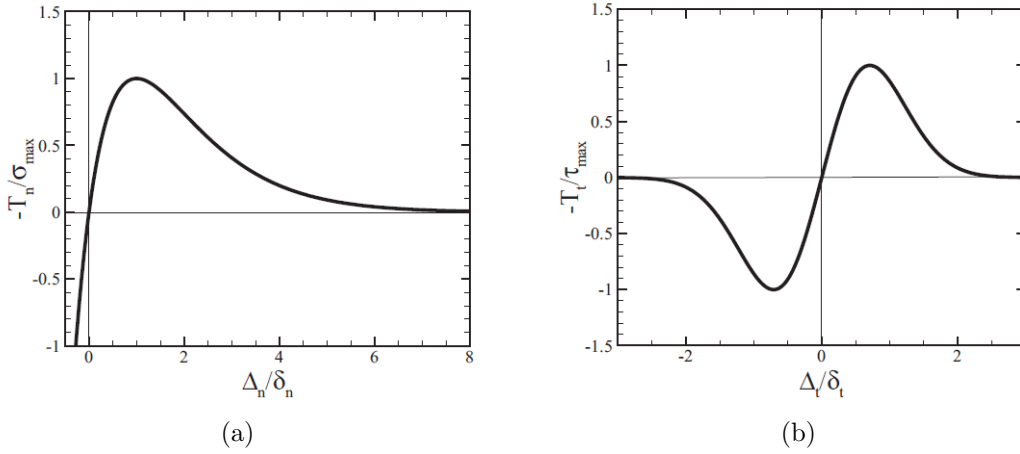


FIGURE 6.2 – Loi de traction-séparation de la zone cohésive proposée par Needleman [171]. (a) Composante normale (b) Composante tangentielle.  $\sigma_{max}$  correspond à la traction maximale,  $\tau$  au cisaillement maximal,  $\delta_n$  à l'ouverture normale maximale,  $\delta_t$  à l'ouverture tangentielle maximale

### II.2.2 Influence de l'hydrogène sur la rupture

Selon la théorie HEDE, l'hydrogène contenu dans la structure présente un effet néfaste sur l'énergie de cohésion du réseau cristallin du métal, qui diminue avec la présence d'hydrogène augmentant. Cette énergie est représentée par l'aire sous la courbe de la loi de comportement de traction-séparation. Afin d'évaluer l'énergie de séparation intrinsèque, c'est-à-dire sans plasticité, un cycle de Born-Harper a été proposé par Jiang et Carter [178]. La figure 6.3 illustre le cycle pour déterminer cette énergie de séparation. Dans ce cycle, le métal contient initialement de l'hydrogène en position interstitiel, qui ségrègera au niveau de la surface créée par la décohésion. L'énergie de séparation est alors considérée comme la somme de trois énergies : l'opposé de l'énergie de dissolution de l'hydrogène dans le métal  $\Delta H_s$ , l'énergie de séparation du métal sans hydrogène  $2\gamma(0)$ , l'énergie d'adsorption de l'hydrogène sur la surface de décohésion  $E_{ad}(\theta)$ . On obtient alors

$$2\gamma(\theta) = -\Delta H_s + 2\gamma(0) + E_{ad}(\theta). \quad (6.15)$$

Avec cette méthode, Jiang et Carter [178] montre que l'énergie de séparation diminue linéairement avec le taux de recouvrement en hydrogène dans le fer. Ils ont également calculé l'énergie de séparation sans hydrogène et ont obtenu  $\gamma(0) = 4,86 \text{ J m}^{-2}$ . Par ailleurs, Serebrinsky et al [164] ont réalisé un calcul atomistique sur du fer pur pour déterminer la dépendance de l'énergie de séparation avec le taux de recouvrement en hydrogène et obtiennent

$$2\gamma(\theta) = (1 - 1,0467\theta + 0,1687\theta^2) \times 2\gamma(0). \quad (6.16)$$



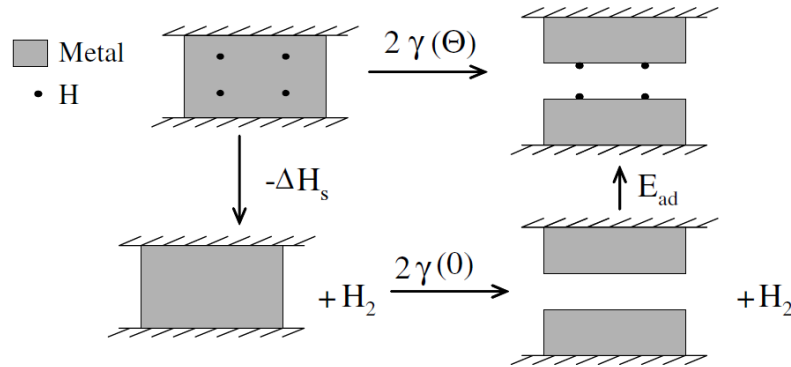


FIGURE 6.3 – Cycle thermodynamique de Born-Harper utilisé pour calculer l'énergie de séparation idéale  $2\gamma(\theta_H)$  selon le plan d'un monocristal avec un taux de recouvrement  $\theta_H$ .  $\Delta H_s$  correspond à l'enthalpie de  $H_2$  en solution dans la matrice,  $\gamma(0)$  à l'énergie de surface du métal pur sans hydrogène,  $E_{ad}$  à l'énergie d'adsorption dissociative de  $H_2$  en  $H_{ad}$  à la surface du métal. [178]

Le taux de recouvrement est obtenu à partir de la relation proposée par Hondros et Seah [179] :

$$\theta = \frac{c}{c + \exp\left(\frac{-\Delta g_b^0}{RT}\right)} \quad (6.17)$$

où  $c$  est la fraction molaire d'hydrogène dans le matériau,  $\Delta g_b^0$  la différence d'énergie libre entre la surface et le volume,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température. Il est alors possible d'exprimer la traction maximale  $T_{max}$  en fonction de la concentration en hydrogène :

$$T_{max}(c) = T_{max}(0) \times \left( 1 - 1,0467 \times \frac{c}{c + \exp\left(\frac{-\Delta g_b^0}{RT}\right)} + 0.1687 \left[ \frac{c}{c + \exp\left(\frac{-\Delta g_b^0}{RT}\right)} \right]^2 \right) \quad (6.18)$$

Ainsi, comme il sera présenté par la suite, la traction maximale du modèle est fixée à  $3,5 \times R_{p02}$ , soit dans notre cas à 2800 MPa [165]. La figure 6.4 montre l'évolution de la traction maximale en fonction de la concentration en hydrogène. La traction maximale diminue donc très rapidement jusqu'à 20 ppm pour tendre vers 500 MPa, soit environ 60% de la limite d'élasticité.

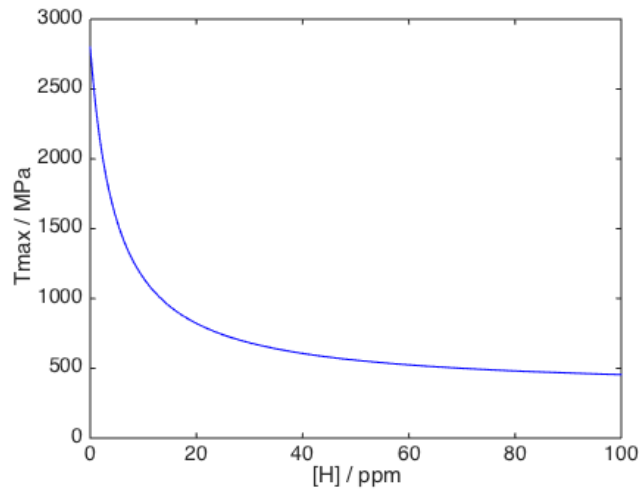


FIGURE 6.4 – Traction maximale de la zone cohésive en fonction de la concentration en hydrogène en considérant une limite d'élasticité de 800 MPa

### II.2.3 Mise en œuvre dans Abaqus

L'utilisation de zones cohésives dont la loi de traction-séparation est fonction de la concentration en hydrogène nécessite une sous-routine UEL (*User ELeMent*). Dans cette sous-routine, appelée à chaque incrément de temps, nous calculons la matrice de rigidité (STIFF) ainsi que le vecteur résiduel ( $\text{RHS}^N$ ) pour la résolution selon la méthode de Newton-Raphson. Dans ce paragraphe, nous allons détailler ces calculs.

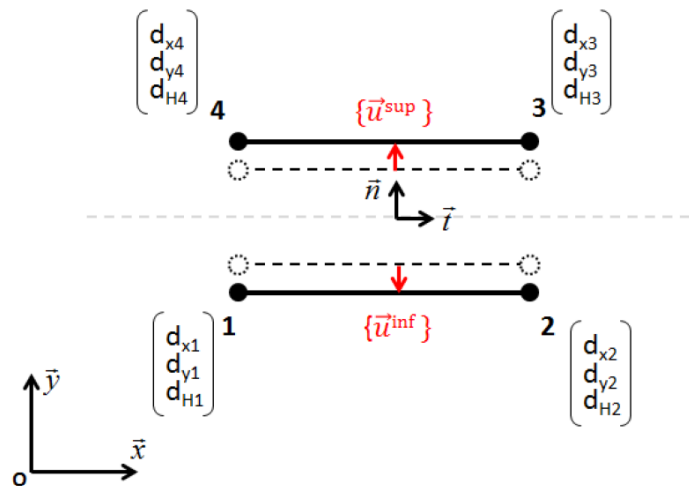


FIGURE 6.5 – Schéma d'un élément cohésif 2D à 4 nœuds décrit dans la sous-routine UEL

La sous-routine va donc définir le comportement des éléments cohésifs le long desquels la fissure peut se propager. Ces éléments sont à 4 nœuds en 2D, et deux points d'intégration (Newton-Cotes) (Figure 6.5). Chaque nœud possède 3 degrés de liberté : déplacements selon x et y et la concentration en hydrogène. On définit alors le saut de déplacement de

l'élément cohésif

$$\vec{\Delta}(\xi) = \frac{1}{2}(1 - \xi)\vec{\Delta}_1 + \frac{1}{2}(1 + \xi)\vec{\Delta}_2 \quad (6.19)$$

où  $\xi \in [-1; 1]$ ,  $\vec{\Delta}_1 = \begin{pmatrix} d_{x4} - d_{x1} \\ d_{y4} - d_{y1} \end{pmatrix}$  et  $\vec{\Delta}_2 = \begin{pmatrix} d_{x3} - d_{x2} \\ d_{y3} - d_{y2} \end{pmatrix}$

On définit le vecteur tangent (contenu dans le plan cohésif)

$$\vec{t} = \frac{(\vec{12} + 4\vec{3})/2}{\|(\vec{12} + 4\vec{3})/2\|} = \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \end{pmatrix} \quad (6.20)$$

et le vecteur normal  $\vec{n} = \begin{pmatrix} -t_2 \\ t_1 \end{pmatrix}$ . D'où

$$\begin{cases} \Delta_n = \vec{\Delta}(\xi) \cdot \vec{n} \\ \Delta_t = \vec{\Delta}(\xi) \cdot \vec{t} \end{cases} \quad (6.21)$$

donc

$$\Delta_n = \frac{1}{2}(1 - \xi) \begin{pmatrix} d_{x4} - d_{x1} \\ d_{y4} - d_{y1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -t_2 \\ t_1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2}(1 + \xi) \begin{pmatrix} d_{x3} - d_{x2} \\ d_{y3} - d_{y2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -t_2 \\ t_1 \end{pmatrix} \quad (6.22)$$

A partir de l'équation 6.22, on définit la matrice d'interpolation selon la direction normale  $B_n^N$  telle que :  $\Delta_n = B_n^N u^N$  où  $u^N$  est le vecteur déplacement  $[d_i]$ . On procède de même selon la direction tangentielle des quatre nœuds pour obtenir  $B_t^N$  tel que  $\Delta_t = B_t^N u^N$ . Or  $F^N = \int_S T_\alpha \delta \Delta_\alpha dS$  où  $dS$  est la longueur d'un élément. On écrit alors

$$\begin{aligned} T_\alpha \delta \Delta_\alpha &= T_t \delta \Delta_t + T_n \delta \Delta_n \\ &= T_t B_t^N \delta u^N + T_n B_n^N \delta u^N \\ &= RHS^N \delta u^N \end{aligned} \quad (6.23)$$

On considère désormais le Jacobien de  $F^N$ , selon

$$\begin{aligned} STIFF &= \frac{\partial F^N}{\partial u^M} \\ &= \frac{\partial T_t}{\partial u^M} B_t^N + \frac{\partial T_n}{\partial u^M} B_n^N \end{aligned} \quad (6.24)$$

avec

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Gamma_t}{\partial u^M} &= \frac{\partial \Gamma_t}{\partial \Delta_t} \frac{\partial \Delta_t}{\partial u^M} + \frac{\partial \Gamma_t}{\partial \Delta_n} \frac{\partial \Delta_n}{\partial u^M} \\ &= \frac{\partial \Gamma_t}{\partial \Delta_t} B_t^M + \frac{\partial \Gamma_t}{\partial \Delta_n} B_n^M\end{aligned}\quad (6.25)$$

et

$$\frac{\partial \Gamma_t}{\partial u^M} = \frac{\partial \Gamma_t}{\partial \Delta_t} B_t^M + \frac{\partial \Gamma_t}{\partial \Delta_n} B_n^M. \quad (6.26)$$

Ainsi

$$\text{STIFF}^{NM} = B_t^N \left( \frac{\partial \Gamma_t}{\partial \Delta_t} B_t^M + \frac{\partial \Gamma_t}{\partial \Delta_n} B_n^M \right) + B_n^N \left( \frac{\partial \Gamma_n}{\partial \Delta_t} B_t^M + \frac{\partial \Gamma_n}{\partial \Delta_n} B_n^M \right) \quad (6.27)$$

A partir de ces expressions, il est possible de définir la rigidité et le vecteur résiduel pour chaque incrément de temps. Par ailleurs, une fois qu'un élément cohésif est rompu, la condition de concentration des noeuds associés doit être modifiée. En effet, la zone cohésive représente la propagation d'une fissure dans laquelle il y a de la solution corrosive. Donc au fil de l'avancement de la fissure, des sulfures métalliques vont se former ce qui entraîne l'absorption d'hydrogène à travers la surface fraîche formée pour l'ouverture de la fissure. Pour prendre en compte cette évolution des conditions limites, une subroutine FILM a été mise en œuvre. La subroutine permet d'imposer une concentration surfacique sur les noeuds des éléments cohésifs rompus. Un élément cohésif a été considéré comme rompu lorsque  $\Delta_n > 6\delta_n$  (cf. Figure 6.2).

### II.3 Bilan des conditions limites et des paramètres du modèle

Dans toute modélisation, le choix des conditions doit être réalisé avec soin pour retranscrire correctement le problème souhaité. Dans notre cas, nous allons simuler les essais de traction lente. Pour cela, nous allons considérer une fraction de la partie utile de nos éprouvettes de corrosion sous contrainte. Par symétrie dans le plan horizontal et par soucis de gain de temps de calcul, nous représenterons la partie utile en deux dimensions sur une longueur de 0,5 mm. Le bas de la partie utile est bloqué horizontalement. La traction est alors simulée par le déplacement uniforme du haut de la partie utile. Initialement, la concentration en hydrogène de la matrice est  $c_{\text{initial}}$  et la concentration surfacique en hydrogène suite à la corrosion correspond à  $c_0$ . La valeur de la concentration  $c_{\text{initial}}$  est fixée à 4 ppm, valeur mesurée avec l'analyseur en hydrogène (cf. 4.III.2). La concentration surfacique sera mesurée par la suite à l'aide de la perméation

électrochimique.

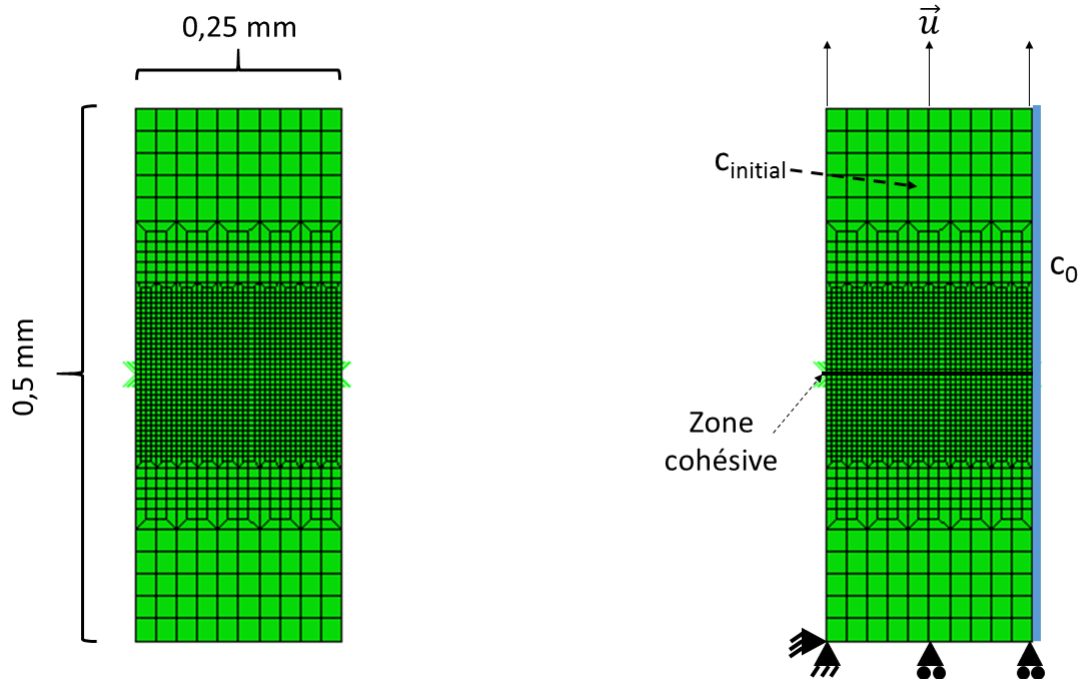


FIGURE 6.6 – Schéma du modèle utilisé avec les conditions limites

Pour alimenter le modèle, deux types de paramètres sont à fournir : les paramètres mesurés expérimentalement et les paramètres cohésifs liés à la rupture. Les paramètres mesurés expérimentalement sont :

- le coefficient de diffusion de l'hydrogène  $D$  mesuré par perméation électrochimique (cf. 6.III.1)
- la concentration surfacique en hydrogène  $c_0$  mesurée par perméation électrochimique (cf. 6.III.2)
- les propriétés mécaniques du matériau mesurées avec un essai de traction à l'air (cf. 3.II.4.3)

Les paramètres de rupture sont :

- la traction maximale  $T_{\max}$  supportée en l'absence d'hydrogène ( $3,5 \times R_{p02}$ ) [165] ainsi que l'ouverture normale  $\delta_n$  et tangentielle  $\delta_t$  [165]
- la loi d'évolution de  $T_{\max}$  en fonction de la concentration en hydrogène (cf. 6.II.2.2)
- la valeur de la différence d'énergie libre entre la surface et le volume  $\Delta g_b^0$  ( $30 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [180]

### III Mesure des paramètres de diffusion par perméation électrochimique

#### III.1 Mesure du coefficient de diffusion

Dans notre modèle, il est nécessaire de fournir le coefficient de diffusion de l'hydrogène au sein du matériau. Afin d'être au plus proche de notre cas réel, nous avons déterminé ce coefficient de diffusion pour les coulées 0.8Mo, 2.25Mo et 3.5Mo par perméation électrochimique. Pour ce faire, nous avons au préalable réalisé une polarisation cathodique, afin de déterminer le domaine cathodique dans lequel le taux de recouvrement en hydrogène est maximal. Dans la littérature [181, 30], il est montré que le taux de recouvrement est maximal lorsque la réaction d'Heyrovsky (réaction de désorption électrochimique) est prépondérante. Pour déterminer ce domaine, il faut tracer la dérivée du logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel  $\frac{\partial \ln |j|}{\partial E}$ . Cette dérivée présente deux domaines linéaires : un premier domaine proche du potentiel de corrosion qui correspond à l'adsorption électrochimique d'hydrogène (réaction de Volmer) et un second domaine pour des potentiels plus cathodiques qui correspond à la désorption électrochimique (réaction d'Heyrovsky). Dans notre cas, le domaine qui nous intéresse se situe pour des potentiels inférieurs à  $-600 \text{ mV}_{ECS}$  (Figure 6.7). Par ailleurs, par soucis de contrôle du flux d'entrée de l'hydrogène au sein de notre matériau, il a été choisi de réaliser le chargement en mode galvanostatique. En effet, en imposant une densité de courant constante pendant le chargement, la cinétique de réduction restera constante pendant l'essai, ce qui n'est pas garanti en mode potentiostatique. C'est pourquoi, il a été choisi d'imposer une densité de courant cathodique de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  dans la cellule de chargement.

Il est intéressant de noter qu'en appliquant un courant cathodique dans la cellule de chargement, le film passif présent à la surface de l'échantillon sera détruit. L'entrée d'hydrogène dans la matrice devrait donc débuter dès l'application de ce courant cathodique. Or, la détermination du coefficient de diffusion est réalisée lorsque le régime permanent est atteint. C'est pourquoi, il est primordial que la diffusion de l'hydrogène à travers la membrane métallique débute dès le début de l'expérience.

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène a ainsi été déterminé pour les coulées 0.8Mo, 2.25Mo et 3.5Mo et les valeurs sont reportées dans le tableau 6.2. Ces valeurs se situent dans les ordres de grandeur donnés dans la littérature pour les aciers inoxydables martensitiques [166, 68]. Le coefficient de diffusion diminue pour les coulées à plus hautes

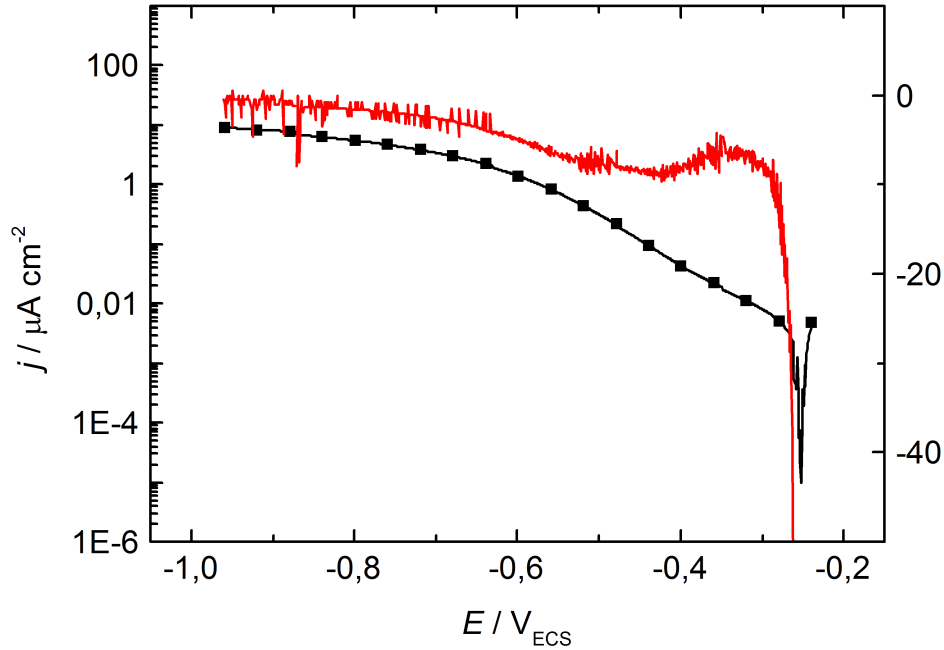


FIGURE 6.7 – Courbe de polarisation (■) de la coulée 0.8Mo dans la solution NACE B. La dérivée de la courbe est représentée en rouge.

teneurs en molybdène. Cela peut s'expliquer par la fraction d'austénite résiduelle. En effet, la coulée 3.5Mo contient bien plus d'austénite résiduelle que la coulée 0.8Mo, or le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'austénite est au moins 100 fois plus faible que dans la martensite [21].

| Coulée   | 0.8Mo        | 2.25Mo       | 3.5Mo        |
|--|--------------|--------------|--------------|
| Coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )    | $5.10^{-13}$ | $4.10^{-13}$ | $6.10^{-14}$ |
| Fraction d'austénite résiduelle (%)                        | 4            | 20           | 40           |
| Temps caractéristique de diffusion ( $10^{14} \text{ s}$ ) | $1,1L^2$     | $4,6L^2$     | $18L^2$      |

TABLE 6.2 – Coefficient de diffusion des différentes coulées mesurés par perméation électrochimique

Ainsi, on considère un temps caractéristique de diffusion de l'ordre de  $t = D/L^2$  sur un modèle à une dimension (Figure 6.8). On a alors

$$t = \frac{(f_\gamma L)^2}{D_\gamma} + \frac{[(1 - f_\gamma)L]^2}{D_\alpha} \quad (6.28)$$

où  $D_\gamma$  et  $D_\alpha$  correspondent au coefficient de diffusion au sein de l'austénite et de la martensite respectivement,  $f_\gamma$  à la fraction d'austénite respectivement. On pose

$D_\gamma = 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $D_\alpha = 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 6.2. Il est intéressant de remarquer qu'avec ce modèle simple, le facteur 10 entre la coulée 0.8Mo et 3.5Mo est retrouvé.

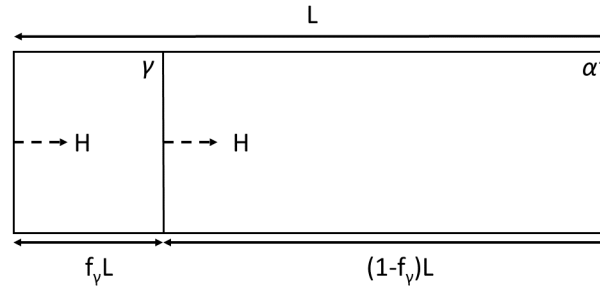


FIGURE 6.8 – Modèle 1D pour simuler la diffusion de l'hydrogène à travers une structure biphasique (austénite  $\gamma$  et martensite  $\alpha'$ )

### III.2 Détermination de la concentration subsurficque en hydrogène

La concentration surfacique peut également être déterminée avec des mesures de perméation électrochimique. Néanmoins, afin qu'elle corresponde à la concentration surfacique en hydrogène des essais de corrosion sous contrainte, il est nécessaire de laisser le potentiel libre dans la zone de chargement. En effet, la polarisation cathodique de l'éprouvette a été choisie pour avoir un chargement en hydrogène important et constant dans le temps, afin de mesurer avec une meilleure précision le coefficient de diffusion. Néanmoins, il ne représente pas la réalité de nos essais de corrosion sous contrainte. Le chargement en hydrogène a donc été réalisé au potentiel libre dans la solution NACE B. La courbe de détection obtenue pour la coulée 0.8Mo est présentée sur la Figure 6.9. Le courant maximal détecté est clairement inférieur au courant maximal lorsque le chargement a lieu sous polarisation cathodique. Cela indique que le flux d'hydrogène est bien supérieur avec la polarisation cathodique. Par ailleurs, il est intéressant de noter qu'avec cette courbe, le coefficient de diffusion obtenu est deux fois plus faible qu'avec la courbe sous polarisation cathodique. Cela s'explique par le fait, qu'au début de l'expérience, le film passif est présent à la surface de l'échantillon lorsque le potentiel est libre. Il est donc nécessaire d'attendre que le film passif soit déstabilisé par la solution, avant que les premiers atomes d'hydrogène soient absorbés dans la matrice. Or ce temps de déstabilisation du film passif n'est pas pris en compte dans la méthode de détermination du coefficient de diffusion. C'est pourquoi nous obtenons avec cette courbe un coefficient de diffusion plus faible.



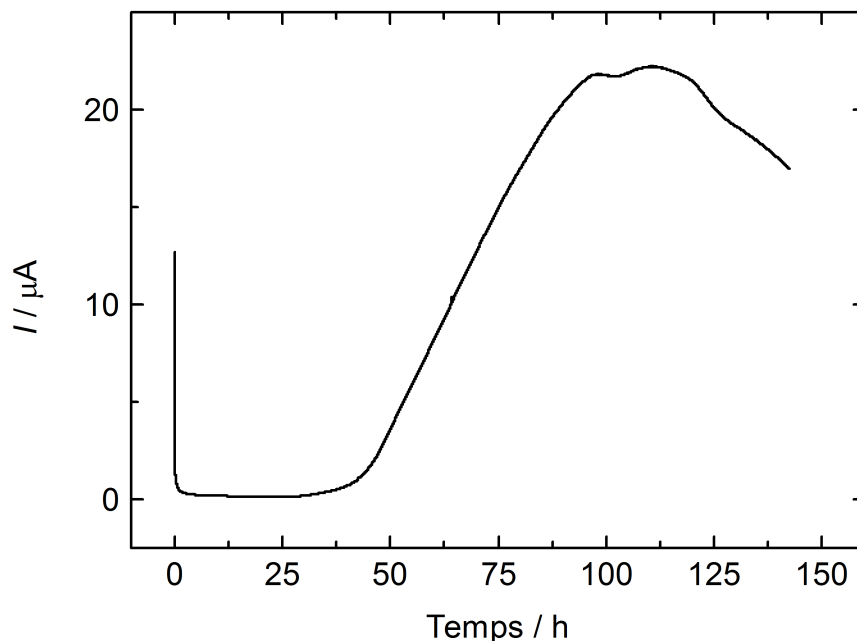


FIGURE 6.9 – Courbe de détection de courant dans le temps pendant l’essai de perméation électrochimique de la coulée 0.8Mo dans la solution NACE B avec un chargement au potentiel de corrosion

Pour calculer la concentration surfacique, l’expression suivante est appliquée

$$C_0 = \frac{j_\infty L}{FD} \quad (6.29)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion,  $j_\infty$  la densité de courant permanent mesurée et  $L$  l’épaisseur de la membrane. Pour appliquer cette formule, nous utiliserons le coefficient de diffusion obtenu avec le chargement sous polarisation cathodique. En effet, quelle que soit la nature du chargement en hydrogène, le coefficient de diffusion, caractéristique de l’état du matériau, n’a pas lieu de changer. Cependant, à partir de la courbe obtenue avec un chargement au potentiel de corrosion, la valeur du coefficient de diffusion est sous-estimée par la présence du film passif au début de l’essai.

Lorsque le potentiel a été laissé libre, un courant de sortie a été détecté uniquement pour la coulée 0.8Mo. En effet, lorsque le potentiel est libre, le film passif n’est pas déstabilisé, ce qui complique l’entrée d’hydrogène à travers la membrane. C’est pourquoi, aucun courant n’a été détecté avec la membrane en 2.25Mo et 3.5Mo qui restent passives pendant l’essai. Néanmoins, il est légitime de penser que la concentration surfacique sera plus faible pour les coulées 2.25Mo et 3.5Mo que pour la coulée 0.8Mo, étant donnée que

la passivité est renforcée avec le molybdène.

L'analyse de la figure 6.9 indique que la concentration surfacique d'hydrogène pour la coulée 0.8Mo est 52 ppm. Cette valeur est en adéquation avec les valeurs de concentration en hydrogène mesurées sur les éprouvettes de corrosion sous contrainte. En effet, la concentration dans la matrice après essai de corrosion sous contrainte était de 40 ppm. Donc, une concentration surfacique de 52 ppm est tout à fait envisageable pour cette coulée.

## IV Validation du modèle et confrontation avec l'expérience

### IV.1 Comparaison du modèle avec les essais de traction lente de la coulée 0.8Mo

Afin de valider la construction du modèle, un essai à l'air et un essai dans la solution NACE B de la coulée 0.8Mo ont été simulés. Pour l'essai à l'air, la condition limite de la concentration surfacique en hydrogène a été supprimée. Ainsi, la concentration en hydrogène au sein de la matrice reste à 4 ppm, valeur témoin mesurée sur la coulée 0.8Mo. Cette simulation permettra notamment de valider les valeurs des paramètres de rupture choisies dans la littérature. Pour l'essai en milieu NACE B, il a été choisi de simuler la coulée 0.8Mo, car tous les paramètres de diffusion, en particulier la concentration surfacique, ont pu être mesurées expérimentalement. Les résultats de cette simulation ne feront donc pas l'objet d'une étude paramétrique pour mettre en avant l'influence de chacun, voire leur identification.

Tout d'abord, la simulation a été réalisée pour un essai à l'air, c'est-à-dire sans la condition limite d'absorption d'hydrogène. Comme il n'y a pas d'apport en hydrogène, la structure ne devrait pas être fragilisée et la rupture prématurée évitée. La figure 6.10 correspond à la superposition de la courbe expérimentale et celle obtenue numériquement. Le module d'Young et le coefficient de Poisson ont été fixés à 200 GPa et 0,3 respectivement. La limite d'élasticité a été fixée à 800 MPa, valeur mesurée expérimentalement. Un modèle multilinéaire est employé pour la partie plastique à partir des courbes de traction expérimentales (formulation en  $J_2$  et écrouissage isotrope). L'adéquation entre les deux courbes est satisfaisante jusqu'à la résistance à la traction. Au-delà de ce point, la courbe expérimentale présente une diminution de la contrainte avec la déformation, tandis que la courbe prédite présente un adoucissement

abrupt dès que l'amorçage de la propagation a lieu. La chute de la contrainte de la courbe expérimentale provient de la localisation de la déformation plastique et est liée à l'apparition d'un endommagement ductile. En effet, une fois la résistance à la traction dépassée, le phénomène de striction va apparaître, ce qui abaissera macroscopiquement la contrainte mesurée. Or ce phénomène n'est pas pris en compte dans notre modèle, ce qui explique la différence entre les deux courbes au-delà de la résistance à la traction. Néanmoins, la superposition de ces deux courbes montrent que les paramètres de rupture choisis dans la littérature sont adéquats pour notre modèle.

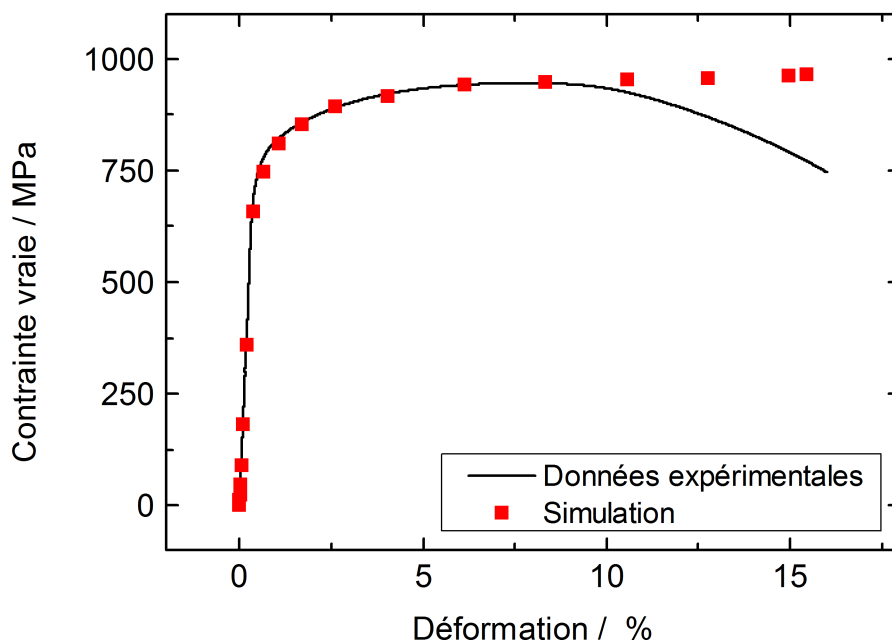


FIGURE 6.10 – Courbe contrainte-déformation d'un essai de traction lente à l'air ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) de la coulée 0.8Mo

La condition limite d'absorption d'hydrogène a été ensuite ajoutée pour simuler un essai de traction lente dans la solution NACE B. Les courbes expérimentales et numériques pour la coulée 0.8Mo sont présentées sur la figure 6.11. La courbe numérique est bien superposable à la courbe expérimentale, jusqu'à la résistance à la traction. De plus, à l'amorçage de la rupture, le champ de concentration en hydrogène est affecté par le champ de contrainte, ce qui entraîne une augmentation de la concentration en hydrogène en fond de fissure. Après la résistance à la traction, la rupture est expérimentalement moins abrupte que celle simulée. Cette différence peut s'expliquer par la transition entre la rupture intergranulaire et ductile, comme évoqué précédemment, mais aussi une part peut être liée à des effets 3D : le modèle 2D sous déformation plane suppose un

front rectiligne alors que l'essai, mené sur des barreaux cylindriques, exhibe un front de propagation incurvé. Un calcul 3D pourrait permettre d'estimer l'importance de cet effet. Néanmoins, notre modèle mime de manière satisfaisante l'amorçage de la fissure. C'est pourquoi, il a été choisi de conserver les éléments à déformation plane. Avant la résistance à la traction, l'adéquation entre la courbe numérique et expérimentale permet tout de même de valider la pertinence des paramètres mesurés par perméation électrochimique.

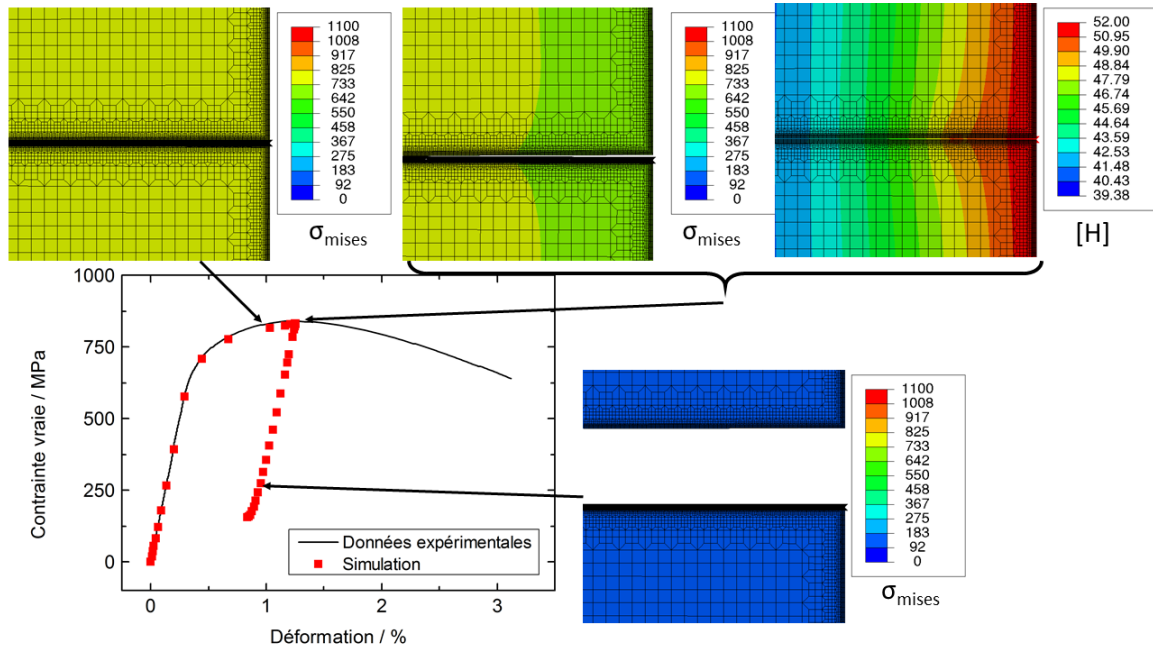


FIGURE 6.11 – Courbe contrainte-déformation d'un essai de traction lente dans la solution NACE B ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) de la coulée 0.8Mo

La comparaison des courbes de la coulée 0.8Mo à l'air et dans la solution NACE B a permis l'identification et la mesure des paramètres choisis dans notre modèle avec des prédictions réalistes vis-à-vis des mesures. Ainsi, ce modèle semble adéquat pour réaliser une étude paramétrique sur le coefficient de diffusion et sur la concentration surfacique pour évaluer leur influence sur la fragilisation par hydrogène.

## IV.2 Influence des paramètres de diffusion sur la rupture

### IV.2.1 Influence du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion varie en fonction de la structure considérée, comme il a été mis en avant précédemment (cf. 6.III.1). Notamment, la nuance 3.5Mo qui possède une forte fraction d'austénite résiduelle présente un coefficient de diffusion presque 10 fois inférieur que la coulée 0.8Mo. Au-delà donc des propriétés mécaniques, il semble

donc intéressant d'étudier l'influence du coefficient de diffusion sur la susceptibilité à la fragilisation par hydrogène, ce qui simulera notamment la variation de la fraction d'austénite résiduelle dans notre structure. La figure 6.12 montre la courbe de traction simulée avec des coefficients de diffusion compris entre  $10^{-5} \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-10} \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ . De manière assez claire, la rupture est d'autant plus prématurée que le coefficient de diffusion augmente. De plus, dans la gamme étudiée, la rupture reste localisée dans le domaine plastique macroscopique. La variation du coefficient de diffusion pourrait influencer la compétition entre les temps caractéristiques de l'essai  $t_{load}$  et celui de la diffusion  $t_H$ . Le temps caractéristique de l'essai  $t_{load}$  peut être défini par  $t_{load} = \epsilon/\dot{\epsilon} = 10^4 \text{ s}$ , où  $\epsilon$  est la déformation à rupture et  $\dot{\epsilon}$  la vitesse de déformation. Pour le temps caractéristique de diffusion, on définit la longueur caractéristique de la zone cohésive

$$\Gamma_{CZ} \sim \frac{E\Delta_{max}}{T_{max}} = 4 \times 10^{-4} \text{ m.} \quad (6.30)$$

On remarque que cette longueur est du même ordre de grandeur que la profondeur du faciès intergranulaire observée expérimentalement. On peut ainsi comparer  $t_H$  avec  $t_{load}$  lorsque le coefficient de diffusion varie. Ainsi pour  $10^{-10} \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1} < D < 10^{-5} \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ , nous avons  $2 \times 10^3 \text{ s} < t_H < 2 \times 10^9 \text{ s}$ . Si  $t_H \gg t_{load}$ , alors il n'y a pas d'effet de fragilisation par l'hydrogène. A l'opposé, si  $t_H \ll t_{load}$ , l'effet de l'hydrogène sera très prononcé. L'effet couplé entre la mécanique et l'hydrogène sera visible lorsque  $t_H$  et  $t_{load}$  sont du même ordre de grandeur, c'est-à-dire pour  $10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} < D < 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Pour des coefficients de diffusion inférieurs à  $10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  le couplage est moins prononcé, ce qui est cohérent avec les résultats présentés sur la figure 6.12.

Par ailleurs, il est remarquable que l'abaissement drastique du coefficient de diffusion ne permette pas d'atteindre l'allongement à rupture obtenu à l'air (8%), mais atteint près de 7% de déformation macroscopique. Cela indique donc que l'abaissement du coefficient de diffusion n'est pas suffisamment important pour protéger complètement la structure de la fragilisation par hydrogène. Or, le plus faible coefficient utilisé dans ce modèle correspond à celui de l'austénite. L'abaissement du coefficient de diffusion ralentit uniquement la pénétration de l'hydrogène au sein de la matrice.

## IV.2.2 Influence de la vitesse d'élongation

Comme discuté auparavant (cf. 5.II.2), la vitesse d'élongation est un paramètre important pour quantifier correctement la susceptibilité à la corrosion sous contrainte.

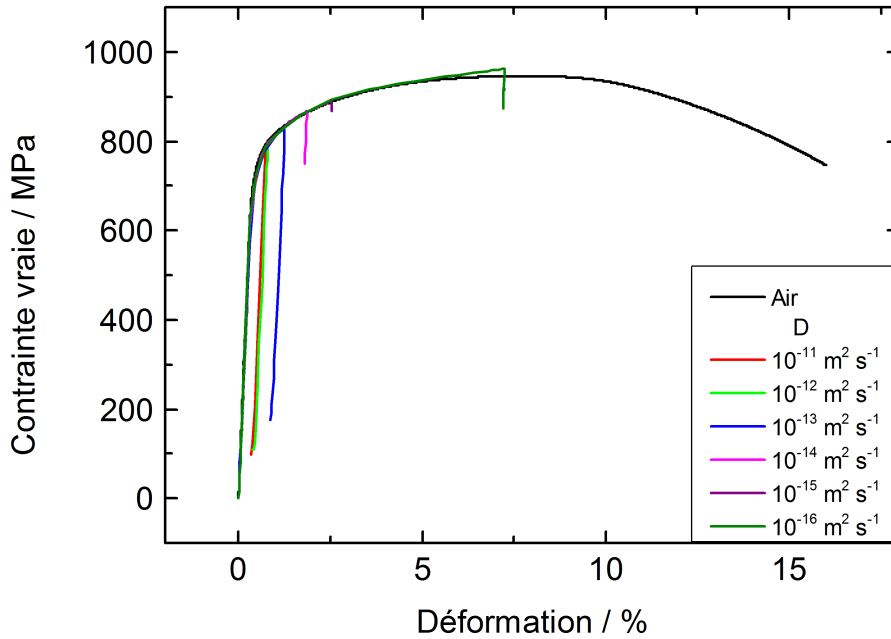


FIGURE 6.12 – Courbe contrainte-déformation d'un essai de traction lente dans la solution NACE B ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) à concentration interfaciale fixée (52 ppm) en variant le coefficient de diffusion

Si la vitesse d'élongation est trop rapide, la corrosion n'a pas le temps d'agir, et les propriétés obtenues sont similaires à l'air. Au contraire, si la vitesse est trop lente, la corrosion peut émauser les fond de fissures, ce qui ralentira la propagation des fissures. Par ailleurs, au-delà de ces considérations, la vitesse d'élongation va influencer de manière indirecte sur la diffusion de l'hydrogène. En effet, plus la vitesse d'élongation est faible, plus le temps d'expérience sera long. Par conséquent, pour un taux de déformation identique mais à vitesse d'élongation différente, la pénétration de l'hydrogène devrait être plus grande pour les faibles vitesses d'élongation. Il s'agit de la comparaison entre le temps caractéristique de l'essai et de diffusion de l'hydrogène analogue à celle présentée ci-dessus. Dans ce cas, le temps caractéristique de diffusion de l'hydrogène ne variera pas, mais celui de l'essai. Ici, la vitesse de déformation varie entre  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ , soit  $t_H = 10^6 \text{ s}$  et  $10^2 \text{ s} < t_{load} < 10^6 \text{ s}$ . Les deux temps caractéristiques sont donc du même ordre de grandeur pour  $\dot{\epsilon} > 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Ainsi, un effet de la fragilisation par hydrogène est attendu pour  $\dot{\epsilon} < 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , et un effet plus modéré pour  $\dot{\epsilon} > 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

La figure 6.13 représente la courbe contrainte-déformation obtenue avec des vitesses d'élongation comprises entre  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ . Tout d'abord, il apparaît que la susceptibilité à la corrosion sous contrainte augmente lorsque la vitesse

d'élongation diminue. Par contre, contrairement aux observations expérimentales, une forte susceptibilité est obtenue pour la vitesse d'élongation à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Or, dans notre modèle, la concentration interfaciale est appliquée dès le début de l'essai de traction lente, ce qui peut expliquer l'écart avec la courbe expérimentale. En effet, l'absorption de l'hydrogène débute expérimentalement lorsque le film passif présente des défauts sous l'effet de la corrosion et de la contrainte. Il est donc probable que ce temps nécessaire pour la perte de passivité dans ce cas ne soit pas négligeable, et conduise donc à un écart entre les prédictions et l'expérience vis-à-vis des vitesses d'élongation pour lesquelles la fragilisation par hydrogène se manifeste.

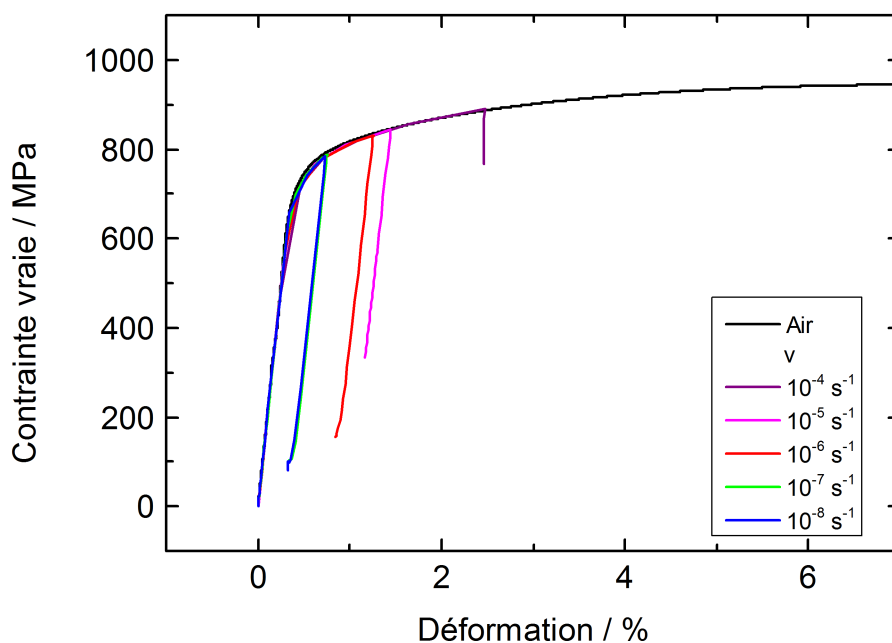


FIGURE 6.13 – Courbe contrainte-déformation d'un essai de traction lente dans la solution NACE B à coefficient de diffusion fixé ( $5.10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) et la concentration interfaciale fixée (52 ppm) pour différentes vitesses d'élongation

Par ailleurs, les courbes à  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$  se superposent, ce qui indique que la diffusion n'est plus le phénomène limitant pour cette gamme de vitesses d'élongation. Ainsi, cela montre bien que le choix de la vitesse d'élongation doit être réalisé avec soin, pour mettre en évidence la fragilisation par hydrogène de la nuance. Néanmoins, ces résultats confortent le choix de la vitesse de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  pour caractériser la susceptibilité à la corrosion sous contrainte. La concentration surfacique peut être un paramètre à minimiser pour éviter la fragilisation.

### IV.2.3 Influence de la concentration surfacique en hydrogène

La concentration surfacique peut varier en fonction de la coulée considérée. En effet, cette concentration est liée de manière indirecte à la résistance du film passif, et donc au nombre de sites actifs. Il semble donc adéquat de réaliser une étude paramétrique pour évaluer à microstructure équivalente la sensibilité à la fragilisation en fonction de la résistance du film passif. La figure 6.14 montre les courbes contrainte-déformation pour des concentrations surfaciques apparentes comprises entre 22 ppm et 72 ppm. La fragilisation caractérisée par une rupture prématurée est d'autant plus importante que la concentration surfacique est élevée. Cela était assez attendue, étant donné que la diffusion selon la loi de Fick dépend du gradient de concentration. Donc un plus grand gradient augmente la vitesse de diffusion de l'hydrogène au sein du matériau. Par ailleurs, il est remarquable qu'une concentration surfacique de 22 ppm ne conduise pas à la fragilisation par hydrogène, car la traction maximale atteinte pour cette concentration surfacique est supérieure à la résistance limite à la traction. Il apparaît donc que l'abaissement de la concentration surfacique en hydrogène pourrait prévenir de la fragilisation. Or, pour influencer expérimentalement sur cette valeur, il est nécessaire d'augmenter la passivité de la nuance, soit augmenter par exemple la teneur en molybdène. Ce résultat est cohérent avec les résultats expérimentaux.

## IV.3 Conclusion sur la pertinence du modèle

Le modèle présenté exhibe une bonne corrélation avec les résultats de traction lente expérimentaux. Le modèle a été essentiellement alimenté avec des mesures expérimentales : propriétés mécaniques, coefficient de diffusion apparent, concentration surfacique apparente. Les paramètres de rupture ont été extraits de la littérature [165, 182]. Le modèle ainsi défini simule correctement l'amorçage de la rupture, mais ne retranscrit pas la propagation ductile des derniers stades de la rupture. De plus, le changement de la microstructure par déformation (transformation martensitique) pourrait également être pris en compte en implantant une dépendance du coefficient de diffusion et de la concentration locale en fonction de la déformation. Lorsque la déformation serait importante, le coefficient de diffusion diminuerait pour retranscrire la transformation de l'austénite en martensite, et la concentration locale en hydrogène augmenterait également pour simuler le dépiégeage de l'hydrogène issu de l'austénite transformée.



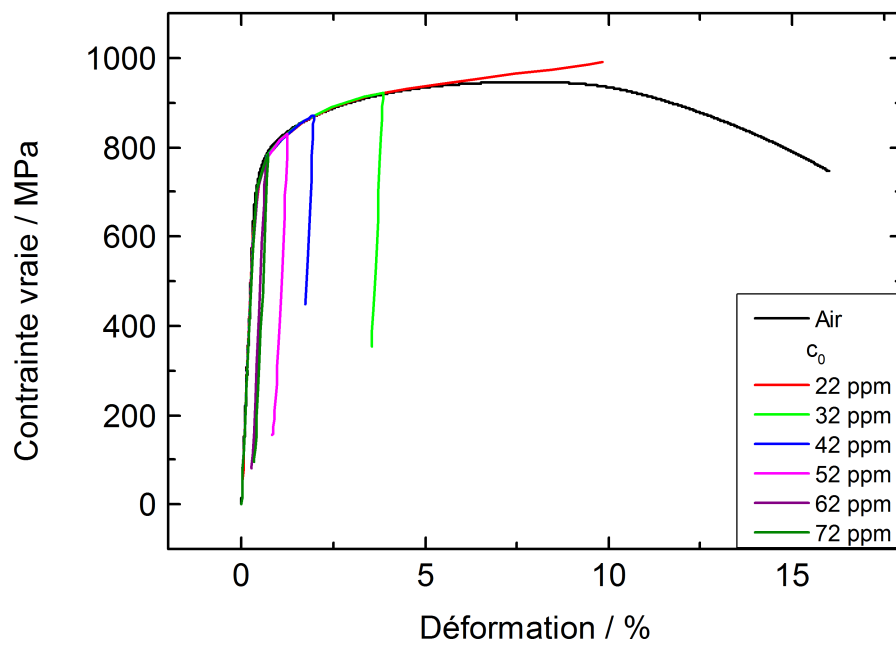


FIGURE 6.14 – Courbe contrainte-déformation d'un essai de traction lente dans la solution NACE B ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) à coefficient de diffusion fixé ( $5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) en variant la concentration surfacique

## Bilan du chapitre

Les principales conclusions du chapitre sont les suivantes :

- Un modèle de diffusion de l'hydrogène assistée par la contrainte a été construit pour simuler la fragilisation par hydrogène sous charge monotone à l'échelle macroscopique
- La perméation électrochimique a mis en avant l'absorption spontanée de l'hydrogène sans chargement cathodique dans la solution NACE B et l'identification des paramètres de diffusion  $D$  et  $C_0$
- La diminution du coefficient de diffusion permet d'atteindre des allongement à rupture plus important mais l'hydrogène entraîne tout de même de la fragilisation et une rupture prématurée vis-à-vis de l'essai à l'air bien que le coefficient de diffusion soit égal à  $10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .
- La rupture est d'autant plus prématurée que la concentration surfacique apparente augmente. L'influence de  $C_0$  en surface et sa valeur sont tout autant importantes que celle de  $D$ .
- La prédiction du modèle est en accord avec l'expérience. L'influence du coefficient de diffusion apparent  $D$  est importante sur la fragilisation par hydrogène, mais la concentration surfacique apparente en hydrogène également.



# Chapitre 7

## Discussion

### Introduction

*Au cours de cette étude, nous avons mis en avant la complexité du mécanisme de corrosion sous contrainte des aciers inoxydables super martensitiques en milieu  $H_2S$ . Que ce soient la microstructure de la nuance, le type de corrosion, la nature des produits de corrosion, la synergie possible de la corrosion avec la contrainte ou la cinétique d'absorption d'hydrogène, tous ces paramètres influent sur le mécanisme de rupture. C'est pourquoi, dans ce chapitre, nous nous efforcerons d'approfondir ce mécanisme en scindant le mécanisme en deux étapes. En premier lieu, nous discuterons du rôle du film passif comme première barrière à la corrosion sous contrainte : que se passe-t-il s'il est détruit, s'il est soumis à de la corrosion localisée et quelles implications sur l'absorption de l'hydrogène ? Puis, dans un second temps, nous nous intéresserons à l'influence de l'hydrogène absorbé au sein de la matrice et à l'efficacité des pièges potentiels. Suite à ces discussions, nous proposerons alors une synthèse mécanistique de la corrosion sous contrainte de nos nuances en milieu  $H_2S$ .*

---

## Sommaire

---

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>I</b>   | <b>Le film passif : une première barrière renforcée par le molybdène . . . . .</b>            | <b>213</b> |
| I.1        | Cas de la perte de passivité . . . . .  | 213        |
| I.2        | L'entrée d'hydrogène malgré la passivité . . . . .  | 215        |
| I.3        | Scénario en l'absence de nickel . . . . .   | 217        |
| <b>II</b>  | <b>Les interactions entre l'hydrogène et la matrice . . . . .</b>                             | <b>220</b> |
| II.1       | Influence de l'hydrogène dans la matrice sur les propriétés mécaniques . . . . .              | 220        |
| II.2       | Piégeage de l'hydrogène par l'austénite résiduelle . . . . .                                  | 222        |
| II.3       | Influence de la ferrite résiduelle . . . . .  | 228        |
| <b>III</b> | <b>Bilan sur le mécanisme de corrosion sous contrainte en milieu H<sub>2</sub>S . . . . .</b> | <b>231</b> |

---

# I Le film passif : une première barrière renforcée par le molybdène

## I.1 Cas de la perte de passivité

Parmi les différentes coulées étudiées, nous avons mis en avant l'effet bénéfique du molybdène sur la passivité dans le milieu NACE B à pH 3,5. Nous avons notamment observé que dans ces conditions, les coulées 0.8Mo et 1.5Mo ne sont pas passives avec et sans contrainte (cf. 4.I.3 et 5.II.3). De plus, nous avons caractérisé les produits de corrosion comme des sulfures de nickel et de molybdène. Or, d'après la littérature [7], les sulfures de nickel sont considérés comme néfastes pour la résistance à la corrosion sous contrainte, tandis que les sulfures de molybdène peuvent être considérés comme protecteurs. Néanmoins, dans notre cas (Figure 7.1.a), cette couche de corrosion est poreuse et s'est révélée non protectrice. De plus, sous cette couche, des traces de corrosion localisées apparaissent. Enfin, la dép passivation favorise l'absorption d'hydrogène au sein de la matrice (Figure 7.1.b). En effet, l'inhibition de la recombinaison de l'hydrogène par les sulfures métalliques et l'augmentation de la cinétique de corrosion liée à la dép passivation entraîne l'absorption de l'hydrogène dans les produits de corrosion mais aussi dans la matrice métallique.

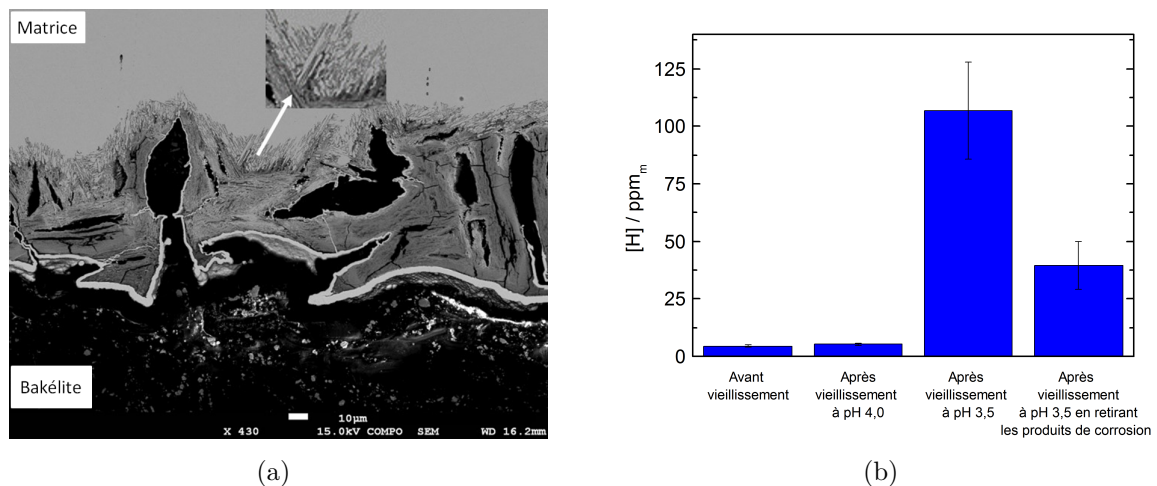


FIGURE 7.1 – (a) Photo MEB (x430) d'une pastille 0.8Mo après 200h de vieillissement en solution NACE B. (b) Quantité d'hydrogène mesurée sur des échantillons de 0.8Mo en fonction du vieillissement dans la solution NACE B

Il est clairement établi [73] que dans le cas de perte de passivité, la tenue à la corrosion sous contrainte sera fortement réduite. Au-delà d'une valeur critique de la densité de courant de corrosion, l'absorption d'hydrogène sera telle que la fragilisation par hydrogène devient inévitable. Néanmoins, ces essais ne démontrent pas une corrélation

directe entre la formation des produits de corrosion et l'absorption d'hydrogène. Pour cela, des échantillons de la coulée 0.8Mo ont été soumis à une contrainte équivalente à 90% de la limite d'élasticité dans la solution NACE B dépourvue d'H<sub>2</sub>S. Afin de simuler et de contrôler l'entrée d'hydrogène dans les éprouvettes, elles sont polarisées avec une densité de courant de  $-100 \mu\text{A cm}^{-2}$ , qui correspond à une densité de courant supérieure à la densité de corrosion mesurée dans le milieu NACE B avec H<sub>2</sub>S pour la coulée 0.8Mo. Malgré cette polarisation cathodique, aucune rupture n'a été observée après plus de 720 heures d'essai et la quantité d'hydrogène au sein de l'éprouvette ne dépasse pas la valeur témoin. De plus, l'état de surface est dépourvu de produits de corrosion, comme le milieu ne contient pas de H<sub>2</sub>S. Donc, l'entrée d'hydrogène a été fortement limitée pendant l'essai malgré la polarisation cathodique. Cela indique que la réaction cathodique conduit principalement à de la recombinaison de l'hydrogène. Puis, des éprouvettes ont été testées avec la même polarisation cathodique et dans la même solution que précédemment mais en présence de H<sub>2</sub>S. Les éprouvettes ont présenté un temps à rupture de 18 heures avec un état de surface dépassivée (formation de sulfures métalliques), soit un temps deux fois plus faible que sans polarisation cathodique. De plus, alors que la concentration en hydrogène au sein de l'échantillon sous contrainte était de l'ordre de 40 ppm sans polarisation cathodique, la concentration en hydrogène dépasse 130 ppm au sein des éprouvettes avec la polarisation cathodique. Donc malgré le fait que l'expérience ait duré deux fois moins longtemps avec la polarisation cathodique, quatre fois plus d'hydrogène a été absorbé sous polarisation cathodique. Ces résultats indiqueraient bien que la couche de produits de corrosion formée à la surface de l'échantillon inhibe la recombinaison de l'hydrogène et accélère donc considérablement son absorption. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les produits de corrosion se sont formés malgré la polarisation cathodique, ce qui signifierait que le mécanisme de formation ne serait pas une simple oxydation. Dans le cas présent, la polarisation cathodique a augmenté le flux d'entrée en hydrogène et donc réduit le temps à rupture. Il semble donc pertinent d'estimer qu'en l'absence de ces produits de corrosion, l'hydrogène ne sera pas absorbé au sein de la matrice, ce qui améliore significativement la résistance à la corrosion sous contrainte.

En allant plus loin, dans le cadre de notre étude, nous pourrions extrapoler ces résultats en affirmant qu'aucune rupture ne devrait être possible sans la formation de ces produits de corrosion. C'est pourquoi, la passivité de la nuance semble un élément indispensable pour prétendre à une résistance à la corrosion sous contrainte acceptable, cependant il faut distinguer un état de corrosion généralisée d'une rupture locale de la passivité.

Il apparaît tout de même, qu'en cas de formation uniforme de sulfures de nickel à la surface de l'échantillon, la résistance à la corrosion sous contrainte soit très faible due à l'absorption massive d'hydrogène.

## I.2 L'entrée d'hydrogène malgré la passivité

La faible tenue à la corrosion sous contrainte d'une nuance active dans un milieu est guère étonnante. Mais la mauvaise tenue d'une nuance passive est plus surprenante. En effet, si la passivité de la nuance n'est pas mise à mal, la question de l'origine de l'hydrogène absorbé survient. Par quel mécanisme l'hydrogène est absorbé alors qu'en milieu  $H_2S$ , il est nécessaire de dépassiver pour inhiber la recombinaison de l'hydrogène et ainsi favoriser l'absorption d'hydrogène ?

L'élément clé serait la formation de piqûres stables. En effet, lorsqu'une piqûre stable est formée, le milieu au sein de la piqûre est confiné. La dissolution métallique au sein de la piqûre ainsi que la polarisation anodique de la surface métallique au sein de la piqûre entrainera une acidification de la solution confinée. Cette acidification serait alors suffisante pour permettre la dépassivation (formation des sulfures métalliques) au sein de la piqûre. C'est pourquoi l'absorption d'hydrogène serait possible au niveau de la piqûre. Cependant, contrairement au cas de nuance active dans le milieu, l'absorption d'hydrogène serait locale. De plus, comme l'échantillon est sous traction, il existerait un gradient de contrainte qui est maximal en fond de piqûre, ce qui accélérerait la diffusion de l'hydrogène vers le fond de fissure (cf. 6.II.1). La fragilisation par hydrogène propagerait vers le fond de piqûre par une fissure non ramifiée et pourra par la suite mener à la rupture de l'échantillon. Ce mécanisme est bien révélé par la figure 7.2.



FIGURE 7.2 – Image MEB de la section transversale de la coulée 2.25Mo proche de la zone de rupture révélant des fissures secondaires après un essai en anneau dans la solution NACE B



Par conséquent, afin de prévenir l'absorption d'hydrogène via une piqûre stable, il est nécessaire d'améliorer la résistance à la piqûre du film passif. Or le molybdène est un élément connu pour améliorer cette résistance (cf. 1.IV.4.1), et cela a été également confirmé dans cette étude (cf 4.I.3). Il y aura alors une compétition entre la propagation de la piqûre et les propriétés repassivantes du molybdène. Notamment, l'impédance électrochimique a permis de montrer que l'ajout de molybdène ne modifiait pas les propriétés semi-conductrices ou l'épaisseur du film passif (invariance de la capacité électrique du film), mais réduisait les défauts de celui-ci (augmentation de la résistance électrique du film). Donc si la résistance du film passif est suffisante pour empêcher la formation stable de piqûres, la nuance devrait présenter une résistance à la corrosion sous contrainte satisfaisante. La coulée 3.5Mo est un exemple de la bonne résistance du film passif à la piqûre. En effet, en définissant soigneusement les traitements thermiques, cette nuance n'a pas présenté de rupture sous charge statique. Cependant, il a été montré que la fragilisation par hydrogène est tout de même possible durant les essais sous charge dynamique. En effet, les essais sous charge dynamique déstabilisent continuellement le film passif, ce qui permet la formation de piqûres stables. C'est pourquoi, des ruptures prématurées apparaissent dans le domaine plastique, signe de l'absorption d'hydrogène. Les spectres d'impédance ont également mis en avant l'apparition d'un phénomène diffusif au cours de ces essais, ce qui pourrait correspondre à la diffusion de l'hydrogène au sein du film de produits de corrosion. Par ailleurs, pour les coulées à plus faibles teneurs en molybdène, des piqûres stables peuvent se former sur des essais sous charge statique conduisant aux mêmes phénomènes de rupture que sur les essais à charge dynamique.

En conclusion, le film passif protège le métal de l'absorption de l'hydrogène. Mais lorsqu'il est attaqué de manière locale ou lorsque la surface est dépassivée, la formation des sulfures métalliques inhiberait la recombinaison de l'hydrogène et donc conduirait à l'absorption de l'hydrogène dans le volume de l'alliage. L'ajout de molybdène permet alors de renforcer le film passif vis-à-vis de ces attaques sans changer profondément sa structure. Lorsque la résistance du film passif est suffisante pour prévenir de toute attaque, même locale, la résistance à la corrosion sous contrainte est alors satisfaisante. Dans le cas contraire, des sulfures de nickel sont formés à la surface et l'hydrogène est absorbé dans la matrice conduisant à une rupture prématurée.

### I.3 Scénario en l’absence de nickel

Les sulfures de nickel sont clairement liés à l’augmentation de l’absorption d’hydrogène qui conduit à de la fragilisation [123]. On peut donc légitimement se poser la question suivante : comment se comporterait la nuance si on enlevait le nickel de la composition chimique ? Pour garder une structure martensitique, il n’est pas possible d’enlever le nickel sans ajouter un autre élément  $\gamma$ -gène. Parmi les nuances proposées par Ugitech, EN 1.4122 présente une composition proche de notre coulée 0.8Mo, mais contient moins de 1% de nickel et 0,3% à 0,4% de carbone. Par ailleurs, une autre coulée laboratoire a été réalisé avec 6% de nickel pour compléter cette étude de l’influence du nickel. Le tableau 7.1 résumant la composition chimique de ces trois coulées.

| Coulée | C     | Cr     | Ni           | Mo    | S      | Type de coulée |
|--------|-------|--------|--------------|-------|--------|----------------|
| 1.4122 | 0.377 | 15.67  | <b>0.498</b> | 0.921 | 76 ppm | Industrielle   |
| 1.5Mo  | 0,036 | 15,195 | <b>4.930</b> | 1.512 | 11 ppm | Laboratoire    |
| 6Ni    | 0,037 | 15,191 | <b>6,008</b> | 1,499 | 19 ppm | Laboratoire    |

TABLE 7.1 – Composition chimique en pourcentage massique des coulées industrielles et laboratoires

Afin de caractériser l’influence du nickel sur la résistance à la corrosion sous contrainte, des courbes de polarisation ont été réalisées sur des échantillons sans contrainte. Puis, les nuances ont été testées dans des essais de corrosion sous contrainte statique et dynamique. La figure 7.3 représente les courbes de polarisation des trois coulées dans le milieu NACE B à pH=3,5. Tout d’abord, il apparaît que les trois coulées présentent un potentiel de corrosion similaire, qui correspond au potentiel de formation des sulfures métalliques (cf. 4.III.1). En effet, après essai, les trois coulées sont recouvertes de produits de corrosion. Néanmoins, la nature du dépôt sur la coulée 1.4122 diffère des autres coulées. Par ailleurs, la densité de courant de corrosion est comparable entre les coulées 1.5Mo et 6Ni. Le comportement électrochimique ne semble donc pas varier entre ces deux coulées. La coulée 1.4122 présente une densité de courant de corrosion plus faible ( $12 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) que les deux autres ( $53 \mu\text{A cm}^{-2}$ ). Même si cette densité de courant de corrosion est plus élevée que celle d’un acier inoxydable passif, elle permet d’espérer une meilleure résistance à la corrosion sous contrainte que pour les deux autres nuances. De plus, la couche de produits de corrosion est différente. En effet, cette coulée contient très peu de nickel, ainsi la couche de produits de corrosion ne devrait pas contenir beaucoup de sulfures de nickel, identifiés comme négatifs vis-à-vis de la résistance à la corrosion sous contrainte. La nature différente de ces produits de corrosion peut donc entraîner un écart vis-à-vis de la corrosion comme indiqué sur la mesure des densités de courant de corrosion.

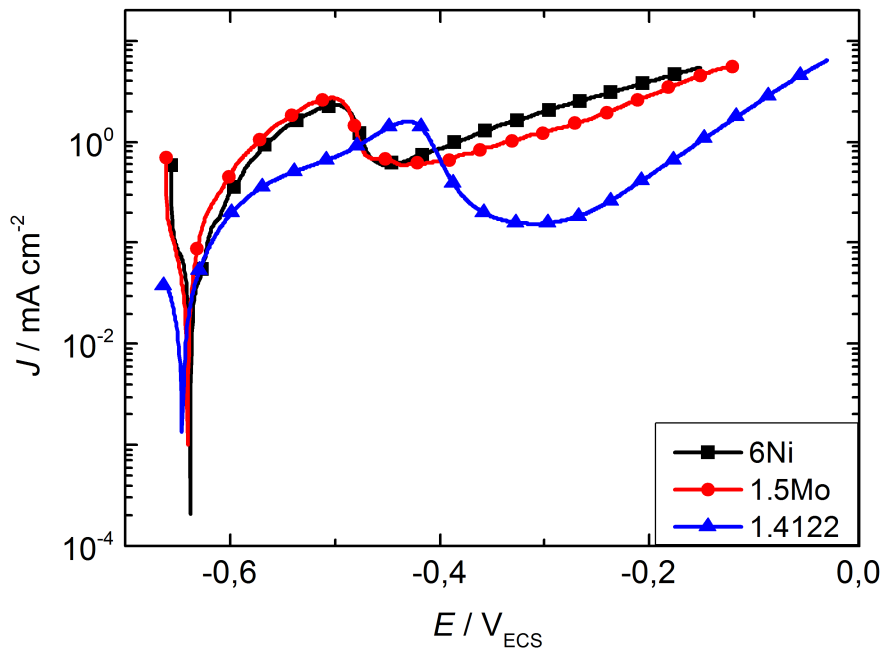


FIGURE 7.3 – Courbe de polarisation après 4h d'exposition dans la solution NACE B (10% H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, pH=3,5) sans contrainte. Les mesures ont été arrêtées au courant limite de 5 mA cm<sup>-2</sup>

La figure 7.4 montre la morphologie de la couche de produits de corrosion qui se forme à la surface d'un échantillon de 1.4122 dans la solution NACE B. Contrairement aux coulées précédentes, la couche de produits de corrosion semble compacte, bloquant le contact entre la matrice et la solution. Il est donc légitime de penser que cette couche sera plus protectrice que celle formée avec des sulfures de nickel. De plus, ces produits de corrosion ont été identifiés par EDX comme des sulfures de chrome et de molybdène, décrits comme protecteurs dans la littérature [7].

Ainsi, les trois coulées ont été testées sous charge statique et dynamique dans la solution NACE B. Pour la coulée 1.4122, les éprouvettes soumises à une contrainte statique équivalente à 90% de la limite d'élasticité ont présenté une rupture après 16 heures. La résistance à la corrosion sous contrainte de la nuance est donc très faible, plus faible que les deux autres coulées. De plus, la dépassivation de l'éprouvette a eu lieu quelques heures après le début de l'essai. Néanmoins, la rupture diffère des autres nuances, car le faciès est plat (Figure 7.5). Par ailleurs, sur le faciès de rupture, de nombreux carbures sont visibles, ce qui n'est pas étonnant car la nuance contient une teneur élevée en carbone pour compenser l'absence de nickel.

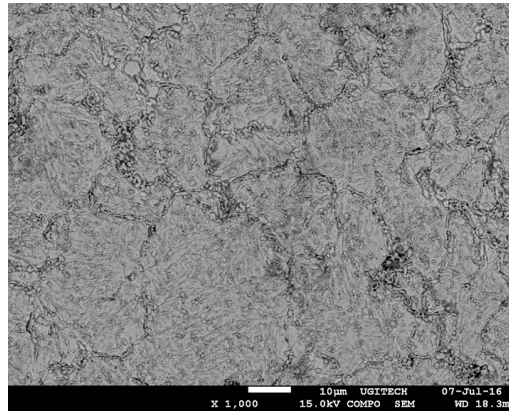


FIGURE 7.4 – Photo MEB (x1000) d’une pastille 1.4122 après 24h de vieillissement en solution NACE B



FIGURE 7.5 – Etat de surface des éprouvettes après essai de corrosion sous contrainte statique sur anneaux à 90% de la limite d’élasticité dans la solution NACE B

En ce qui concerne les coulées 1.5Mo et 6Ni, les temps à rupture des essais sous charge statique à 90% de la limite d’élasticité dans la solution NACE B sont de 118 heures et 100 heures respectivement. Après essai, les éprouvettes sont toutes dépassivées, recouvertes de sulfures de nickel. Il semble donc ici que la variation de nickel entre 5% et 6% ne soit pas suffisante pour voir une influence significative, même si le temps à rupture est plus faible pour la coulée contenant le plus de nickel. Néanmoins, l’influence du nickel est plus prononcée sur les résultats de traction lente (Figure 7.6). En effet, la susceptibilité à la corrosion sous contrainte est plus importante pour la coulée 6Ni pour tous les paramètres mécaniques considérés. Néanmoins, la coulée 1.4122 présente une forte susceptibilité à la corrosion sous contrainte, mais le mécanisme de rupture semble être différent des deux coulées, comme montré précédemment.

Ces résultats montrent un effet négatif du nickel, car il favorise la formation des sulfures de nickel. De plus, le nickel n’est pas présent dans le film passif (cf. 4.II.6). Il ne s’agit donc pas d’un élément qui participe à la résistance à la corrosion dans ce milieu, bien au contraire. Cependant, le nickel joue un rôle primordiale pour la métallurgie de la nuance. Il s’agit d’un élément  $\gamma$ -gène qui permet d’être austénitique à chaud et donc d’obtenir une structure martensitique à froid. Le carbone pourrait remplacer le nickel, ce qui permettrait de rester austénitique à chaud tout en évitant la formation de sulfure de nickel dans la solution corrosive.

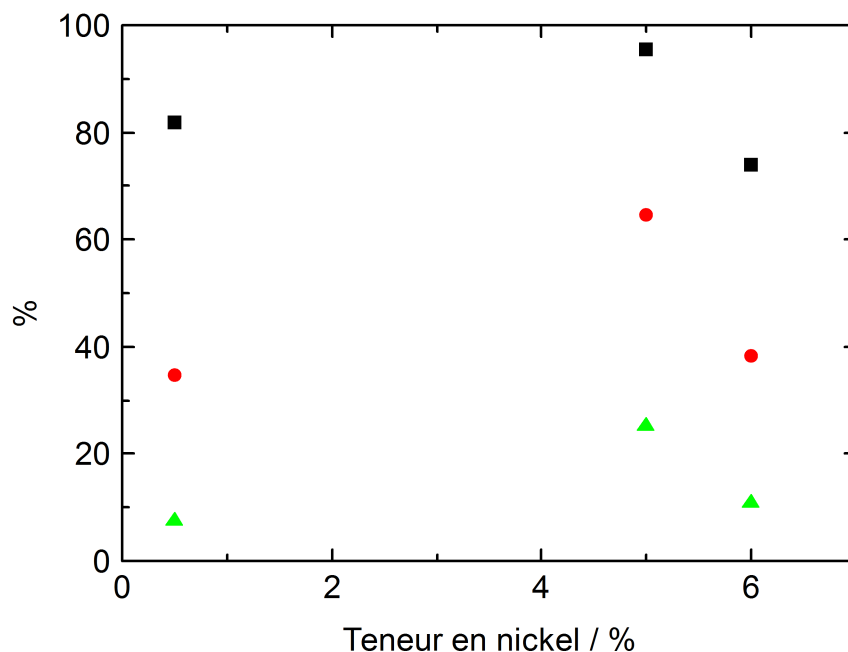


FIGURE 7.6 – Susceptibilité à la corrosion sous contrainte en fonction de la teneur en nickel à partir des essais de traction lente ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu NACE B calculée à partir de (■) la résistance à la traction, (●) l'allongement total et (▲) la striction.

Mais l'ajout de carbone entraîne d'autres problèmes métallurgiques (fragilité de la nuance, mauvaise soudabilité, précipitation de carbures de chrome) qui ne permettent pas d'obtenir une résistance à la corrosion sous contrainte satisfaisante, malgré une plus faible densité de courant de corrosion dans un état sans contrainte. Ainsi, les caractéristiques de résistance à la corrosion influent sur la résistance à la corrosion sous contrainte, mais l'état métallurgique de la nuance également, car une nuance avec une densité de courant de corrosion sans contrainte inférieure aux autres peut présenter une résistance à la corrosion sous contrainte inférieure une fois la contrainte imposée. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre microstructure et résistance à la corrosion.

## II Les interactions entre l'hydrogène et la matrice

### II.1 Influence de l'hydrogène dans la matrice sur les propriétés mécaniques

Lorsque le film passif n'est pas suffisamment résistant pour empêcher la formation de sulfures métalliques à la surface, sur toute la surface ou localement, une quantité

non négligeable d'hydrogène est absorbée au sein de la matrice, ce qui va avoir des conséquences à l'échelle macroscopique. Afin de mettre en avant la fragilisation par hydrogène, une éprouvette de 0.8Mo a subi un vieillissement de 200h dans la solution NACE B, afin de la charger en hydrogène. Puis un essai de traction à l'air ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) a été réalisé sur cette éprouvette, afin d'évaluer l'influence de l'hydrogène qui a pénétré dans l'éprouvette pendant le vieillissement sur les propriétés mécaniques macroscopiques. Les grandeurs mécaniques sont comparées à une éprouvette témoin dans le tableau 7.2. La limite d'élasticité, la résistance à la traction et le module d'Young semblent ne pas varier avec la présence d'hydrogène dans la structure. Mais le coefficient de striction est divisé par deux et l'allongement réduit de 15%. La diminution de ces deux paramètres est caractéristique de la perte de ductilité due à la présence d'hydrogène. Il apparaît donc que l'hydrogène modifie principalement la ductilité du matériau, ce qui peut faire diminuer la résistance à la traction. Par ailleurs, l'absence d'effet de l'hydrogène sur la limite élastique indique que l'hydrogène n'a pas d'effet sur le début de la plasticité. Ainsi, le mécanisme HELP ne semble pas le modèle privilégié, mais plutôt le mécanisme HEDE. Ce résultat renforce notre hypothèse faite lors de la modélisation de la fragilisation par hydrogène.

| Eprouvette          | $R_m$ (MPa) | $R_{p0.2}$ (MPa) | E (GPa) | Z (%) | $A_{\text{total}}$ (%) |
|---------------------|-------------|------------------|---------|-------|------------------------|
| Sans vieillissement | 977         | 793              | 200     | 58    | 19                     |
| Avec vieillissement | 930         | 790              | 183     | 26    | 16                     |

TABLE 7.2 – Propriétés mécaniques de la coulée 0.8Mo en fonction du vieillissement dans la solution NACE B pendant 200h

Afin d'évaluer si seul le phénomène d'absorption d'hydrogène est suffisant pour entrainer la rupture des éprouvettes, une éprouvette a été vieillie pendant 200h dans la solution NACE B. Puis la solution a été soumise à un bullage en  $\text{N}_2$  pendant 24h pour évacuer l' $\text{H}_2\text{S}$  dissous dans la solution. Suite à ce vieillissement, l'éprouvette est complètement dépassivée et l'hydrogène reste présent dans la matrice, à hauteur de 40 ppm environ, ce qui devrait être suffisant pour entrainer de la fragilisation. L'éprouvette toujours présente dans la solution dépourvue d' $\text{H}_2\text{S}$  a été ensuite soumise à une contrainte de 90% de la limite élastique. Il n'y a pas eu de rupture après 720 heures d'essai. Dans ce cas, l'absorption en hydrogène a eu lieu sans contrainte puis le flux d'entrée en hydrogène est nul (car la solution est dépourvue d' $\text{H}_2\text{S}$ ). Donc, comme il n'y a pas de rupture, cela indique que l'hydrogène n'est pas dans un état qui induit de la fragilisation. Puis, le bullage sous  $\text{H}_2\text{S}$  a été remis après les 720 heures et la rupture a eu lieu 8h après. Cela montre qu'une fois le flux d'entrée en hydrogène rétabli, la rupture est intervenue

très rapidement, étant donné que les pièges "irréversibles" étaient déjà occupés suite au chargement en hydrogène sans contrainte. On en conclut que la rupture intervient lorsqu'il y a diffusion d'hydrogène assistée par la contrainte.

### II.2 Piégeage de l'hydrogène par l'austénite résiduelle

Une fois l'hydrogène présent dans la matrice, il peut être piégé de manière réversible ou irréversible en fonction de l'énergie de piégeage. Ces pièges peuvent alors être bénéfiques à la tenue à la corrosion sous contrainte, car l'hydrogène diffusible serait essentiellement à l'origine de la fragilisation. Cependant, dans notre cas, l'austénite résiduelle peut être considérée comme un piège pour l'hydrogène. En effet, la solubilité de l'hydrogène dans l'austénite est très importante et son coefficient de diffusion est très faible [21]. L'hydrogène présent au sein de l'austénite conduira donc difficilement à de la fragilisation. Cela se confirme par l'influence bénéfique de l'austénite résiduelle observée précédemment (cf. 5.II.4).

La tenue à la corrosion sous contrainte peut ainsi être améliorée en augmentant la fraction d'austénite résiduelle. Cependant, la littérature [21] indique que l'absence d'austénite résiduelle peut mener à des meilleures résistances à la corrosion sous contrainte qu'avec des faibles fractions d'austénite résiduelle. Afin de voir l'influence de l'austénite résiduelle sur la susceptibilité à la corrosion sous contrainte, un traitement particulier a été réalisé sur la coulée 2.25Mo. Après la trempe huile, le métal a été plongé dans l'azote liquide pour transformer toute l'austénite résiduelle. Puis pour détentionner la martensite sans reformer de l'austénite, un revenu à 530 ° C a été réalisé pendant deux heures. Suite à ce chemin thermique, il a été vérifié par aimantation et par mesure RX que la nuance ne contenait pas d'austénite résiduelle et donc un nombre réduit de pièges. Les résultats de traction de cet état correspondent donc aux valeurs pour 0% d'austénite résiduelle dans la figure 7.7. Très clairement, la susceptibilité à la corrosion sous contrainte est bien plus importante sans austénite. Ce résultat confirme l'effet bénéfique de l'austénite résiduelle, qui piège l'hydrogène absorbé. Il est tout de même intéressant de relever que l'effet bénéfique de l'austénite résiduelle n'est pas visible entre les coulées 1.5Mo et 6Ni. En effet, l'ajout de nickel, élément  $\gamma$ -gène, permet d'avoir des fractions d'austénite résiduelle plus importantes (cf. 3.II.4.1). Notamment, dans les états testés en corrosion sous contrainte dans le paragraphe précédent, les coulées 1.5Mo et 6Ni contiennent respectivement 17% et 29% d'austénite résiduelle. Or, il a été montré que la susceptibilité à la corrosion sous contrainte de la coulée 1.5Mo est bien plus faible (Figure 7.6). Cela peut indiquer qu'en dépit d'une fraction plus grande d'austénite résiduelle, l'effet négatif du nickel sur

les produits de corrosion reste prépondérant quant à la résistance à la corrosion sous contrainte en milieu  $H_2S$ .

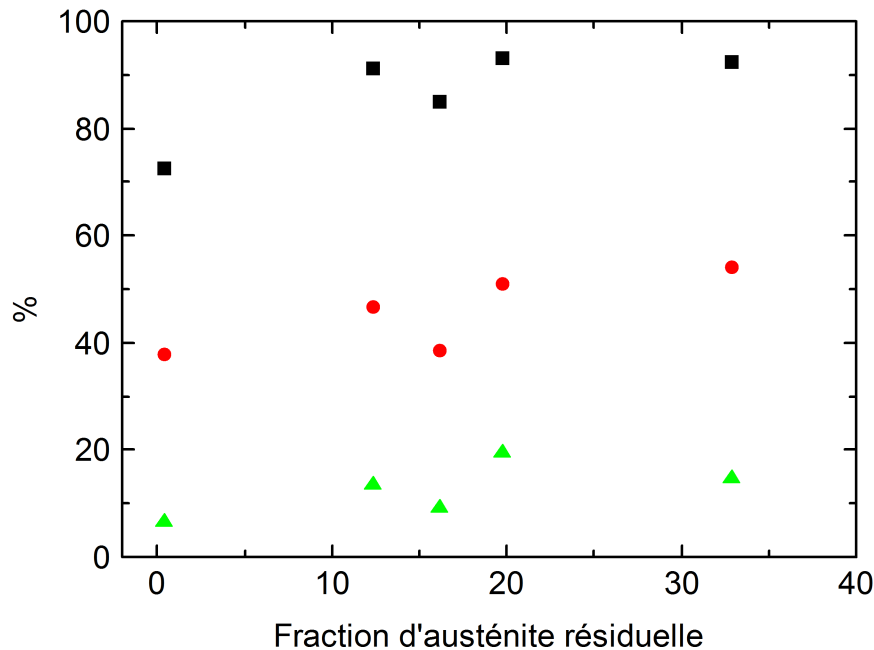


FIGURE 7.7 – Susceptibilité à la corrosion sous contrainte en fonction de la fraction en austénite dans la coulée 2.25Mo à partir des essais de traction lente ( $10^{-6} s^{-1}$ ) en milieu NACE B calculée à partir de (■) la résistance à la traction, (●) l'allongement total et (▲) la striction. Les différentes fractions en austénite sont obtenues en changeant les traitements thermiques

Or, sous l'effet de la déformation, l'austénite peut se transformer en martensite. De surcroît, la limite d'élasticité de l'austénite est plus faible que celle de la martensite. Il est donc possible de transformer de l'austénite par déformation, alors que la contrainte appliquée se situe dans le domaine élastique à l'échelle macroscopique de l'échantillon. Cette transformation de l'austénite dépend tout de même de sa stabilité. En effet, plus l'austénite est stable, plus la transformation en martensite se fera pour des plus grandes déformations. Or, une fois l'austénite transformée en martensite, l'hydrogène qui était piégé se retrouve dans la martensite et peut donc fragiliser la structure. Il convient alors de regarder, si la rupture intervient lorsqu'une fraction d'austénite résiduelle est atteinte ou lorsqu'un taux de transformation en martensite est atteint. Pour cela, nous avons mesuré la fraction d'austénite résiduelle avant et après essai de traction lente. Dans ce cadre, nous nous intéresserons notamment au taux de transformation d'austénite calculé suivant la formule ci-dessous :



$$T = \frac{\gamma_i - \gamma_f}{\gamma_i} \quad (7.1)$$

où  $\gamma_i$  et  $\gamma_f$  sont respectivement le taux d'austénite résiduelle avant et après essai.

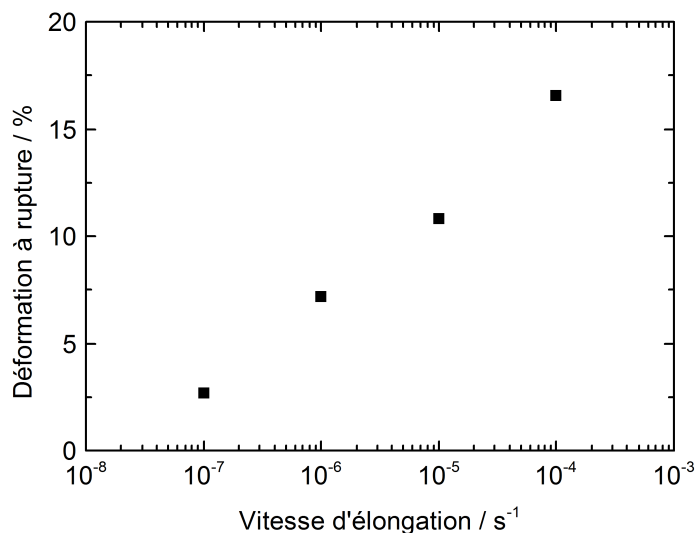


FIGURE 7.8 – Déformation à rupture des essais de traction dans le milieu NACE B en fonction de la vitesse d'élongation pour la coulée 2.25Mo

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés aux résultats obtenus sur la coulée 2.25Mo pour différentes vitesses d'élongation. Dans ces essais, seule la vitesse d'élongation varie entre les essais. La figure 7.8 montre l'allongement à rupture en fonction de la vitesse d'élongation lors de l'essai de traction lente. Il apparaît clairement que plus la vitesse d'élongation augmente, plus l'allongement à rupture augmente. Ce résultat est cohérent avec les résultats de susceptibilité à la corrosion sous contrainte. En effet, comme il a été montré précédemment (cf. 4.II.2), pour une vitesse d'élongation de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , l'allongement à rupture en milieu NACE B est identique à celui à l'air. Ensuite, plus la vitesse d'élongation est faible, plus la rupture de l'éprouvette est prématurée. L'allongement à rupture est donc plus faible.

Par ailleurs, la figure 7.9 présente la fraction d'austénite résiduelle en fonction de l'allongement à rupture en milieu NACE B. Les points correspondent à la fraction d'austénite résiduelle mesurée sur les éprouvettes de la coulée 2.25Mo après essai de traction à différentes vitesses d'élongation. Ainsi, on suppose ici que la transformation de l'austénite ne dépend pas de la vitesse d'élongation dans la gamme étudiée. La fraction d'austénite résiduelle diminue continuellement avec l'allongement pour tendre vers 0% pour un allongement proche de 16%. Rappelons que chaque point (sauf le point à 0%

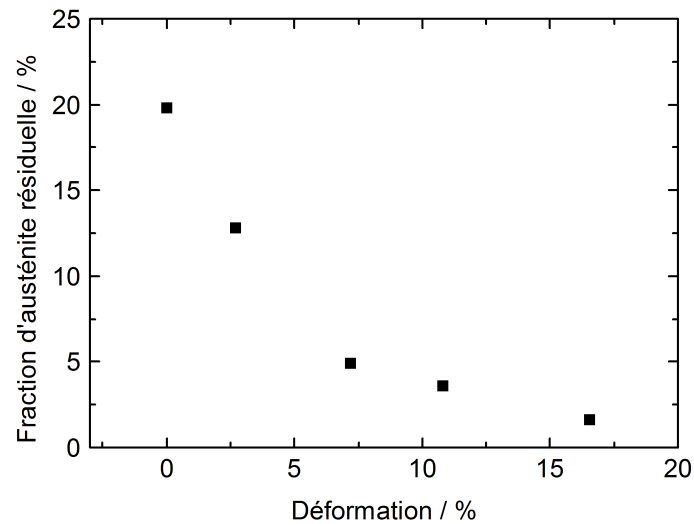


FIGURE 7.9 – Fraction d'austénite résiduelle en fonction de la déformation à rupture à partir des essais avec différentes vitesses d'élongation sur la coulée 2.25Mo

d'allongement) représente l'état final d'une éprouvette rompue à cause de la corrosion sous contrainte pour différentes vitesses d'élongation. La rupture n'intervient donc pas pour une fraction donnée, mais sûrement pour une fraction dont la valeur dépend de la concentration en hydrogène absorbé. Auquel cas, la rupture aurait dû intervenir pour les mêmes fractions d'austénite résiduelle finales, en particulier pour les faibles vitesses. En effet, nous avons vu que pour les vitesses d'élongation de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , la vitesse était suffisamment lente pour que la corrosion agisse. Néanmoins, la rupture intervient pour des allongements très différents associés à des taux de transformation de l'austénite très différents. En d'autres termes, pour la vitesse d'élongation de  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , la rupture est intervenue pour un allongement de 3% environ avec une fraction d'austénite résiduelle finale de l'ordre de 14%, tandis que pour la vitesse d'élongation de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , la rupture est intervenue pour un allongement de 6% environ avec une fraction d'austénite résiduelle finale de l'ordre de 5% (cf. Figure 7.9). Or l'essai à  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  a duré plus longtemps que l'essai  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Ainsi, la quantité d'hydrogène absorbé devrait être plus importante dans l'essai à  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . Il est donc légitime de penser que la concentration en hydrogène au sein de la martensite soit un paramètre prépondérant sur le mécanisme de rupture. C'est pourquoi la rupture intervient pour un allongement plus faible et une fraction d'austénite résiduelle plus haute pour une vitesse d'élongation plus faible, car la concentration de l'hydrogène au sein de l'austénite, qui sera relarguée par la suite dans la martensite par la transformation de l'austénite, est plus importante pour une plus faible vitesse d'élongation à un allongement donné.

La figure 7.10 représente la fraction d'austénite transformée et non transformée au cours de l'essai de traction lente dans la solution NACE B pour trois coulées (1.5Mo, 2.25Mo et 3.5Mo) à toutes les températures de revenu testées. Ainsi, chaque point correspond à un traitement thermique différent, et donc une fraction d'austénite initiale différente. Rappelons qu'une faible déformation à rupture indique ici une forte susceptibilité à la corrosion sous contrainte (cf. 5.II.1). Quelle que soit la coulée, la fraction d'austénite résiduelle transformée en martensite par déformation augmente avec la déformation, ce qui est un résultat plutôt attendu. Il est important de rappeler que pour une coulée donnée, la fraction d'austénite varie avec les traitements thermiques. On a ainsi :

$$\gamma_{total} = \gamma_{trans} + \gamma_{rest} \quad (7.2)$$

où  $\gamma_{total}$  est la fraction d'austénite initiale avant essai,  $\gamma_{trans}$  la fraction d'austénite transformée pendant l'essai de traction lente et  $\gamma_{rest}$  la fraction d'austénite non transformée pendant l'essai.

Pour les coulées 1.5Mo et 2.25Mo, il apparaît ainsi qu'en augmentant la fraction d'austénite résiduelle avec les traitements thermiques (cf. 3.II.4.1), la déformation augmente et seulement une partie de l'austénite formée pendant le revenu se transformera en martensite. Cela signifierait que l'austénite formée est plus stable, comme elle n'est pas transformée par déformation. Or, les plus hautes fractions d'austénite résiduelle sont obtenues pour les plus hautes températures de revenu. Ainsi, pendant le revenu, la diffusion des éléments tels que le carbone, l'azote et le nickel est plus importante à hautes températures, ce qui stabiliserait la phase. La fraction supplémentaire d'austénite résiduelle se transformera donc que partiellement au cours de l'essai de traction lente, et donc contribuera partiellement à l'augmentation de la résistance à la corrosion sous contrainte. Pour ces coulées, la susceptibilité à la corrosion sous contrainte est alors plus faible, car la fraction d'austénite augmente ainsi que sa stabilité.

Par ailleurs, la coulée 3.5Mo présente une diminution de la fraction d'austénite lorsque la température de revenu diminue (cf. 3.II.4.2). De plus, la fraction d'austénite résiduelle restante après l'essai de traction lente diminue pour les plus fortes déformations. Cela indique une faible susceptibilité à la corrosion sous contrainte lors de la transformation complète de l'austénite. Et il a été montré que cet état possède l'austénite la plus stable pour cette coulée (cf. 3.III.5). Néanmoins, elle semble moins stable que celle des coulées 1.5Mo et 2.25Mo, car la transformation martensitique est complète pour les fortes

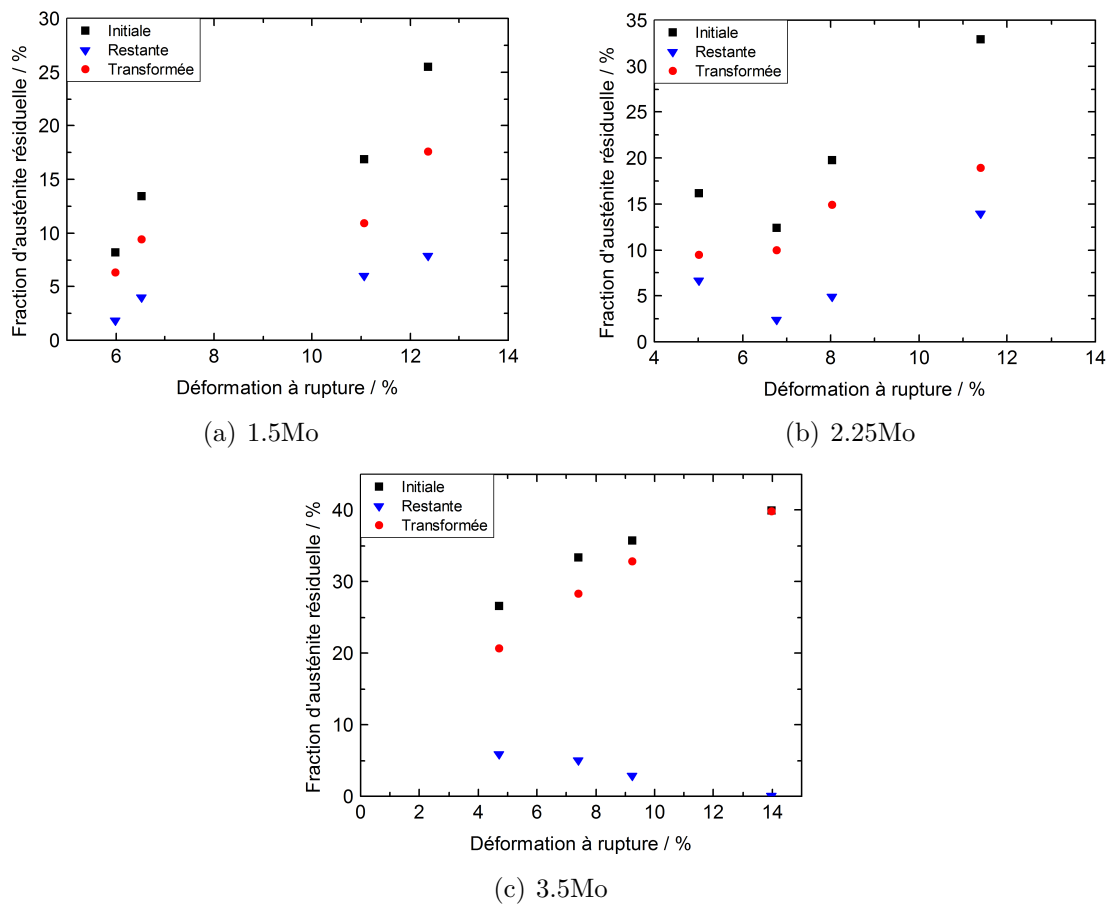


FIGURE 7.10 – Fractions d'austénite résiduelle initiale, transformée et restante pour les trois coulées après un essai de traction lente ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) dans la solution NACE B en fonction de la déformation. Pour chaque coulée, chaque point correspond à un traitement thermique différent

déformations. Ce résultat reflète donc bien l'importance de la stabilité de l'austénite pour assurer une forte résistance à la corrosion sous contrainte. En effet, suite au revenu à plus hautes températures, lorsque l'austénite est moins stable, des ruptures sont observées sur les essais à charge statique et la susceptibilité à la corrosion sous contrainte est apparue plus importante. Par ailleurs, il est important de noter que pendant les revenus des coulées 1.5Mo et 2.25Mo, l'austénite de réversion est formée, tandis que l'austénite issue de trempe est déstabilisée pendant les revenus de la coulée 3.5Mo. Cette différence de nature d'austénite pourrait expliquer la différence de comportement de la fraction d'austénite transformée par déformation. Ces résultats indiquent bien que la stabilité de l'austénite résiduelle influe sur la résistance à la corrosion sous contrainte, car plus l'austénite est stable, plus le taux de déformation nécessaire pour induire la transformation en martensite sera éloigné du domaine élastique global. Ainsi, l'hydrogène sera piégé plus durablement et la résistance à la corrosion sous contrainte en sera améliorée. D'autant plus que la contrainte appliquée dans les essais sous charge statique,

qui valident l'utilisation d'un matériau dans un milieu donné, se situe dans le domaine élastique. Donc, plus la transformation de l'austénite aura lieu pour des déformations loin de la limite d'élasticité, plus les chances de tenue de la nuance seront augmentées. Néanmoins, cet effet de l'austénite sera prépondérant dans le cas où la passivité est suffisamment résistante pour limiter l'absorption d'hydrogène, ce qui est le cas pour la coulée 3.5Mo. Après avoir discuté de l'importance de l'austénite résiduelle sur le mécanisme de rupture, nous allons nous intéresser à celle de la ferrite résiduelle.

### II.3 Influence de la ferrite résiduelle

La ferrite résiduelle est une phase dont les effets attendus peuvent être négatifs. En effet, cette phase sera riche en éléments  $\alpha$ -gènes tels que le chrome et le molybdène connu pour améliorer la résistance à la corrosion, ce qui appauvrira les autres phases de ces éléments. Néanmoins, la fraction de ferrite résiduelle est trop faible dans nos coulées pour avoir un effet significatif sur la composition chimique des autres phases (cf 3.III.3.2). La coulée qui contient une fraction significative de ferrite résiduelle est la coulée 3.5Mo, c'est pourquoi nous nous intéresserons uniquement à cette coulée dans la suite de ce paragraphe.

La fraction de ferrite résiduelle dans la coulée 3.5Mo atteint environ 18%. Il est important de rappeler que la ferrite a un comportement similaire à la martensite vis-à-vis de l'hydrogène. La ferrite est sensible à la fragilisation par hydrogène, la solubilité de l'hydrogène est très faible dans cette phase et le coefficient de diffusion de l'hydrogène est légèrement plus important dans la ferrite que dans la martensite [21]. Ces éléments pourraient laisser penser un effet neutre ou négatif de la phase dans le mécanisme de propagation des fissures dans nos nuances. Tout d'abord, le faciès de rupture de cette coulée montre que la ferrite n'est pas attaquée que ce soit pour les essais sous charge statique ou dynamique. Sur la Figure 7.11, le faciès de rupture d'une éprouvette de la coulée 3.5Mo est présentée en mode BSE. Il s'agit de la partie proche de l'initiation de la rupture, à la frontière de la formation des sulfures métalliques. Dans la zone des sulfures métalliques, une phase ne semble pas recouverte de sulfures. A l'aide d'analyses chimiques élémentaires, cette phase a été identifiée comme la ferrite résiduelle. Cette absence de sulfures sur la ferrite résiduelle peut s'expliquer par le fait qu'elle est plus riche en chrome et en molybdène, ce qui la protège de la formation de sulfures. Cela indique que la ferrite résiduelle présente une bonne résistance à la dépassivation et à la formation de sulfures de nickel, menant à l'entrée massive d'hydrogène dans la structure.

Il est intéressant également de regarder le chemin de propagation des fissures

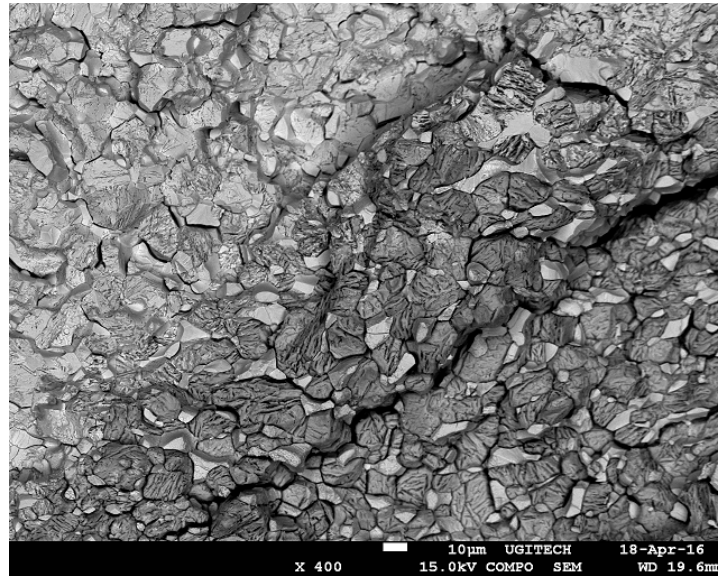


FIGURE 7.11 – Faciès de rupture en mode BSE de la coulée 3.5Mo après essai de traction lente ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) dans la solution NACE B

secondaires afin d'évaluer l'influence de la ferrite sur celui-ci. La Figure 7.12 montre la fissure secondaire d'une éprouvette de la coulée 3.5Mo après essai sous charge statique correspondant à 90% de la limite d'élasticité dans la solution NACE B. Le long de cette fissure, des grains de ferrite apparaissent de part et d'autres, et sont reconnaissables par l'absence d'aiguilles au sein du grain. Mais aucun grain ne semble être traversé par la fissure. La fissure semble se propager le long des grains de ferrite. Néanmoins, après un examen EBSD, il est apparu que quelques grains de ferrite ont été traversés par une autre fissure secondaire, principalement proche de la surface extérieure. La cartographie d'orientation correspondante est représentée sur la Figure 7.13. Il est donc possible que la ferrite proche de la surface soit fragilisée par l'hydrogène, mais que celle plus à cœur, et donc sans hydrogène, permette d'arrêter la propagation de la fissure. La fissure se propage tout de même majoritairement le long des grains plutôt qu'à travers les grains de ferrite. De plus, quelques fissures secondaires semblaient être arrêtées par un grain de ferrite. Ces observations semblent indiquer que la ferrite résiduelle limite la propagation des fissures secondaires. La faible dureté de cette phase par rapport à la martensite peut expliquer l'arrêt de fissures secondaires lorsqu'elles rencontrent un grain de ferrite.

De ces examens sur la coulée 3.5Mo, la ferrite résiduelle ne semble pas avoir un effet négatif. Malgré l'enrichissement de cette phase en chrome et en molybdène, les phases austénitiques et martensitiques n'en sont pas appauvries significativement. De plus, il a été montré que la faible dureté de la ferrite permet dans certains cas d'arrêter la propagation des fissures secondaires. Néanmoins, il est important de rappeler que

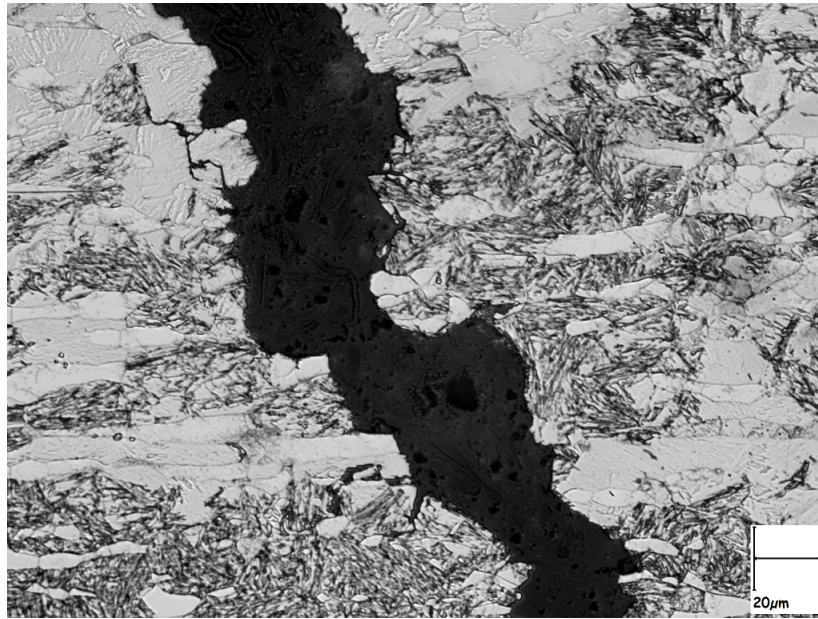


FIGURE 7.12 – Fissures secondaires sur une éprouvette de la coulée 3.5Mo après essai sous charge statique correspondant à 90% de la limite d'élasticité dans la solution NACE B

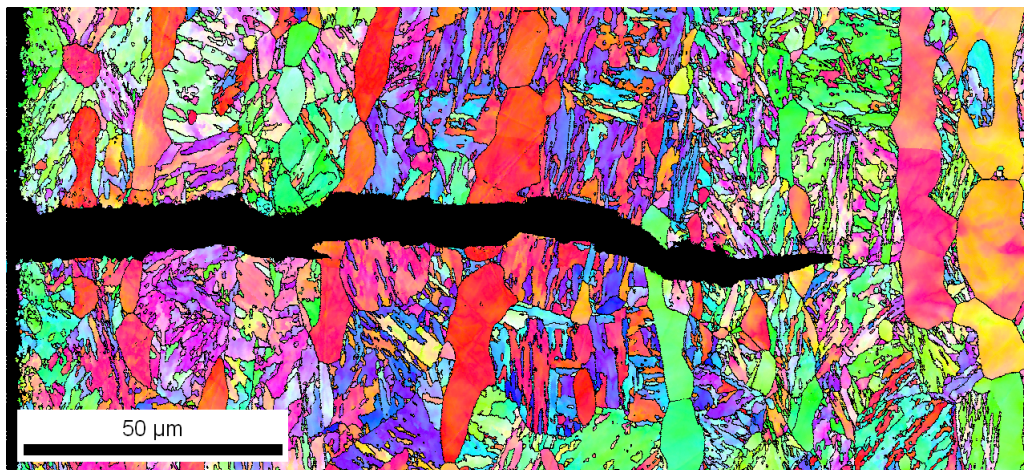


FIGURE 7.13 – Cartographie d'orientation EBSD d'une fissure secondaire d'une éprouvette de 3.5Mo

d'un point de vue procédé de fabrication, il est indispensable que la fraction de ferrite résiduelle soit inférieure à 15%, auquel cas la nuance pourra présenter des problèmes lors d'un laminage à chaud.



### III Bilan sur le mécanisme de corrosion sous contrainte en milieu H<sub>2</sub>S

Dans cette étude, les différents résultats obtenus ont permis de mieux comprendre le mécanisme de rupture de nos aciers inoxydables super martensitiques. Comme dans tout mécanisme de corrosion sous contrainte, trois paramètres interviennent : l'environnement, l'état de contrainte, la structure du matériaux. La synergie de ces trois paramètres principaux peut entraîner la rupture des matériaux. Par l'observation des faciès de rupture, des fissures secondaires et le dosage d'hydrogène dans la structure, il a été possible de privilégier un mécanisme de rupture dû à la fragilisation par hydrogène.

Une fois ce constat fait, il est nécessaire de comprendre comment l'hydrogène rentre dans le matériau et comment il diffuse au sein de la matrice (Figure 7.14). La première barrière est le film passif. Si la passivité n'est pas assurée, l'H<sub>2</sub>S va réagir avec la surface pour former des sulfures métalliques qui inhibent la recombinaison de l'hydrogène. De surcroît, cette couche de sulfures est poreuse et non protectrice, ce qui augmentera très significativement le courant de corrosion. Tous ces éléments favoriseront alors l'absorption d'hydrogène au sein du matériau. Dans le cas où le film passif résiste à l'agressivité de l'environnement, la corrosion localisée servira de point d'entrée à l'hydrogène. Le pH au sein de la piqûre diminue suffisamment pour permettre la formation des sulfures et l'entrée d'hydrogène. Le flux d'entrée sera local est non global, mais l'hydrogène diffusera essentiellement vers le fond de piqûre, siège d'un fort gradient de contrainte. C'est alors que la fragilisation par hydrogène sera possible.

Une fois que l'hydrogène est dans la matrice, l'austénite sera la deuxième barrière pour empêcher la rupture due à la fragilisation par hydrogène. Cette phase piège l'hydrogène par la forte solubilité et le très faible coefficient de diffusion qu'elle présente vis-à-vis de l'hydrogène. L'hydrogène présent alors dans l'austénite ne sera pas en mesure de fragiliser la structure. Cependant, la contrainte subie par le matériau peut entraîner la transformation de l'austénite en martensite par déformation. En effet, la limite d'élasticité de l'austénite est plus faible que celle de la martensite, et l'austénite peut donc se transformer à la fin du domaine élastique macroscopique ou dans le domaine plastique en martensite en fonction de sa stabilité. Si l'austénite se transforme en martensite, l'hydrogène se retrouve alors dans la matrice et peut engendrer de la fragilisation.

En conclusion, au cours de cette étude, il est apparu que deux éléments peuvent



prévenir la fragilisation par hydrogène dans un acier inoxydable super martensitique : un film passif enrichi en molybdène et une importante fraction d'austénite résiduelle stable. Sinon, l'hydrogène sera absorbé au sein de la matrice quel que soit l'état de passivité (Figure 7.14) et l'austénite ne le piégera pas durablement sous l'effet de la contrainte à cause de la transformation martensitique induite par la déformation (Figure 7.15).

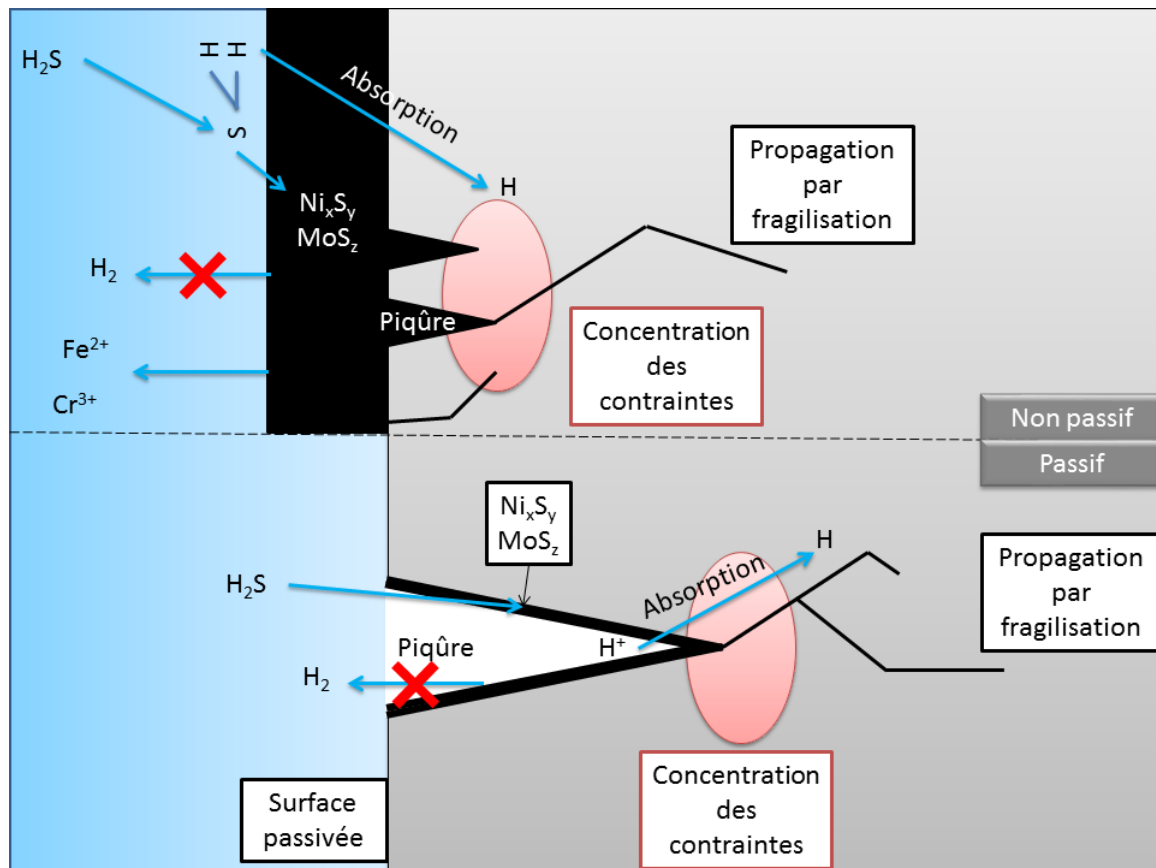


FIGURE 7.14 – Schéma bilan sur le mécanisme d'absorption de l'hydrogène en fonction de la passivité

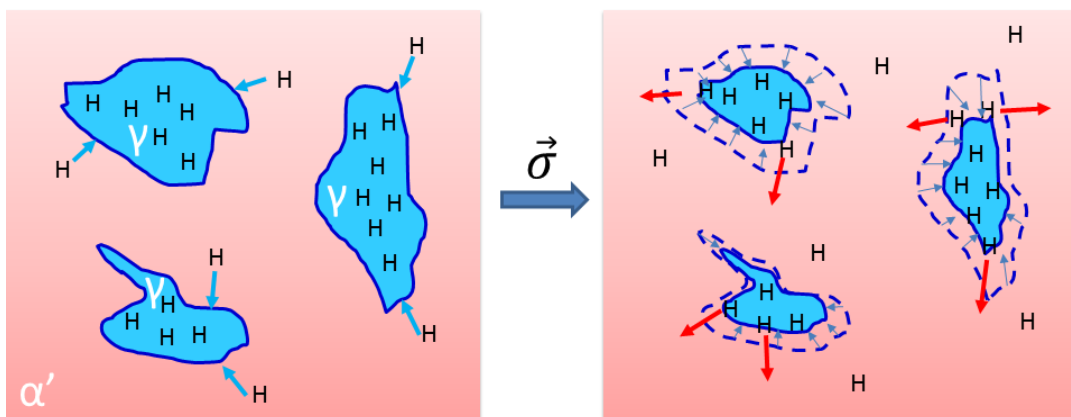


FIGURE 7.15 – Schéma bilan sur le mécanisme de piégeage de l'hydrogène par l'austénite résiduelle en fonction de l'état de contrainte



# Conclusions générales et perspectives

Les aciers inoxydables super martensitiques présentent des propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion sous contrainte intéressantes pour le domaine de l'exploration-production pétrolière. Néanmoins, dans des environnements à bas pH en présence d' $H_2S$ , ces nuances peuvent présenter des ruptures prématurées. Tout au long de cette étude, nous nous sommes efforcés de mettre en avant les paramètres influant sur le mécanisme de corrosion sous contrainte.

Dans le milieu  $H_2S$ , il existe un pH, assimilable à un pH de dépassivation, qui est fonction de la composition chimique de la nuance, notamment en molybdène. L'acier inoxydable super martensitique EN. 1.4418 présente un pH de dépassivation compris entre 3,5 et 4,0. Au-dessus de ce pH, la nuance reste passive et aucun produit de corrosion ne se forme à la surface de l'échantillon. Par contre, pour des pH plus acides, le comportement électrochimique de la nuance est celui d'un matériau actif et une couche de produits de corrosion se forme à la surface. Nous avons montré que cette couche de produits de corrosion est poreuse et non protectrice. Elle est principalement composée de sulfures de nickel et de molybdène, qui vont inhiber fortement la recombinaison de l'hydrogène et conduire de manière directe ou indirecte à une absorption significative en hydrogène au sein de la matrice. La dépassivation est ainsi une condition suffisante pour entraîner l'absorption d'hydrogène pouvant fragiliser la structure. Afin d'éviter cela, la passivité peut être renforcée par l'ajout de molybdène dans la nuance. Le pH de dépassivation va alors diminuer, pour permettre de maintenir la passivité à  $pH=3,5$  pour les nuances contenant plus de 2,25% de molybdène. La résistance à la corrosion sous contrainte est ainsi considérablement améliorée si la nuance reste passive dans le milieu, ce qui a été notamment mis en avant à l'aide de mesures d'impédance électrochimique.

Cependant, l'ajout de molybdène entraîne des modifications profondes de la microstructure. En effet, le molybdène est un élément  $\alpha$ -gène, ce qui favorisera la formation de la ferrite résiduelle de fin de solidification de l'alliage. L'ajout d'éléments de molybdène favorise aussi l'augmentation de la teneur en austénite par la diminution

du point de transformation  $M_s$ . Ainsi, l'ajout tels que le molybdène dans la composition nominale de la nuance peut conduire à augmenter la fraction d'austénite et de ferrite résiduelle. Une structure triplex est alors obtenue pour des teneurs d'environ 3,5% en molybdène. Par les traitements thermiques, en particulier en changeant la température de revenu, il est possible de faire varier la fraction d'austénite résiduelle, ce qui permet d'ajuster les propriétés mécaniques aux valeurs souhaitées.

La corrosion sous contrainte des aciers inoxydables super martensitiques est liée à l'environnement, à la contrainte et au matériau. En ce qui concerne l'environnement, la stabilité du pH via l'utilisation d'un tampon, tel que l'acide acétique et les acétates de sodium, permet de limiter les variations de pH susceptibles d'accroître la formation de piqûres stables. Cet effet est important car pour les nuances passives, les sulfures de nickel et de molybdène vont se former au sein de ces piqûres et entraîner la fragilisation par hydrogène de la nuance.

La microstructure a également un rôle du premier ordre sur la fragilisation des aciers inoxydables super martensitiques. En effet, l'austénite résiduelle représente un piège pour l'hydrogène absorbé dans la matrice, par son faible coefficient de diffusion et sa forte solubilité. Ainsi, l'austénite est peu sensible à la fragilisation par hydrogène et piègera efficacement l'hydrogène. Sur les essais à charge statique et dynamique, l'austénite résiduelle s'est bien révélée comme un facteur bénéfique à la résistance à la corrosion sous contrainte. Cependant, cette phase n'est pas stable avec la déformation. L'austénite peut se transformer en martensite pendant la déformation plastique, et le niveau de contrainte nécessaire pour initier cette transformation dépend de la stabilité de la phase, notamment du niveau des contraintes internes ou de la composition chimique. De plus, les traitements thermiques de revenu peuvent influencer la stabilité de cette austénite, ce qui a été vérifié sur la coulée 3.5Mo. Or, la transformation de l'austénite en martensite implique la libération de l'hydrogène préalablement piégé dans cette phase. Ainsi, l'hydrogène pourra fragiliser la martensite. La transformation de l'austénite est donc dangereuse pour l'intégrité du matériau.

Par son effet sur la microstructure, l'effet du molybdène sur la résistance à la corrosion sous contrainte est complexe à extraire. Néanmoins, à l'aide de spectres d'impédance, les phénomènes interfaciaux liés au film passif ont été mis en avant. Le molybdène possède un effet bénéfique sur ce film passif. Il n'augmente pas l'épaisseur de celui-ci, mais réduit considérablement ses défauts, caractérisés par une augmentation de la résistance de polarisation. De plus, à l'aide de ces spectres, un modèle a été proposé dans lequel un

phénomène diffusif apparaît dans les derniers stades avant la rupture du matériau, qui peut être associé à la diffusion de l'hydrogène dans la couche poreuse de produits de corrosion.

La transformation martensitique de l'austénite a tout de même lieu pour des déformations dans le domaine plastique. Or, ces matériaux sont utilisés à l'état recuit et en service, la contrainte imposée à ces matériaux n'excède pas la limite d'élasticité. Donc la transformation devrait être limitée. Néanmoins, la limite d'élasticité de l'austénite est plus faible que celle de la martensite, ainsi la limite d'élasticité macroscopique de la nuance se situe entre ces deux valeurs. Donc pour des niveaux de contrainte proches de la limite d'élasticité, la transformation de l'austénite est possible, ce qui pourrait conduire à une rupture prématurée du matériau. Ainsi, pour s'en affranchir, il est préférable que l'austénite soit suffisamment stable pour que le taux de déformation nécessaire pour initier la transformation de l'austénite soit important.

L'enjeu industriel de ce travail était de fournir des éléments de compréhension permettant de développer une nouvelle nuance présentant des propriétés de résistance à la corrosion sous contrainte satisfaisantes à  $\text{pH}=3,5$ , tout en restant dans la même gamme de propriétés mécaniques que le 17-4PH. La nuance EN. 1.4418 ne contient pas suffisamment de molybdène pour permettre de garantir la passivité à  $\text{pH}=3,5$ . C'est pourquoi, il est nécessaire d'augmenter la teneur en molybdène. Mais, cette augmentation doit être modérée, sinon les modifications microstructurales engendrées vont diminuer significativement les propriétés mécaniques. L'exemple de la coulée 3.5Mo reflète bien cette limite haute en molybdène, car, malgré ses bonnes propriétés de résistance à la corrosion sous contrainte à  $\text{pH}=3,5$ , la limite d'élasticité de cette coulée est bien en-dessous des 800 MPa visés, et ce quel que soit le traitement thermique envisagé. Par ailleurs, la nuance doit avoir une fraction d'austénite résiduelle élevée pour piéger efficacement l'hydrogène, tout en maximisant sa stabilité pour éviter sa transformation en martensite pour des déformations proches de la limite d'élasticité. En effet, la coulée 2.25Mo présente des bonnes propriétés mécaniques et reste passive à  $\text{pH}=3,5$ , mais la résistance à la corrosion sous contrainte n'est pas suffisante, probablement par manque de pièges à hydrogène. Une autre piste pourrait être de considérer des nuances martensitiques à haute teneur en carbone, et donc de s'affranchir de la possible formation des sulfures de nickel. Cependant, les nuances à haute teneur en carbone présentent généralement une mauvaise tenacité, des mauvaises propriétés de soudage et de corrosion par rapport aux nuances à bas carbone. Une optimisation de la microstructure (fraction d'austénite résiduelle, tailles de précipités) ne sera alors peut-être pas suffisante pour

limiter sa sensibilité à la fragilisation.

# Bibliographie

- [1] IEA. Golden Rules for a Golden Age of Gas. World Energy Outlook. Special Report on Unconventional Gas. Technical report, 2012.
- [2] M. Ueda. Development of Corrosion-Resistance Alloys for the Oil and Gas Industry - Based on Spontaneous Passivity Mechanism, 2006.
- [3] Clément Gayton, Alexia Rozinoer, Pierre Laboube, Cédric Bosch, Krzysztof Wolski, and Jacques Stolarz. Influence of the microstructure of Virgo 38 , a 16Cr -4Ni low-carbon supermartensitic stainless steel , on its SCC resistance. *Eurocorr Conference*, pages 1–7, 2016.
- [4] P. Marcus and E. Protopopoff. Thermodynamics of thiosulfate reduction on surfaces of iron, nickel and chromium in water at 25 and 300 C. *Corrosion Science*, 39(9) :1741–1752, 1997.
- [5] Philippe Marcus. Potential-pH Diagrams for Sulfur and Oxygen Adsorbed on Chromium in Water. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(5) :1586, 1997.
- [6] J. Brouet and J.P. Brenet. Contribution a l’etude du diagramme tension/pH du fer en milieux sulfures (in French). *Corrosion Science*, 3(1) :51–63, 1963.
- [7] Jose R Galvele. A Stress Corrosion Cracking Mechanism Based on Surface Mobility. *Corrosion Science*, 27(1) :1–33, 1987.
- [8] Iva Betova, Martin Bojinov, Outi Hyökyvirta, and Timo Saario. Effect of sulphide on the corrosion behaviour of {AISI} 316L stainless steel and its constituent elements in simulated Kraft digester conditions. *Corrosion Science*, 52(4) :1499–1507, 2010.
- [9] R D Kane and M S Cayard. Roles of H<sub>2</sub>S in the behavior of engineering alloys : a review of literature and experience. *Corrosion*, (274) :28, 1998.
- [10] Jizhou Duan, Baorong Hou, and Zhigang Yu. Characteristics of sulfide corrosion products on 316L stainless steel surfaces in the presence of sulfate-reducing bacteria. *Materials Science and Engineering : C*, 26(4) :624–629, 2006.
- [11] H. Vedage, T. A. Ramanarayanan, J. D. Mumford, and S. N. Smith. Electrochemical growth of iron sulfide films in H<sub>2</sub>S-saturated chloride media, 1993.



- [12] Antonio Hernández-Espejel, Manuel Palomar-Pardavé, Román Cabrera-Sierra, Mario Romero-Romo, María Teresa Ramírez-Silva, and Elsa M. Arce-Estrada. Kinetics and mechanism of the electrochemical formation of iron oxidation products on steel immersed in sour acid media. *Journal of Physical Chemistry B*, 115(8) :1833–1841, 2011.
- [13] J Kittel, F Ropital, F Grosjean, E M M Sutter, and B Tribollet. Corrosion mechanisms in aqueous solutions containing dissolved H<sub>2</sub>S. Part 1 : Characterisation of {H<sub>2</sub>S} reduction on a 316L rotating disc electrode. *Corrosion Science*, 66(0) :324–329, 2013.
- [14] Obuka, Sylvester P. Nnaemeka, Ndubuisi Celestine Okoli, Ikwu, Reuben O Gracefield, Chukwumuanya, Okechukwu Emmanuel, Nnaemeka Sylvester P Obuka, O N C Ikwu, G R O Chukwumuanya, and E Okechukwu. Review of Corrosion Kinetics and Thermodynamics of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Corrosion Effects and Associated Prediction/Evaluation on Oil and Gas Pipeline System. *International Journal of Scientific & Technology Research*, 1(4) :156–162, 2012.
- [15] E. B. Hansson, M. S. Odziemkowski, and R. W. Gillham. Formation of poorly crystalline iron monosulfides : Surface redox reactions on high purity iron, spectroelectrochemical studies. *Corrosion Science*, 48(11) :3767–3783, 2006.
- [16] David W Shoesmith, Peter Taylor, M Grant Bailey, and Derrek G Owen. The Formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs during the Corrosion of Iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21°C. *Journal of The Electrochemical Society*, 127(5) :1007–1015, 1980.
- [17] Wei Sun, Andres I. Marquez, and Gerardine G. Botte. Theoretical Investigation of H<sub>2</sub>S Corrosion of Mild Steel. *Corrosion NACE*, 2006(06644) :1, 2006.
- [18] Wei Sun and Srdjan Nesic. A Mechanistic Model of H<sub>2</sub>S Corrosion of Mild Steel. *Corrosion NACE*, (07655) :No.07655, 2007.
- [19] M. Ueda, H. Amaya, K. Kondo, K. Ogawa, and T. Mori. Corrosion resistance of weldable super 13Cr stainless steel in H<sub>2</sub>S containing CO<sub>2</sub> environments. *Corrosion NACE*, (58) :1, 1996.
- [20] G Fierro, G. M. Ingo, and F Mancina. XPS Investigation on the Corrosion Behavior of 13Cr-Martensitic Stainless Steel, 1989.
- [21] Karl Gunnar Solheim, Jan Ketil Solberg, John Walmsley, Fredrik Rosenqvist, and Tor Henning Bjørnå. The role of retained austenite in hydrogen embrittlement of supermartensitic stainless steel. *Engineering Failure Analysis*, 34(4035) :140–149, 2013.

- 
- [22] J.C.M. Li and R. A. Oriani. The Thermodynamics of Stressed Solids. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 49 :271–290, 1966.
- [23] Vigdis Olden, Christian Thaulow, Roy Johnsen, Erling Østby, and Torodd Berstad. Application of hydrogen influenced cohesive laws in the prediction of hydrogen induced stress cracking in 25%Cr duplex stainless steel. *Engineering Fracture Mechanics*, 75(8) :2333–2351, 2008.
- [24] John P. Hirth. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *Metallurgical Transactions A*, 11(6) :861–890, 1980.
- [25] Isabelle Moro. *Fragilisation par l’oxygène gazeux d’un acier ferrito-perlitique de grade API X80*. PhD thesis, 2009.
- [26] A. Turnbull and A. T. May. The effect of temperature and H<sub>2</sub>S content on the cracking resistance of a 13% chromium martensitic stainless steel in acidified NaCl. *Corrosion Science*, 30(6) :657–665, 1990.
- [27] S. Serna, H. Martínez, S. Y. López, J. G. González-Rodríguez, and J. L. Albarrán. Electrochemical technique applied to evaluate the hydrogen permeability in microalloyed steels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(12) :1333–1338, 2005.
- [28] L. W. Tsay, M. Y. Chi, H. R. Chen, and C. Chen. Investigation of hydrogen sulfide stress corrosion cracking of PH 13-8 Mo stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 416(1-2) :155–160, 2006.
- [29] M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski. The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determination of permeation rates. *Journal of The Electrochemical Society*, 111(5) :619–623, 1964.
- [30] Simon Frappart. *Des éléments de compréhension sur les mécanismes de transport et de ségrégation de l’hydrogène dans les aciers martensitiques trempés et revenus à haute limite d’élasticité*. PhD thesis, 2011.
- [31] I. Flis-Kabulska, T. Zakroczymski, and J. Flis. Accelerated entry of hydrogen into iron from NaOH solutions at low cathodic and low anodic polarisations. *Electrochimica Acta*, 52(9) :2966–2977, 2007.
- [32] Chengshuang Zhou, Shuqi Zheng, Changfeng Chen, and Guiwu Lu. The effect of the partial pressure of H<sub>2</sub>S on the permeation of hydrogen in low carbon pipeline steel. *Corrosion Science*, 67 :184–192, 2013.
- [33] Qinglong Liu, Jeffrey Venezuela, Mingxing Zhang, Qingjun Zhou, and Andrej Atrens. Hydrogen trapping in some advanced high strength steels. *Corrosion Science*, 111 :770–785, 2016.

- [34] Vigdis Olden, Afaf Saai, Lise Jemblie, and Roy Johnsen. FE simulation of hydrogen diffusion in duplex stainless steel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(2) :1156–1163, 2014.
- [35] W. C. Luu, P. W. Liu, and J. K. Wu. Hydrogen transport and degradation of a commercial duplex stainless steel. *Corrosion Science*, 44(8) :1783–1791, 2002.
- [36] A. Turnbull, M. Saenz de Santa Maria, and N. D. Thomas. The effect of H<sub>2</sub>S concentration and pH on hydrogen permeation in AISI 410 stainless steel in 5% NaCl. *Corrosion Science*, 29(1), 1989.
- [37] R B Hutchings and A Turnbull. The effect of prior mechanical deformation on hydrogen transport through 13% chromium martensitic stainless steel. *Corrosion Science*, 33(5) :713–728, 1992.
- [38] S. J. Kim, D. W. Yun, H. G. Jung, and K. Y. Kim. Determination of Hydrogen Diffusion Parameters of Ferritic Steel from Electrochemical Permeation Measurement under Tensile Loads. *Journal of the Electrochemical Society*, 161(12) :E173–E181, 2014.
- [39] Chengshuang Zhou, Xingyang Chen, Zheng Wang, Shuqi Zheng, Xiao Li, and Lin Zhang. Effects of environmental conditions on hydrogen permeation of X52 pipeline steel exposed to high H<sub>2</sub>S-containing solutions. *Corrosion Science*, 89 :30–37, 2014.
- [40] F. Huang, S. Liu, J. Liu, K. G. Zhang, and T. H. Xi. Sulfide stress cracking resistance of the welded WDL690D HSLA steel in H<sub>2</sub>S environment. *Materials Science and Engineering A*, 591 :159–166, 2014.
- [41] J. Svoboda, G. Mori, A. Prethaler, and F. D. Fischer. Determination of trapping parameters and the chemical diffusion coefficient from hydrogen permeation experiments. *Corrosion Science*, 82 :93–100, 2014.
- [42] Sung Jin Kim, Hwan Gyo Jung, and Kyoo Young Kim. Effect of tensile stress in elastic and plastic range on hydrogen permeation of high-strength steel in sour environment. *Electrochimica Acta*, 78 :139–146, 2012.
- [43] Sung Jin Kim and Kyoo Young Kim. Electrochemical hydrogen permeation measurement through high-strength steel under uniaxial tensile stress in plastic range. *Scripta Materialia*, 66(12) :1069–1072, 2012.
- [44] F. Zucchi, V. Grassi, C. Monticelli, and G. Trabanelli. Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel under cathodic protection in acidic artificial sea water in the presence of sulphide ions. *Corrosion Science*, 48(2) :522–530, 2006.
- [45] A. Contreras, A. Albitar, M. Salazar, and R. Pérez. Slow strain rate corrosion and fracture characteristics of X-52 and X-70 pipeline steels. *Materials Science and Engineering A*, 407(1-2) :45–52, 2005.

- 
- [46] I. Moro, L. Briottet, P. Lemoine, E. Andrieu, C. Blanc, and G. Odemer. Hydrogen embrittlement susceptibility of a high strength steel X80. *Materials Science and Engineering A*, 527(27-28) :7252–7260, 2010.
- [47] K van Gelder, J.G. Erlings, J.W.M. Damen, and A Visser. Stress corrosion cracking of duplex stainless steel in H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> environments. *Corrosion Science*, 27(10) :1271–1279, 1987.
- [48] Wen-Ta Tsai and Shyan-Liang Chou. Environmentally assisted cracking behavior of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution. *Corrosion Science*, 42(10) :1741–1762, 2000.
- [49] H. Margot-Marette, G. Bardou, and J. C. Charbonnier. The application of the slow strain rate test method for the development of linepipe steels resistant to sulphide stress cracking. *Corrosion Science*, 27(10-11) :1009–1026, 1987.
- [50] D.D. Vitale. Effect of H<sub>2</sub>S partial pressure pH and Cl content on SSC resistance of martensitic stainless steels and Martensitic Precipitation Hardening Stainless Steels. *Corrosion NACE*, (584) :Paper No. 584, 1999.
- [51] S. Hashizume, K. Masamura, and K. Yamazaki. Performance of High Strength Super 13%Cr Martensitic Stainless Steels. *Corrosion NACE*, (03095) :Paper No. 03095, 2003.
- [52] F. Zanotto, V. Grassi, A. Balbo, C. Monticelli, and F. Zucchi. Stress corrosion cracking of LDX 2101 duplex stainless steel in chloride solutions in the presence of thiosulphate. *Corrosion Science*, 80 :205–212, 2014.
- [53] A. Cigada, T. Pastore, P. Pedefferri, and B. Vicentini. The sulfide stress corrosion cracking of high alloy stainless steels for oil and natural gas wells. *Corrosion Science*, 27(10-11) :1213–1223, 1987.
- [54] C. J. Thomas, R. G J Edyvean, R. Brook, and W. G. Ferguson. Environmentally assisted crack growth in a martensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering*, 78(1) :55–63, 1986.
- [55] M. Saenz de Santa Maria and A. Turnbull. The effect of H<sub>2</sub>S concentration and pH on the cracking resistance of AISI 410 stainless steel in 5% brine. *Corrosion Science*, 29(1), 1989.
- [56] Mitsuo Kimura, Ken Shimamoto, Hideo Sato, and Jeffrey McKennis. SSC Performance of Martensitic Stainless Steel OCTG in Packer Fluid. *Corrosion NACE*, (06137) :1–11, 2006.
- [57] Maoqiu Wang, Eiji Akiyama, and Kaneaki Tsuzaki. Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test. *Corrosion Science*, 49(11) :4081–4097, 2007.

- [58] Paula Cristina Siquara, Carlos Bruno Eckstein, Luiz Henrique De Almeida, and Dilson Silva Dos Santos. Effects of hydrogen on the mechanical properties of a 2 1/4Cr-1Mo steel. *Journal of Materials Science*, 42(7) :2261–2266, 2007.
- [59] W. Johnson. On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids. *Proceedings of the Royal Society of London*, 23(156-163) :168–179, 1874.
- [60] G. M. Pressouyre. A classification of hydrogen traps in steel. *Metallurgical Transactions A*, 10(10) :1571–1573, 1979.
- [61] R. A. Oriani. The Diffusion and Trapping of Hydrogen in Steel. *Acta Metallurgica*, 18 :147–157, 1970.
- [62] Ekkarut Viyanit. *Numerical Simulation Of Hydrogen Assisted Cracking In Supermartensitic Stainless Steel Welds*. PhD thesis, 2005.
- [63] H. K. Birnbaum and P. Sofronis. Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen-related fracture. *Materials Science and Engineering A*, 176(1-2) :191–202, 1994.
- [64] A. Taha and P. Sofronis. A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement. *Eng. Fract. Mech.*, 68(6) :803–837, 2001.
- [65] D. Delafosse and T. Magnin. Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems. *Engineering Fracture Mechanics*, 68(6) :693–729, 2001.
- [66] I.M. Robertson. The effect of hydrogen on dislocation dynamics, 2001.
- [67] T Doshida, H Suzuki, K Takai, N Oshima, and T Hirade. Enhanced lattice defect formation associated with hydrogen and hydrogen embrittlement under elastic stress of a tempered martensitic steel. *ISIJ International*, 52(2) :198–207, 2012.
- [68] V. Olden, C. Thaulow, and R. Johnsen. Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels. *Materials and Design*, 29(10) :1934–1948, 2008.
- [69] S P Lynch. Progress towards understanding mechanisms of hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. *Corrosion NACE*, (07493) :1–55, 2007.
- [70] Qianqiang Chen. *Modélisation de la fissuration à froid dans un acier ferritique de type 16MND5*. PhD thesis, 2015.
- [71] A Turnbull and A Griffiths. Corrosion and Cracking of Weldable 13 Cr Martensitic Stainless Steels A Review. *Review Literature And Arts Of The Americas*, (May), 2002.
- [72] NACE International. *TM 0177-2016 Test Method Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S*, volume 44. 2016.

- [73] T.J. Mesquita, E. Chauveau, M. Mantel, N. Bouvier, and D. Koschel. Corrosion and metallurgical investigation of two supermartensitic stainless steels for oil and gas environments. *Corrosion Science*, 81 :152–161, 2014.
- [74] Trend Rogne and Marit Bjordal. Testing of Welded 13% Cr Grades Martensitic Stainless Steels for Sour Service Applications. *Corrosion NACE*, (Paper No.62), 1997.
- [75] Elki C. Souza, Sérgio M. Rossitti, and João M.D.A. Rollo. Influence of chloride ion concentration and temperature on the electrochemical properties of passive films formed on a superduplex stainless steel. *Materials Characterization*, 61(2) :240–244, feb 2010.
- [76] S Hashizume, Y Inohara, and K Masamura. Effects of pH and pH<sub>2</sub>S on SSC resistance of martensitic stainless steels. *Corrosion NACE*, (00130), 2000.
- [77] Lj Yan, L Niu, Hc Lin, Wt Wu, and Sz Liu. Quantum chemistry study on the effect of Cl<sup>-</sup> ion on anodic dissolution of iron in H<sub>2</sub>S- containing sulfuric acid solutions, 1999.
- [78] Hisashi Amaya and M. Ueda. Effect of test solution compositions on corrosion resistance of 13Cr materials in a little amount of H<sub>2</sub>S environment. *Corrosion NACE*, (585), 1999.
- [79] T. Sunaba, Y. Tomoe, S. Hirano, D. Ito, and S. Okazaki. Effect of acetic acid on corrosion behaviour of modified martensitic stainless steels in high temperature sour environments Autoclave. *Eurocorr Conference*, pages 0–5, 2014.
- [80] M. Singer, B. Brown, A. Camacho, and S. Nešić. Combined effect of carbon dioxide, hydrogen sulfide, and acetic acid on bottom-of-the-line corrosion. *Corrosion*, 67(1), 2011.
- [81] R. N. Iyer, I. Takeuchi, M. Zamanzadeh, and H. W. Pickering. Hydrogen Sulfide Effect on Hydrogen Entry into Iron A Mechanistic Study. *Corrosion*, 46(6) :460–468, 1990.
- [82] H. Y. Ma, X. L. Cheng, S. H. Chen, G. Q. Li, X. Chen, S. B. Lei, and H. Q. Yang. Theoretical Interpretation on Impedance Spectra for Anodic Iron Dissolution in Acidic Solutions Containing Hydrogen Sulfide, 1998.
- [83] Houyi Ma, Xiaoliang Cheng, Shenhao Chen, Chao Wang, Jiping Zhang, and Huaquan Yang. An ac impedance study of the anodic dissolution of iron in sulfuric acid solutions containing hydrogen sulfide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 451(1&A2) :11–17, 1998.
- [84] Véronique Smanio, Marion Fregonese, Jean Kittel, Thierry Cassagne, François Ropital, and Bernard Normand. Contribution of acoustic emission to the

- understanding of sulfide stress cracking of low alloy steels. *Corrosion Science*, 53(12) :3942–3949, 2011.
- [85] Hisashi Amaya, K Kondo, and Hiroyuki Hirata. Effect of Chromium and Molybdenum on Corrosion Resistance of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel in CO<sub>2</sub> Environment. *Corrosion NACE*, (Paper No.113), 1998.
- [86] G. O. Ilevbare and G. T. Burstein. Role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels. *Corrosion Science*, 43(3) :485–513, 2001.
- [87] M K Ahn, H S Kwon, and H M Lee. Quantitative comparison of the influences of Fe-29Cr ferritic stainless steels. *Corrosion science*, 40(2) :307–322, 1998.
- [88] J.G. Hines and E.R.W. Jones. Some effects of alloy composition on the stress-corrosion behaviour of austenitic Cr-Ni steels. *Corrosion Science*, 1(1-2) :88–107, 1961.
- [89] Akiko Tomio, Masayuki Sagara, Takashi Doi, Hisashi Amaya, Nobuo Otsuka, and Takeo Kudo. Role of alloyed molybdenum on corrosion resistance of austenitic Ni-Cr-Mo-Fe alloys in H<sub>2</sub>S environments. *Corrosion Science*, 98 :391–398, 2015.
- [90] Jun Shu, Hongyun Bi, Xin Li, and Zhou Xu. The effect of copper and molybdenum on pitting corrosion and stress corrosion cracking behavior of ultra-pure ferritic stainless steels. *Corrosion Science*, 57 :89–98, 2012.
- [91] C J Park and H S Kwon. Effects of aging at 475 C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels. *Corrosion Science*, 44(12) :2817–2830, 2002.
- [92] Akiko Tomio, Masayuki Sagara, Takashi Doi, Hisashi Amaya, and Nobuo Otsuka. Protective Effect of Molybdenum Added to Nickel Based Alloy. *Eurocorr Conference*, pages 2–6, 2014.
- [93] T. Sourisseau, E. Chauveau, and B. Baroux. Mechanism of copper action on pitting phenomena observed on stainless steels in chloride media. *Corrosion Science*, 47(5) :1097–1117, 2005.
- [94] Soon Hyeok Jeon, Soon Tae Kim, In Sung Lee, Joo Hyun Park, Kwang Tae Kim, Ji Soo Kim, and Yong Soo Park. Effects of copper addition on the formation of inclusions and the resistance to pitting corrosion of high performance duplex stainless steels. *Corrosion Science*, 53(4) :1408–1416, 2011.
- [95] A Yamamoto and T Ashiura. Effects of Nb and Cu on passive-film composition and stability for ferritic stainless steels, 1988.
- [96] Jacek Banas and Andrzej Mazurkiewicz. The effect of copper on passivity and corrosion behaviour of ferritic and ferritic-austenitic stainless steels. *Materials Science and Engineering A*, 277(1-2) :183–191, 2000.

- 
- [97] A. A. Hermas, K. Ogura, and T. Adachi. Accumulation of copper layer on a surface in the anodic polarization of stainless steel containing Cu at different temperatures. *Electrochimica Acta*, 40(7) :837–844, 1995.
- [98] T. Ujio, S. Satoh, R. W. Staehle, and W. H. Smyrl. Effect of alloying Cu on the corrosion resistance of stainless steels in chloride media. *Corrosion Science*, 43(11) :2185–2200, 2001.
- [99] Daisuke Mizuno, Kazuhiko Baba, Haruo Nakamichi, Kyono Yasuda, and Nobuyuki Ishikawa. The Effect of Alloy Element of Low Alloy Carbon Steel on Hydrogen Entry in Sour Conditions. *Corrosion NACE*, (5660) :1–10, 2015.
- [100] G. Rondelli, B. Vicentini, and A. Cigada. Influence of nitrogen and manganese on localized Corrosion behaviour of stainless steels in chloride environments. *Materials and Corrosion*, 46(11) :628–632, 1995.
- [101] U. Kamachi Mudali, P. Shankar, S. Ningshen, R. K. Dayal, H. S. Khatak, and Baldev Raj. On the pitting corrosion resistance of nitrogen alloyed cold worked austenitic stainless steels. *Corrosion Science*, 44(10) :2183–2198, 2002.
- [102] Young-Sub Yoon, Heon-Young Ha, Tae-Ho Lee, and Sangshik Kim. Comparative study of stress corrosion cracking susceptibility of Fe18Cr10Mn- and Fe18Cr10Mn1Ni-based high nitrogen stainless steels. *Corrosion Science*, 88 :337–348, 2014.
- [103] Mirjam Bajt Leban and Robert Tisu. The effect of TiN inclusions and deformation-induced martensite on the corrosion properties of AISI 321 stainless steel. *Engineering Failure Analysis*, 33 :430–438, 2013.
- [104] Akiko Tomio, Masayuki Sagara, Takashi Doi, Hisashi Amaya, Nobuo Otsuka, and Takeo Kudo. Role of alloyed copper on corrosion resistance of austenitic stainless steel in H<sub>2</sub>S-Cl<sup>-</sup> environment. *Corrosion Science*, 81 :144–151, 2014.
- [105] Xiaoliang Cheng, Houyi Ma, Shenhao Chen, Xiao Chen, and Zhiming Yao. Corrosion of nickel in acid solutions with hydrogen sulphide. *Corrosion Science*, 42(2) :299–311, 2000.
- [106] Sung Jin Kim, Hwan Gyo Jung, Gyu Tae Park, and Kyoo Young Kim. Effect of Cu and Ni on sulfide film formation and corrosion behavior of pressure vessel steel in acid sour environment. *Applied Surface Science*, 313 :396–404, 2014.
- [107] T.J. Mesquita, E. Chauveau, M. Mantel, and R.P. Nogueira. A XPS study of the Mo effect on passivation behaviors for highly controlled stainless steels in neutral and alkaline conditions. *Applied Surface Science*, 270 :90–97, 2013.



- [108] A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, and E. Matykina. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels - combining effects of Mn and Mo additions. *Corrosion Science*, 50(6) :1796–1806, 2008.
- [109] T.J. Mesquita, E. Chauveau, M. Mantel, N. Kinsman, V. Roche, and R.P. Nogueira. Lean duplex stainless steels-The role of molybdenum in pitting corrosion of concrete reinforcement studied with industrial and laboratory castings. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2-3), 2012.
- [110] Carole Loable, Isadora N. Viçosa, Thiago J. Mesquita, Marc Mantel, Ricardo P. Nogueira, Gregory Berthomé, Eric Chauveau, and Virginie Roche. Synergy between molybdenum and nitrogen on the pitting corrosion and passive film resistance of austenitic stainless steels as a pH-dependent effect. *Materials Chemistry and Physics*, 186 :237–245, 2017.
- [111] M Kimura, Y Miyata, and T ; Toyooka. Effect Of Retained Austenite On Corrosion Performance For Modified 13%Cr Steel Pipe, 2000.
- [112] Céline Ly. *Caractérisation d’aciers à très haute limite d’élasticité vis-à-vis de la fragilisation par l’hydrogène*. PhD thesis, 2009.
- [113] Xinfeng Li, Jin Zhang, Jing Chen, Sicong Shen, Gongxian Yang, Tianjian Wang, and Xiaolong Song. Effect of aging treatment on hydrogen embrittlement of PH 13-8 Mo martensite stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 651 :474–485, 2016.
- [114] Yuma Yoshioka, Ken Yokoyama, and Jun Sakai. Role of Dynamic Interactions between Hydrogen and Strain- induced Martensite Transformation in Hydrogen Embrittlement of Type 304 Stainless Steel. *ISIJ International*, 55(8) :1772–1780, 2015.
- [115] Joo Hyun Ryu, Young Soo Chun, Chong Soo Lee, H. K D H Bhadeshia, and Dong Woo Suh. Effect of deformation on hydrogen trapping and effusion in TRIP-assisted steel. *Acta Materialia*, 60(10) :4085–4092, 2012.
- [116] Jeongho Han, Jae Hoon Nam, and Young Kook Lee. The mechanism of hydrogen embrittlement in intercritically annealed medium Mn TRIP steel. *Acta Materialia*, 113 :1–10, 2016.
- [117] P. Wang, S. P. Lu, N. M. Xiao, D. Z. Li, and Y. Y. Li. Effect of delta ferrite on impact properties of low carbon 13Cr-4Ni martensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 527(13-14) :3210–3216, 2010.
- [118] Thierry Cassagne, Michel Bonis, Claude Duret, and J. L. Crolet. Limitations of 17-4PH Metallurgical, Mechanical and Corrosion Aspects. *Corrosion NACE*, (03102), 2003.

- [119] O. Hammar and U. Svensson. Influence of steel composition on segregation and microstructure during solidification of austenitic stainless steels. In *In Solidification and Casting of Metals\ Proc. Conf.\, Sheffield, England*, pages 401–410, 1977.
- [120] Dieter Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. *Traité des matériaux*, 12 :552, 1997.
- [121] Mark C. Biesinger, Brad P. Payne, Andrew P. Grosvenor, Leo W M Lau, Andrea R. Gerson, and Roger St C Smart. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides : Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7) :2717–2730, 2011.
- [122] Jinhui Ding, Lei Zhang, Minxu Lu, Jing Wang, Zhibin Wen, and Wenhui Hao. The electrochemical behaviour of 316L austenitic stainless steel in Cl - containing environment under different H<sub>2</sub>S partial pressures, 2014.
- [123] J.A. Rodriguez, S.Y. Li, J. Hrbek, H.H. Huang, and G.-Q. Xu. The interaction of Ni and Fe with sulfur and molybdenum-sulfide surfaces : a TDS, XPS and hydrogen-chemisorption study. *Surface Science*, 370(1) :85–95, 1997.
- [124] P. Marcus and J. M. Grimal. The antagonistic roles of chromium and sulphur in the passivation of NiCrFe alloys studied by XPS and radiochemical techniques. *Corrosion Science*, 31(C) :377–382, 1990.
- [125] Pengpeng Bai, Hui Zhao, Shuqi Zheng, and Changfeng Chen. Initiation and developmental stages of steel corrosion in wet H<sub>2</sub>S environments. *Corrosion Science*, 93 :109–119, 2015.
- [126] W. He, O. Knudsen, and S. Diplas. Corrosion of stainless steel 316L in simulated formation water environment with CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-Cl<sup>-</sup>. *Corrosion Science*, 51(12) :2811–2819, 2009.
- [127] I. Bertóti, M. Mohai, N. M. Renevier, and E. Szilágyi. XPS investigation of ion beam treated MoS<sub>2</sub>-Ti composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 125(1-3) :173–178, 2000.
- [128] G. E. Buono-Core, A. H. Klahn, C. Castillo, E. Muñoz, C. Manzur, G. Cabello, and B. Chornik. Synthesis and characterization of thin molybdenum oxide films prepared from molybdenum dioxo tropolonate precursors by photochemical metal-organic deposition (PMOD) and its evaluation as ammonia gas sensors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 387 :21–27, 2014.
- [129] M. A. Baker, R. Gilmore, C. Lenardi, and W. Gissler. XPS investigation of preferential sputtering of S from MoS<sub>2</sub> and determination of MoS<sub>x</sub> stoichiometry from Mo and S peak positions. *Applied Surface Science*, 150(1) :255–262, 1999.

- [130] Alexandre Machet. Etude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température. pages 1–235, 2004.
- [131] J. T. Rickman and R. W. Linton. Surface and depth profiling techniques using XPS applied to the study of nickel-containing environmental particles. *Applied Surface Science*, 68(3) :375–393, 1993.
- [132] Rudolf P W J Struis, Tilman J. Schildhauer, Izabela Czekaj, Markus Janousch, Serge M A Biollaz, and Christian Ludwig. Sulphur poisoning of Ni catalysts in the SNG production from biomass : A TPO/XPS/XAS study. *Applied Catalysis A : General*, 362(1-2) :121–128, 2009.
- [133] D L Legrand, H W Nesbitt, and G M Bancroft. X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine millerite (NiS) surface and the effect of air and water oxidation. *American Mineralogist*, 83 :1256–1265, 1998.
- [134] H. W. Nesbitt, D. Legrand, and G. M. Bancroft. Interpretation of Ni2p XPS spectra of Ni conductors and Ni insulators. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27(5) :357–366, 2000.
- [135] Ning Chen, Wanqun Zhang, Weichao Yu, and Yitai Qian. Synthesis of nanocrystalline NiS with different morphologies. *Materials Letters*, 55(4) :230–233, 2002.
- [136] John N. Kuhn, Nandita Lakshminarayanan, and Umit S. Ozkan. Effect of hydrogen sulfide on the catalytic activity of Ni-YSZ cermets. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 282(1-2) :9–21, 2008.
- [137] Carole Dessolin. *Étude multi-expérimentale des évolutions métallurgiques en température et de leur incidence sur les propriétés mécaniques usuelles d'un acier inoxydable martensitique APX4*. PhD thesis, 2010.
- [138] J. Speer, D. K. Matlock, B. C. De Cooman, and J. G. Schroth. Carbon partitioning into austenite after martensite transformation. *Acta Materialia*, 51(9) :2611–2622, 2003.
- [139] D. V. Edmonds, K. He, F. C. Rizzo, B. C. De Cooman, D. K. Matlock, and J. G. Speer. Quenching and partitioning martensite-A novel steel heat treatment. *Materials Science and Engineering A*, 438-440(SPEC. ISS.) :25–34, 2006.
- [140] Eric Chauveau, Nicole Bouvier, Thiago J. Mesquita, and Diana Koschel. Resistance of Two Supermartensitics Stainless Steels. *Corrosion NACE*, (1) :1–13, 2012.
- [141] D.S. Azambuja and I. J. Muller. The influence of acetate concentration on the dissolution of iron in aqueous solutions. *Corrosion Science*, 36(11) :1835–1845, 1994.

- [142] K S George and S Nestic. Investigation of Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Acetic Acid, 2007.
- [143] J. L. Crolet, N. Thevenot, and S. Nestic. Role of Conductive Corrosion Products in the Protectiveness of Corrosion Layers. *Corrosion*, 54(3) :194–203, 1998.
- [144] J. Soltis. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials - Review. *Corrosion Science*, 90 :5–22, 2015.
- [145] J L Polo, E Cano, and J M Bastidas. An impedance study on the influence of molybdenum in stainless steel pitting corrosion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 537 :183–187, 2002.
- [146] G.S. Frankel. Pitting Corrosion of Metals. *Jecs*, 145(6) :2186–2198, 1998.
- [147] B. Normand, A. Pierre, and J. Pagetti. Electrochemical and surface studies of the passive layers grown on sputter-deposited nitrogen-stainless steel alloys in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Corrosion Science*, 37(10) :1537–1549, 1995.
- [148] B Beverskog. Revised Diagrams for Iron At 25-300 Åř C. *Science*, 38(12) :2121–2135, 1996.
- [149] G. J. Brug, A. L G van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 176(1-2) :275–295, 1984.
- [150] C.H. Hsu and F. Mansfeld. Technical note : Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y into a capacitance, 2001.
- [151] Lv Jinlong, Liang Tongxiang, Dong Limin, and Wang Chen. Influence of sensitization on microstructure and passive property of AISI 2205 duplex stainless steel. *Corrosion Science*, 104 :144–151, 2016.
- [152] Pierre Lacombe, Bernard Baroux, and G Béranger. *Les aciers inoxydables*. 1990.
- [153] M. Monnot, R.P. Nogueira, V. Roche, G. Berthomé, E. Chauveau, R. Estevez, and M. Mantel. Sulfide stress corrosion study of a super martensitic stainless steel in H<sub>2</sub>S sour environments : Metallic sulfides formation and hydrogen embrittlement. *Applied Surface Science*, 394 :132–141, 2017.
- [154] George E Dieter and David Bacon. *Mechanical metallurgy*, volume 273. 1962.
- [155] Tatyana V. Shibaeva, Veronika K. Laurinavichyute, Galina A. Tsirlina, Alexander M. Arsenkin, and Konstantin V. Grigorovich. The effect of microstructure and non-metallic inclusions on corrosion behavior of low carbon steel in chloride containing solutions. *Corrosion Science*, 80 :299–308, 2014.
- [156] Juan Bisquert. Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin layer. *Journal of Physical Chemistry B*, 106 :325–333, 2002.

- [157] P. Córdoba-Torres, N. T C Oliveira, C. Bolfarini, V. Roche, and R. P. Nogueira. Electrochemical impedance analysis of TiO<sub>2</sub> nanotube porous layers based on an alternative representation of impedance data. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 737 :54–64, 2015.
- [158] Mark E. Orazem, Nadine Pebere, and Bernard Tribollet. Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(4) :129, 2006.
- [159] Bryan Hirschorn, Mark E Orazem, Bernard Tribollet, Vincent Vivier, Isabelle Frateur, and Marco Musiani. Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films : II. Applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(12) :C452–C457, 2010.
- [160] E. Tcharkhtchi-Gillard, M. Benoit, P. Clavier, B. Gwinner, F. Miserque, and V. Vivier. Kinetics of the oxidation of stainless steel in hot and concentrated nitric acid in the passive and transpassive domains. *Corrosion Science*, 107 :182–192, 2016.
- [161] P. Cordoba-Torres, T. J. Mesquita, O. Devos, B. Tribollet, V. Roche, and R. P. Nogueira. On the intrinsic coupling between constant-phase element parameters  $\alpha$  and  $Q$  in electrochemical impedance spectroscopy, 2012.
- [162] C. L. Lai, L. W. Tsay, and C. Chen. Effect of microstructure on hydrogen embrittlement of various stainless steels. *Materials Science and Engineering A*, 584 :14–20, 2013.
- [163] P. Sofronis and R.M. McMeeking. Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 37(3) :317–350, 1989.
- [164] S. Serebrinsky, E. A. Carter, and M. Ortiz. A quantum-mechanically informed continuum model of hydrogen embrittlement. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 52(10) :2403–2430, 2004.
- [165] Vigdis Olden, Christian Thaulow, Roy Johnsen, and Erling Østby. Cohesive zone modeling of hydrogen-induced stress cracking in 25% Cr duplex stainless steel. *Scripta Materialia*, 57(7) :615–618, 2007.
- [166] I. Scheider, M. Pfuff, and W. Dietzel. Simulation of hydrogen assisted stress corrosion cracking using the cohesive model. *Engineering Fracture Mechanics*, 75(15) :4283–4291, 2008.
- [167] Clara Moriconi. *Modélisation de la propagation de fissure de fatigue assistée par l'hydrogène gazeux dans les matériaux métalliques*. PhD thesis, 2013.

- 
- [168] Dmitrii N. Ilin, Nicolas Saintier, Jean Marc Olive, Remi Abgrall, and Isabelle Aubert. Simulation of hydrogen diffusion affected by stress-strain heterogeneity in polycrystalline stainless steel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(5) :2418–2422, 2014.
- [169] D.S. Dugdale. Yielding of steel sheets containing slits. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 8(2) :100–104, 1960.
- [170] G.I. Barenblatt. The Mathematical Theory of Equilibrium Cracks in Brittle Fracture. pages 55–129. 1962.
- [171] A Needleman. A Continuum Model for Void Nucleation by Inclusion Debonding. *Journal of Applied Mechanics*, 54(3) :525–531, 1987.
- [172] A.H.M. Krom, R.W.J. Koers, and A. Bakker. Hydrogen transport near a blunting crack tip. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 47(4) :971–992, 1999.
- [173] X. P. Xu and A. Needleman. Numerical simulations of fast crack growth in brittle solids. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 42(9) :1397–1434, 1994.
- [174] G T Camacho and M Ortiz. Computational Modelling of Impact Damage in Brittle Materials. *Int. J. Solids Struct.*, 33(20-22) :2899–2938, 1996.
- [175] I. Scheider and W. Brocks. Cohesive elements for thin-walled structures. *Computational Materials Science*, 37(1-2) :101–109, 2006.
- [176] Viggo Tvergaard and John W. Hutchinson. The relation between crack growth resistance and fracture process parameters in elastic-plastic solids. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 40(6) :1377–1397, 1992.
- [177] Viggo Tvergaard. Fibre debonding and breakage in a whisker-reinforced metal. *Materials Science and Engineering A*, 125(1-2) :203–213, 1990.
- [178] D. E. Jiang and Emily A. Carter. First principles assessment of ideal fracture energies of materials with mobile impurities : Implications for hydrogen embrittlement of metals. *Acta Materialia*, 52(16) :4801–4807, 2004.
- [179] E. D. Hondros and M. P. Seah. The theory of grain boundary segregation in terms of surface adsorption analogues. *Metallurgical Transactions A*, 8(9) :1363–1371, 1977.
- [180] Vigdis Olden, Antonio Alvaro, and Odd M. Akselsen. Hydrogen diffusion and hydrogen influenced critical stress intensity in an API X70 pipeline steel welded joint-Experiments and FE simulations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(15) :11474–11486, 2012.
- [181] S. Frappart, X. Feaugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre, and H. Marchebois. Study of the hydrogen diffusion and segregation into FeCMo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(10) :1467–1479, 2010.

- [182] Wolfgang Dietzel, Michael Pfuff, and Guido G. Juilfs. Studies of SCC and Hydrogen Embrittlement of High Strength Alloys Using Fracture Mechanics Methods. *Materials Science Forum*, 482 :11–16, 2005.

# Annexes

## I Diagrammes de propriétés

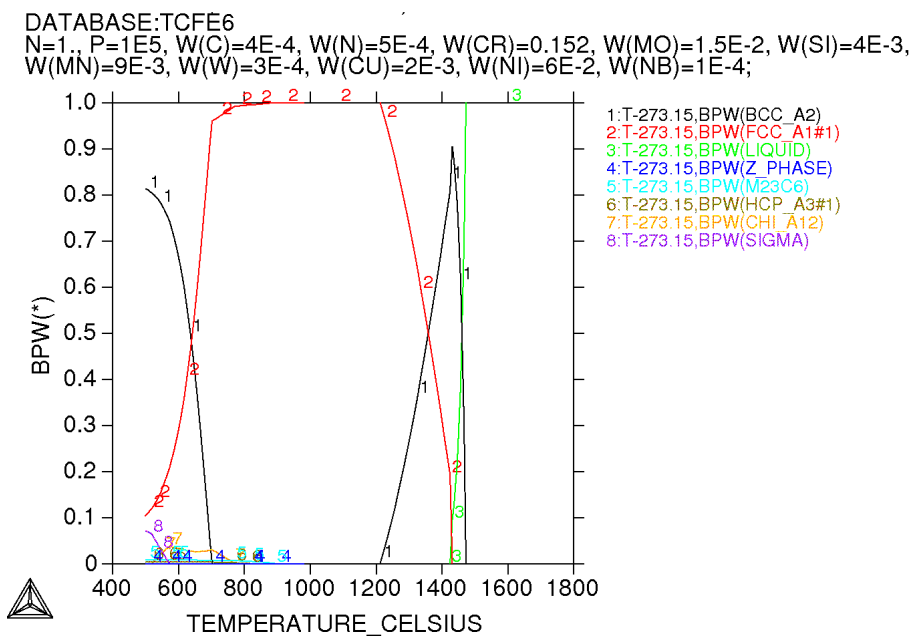


FIGURE 7.16 – Diagramme de propriétés de la coulée 6Ni



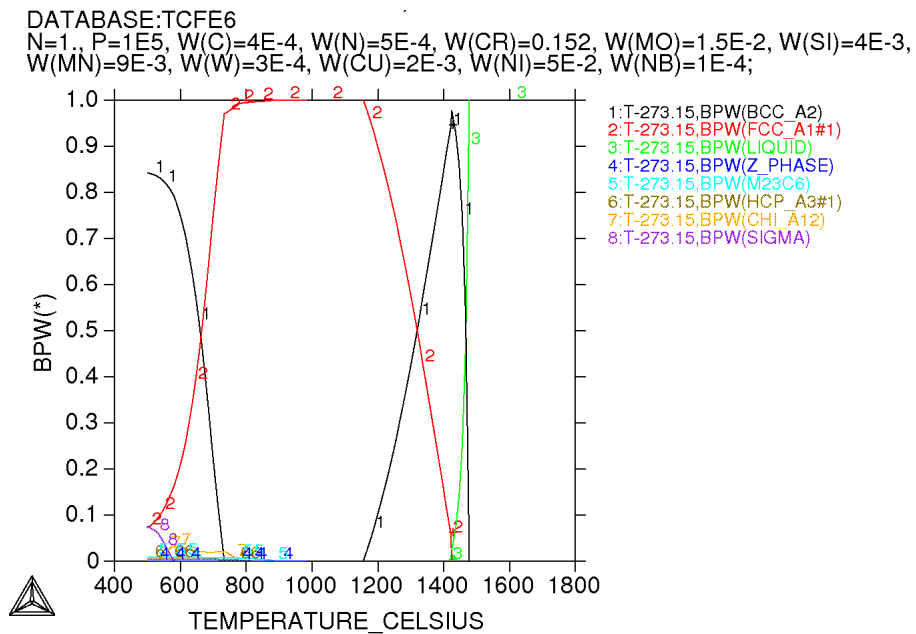


FIGURE 7.17 – Diagramme de propriétés de la coulée 1.5Mo

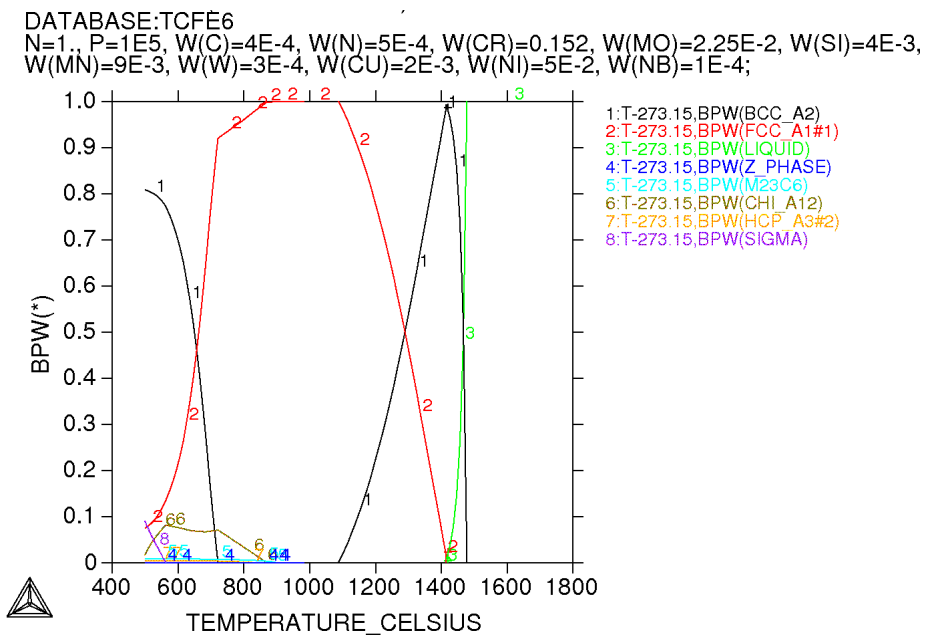


FIGURE 7.18 – Diagramme de propriétés de la coulée 2.25Mo

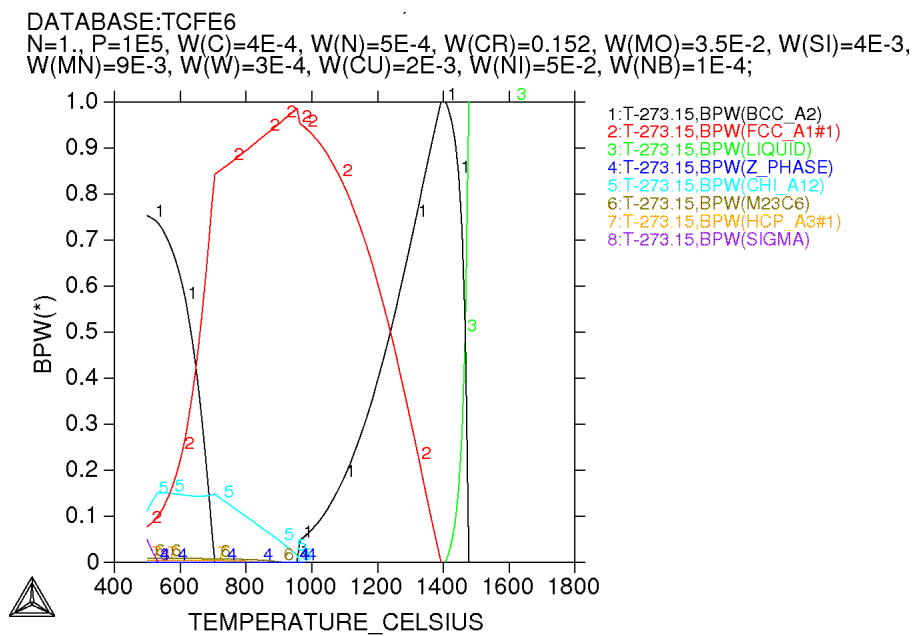


FIGURE 7.19 – Diagramme de propriétés de la coulée 3.5Mo

## II Estimation de l'erreur faite sur les mesures d'aimantation

Tout d'abord, la ferrite a été comptée suite au traitement en bain de sels à 1050 ° C (cf. 3.II.2). Les taux mesurés à ces températures sont de 4,7 % pour la coulée 1.5Mo et 23,3 % pour la coulée 3.5Mo. Par essais successifs, la température permettant d'obtenir ces taux de ferrite issue de trempe sous Thermo-Calc<sup>®</sup> sont 1440 K pour la coulée 1.5Mo et 1390 K pour la coulée 3.5Mo. Les compositions chimiques de l'austénite et de la ferrite à l'équilibre à ces températures ont alors été calculées et les résultats sont résumés dans le tableau 7.3.

|              |          | C      | Mn    | Ni    | Cr     | Mo    | Cu    | V     | Si    |
|--------------|----------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| <b>1.5Mo</b> | $\delta$ | 0,0093 | 0,711 | 3,363 | 18,175 | 2,261 | 0,123 | 0,129 | 0,450 |
|              | $\gamma$ | 0,0415 | 0,909 | 5,082 | 15,051 | 1,462 | 0,204 | 0,088 | 0,397 |
| <b>3.5Mo</b> | $\delta$ | 0,0193 | 0,706 | 3,456 | 17,372 | 4,790 | 0,135 | 0,118 | 0,439 |
|              | $\gamma$ | 0,0490 | 0,959 | 5,471 | 14,537 | 3,106 | 0,220 | 0,081 | 0,388 |

TABLE 7.3 – Composition chimique en pourcentage massique des phases à la trempe

|              | $\sigma_\delta$ | $\sigma_{\alpha' \text{ issue de } \gamma}$ | $\sigma_{global}$ | $\sigma_{nominale}$ |
|--------------|-----------------|---|-------------------|---------------------|
| <b>1.5Mo</b> | 144,28          | 148,76                                      | 148,54            | 148,36              |
| <b>3.5Mo</b> | 139,60          | 144,45                                      | 143,31            | 142,44              |

TABLE 7.4 – Aimantation ( $Oe * cm^3 * g^{-1}$ ) à saturation des différentes phases

A partir de la formule empirique d'aimantation  $\sigma = 217 - 12C - 2,6(Mn + Mo) - 3,3Ni - 2,75Cr - 2,3Cu - 6V - 6,1Si$ , l'aimantation à saturation de chaque phase a été calculée (Tableau 7.4). Il est important de rappeler que la composition de l'austénite correspondra à la composition de la martensite en fin de trempe. A partir d'une loi de proportionnalité, l'aimantation globale  $\sigma_{global}$  est déterminée. La valeur  $\sigma_{nominale}$  correspond à la valeur d'aimantation qui est obtenue en ne considérant que la composition chimique nominale. La différence d'aimantation pour la coulée 1.5Mo entre les deux calculs est bien plus faible que pour la coulée 3.5Mo. Il est donc plus intéressant de se concentrer sur le cas de la coulée 3.5Mo. Pour l'état issu de trempe, l'aimantation mesurée vaut  $\sigma_{mesure} = 87,29 Oe * cm^3 * g^{-1}$ . Si la différence de composition chimique entre les phases n'est pas considérée, la fraction d'austénite résiduelle déduite vaut :

$$f_\delta = 1 - \frac{\sigma_{mesure}}{\sigma_{initial}} = 38,72\%$$

Si la différence de composition chimique entre les phases est prise en compte (hypothèse :  $\sigma_\gamma = \sigma_\alpha$ ), le système d'équations est alors :

$$\begin{cases} f_{\gamma} + f_{\delta} + f_{\alpha} & = 1 \\ f_{\delta} * \sigma_{\delta} + f_{\alpha} * \sigma_{\alpha} & = \sigma_{mesure} \\ f_{\delta} & = 0,235 \end{cases}$$

D'où,

$$f_{\gamma} = 1 - f_{\delta} - \frac{\sigma_{mesure} - f_{\delta} * \sigma_{\delta}}{\sigma_{\alpha}} = 38,48\%$$

Par conséquent, l'erreur faite sur la mesure d'aimantation sans considérer la différence de composition chimique entre les phases est inférieure à 1%. Il est donc possible de se baser sur l'analyse nominale pour dépouiller les résultats de sigmamétrie.

### III Table d'énergies de liaison

Energies de liaison et largeur à mi-hauteur (FMWH) obtenues pour la déconvolution de  $S_{2p}$ ,  $Ni_{2p}$  et  $Mo_{3d}$

|            | $Mo_{3d} 5/2$ |      | $Mo_{3d} 3/2$ |      | $Ni_{2p} 3/2$ |      | Ni <sub>2p</sub> 3/2 satellite |      | $S_{2p} 3/2$ |      | $S_{2p} 1/2$ |      |
|------------|---------------|------|---------------|------|---------------|------|--------------------------------|------|--------------|------|--------------|------|
|            | eV            | FMWH | eV            | FMWH | eV            | FMWH | eV                             | FMWH | eV           | FMWH | eV           | FMWH |
| $MoS_2$    | 228           | 2,5  | 231,3         | 3    |               |      |                                |      |              |      |              |      |
| $MoO_3$    | 233,4         | 2    | 235,5         | 3,5  |               |      |                                |      |              |      |              |      |
| $Ni_3S_2$  |               |      |               |      | 854,7         | 2    | 860                            | 3    |              |      |              |      |
| $NiSO_4$   |               |      |               |      | 858,1         | 2    | 862,8                          | 3    |              |      |              |      |
| $Ni(OH)_2$ |               |      |               |      | 856,5         | 2    | 864,9                          | 4    |              |      |              |      |
| MeS        |               |      |               |      |               |      |                                |      | 163,3        | 3    | 165          | 3    |
| $MeSO_4$   |               |      |               |      |               |      |                                |      | 168,7        | 2,8  | 170,1        | 2.5  |

TABLE 7.5 – Composition chimique en pourcentage massique des coulées laboratoires

## Résumé

Les aciers inoxydables super martensitiques sont très utilisés dans le secteur de l'exploration-production pétrolière, mais ils présentent des ruptures en service en conditions sévères. L'objectif de cette étude est d'apporter une meilleure compréhension du mécanisme de corrosion sous contrainte de ces matériaux en milieu  $H_2S$ . Pour cela, des coulées laboratoires ont été élaborées avec différentes teneurs en molybdène, élément connu pour améliorer la résistance à la corrosion. Ces ajouts d'éléments d'alliage impliquent alors une caractérisation fine de la microstructure, pour bien appréhender par la suite les mécanismes de rupture. Une attention particulière a été apportée à l'évolution de la fraction d'austénite et de ferrite résiduelle avec les traitements thermiques d'hypertrempe et de revenus qui sont couramment pratiqués sur ces nuances. Puis, par des mesures électrochimiques sans contrainte mécanique, l'ajout de molybdène a été identifiée comme bénéfique pour renforcer la passivité de la nuance dans le milieu  $H_2S$ . Et pour des teneurs en molybdène inférieures à 2,25%, des produits de corrosion ont été identifiés, principalement des sulfures de nickel, qui sont des inhibiteurs de la recombinaison de l'hydrogène. Par la suite, des essais de corrosion sous contrainte sous charge statique et dynamique couplés à des mesures d'impédance électrochimique montrent un effet bénéfique du molybdène et de l'austénite résiduelle. Le molybdène permet notamment de réduire les défauts du film passif. Un modèle d'éléments finis permet de simuler les essais de traction lente en tenant compte de la fragilisation par hydrogène. Afin de l'alimenter avec des paramètres expérimentaux, une cellule de perméation électrochimique a été montée et a permis de mesurer le coefficient de diffusion de l'hydrogène au sein de nos différentes coulées. Le modèle présente alors une bonne adéquation avec les résultats expérimentaux et une étude paramétrique a été réalisée sur le coefficient de diffusion et sur la concentration interfaciale en hydrogène. Enfin, une synthèse permet la proposition d'un mécanisme de corrosion sous contrainte comportant deux étapes : la résistance du film passif pour limiter l'absorption de l'hydrogène dans la matrice et le piégeage de l'hydrogène par l'austénite résiduelle en fonction de la déformation.

**Mots-Clés :** acier inoxydable super martensitique, corrosion sous contrainte, sulfure d'hydrogène, molybdène, austénite résiduelle, impédance électrochimique, traction lente, perméation électrochimique, modèle élément fini

## Abstract

Super martensitic stainless steels are widely used in the oil and gas industry, but failures occurred in service under severe conditions. The aim of this study is to provide a better understanding of the stress corrosion mechanism in  $H_2S$  medium. For this purpose, laboratory heats have been casted with different molybdenum contents, a component known to improve corrosion resistance. These additions of alloying elements then involve a fine characterization of the microstructure, in order to grasp the mechanisms of rupture. Particular attention has been paid to the evolution of the retained austenite and residual ferrite fraction with the heat treatments of quench and annealing which are commonly practiced on these grades. Then, by electrochemical measurements without mechanical stress, the addition of molybdenum was identified as beneficial for the passivity of the grade in the  $H_2S$  medium. And for 2.25% molybdenum contents, corrosion products have been identified as mainly nickel sulfides, which are inhibitors of hydrogen recombination. Subsequently, corrosion tests under static and dynamic load coupled to electrochemical impedance measurements show a beneficial effect of molybdenum and residual austenite. In particular, molybdenum reduces the defects of the passive film. A finite elements model simulates the slow strain rate traction tests taking into account the hydrogen embrittlement. In order to use experimental parameters, an electrochemical permeation cell was implemented and used to measure the hydrogen diffusion coefficient within our different heats. A good match with the experimental results was obtained with this model and a parametric study was carried out on the diffusion coefficient and the hydrogen interfacial concentration. Finally, a synthesis provides the proposal of a stress corrosion mechanism divided in two steps : the passive film resistance to limit the hydrogen absorption in the matrix and the trapping of the hydrogen by the residual austenite in function deformation.

**Keywords :** super martensitic stainless steel, stress corrosion, hydrogen sulfide, molybdenum, residual austenite, electrochemical impedance, slow strain rate traction, electrochemical permeation, finite element model