



Influence de la déformation plastique sur la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable lean duplex UNS S32304

Charles David

► To cite this version:

Charles David. Influence de la déformation plastique sur la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable lean duplex UNS S32304. Autre. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAI026 . tel-01858717

HAL Id: tel-01858717

<https://theses.hal.science/tel-01858717>

Submitted on 21 Aug 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.

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

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

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Charles DAVID

Thèse dirigée par **Ricardo NOGUEIRA, Professeur, The Petroleum Institute - Abu Dhabi**

et codirigée par **Muriel VERON, Professeur, Grenoble INP**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)**
dans l'**École Doctorale Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Energétique, Environnement, Procédé, Production (I-MEP²)**

Influence de la déformation plastique sur la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable lean duplex UNS S32304

Thèse soutenue publiquement le **28 mars 2018**
devant le jury composé de :

M. Bernard NORMAND

Professeur, INSA Lyon, Président

Mme Christine BLANC

Professeur, Toulouse INP, Rapporteur

M. Xavier FEAUGAS

Professeur, Université de La Rochelle, Rapporteur

M. Thiago MESQUITA

Spécialiste Matériaux-Corrosion, TOTAL SA, Examineur

M. Vincent VIGNAL

Directeur de recherche, CNRS – Dijon, Invité

M. Florent KRAJCARZ

APERAM R&D, Invité

Mme Virginie ROCHE

Maître de conférences, Université Grenoble Alpes, Co-encadrante de thèse

Mme Fiona RUEL

APERAM R&D, Co-encadrante de thèse

Mme Muriel VERON

Professeur, Grenoble INP, Co-directrice de thèse



THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

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

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Charles DAVID

Thèse dirigée par **Ricardo NOGUEIRA**, Professeur, The Petroleum Institute - Abu Dhabi
et codirigée par **Muriel VERON**, Professeur, Grenoble INP

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et
des Interfaces (LEPMI)**
dans l'**École Doctorale Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Energétique,
Environnement, Procédé, Production (I-MEP²)**

Influence de la déformation plastique sur la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable lean duplex UNS S32304

Thèse soutenue publiquement le **28 mars 2018**
devant le jury composé de :

M. Bernard NORMAND

Professeur, INSA Lyon, Président

Mme Christine BLANC

Professeur, Toulouse INP, Rapporteur

M. Xavier FEAUGAS

Professeur, Université de La Rochelle, Rapporteur

M. Thiago MESQUITA

Spécialiste Matériaux-Corrosion, TOTAL SA, Examineur

M. Vincent VIGNAL

Directeur de recherche, CNRS – Dijon, Invité

M. Florent KRAJCARZ

APERAM R&D, Invité

Mme Virginie ROCHE

Maître de conférences, Université Grenoble Alpes, Co-encadrante de thèse

Mme Fiona RUEL

APERAM R&D, Co-encadrante de thèse

Mme Muriel VERON

Professeur, Grenoble INP, Co-directrice de thèse

Avant-propos

Je suis très heureux de partager avec vous mon manuscrit de thèse. Au-delà d'un document formel qui synthétise le travail de recherche qui a été réalisé, j'ai voulu que ces pages immortalisent l'expérience que j'ai vécue pendant la préparation de mon doctorat. J'ai donc essayé de rédiger un document qui soit scientifiquement construit, et qui reflète aussi les rencontres que j'ai faites. J'espère que chacun qui a contribué à ce travail se reconnaîtra au fil des lignes. J'espère aussi que le discours vous donnera envie d'aller jusqu'au bout, que vous soyez rapporteur ou que vous le lisiez par simple curiosité.

Charles

*« Je me suis posé des questions toute la nuit.
Les certitudes d'hier soir ne sont plus celles d'aujourd'hui. »*

Michel, « L'amour est dans le pré » saison 2015

Remerciements / Agradecimentos

C'est avec beaucoup d'émotion que je rédige ces remerciements. Je ne ferai pas d'effort sur l'ordre dans lequel je citerai les personnes, parce que je ne pense pas que ce soit important. Cette expérience a été beaucoup plus complexe que ce à quoi je m'attendais et trop riche pour que je puisse établir un classement. J'ai eu la chance de côtoyer un nombre très élevé de gens incroyables avec qui je me suis éclaté. La liste est longue.

Je veux remercier mon amie et co-directrice Muriel Véron. Pour faire court : elle m'a, sans le savoir, fait changer d'avis au moment où je regardais des offres d'emploi pour abandonner la thèse. Et je l'aurais énormément regretté. Elle m'a aidé à voir que ce que je faisais était intéressant, et elle a su me guider pour que je profite au maximum de cette expérience sous tous les angles. Elle m'a donné confiance en moi et m'a donné envie de ne plus jamais m'arrêter. S'il fallait que je retienne une seule chose de toi Muriel, ça serait le fait de m'avoir fait comprendre que je ne devais pas essayer de m'améliorer partout, et qu'après tout je suis comme je suis.

Je veux remercier mes amis Clément Boissy et Sylvie Ducas, les « Bois-du-cassis ». Vous m'avez très souvent encouragé, surtout à mi chemin, au moment où c'était dur. Les discussions avec vous me faisaient du bien. Vous étiez là quand je me sentais un peu seul et je ne l'oublierai pas. Merci Sylvie pour la positivité que tu m'as transmise. Clément, merci pour tout. Tu es responsable pour la qualité d'une bonne partie des analyses de ce travail.

Je remercie Saghi Saedlou, amie, coach, chef et madrinha. C'est elle qui m'a proposé cette thèse et qui m'a convaincu de rester en France après l'école d'ingénieur. Elle a toujours voulu s'assurer que toutes les conditions étaient réunies pour que ça se passe bien. J'en suis très reconnaissant. J'ai énormément appris et j'espère continuer à apprendre avec toi, Saghi. Merci aussi pour toute ton aide sur des sujets divers et variés et complètement extérieurs à la thèse. La distance est moins méchante quand on rencontre de nouveaux gens sur qui on peut véritablement compter.

Je remercie Sylvain, mon compagnon, qui fait partie des grands changements positifs qui ont eu lieu pendant ma thèse. Tu as tout mis en œuvre pour que je puisse bien faire ce travail, notamment au moment de la rédaction. Avec toi je suis heureux et ça se reflète dans ce que je présente ici.

Je veux remercier toute la famille Josse, ma grande et très belle belle-famille bretonne, qui a aussi tout fait pour que la fin de thèse se passe bien. C'est dans l'ancienne chambre de mon grand beau-frère que j'ai rédigé une partie des pages de ce manuscrit. Leur soutien m'a motivé et donné plus de sens à ma soutenance. Merci beaucoup.

Merci à Fiona Ruel, mon encadrante en entreprise, qui m'a suivi tout au long de ce travail et même avant. C'est grâce à elle que tout a commencé, il y a 4 ans, quand j'ai fait mon stage de 3A chez Aperam. J'ai beaucoup appris avec toi Fiona et j'en suis reconnaissant.

Un grand merci à toute l'équipe du CRI d'Isbergues. Ce centre de recherche est un endroit unique, où travaillent des gens à la fois très compétents et très accessibles. Je remercie notamment Alain Gaugain et Thomas Kulinski pour l'électrochimie, Dominique Begue et Romain Evrard pour la traction, Nadège Streich pour l'expertise Duplex et Virginie Beck pour son

expertise sur de nombreuses techniques liées à la métallurgie. Un grand merci aussi à Stéphane Bencteux pour l'accueil qu'il m'a réservé depuis le début. Je voudrais également mentionner Amaury Vigneron, Sandrine Deprieck, Sébastien Casier, Richard Tuckzynski, Christine Dumaisnil, Eric Frangeard, Céline Thibaut, Stéphanie Charre, Sylvain Planque, Fabrice Lejeune, Stéphane Parain, Christophe Thomas, Philippe Lebel, Pascal Legrand, Audrey Allion, Jean-Benoît Moreau, Guillaume Badinier, Francis Chassagne, Ismaël Guillotte et Pierre-Olivier Santacreu. Je remercie enfin Aurélien Buteri, Jessica Delacroix, Bertrand Petit, Pauline Girardon, Jérôme Bridel, Coralie Parrens et Jean-Marc Herbelin pour les moments que nous avons passés et passons ensemble.

Merci à Jean-Michel Damasse, directeur du centre de recherche d'Aperam, d'avoir cautionné les choix qui m'ont permis de soumettre ce manuscrit. Je le remercie également de m'avoir proposé du travail au sein du CRI après ma thèse. J'en suis très reconnaissant, et je suis heureux de savoir que je continuerai à côtoyer ces gens que j'apprécie tant. Lui y compris.

Je remercie mon directeur de thèse, Ricardo Nogueira, pour son aide et pour le plaisir de travailler avec lui. Malgré la distance, il s'est montré disponible et m'a beaucoup appris, notamment au début et à la fin de la thèse. L'apprentissage ne s'est pas arrêté à l'électrochimie, et il a su me rappeler l'importance de certaines choses quand il l'a fallu. J'apprécie beaucoup sa manière de faire et sa simplicité et je garderai ça précieusement avec moi pour l'avenir. Obrigado, professor.

Je remercie aussi Virginie Roche, ma co-encadrante grenobloise, pour son aide à différents moments. Même si les chemins de la thèse ont fait que nous avons travaillé ensemble moins souvent que prévu, j'ai appris des choses importantes à ses côtés. Merci, Virginie.

Je remercie Elise Gardin, doctorante comme moi sur le lean duplex 2304, avec qui on a formé un duo invincible. Elise (Ninite pour les intimes) a apporté la noblesse à cette équipe (du fait de son potentiel plus élevé), pendant que moi, Ririte, assurai notre protection contre les menaces extérieures (notamment de par mes contributions à la constitution de notre bouclier). Nous annonçons d'ailleurs à tous les fans que ce partenariat ne s'arrête pas ici, puisque le show continue désormais au sein de la dream team Process. Le monde est tellement bien fait. J'en profite pour remercier tout ce département, et notamment Armand Lacointe, qui m'a accueilli au sein de son équipe et avec qui je prends plaisir à travailler.

Je remercie Cloé Prudhomme, colocataire et collègue, pour son aide incessante sur la vie au quotidien mais aussi au travail. Nous avons développé une complicité au long de cette thèse qui nous a permis de passer de très bons moments ensemble et qui se reflète certainement dans ce manuscrit. Merci beaucoup Cloé.

Merci au très cher Florent Krajcarz. Co-voitureur, co-runner et grand métallurgiste des aciers Duplex, il m'a aidé tout au long du travail, et s'en est même chargé d'une partie. Il est aussi un très bon partenaire d'apéro, et il a la capacité à rendre les petits et les grands moments plus agréables. Merci beaucoup Florent.

Merci aux équipes des laboratoires LEPMI et SIMaP de Grenoble. Merci à Audrey Lechartier, qui a partagé son savoir-faire sur les duplex. Je remercie aussi tous les co-doctorants, qui m'accueillaient très chaleureusement à chaque fois que je débarquais au labo. Nous avons passé de très beaux moments ensemble et nous avons beaucoup ri. Merci surtout à Fanny, Céline, Raph', Clémence, merci aux Matthieux, Clémence, Guillaume, Marion, Vincent, Rémi,

Alice et Tristan. Je remercie aussi les brésiliens de Grenoble, des gens géniaux. Guilherme, Isadora, Telma e João, saudades!

Merci également aux personnes qui m'ont aidé avec les différentes techniques de caractérisation à Grenoble. Merci à Gilles Renou pour le MET, Marc Verdier pour l'AFM et Stéphane Coindeau pour la DRX. Un très grand merci à Grégory Berthomé, qui m'a formé à l'AFM et sans qui une partie importante de l'interprétation des effets liés à mes marches de glissement n'aurait pas existé. Merci également à Brahim Malki pour son aide précieuse avec la simulation et la compréhension de la surface.

Un grand merci à Paulina Erasmus-Vignal et à Vincent Vignal du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, qui ont rendu possible l'étude via la technique d'électrochimie locale. Merci à toi, Paulina, d'avoir consacré tout ce temps à la réalisation de ces essais, et de l'avoir fait avec autant de minutie. Merci à vous, Vincent, de l'accueil que vous nous avez toujours réservé à Dijon, et de m'avoir soutenu à plusieurs reprises tout le long de la thèse.

Merci à Sophie Berveiller et à toute l'équipe du laboratoire LEM3 des Arts et Métiers ParisTech de Metz, qui ont réalisé un travail de grande qualité lors des mesures de contraintes par diffractions des rayons-X.

Je remercie les stagiaires Alison Carridroit, Maïté Croonenborghs, Pedro da Silva et Isadora Costa pour l'aide qu'ils m'ont apportée et pour tout ce qu'ils m'ont appris. Agradeço especialmente a ti, Isadora, por todos os momentos que passamos juntos. De Isbergues ao Rio de Janeiro passando por Paris, foi - e é - muito bom te ter por perto.

Merci à tous les membres extérieurs du jury, qui ont accepté d'analyser mon travail. Merci donc à Bernard Normand, qui a été un super président de jury. Merci à Thiago Mesquita d'avoir apporté son regard d'industriel. Merci également à Xavier Feaugas et Christine Blanc d'avoir accompli la dure tâche d'être rapporteur de ce manuscrit. Je veux aussi remercier Xavier pour ses conseils et pour les discussions très constructives que nous avons eues au cours de la thèse.

Je remercie tous mes amis, en France et au Brésil, sans qui l'aventure aurait été fade. Certains j'ai croisés pendant la thèse, e outros conheço desde o jardim de infância. Todos são muito importantes pra mim, et ont donc contribué à ce travail.

Je remercie enfin ma famille, qui pendant toute la thèse m'a soutenu depuis le Brésil. Je remercie notamment ma grand-mère Edith de m'avoir consacré une grande partie de son temps. Je remercie également infiniment mes parents, Cristina et Francisco, qui m'ont tout donné sans jamais rien imposer. Ce sont les deux personnes les plus fortes que je connaisse, et ce sont eux qui m'ont transmis la résilience dont j'ai eu besoin pour aller jusqu'au bout de ce travail. Pai e mãe, obrigado.

Enfin, je voudrais remercier une dernière personne, très importante dans le déroulement de cette thèse. Mais pour ça, je vais devoir broder encore un peu pour arriver à la page suivante sans laisser de trou (OK, j'ai aussi joué sur l'espacement et l'interligne...).

Jean-Denis, comme promis il y a longtemps, la page suivante est pour toi.

Du haut de son fauteuil dans l'avant-dernier bureau du fond à droite, Jean-Denis était souvent concentré sur un de ses deux écrans. Avec ses lunettes orange et ses cheveux courts poivre-et-sel, sa réaction en me voyant était de dire « Charliiinho » en ouvrant grand les bras (la prononciation du portugais étant presque parfaite pour un ressortissant savoyard - je n'ai jamais osé lui dire que « nho » en portugais ne se prononce pas « no », mais « gno »). Ce sur quoi je ne pouvais pas ne pas sourire, bien naturellement. L'ambiance était donc décontractée et on pouvait parler de science et de tout ce qu'on voulait. C'est comme ça que ce personnage a commencé à jouer un rôle clé dans ma thèse.

Mais il y eut des temps plus difficiles. Pour moi, en tout cas. Mes premières expériences avec maître JDM ont été terrorisantes. Dans les salles de réunion, j'ai atteint plusieurs fois des niveaux de stress très importants en attendant le moment fatidique de son arrivée (avec du recul, je me dis aujourd'hui que ça ne servait à rien, j'aurais mieux fait de stresser beaucoup plus). En effet, la critique de JDM était toujours là. Inexorablement implacable. En présence de JDM, ma maîtrise du français se dissolvait. Oh, disgrâce ! Il a eu beau me dire et me redire qu'il ne fallait pas que je me mette dans des états pareils, mon corps n'intégrait pas le message. Heureusement, l'histoire évolua et la perte systématique de mes facultés devant JDM disparut. Des mystères que le temps n'expliquera probablement pas.

Histoire à part, je souhaite remercier Jean-Denis Mithieux, responsable de la recherche en métallurgie et directeur scientifique d'Aperam, pour son soutien constant pendant ma thèse et son importante contribution dans les travaux que je présente dans ce manuscrit. Jean-Denis a participé activement dans la prise de décisions concernant une grande partie des analyses qui ont été réalisées, et m'a guidé de manière très intelligente et humaine. Je m'estime très chanceux d'avoir été encadré aussi par toi, Jean-Denis. J'ai beaucoup d'admiration pour la façon dont tu fais ton travail et pour ta façon de faire de manière générale. Je suis aussi heureux de pouvoir soumettre un manuscrit dont je suis fier. Tu m'as dit il y a longtemps qu'il fallait que je fasse le nécessaire pour pouvoir être fier de ces trois années plus tard. Je ne l'avais pas compris sur le coup mais je l'ai compris après. Et je te remercie aussi pour ce conseil.

(Un jour, dans le bureau de Jean-Michel Damasse, j'ai fait la bêtise de promettre à Jean-Denis que je lui dédierais une page entière de mes remerciements. J'ai un peu l'air bête, parce que je ne sais plus quoi dire. J'ai déjà reculé le texte en italique plus haut...).

Alors,

Jean-Denis Mithieux,

gourou de la métallurgie,

roi de l'inox,

gardien éternel du bon sens et de l'honnêteté (est-ce compatible ?),

je te remercie.

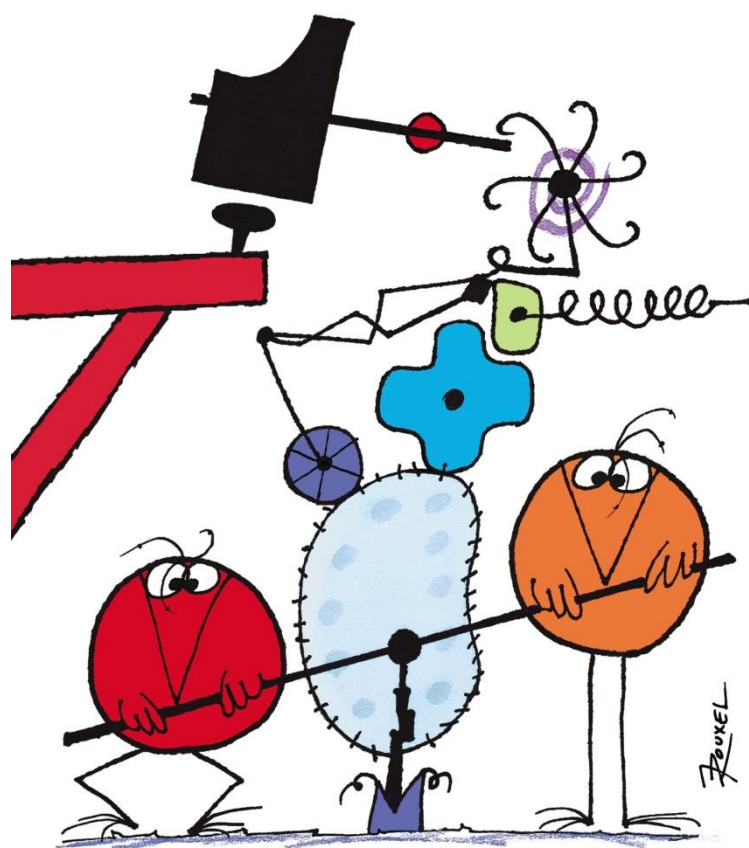
« É no andar do caminhão que as melancias se ajeitam. »
« C'est quand le camion roule que les pastèques s'organisent. »

Chico, mon papa

SOMMAIRE

INTRODUCTION	15
CHAPITRE 1 - LA DEFORMATION DES MATERIAUX METALLIQUES ET SON IMPACT SUR LEUR RESISTANCE A LA CORROSION	23
1.1. LA DEFORMATION PLASTIQUE DES METAUX – CAS DES ACIERS INOXYDABLES DUPLEX.....	27
1.2. INTERACTIONS DEFORMATION-CORROSION : IMPACT SUR LA DISSOLUTION ANODIQUE ET REACTION D'EVOLUTION DE L'HYDROGENE (REH)	58
1.3. RELECTURE DES OBJECTIFS INITIAUX ET PROGRAMME D'ETUDE.....	80
CHAPITRE 2 - MATERIAUX ETUDIES : PREPARATION, DEFORMATION ET CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES ET DE SURFACE	85
2.1. L'ACIER INOXYDABLE LEAN DUPLEX S32304	88
2.2. COULEES LABORATOIRE D'ACIERS MONOPHASES AUSTENITIQUE ET FERRITIQUE	111
2.3. PREPARATION DE LA SURFACE ET DEFORMATION EN TRACTION UNIAXIALE.....	120
2.4. IMPACT DE LA DEFORMATION PLASTIQUE SUR LA MICROSTRUCTURE ET SUR LA SURFACE DE L'ACIER INOXYDABLE LEAN DUPLEX S32304	125
CHAPITRE 3 - INFLUENCE DE LA DEFORMATION PLASTIQUE SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ACIER INOXYDABLE LEAN DUPLEX S32304	143
3.1. ELEMENTS THEORIQUES SUR LES COURBES DE POLARISATION ET LES CONTRIBUTIONS ANODIQUE ET CATHODIQUE	146
3.2. ELECTROCHIMIE EXPERIMENTALE	152
3.3. INFLUENCE DE LA DEFORMATION PLASTIQUE SUR LA RESISTANCE A LA CORROSION	160
3.4. REACTION ANODIQUE – ROLE DE LA CINETIQUE DE DISSOLUTION VIA J_{CRIT}	165
3.5. REACTION CATHODIQUE – EVOLUTION DE L'HYDROGENE	168
3.6. RESUME DE L'INFLUENCE DE LA DEFORMATION PLASTIQUE SUR LA CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE LEAN DUPLEX UNS 32304 – ETUDE PAR ELECTROCHIMIE MACROSCOPIQUE	184
CHAPITRE 4 - ETUDE ELECTROCHIMIQUE VIA UNE TECHNIQUE LOCALE – COMPORTEMENT A L'ECHELLE MICROMETRIQUE.....	187
4.1. GENERALITES SUR LA METHODE DE LA MICROCELLULE ELECTROCHIMIQUE ET METHODE EXPERIMENTALE.....	190
4.2. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE LOCAL DE CHACUNE DES PHASES DE L'ACIER INOXYDABLE LEAN DUPLEX S32304 ET INFLUENCE DE LA DEFORMATION PLASTIQUE.....	194
4.3. RESUME SUR LA CONTRIBUTION DE LA METHODE DE LA MICROCELLULE ELECTROCHIMIQUE A L'ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DEFORMATION SUR LA CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE LEAN DUPLEX S32304.....	205
CONCLUSION.....	207
REFERENCES.....	213
ANNEXES.....	223

INTRODUCTION



POURQUOI FAIRE SIMPLE
QUAND ON PEUT FAIRE COMPLIQUE ?

INTRODUCTION

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le cadre du dispositif CIFRE (Conventions Industrielles de Formation par la Recherche), et plus précisément d'un partenariat entre le producteur d'aciers inoxydables Aperam, les laboratoires LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces) et SIMaP (Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés), tous deux basés à Grenoble. Cette étude essaye de répondre à une problématique proposée par Aperam pour apporter des solutions autour du développement des nuances d'aciers inoxydables dites lean duplex pour application dans les domaines de l'*oil & gas* et du dessalement de l'eau. Pour ce faire, elle s'appuie sur la compréhension de mécanismes de corrosion en lien avec la microstructure de ces aciers.

Certaines applications imposent l'utilisation de matériaux à haute résistance vis-à-vis de la corrosion. C'est le cas, par exemple, des équipements pour l'exploration pétrolière *offshore* aux grandes profondeurs ou encore pour le secteur du dessalement de l'eau marine (**Figure 0.1**). Les aciers inoxydables duplex (aciers biphasés austéno-ferritiques) sont des matériaux de choix dans ces domaines, car ils associent de très bonnes propriétés mécaniques à la résistance à la corrosion [1].



Figure 0.1 : Exemples d'unités de dessalement d'eau marine de SIDEM MED au Koweït construites en aciers inoxydables duplex S32205 et lean duplex S32304 [2]

Les aciers inoxydables duplex sont des alliages essentiellement à base de fer, chrome et nickel dans lesquels coexistent deux phases (austénite - γ et ferrite - α) à des taux allant de 30% à 70% [3]. L'intérêt initial de ces aciers était lié à leur excellente résistance mécanique (supérieure à celle des aciers inoxydables austénitiques), et à la corrosion de type intergranulaire [1]. Avec la hausse du prix du nickel à partir de la fin des années 1960, l'intérêt pour ces aciers a augmenté, étant donné que la teneur en cet élément d'alliage est inférieure à celle des aciers austénitiques. Avec l'amélioration des procédés de fabrication et notamment l'arrivée des convertisseurs AOD (*Argon Oxygen Decarburization*), le contrôle de la composition chimique des aciers a été rendu plus facile, et la fabrication des aciers inoxydables duplex plus simple. Ce contrôle précis des éléments d'alliage a

également permis, à partir des années 1990, le développement des aciers dits lean duplex, enrichis en azote et avec une plus faible teneur en nickel et en molybdène que les aciers inoxydables duplex standards [1]. Ainsi, cette sous-famille est particulièrement intéressante, car elle permet d'obtenir des nuances à faible coût en termes d'éléments d'alliage, et surtout dont les prix sont prédictibles. En effet, le cours du nickel est très variable et cela impacte fortement la prospection des nuances d'aciers contenant ces éléments.

Malgré les bonnes propriétés de résistance à la corrosion actuelles de ces nuances lean duplex, Aperam souhaite améliorer les performances de ces matériaux. Il est donc nécessaire d'étudier leur comportement en corrosion. Cependant, ces aciers subissent des traitements thermomécaniques pour être mis en forme. Il est donc nécessaire de prendre en compte les mécanismes de déformation dans l'étude de leur corrosion. De plus, une telle étude contribuerait également à connaître l'impact de certains paramètres de microstructure sur les interactions entre le matériau et son environnement. Des travaux concernant différents matériaux métalliques mettent en évidence le rôle des paramètres de microstructure sur leur résistance à la corrosion, et plus précisément sur les demi-réactions anodique et cathodique la caractérisant [4]–[8]. Parmi ces paramètres, certains sont particulièrement influents : les contraintes internes, les dislocations et l'orientation cristallographique des grains. En effet, il a été démontré dans le cas du nickel que les dislocations peuvent influencer significativement la cinétique de la réaction d'évolution de l'hydrogène –REH (réaction cathodique), ou encore que les contraintes internes modifient les vitesses de dissolution du métal (réaction anodique) [4], [6]. Le nombre de travaux de ce genre sur des matériaux industriels est très limité.

Quelques travaux menés en partenariat avec la société Aperam se sont déjà penchés sur les interactions entre certains paramètres de microstructure et la corrosion des aciers inoxydables. Comme il sera présenté dans l'analyse de la littérature au cours du Chapitre 1, des recherches sur l'influence de l'écrouissage sur la corrosion par piqûre ont été réalisées. Des travaux sur l'influence de la taille de grain sur la corrosion généralisée, actuellement en cours de publication [9], ont également été menés. La présente thèse vient compléter cette démarche en ce qui concerne les paramètres impactés par la déformation plastique. Pour une telle étude, la traction uniaxiale semble être un moyen particulièrement adaptée de faire évoluer la microstructure, car elle permet une reproduction aisée. Par ailleurs, l'utilisation de ce mode de déformation permettrait également de faire apparaître des marches de glissement en surface du matériau. Ces marches, qui sont le résultat du glissement des dislocations dans les plans atomiques, ont aussi un impact avéré sur la corrosion dans certaines conditions [10].

En ce qui concerne la corrosion, l'étude des vitesses de dissolution du métal semble être pertinente. En effet, cette dissolution a lieu lors de l'étape de propagation de différents types de corrosion, une fois que la couche passive protectrice de l'acier inoxydable a été supprimée. L'étude de la dissolution présente également l'avantage de permettre l'observation des phénomènes relatifs au volume du matériau, contrairement aux études faisant intervenir la nature de la couche passive protectrice des aciers inoxydables. De plus, en se plaçant dans des milieux acides permettant l'étude de cette dissolution, une investigation de la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) peut également s'avérer pertinente si celle-ci contrôle la dissolution.

Enfin, le caractère biphasé des aciers inoxydables lean duplex est un fort atout pour une telle recherche. En effet, du fait d'une maille atomique différente entre l'austénite et la ferrite (respectivement cubique à faces centrées – CFC, et cubique centrée – CC), certains paramètres microstructuraux sont très distincts entre ces deux phases. Une étude complète sur ce type d'acier qui permettrait de relier les caractéristiques microstructurales de chacune des phases au comportement en corrosion de celle-ci et à celui de l'acier inoxydable duplex serait donc particulièrement utile, dans le sens où elle pourrait également en dire beaucoup en ce qui concerne les familles d'acier monophasées ferritiques et austénitiques. Le schéma de la **Figure 0.2** illustre de façon synthétique les interactions entre les paramètres de microstructure évoqués et les réactions pouvant avoir lieu lors de phénomène de corrosion des aciers inoxydables duplex.

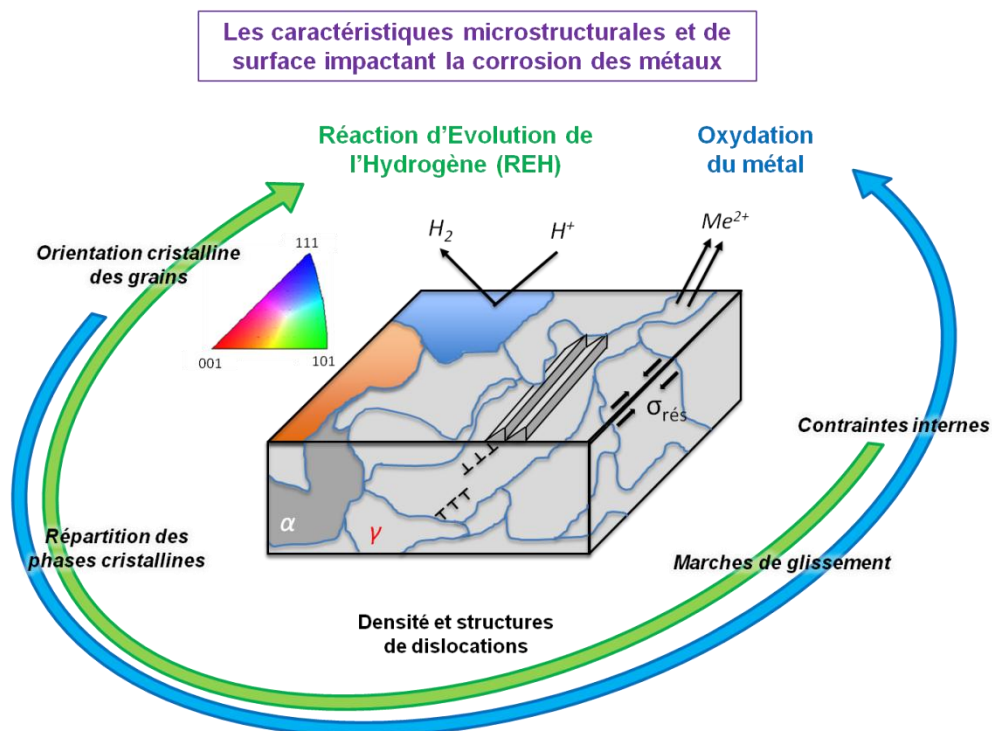


Figure 0.2 : Principaux éléments de la microstructure d'un acier inoxydable duplex pouvant impacter les demi-réactions constituant le phénomène de corrosion

Définition des objectifs de la thèse et présentation du manuscrit

Compte tenu du contexte et des problématiques présentés ci-dessus, les objectifs de thèse faisant l'objet de ce manuscrit sont décrits comme suit :

- **Déterminer les paramètres de microstructure pouvant impacter le comportement en corrosion, et plus précisément les réactions d'oxydation du métal et d'évolution de l'hydrogène, et évaluer cet impact via la déformation plastique d'un acier inoxydable lean duplex.**
- **Etudier l'influence de l'émergence des marches de glissement dans les phénomènes et distinguer les rôles de chacune des phases cristallographiques du matériau (austénite - γ et ferrite - α).**

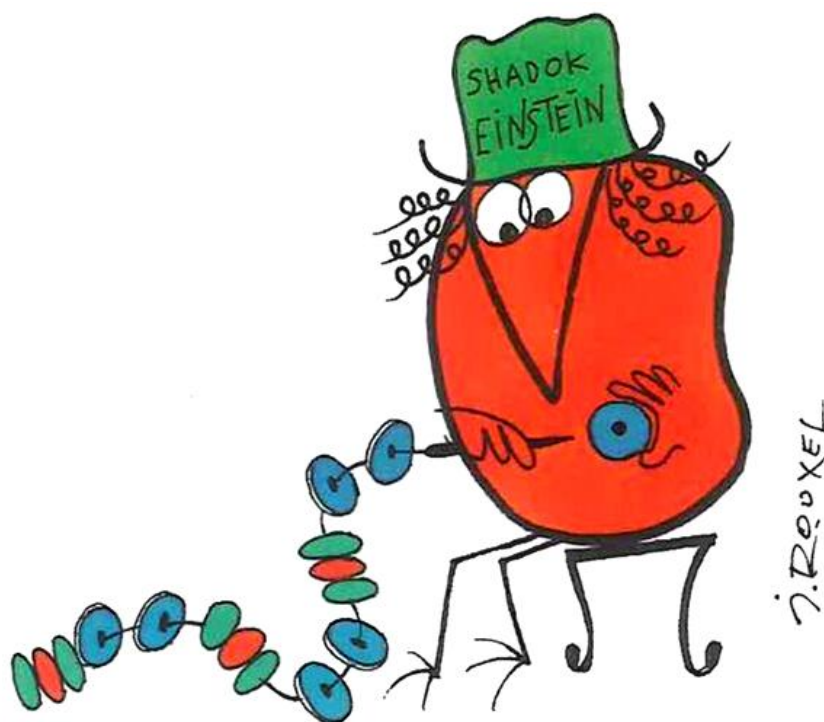
Afin d'atteindre ces objectifs, un programme expérimental complexe a été construit en s'appuyant au maximum sur les éléments de la littérature. Etant donné son importance pour ces travaux, il a été choisi de présenter ce programme après le résumé de l'étude bibliographique. Ainsi, le chapitre qui suit (Chapitre 1) reviendra sur tous les éléments nécessaires à la compréhension du sujet et à la définition du cadre précis de l'étude. Il s'agira notamment de traiter la plasticité des métaux et des aciers inoxydables duplex, et des interactions entre microstructure et corrosion (et plus précisément le comportement électrochimique). Une fois les principaux éléments théoriques exposés, les chapitres suivants présenteront la démarche et les résultats expérimentaux, associés également à des notions théoriques lorsqu'elles sont utiles pour une meilleure compréhension des problématiques.

Dans le Chapitre 2, une étude de la plasticité de l'acier inoxydable lean duplex S32304 sera présentée. A partir d'une confrontation avec les éléments de la littérature, un schéma des effets attendus de la déformation sur la corrosion sera dressé. Les méthodes de préparation et déformation des échantillons utilisés pour l'étude de la corrosion par voie électrochimique seront également expliquées. La préparation de deux coulées d'aciers monophasés à composition chimique proche de chacune des phases cristallographiques de l'acier inoxydable lean duplex sera également décrite, et ces matériaux caractérisés.

Ensuite, les Chapitres 3 et 4 présenteront l'étude électrochimique des matériaux de référence et déformés. Dans le Chapitre 3, il sera question de choisir le milieu et le protocole de l'étude expérimentale, ainsi que de procéder à des essais électrochimiques classiques, sur des échantillons macroscopiques issus de la préparation mécanique. L'évolution des paramètres caractérisant la corrosion en fonction des conditions et niveaux de déformation sera étudiée et confrontée avec les résultats sur des matériaux-modèle de la littérature. Dans le Chapitre 4, une étude par électrochimie locale, à l'aide de microcapillaires), viendra compléter l'approche, le but de ce dernier chapitre étant de distinguer les comportements de chacune des phases cristallographiques de l'acier inoxydable lean duplex.

A la fin de chacun des chapitres, un résumé contenant les aspects les plus importants dans la construction de la thèse sera dressé. La conclusion rappellera uniquement les résultats nécessaires pour répondre à la problématique posée.

CHAPITRE 1



ON APPELLE GENERALITE TOUTE GENERALITE PLUS GENERALE
QUE LES GENERALITES QU'ELLE GENERALISE

CHAPITRE 1

DEFORMATION PLASTIQUE DES MATERIAUX METALLIQUES ET IMPACT SUR LA RESISTANCE A LA CORROSION

L'impact de la déformation plastique sur la résistance à la corrosion est l'objet principal de ces travaux. Seulement, ce sujet se situe à l'interface de deux domaines très vastes des sciences des matériaux - la plasticité et la corrosion -, et une multitude de façons d'aborder la problématique proposée existe. En effet, la déformation plastique peut être obtenue par différents moyens, comme par exemple la traction, le laminage ou encore l'emboutissage, chaque méthode impactant les propriétés du matériau de façon spécifique. De même, le domaine de la corrosion comprend, entre autres, la corrosion uniforme, la corrosion par piqûres et la corrosion sous contrainte, qui dépendent à leur tour des milieux employés. Par ailleurs, les comportements aussi bien en déformation qu'en corrosion sont inhérents au type d'alliage étudié, ce qui requière de l'attention lors de l'analyse des travaux existants dans la littérature.

Plus que de simplement évaluer le comportement en corrosion dans des conditions spécifiques et pour une méthode de déformation précise, il a été souhaité que ce travail apporte des éléments de compréhension généraux sur l'influence de la déformation sur la corrosion des aciers inoxydables. Pour rendre cela possible, il est nécessaire de trouver des points communs à tous les cas de figure pouvant se présenter. Cela se traduit par revenir aux bases de chacun des deux domaines d'études, et de travailler autant que faire se peut avec des paramètres universels et des variables d'état.

C'est dans cet esprit que ce chapitre a été rédigé. Son but est de proposer une synthèse transposable des travaux répertoriés dans la littérature, de façon à guider les choix de la présente étude, principalement en ce qui concerne l'évaluation et l'interprétation de la corrosion. Cette interprétation demandera une compréhension intégrale des phénomènes de plasticité. Ainsi, il a été décidé de présenter, dans un premier temps, l'état de l'art sur la déformation plastique, puis de décrire les phénomènes d'interaction déformation-corrosion.

Ce chapitre est donc divisé en deux grandes parties. Dans la première, la déformation plastique des métaux est abordée sous différents angles. Une approche macroscopique rappelle les bases des caractérisations mécaniques liées à la déformation, puis les mécanismes physiques sont évoqués et le rôle des dislocations est expliqué. Une fois l'impact de la plasticité dans le volume abordé, les conséquences sur la surface du matériau sont décrites, faisant apparaître notamment la notion de marche de glissement. Enfin, un résumé sur la déformation plastique des aciers inoxydables duplex est présenté, avec la distinction des effets sur chacune de ses phases cristallographiques.

La deuxième partie de ce chapitre traite des interactions déformation-corrosion. Dans le but de répondre au besoin de travailler avec des éléments transposables aux différentes conditions et types de corrosion, les bases des interactions métal-liquide sont abordées et une importance majeure est accordée à l'électrochimie. Les changements dans les réactions électrochimiques ayant lieu sur les surfaces solides déformées sont analysés dans le cadre du domaine d'études appelé «mécanochimie». Les effets sur la réaction de dissolution du métal et ceux sur la réduction du proton, éléments fondamentaux dans la corrosion des métaux, seront examinés séparément. La distinction entre les effets d'origine thermodynamique et cinétique sera faite. A ce stade, les contributions des contraintes appliquées, des structures de dislocations, et de l'émergence des marches de glissement seront exposées.

Une fois les bases posées, quelques travaux de la littérature apportant des résultats expérimentaux dans différentes conditions seront passés en revue. Des résultats sur différents alliages métalliques, y compris des aciers inoxydables, seront confrontés aux comportements attendus d'après les éléments mécanochimiques présentés précédemment. Un bilan des aspects les plus importants des interactions déformation-corrosion sera dressé. Cela permettra d'élaborer un programme d'étude répondant aux attentes de ce travail.

1.1. DEFORMATION PLASTIQUE DES METAUX – CAS DES ACIERS INOXYDABLES DUPLEX

Tous les métaux sont soumis à des contraintes mécaniques à un moment donné de leur cycle de vie. Ces contraintes entraînent une réponse : la déformation. La façon dont le matériau se déforme caractérise son comportement mécanique. Ce comportement, différent pour chaque alliage métallique, s'impose souvent comme point incontournable aussi bien dans le processus de fabrication que dans le cahier des charges des produits finaux.

Il existe différentes manières d'introduire la mécanique des métaux. Il est possible, par exemple, de débiter par une approche macroscopique en traitant des cas de déformations de pièces. Une première approche au niveau de l'échelle atomique est également envisageable. Quel que soit l'ordre choisi, ces deux visions vont de paire, et se complètent l'une l'autre. Ici, l'approche macroscopique sera traitée en premier. Les manifestations à l'échelle atomique viendront ensuite approfondir le sujet.

1.1.1. APPROCHE MACROSCOPIQUE DE LA DEFORMATION DES METAUX

Une bonne façon d'observer le comportement mécanique d'un matériau métallique consiste à le soumettre à des tests de déformation. Afin d'assurer l'uniformité de tels essais, certaines notions spécifiques sont aujourd'hui communément admises. Très répandues au sein de la communauté des ingénieurs en mécanique et des métallurgistes, ces notions le sont beaucoup moins auprès des corrosionnistes. Elles seront passées ici en revue.

1.1.1.1. Essai de traction, contrainte et déformation

Dans son ouvrage «*Materials science and engineering : an introduction*», W. Callister [11] commence par expliquer qu'il y a trois façons principales d'appliquer une contrainte : en traction, en compression et en cisaillement. Différents tests existent pour évaluer chacun de ces types de contraintes de manière spécifique. Dans le cadre présent, seuls les essais visant à caractériser les comportements en traction seront traités. Les contraintes de cisaillement seront brièvement abordées.

L'essai de traction est l'un des tests mécaniques les plus répandus, et permet de déterminer plusieurs propriétés importantes. Il consiste à déformer une éprouvette, souvent jusqu'à la rupture, en appliquant une charge (ou force) uniaxiale parallèlement à son axe le plus long dans une machine de traction. Même si la plupart des éprouvettes sont de section circulaire, des éprouvettes à section rectangulaire (éprouvettes plates) existent également (**Figure 1.1**). C'est le cas par exemple des éprouvettes fabriquées à partir de tôles d'acier de faible épaisseur. La configuration en « haltère » permet de confiner la déformation dans la zone de plus faible largeur au centre de l'éprouvette, et de s'assurer que la rupture ne s'effectuera pas au niveau des extrémités, qui servent à immobiliser l'éprouvette dans les mors de la machine de traction.

Une fois l'essai démarré, l'éprouvette est souvent déformée à une vitesse constante. La force imposée par la machine de traction et le déplacement (mesuré au centre de l'éprouvette à l'aide d'un extensomètre) sont enregistrés de façon simultanée et continue. Lorsque l'éprouvette rompt ou que le déplacement souhaité est atteint, l'essai est arrêté et les données enregistrées. Si les valeurs

de la force sont représentées sur l'axe des ordonnées et celles du déplacement sur l'axe des abscisses (**Figure 1.2**), deux régimes peuvent être identifiés.

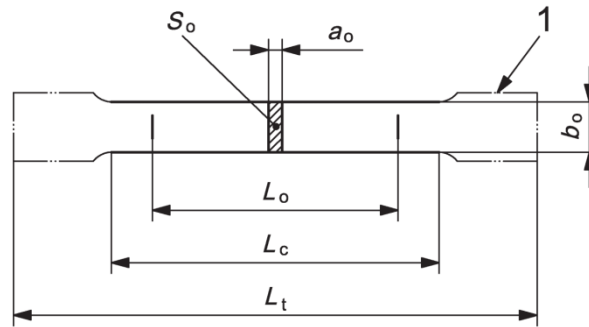


Figure 1.1 : Plan d'éprouvette de traction plate normalisée [12]

Au début de l'essai, la force requise pour étirer l'éprouvette d'un déplacement donnée suit une tendance linéaire : c'est le domaine de déformation élastique. Cela signifie que, si l'essai était interrompu dans cette zone du diagramme, l'éprouvette reprendrait sa forme initiale. En revanche, lorsque l'essai se poursuit au-delà du point A, connu sous le nom de limite d'élasticité, il y a déformation permanente. En effet, si l'éprouvette est relâchée au point B, par exemple, le retour à la force nulle suivra le chemin B-C, parallèle à la droite de déformation élastique. Comme indiqué par les deux flèches en bas du diagramme, le métal rétrécira donc d'une longueur correspondant à la déformation élastique, mais ne retrouvera pas complètement ses dimensions initiales : cette différence correspond à la déformation plastique [13].

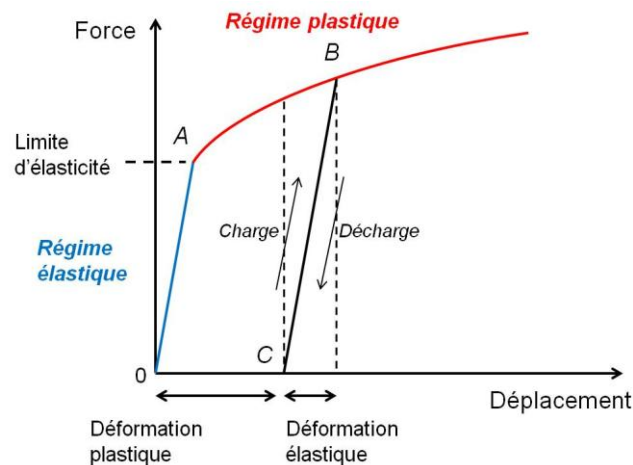


Figure 1.2 : Courbe force-déplacement d'un essai de traction montrant les régimes de déformation élastique et plastique

Contrainte et déformation nominales (ou conventionnelles) et réelles

Deux manières différentes se présentent pour décrire la force et le déplacement lors d'un essai de traction. Premièrement, en normalisant la force F par rapport à la section transversale initiale A_0 de l'éprouvette, la contrainte nominale (ou conventionnelle) σ_n est obtenue :

$$\sigma_n = \frac{F}{A_0} \quad 1-1$$

Si la longueur initiale de l'éprouvette est notée l_0 et la longueur actuelle est notée l , la déformation nominale ε_n , souvent appelée allongement, vaut :

$$\varepsilon_n = \frac{l - l_0}{l_0} \quad 1-2$$

Alternativement, la force peut être normalisée en fonction de la section transversale actuelle A , ce qui mène à la contrainte réelle σ . Analogiquement, la déformation réelle est basée sur le fait que la « longueur initiale » change constamment. A partir d'un incrément de longueur dl , un incrément de déformation $d\varepsilon = dl/l$ peut être calculé. Le **Tableau 1.1** donne les expressions des contraintes et déformation réelles, ainsi que les relations les reliant aux grandeurs nominales. Il faut noter que pour les petits déplacements, c'est-à-dire dans le domaine élastique, la réduction de la section transversale de l'éprouvette est négligeable. Les deux définitions de contrainte sont donc équivalentes.

Tableau 1.1 : Expressions de contrainte et déformation réelles et relations avec les grandeurs nominales

	<i>Contrainte</i>	<i>Déformation</i>
<i>Grandeurs réelles</i>	$\sigma = \frac{F}{A}$	$\varepsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right)$
<i>Relation entre grandeurs réelles et conventionnelles</i>	$\sigma = \sigma_n \frac{l}{l_0}$	$\varepsilon = \ln(1 + \varepsilon_n)$

Un essai de traction peut ainsi être décrit sous la forme d'une courbe contrainte-déformation nominale (conventionnelle) ou réelle. Bien que la connaissance des définitions des grandeurs réelles soit nécessaire à l'interprétation de certains résultats de la littérature, seuls des courbes nominales apparaîtront dans le cadre expérimentale de cette thèse.

Contrairement au diagramme force-déplacement, les courbes nominales (**Figure 1.3**) ne dépendent pas des dimensions de l'éprouvette analysée. Quelques points caractéristiques de ces courbes méritent d'être soulignés. La limite d'élasticité, appelée R_e , est la contrainte au dessus de laquelle le matériau se déforme plastiquement. Cette valeur n'est cependant pas la plus adaptée pour caractériser le début de la déformation plastique des métaux. En effet, comme il est souvent difficile de déterminer un point exact où la tendance perd sa linéarité, il est préférable d'utiliser une valeur moins arbitraire. De ce fait, il est habituel d'utiliser plutôt la valeur appelée $R_{p0,2}$: c'est la contrainte pour laquelle il y a 0,2% de déformation plastique. Pour cela, il faut tracer une ligne qui coupe les abscisses à 0,2% de déformation et qui soit parallèle à la droite élastique. L'endroit où cette droite coupe la courbe nominale de traction donne la valeur de $R_{p0,2}$.

La grandeur R_m est également importante car représente la résistance mécanique. Il s'agit de la contrainte nominale maximale supportée par le métal avant rupture. Cela signifie que, lorsque cette contrainte aura été atteinte au cours de l'essai, le fait de maintenir la charge correspondante entraînera la rupture de l'éprouvette. Le point de rupture est schématisé sur les diagrammes par l'astérisque, et la déformation associée est appelée allongement à rupture, $A\%$.

Il faut toutefois rester prudent lors de l'interprétation du diagramme nominal. En effet, il peut amener à croire que, une fois le point de résistance mécanique atteint, la contrainte nécessaire pour poursuivre la déformation du matériau diminue. Or ce n'est pas le cas. En effet, si sur ce diagramme la contrainte nominale diminue légèrement après le point R_m , c'est parce qu'en ce point il y a un début de ce qu'on appelle la striction. La striction est la réduction de la section transverse de l'éprouvette en son centre, caractérisant le passage dans le domaine de la plasticité hétérogène, dans lequel la conservation du volume n'est plus respectée. Etant donné que le diagramme nominal prend en compte la section de départ A_0 , et non pas la section actuelle A , la contrainte affichée peut être très inférieure à la contrainte que voit l'éprouvette au niveau de la striction. La courbe réelle est donc plus adaptée à l'observation du domaine plastique après striction. Sur une courbe réelle, la dérivée est positive sur tout le domaine plastique : plus le métal est déformé, et plus la contrainte nécessaire pour continuer à le déformer sera élevée. Ce phénomène est appelé écrouissage.

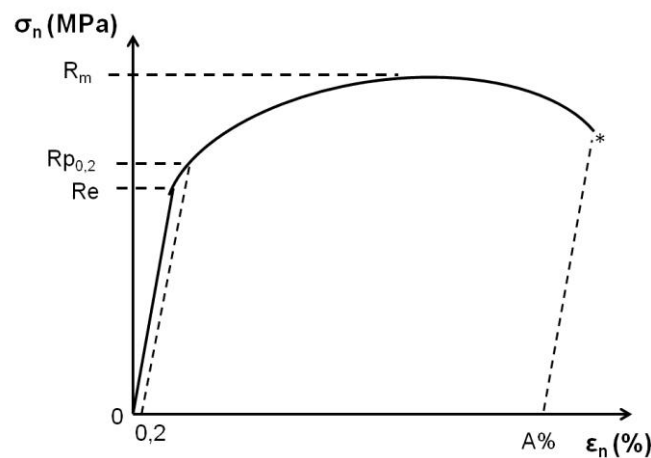


Figure 1.3 : Courbe de traction nominale avec les grandeurs caractérisant le comportement mécanique

Coefficient d'écrouissage et Critère de Considère

Au-delà de la limite d'élasticité, ou d'un point de vue plus pratique au-delà de $R_{p0,2}$, afin de pouvoir continuer à déformer le matériau en traction d'une quantité $d\epsilon$, il faut faire varier la contrainte réelle σ de $d\sigma$. La valeur $\frac{d\sigma}{d\epsilon}$ est appelée coefficient d'écrouissage n , et constitue aussi une grandeur caractéristique du comportement mécanique d'un matériau. L'écrouissage renseigne sur les mécanismes de déformation, qui seront abordés dans la partie 1.1.2, mais permet aussi de déterminer sur une courbe de traction le point exact où débute la striction. En effet, lorsque $\frac{d\sigma}{d\epsilon} = \sigma$, la striction apparaît. Ce critère s'appelle le critère d'instabilité de Considère [14]. Il permettra dans la présente étude de déterminer le niveau de déformation à ne pas dépasser afin de que la déformation plastique soit homogène au sein de l'éprouvette de traction. Il est à noter que ce critère doit être calculé sur la courbe de traction réelle.

1.1.2. MECANISMES PHYSIQUES DE LA DEFORMATION

Tout objet soumis à un effort se déforme. Cependant, chaque matériau a sa propre manière d'accommoder la déformation. Comme décrit précédemment, l'essai de traction uniaxiale est un moyen de caractériser le comportement mécanique d'un métal à l'échelle macroscopique. Il met en évidence l'existence d'un domaine de déformation élastique et d'une région plastique. A partir des différents types de courbes de traction, il est possible de déterminer des paramètres mécaniques, tels que le module et la limite d'élasticité, la résistance mécanique, le coefficient d'écrouissage et l'allongement à la rupture.

Malgré tout, les essais mécaniques ne suffisent pas à la compréhension phénoménologique de la déformation. Pour cela, une approche à l'échelle de la microstructure, voire à l'échelle atomique, est nécessaire. Dans ce chapitre, les mécanismes d'élasticité et de plasticité à ces échelles sont rappelés. Seuls les aspects jugés les plus pertinents dans le cadre de cette thèse sont abordés. Le résumé présenté ici est en partie inspiré des chapitres écrits par Anne-Françoise Gourgues-Lorenzon et Yvan Chastel, dans le cours « Matériaux pour l'ingénieur » des Mines ParisTech [15], [16].

1.1.2.1. Limite d'élasticité dans les métaux – existence des dislocations

Sommairement, l'élasticité dans les métaux peut être schématisée par un modèle électrostatique basé sur la force de liaison entre deux atomes à partir de la somme des potentiels attractifs, U_a , et répulsifs, U_r , qui sont fonction de la distance interatomique r . D'une manière plus imagée, les liaisons atomiques peuvent être représentées par des ressorts qui, lorsque étirés ou compressés, auront tendance à revenir à leur longueur initiale. Ce phénomène est à l'origine du régime de déformation élastique observé lors du tracé d'une courbe de traction, et explique pourquoi une éprouvette métallique reviendra à sa forme initiale lorsqu'elle est déformée dans ce domaine [16].

Pour les faibles écartements à la distance interatomique initiale r_0 , la force nécessaire à la déformation peut être approximée par une tangente à la courbe de traction. Lorsque l'écartement à r_0 devient important dans le sens d'une augmentation de r , l'évolution de la force passe par un maximum à r_{max} pour ensuite diminuer et atteindre des valeurs négligeables. Cela représente la rupture irréversible de la liaison atomique, et donc une sortie du domaine élastique. Seulement, la contrainte macroscopique correspondante à F_{max} serait beaucoup plus élevée que les contraintes effectivement mesurées sur un matériau réel lors du passage dans le domaine plastique.

La contrainte reliée à la force maximum F_{max} correspondrait théoriquement à la limite d'élasticité macroscopique du matériau, étant donné qu'au-delà de ce point il y a rupture de la liaison atomique. Cette contrainte sera ici appelée σ_0 . La déformation ε_0 qui y est associée est donnée par :

$$\varepsilon_0 = \ln\left(\frac{r_{max}}{r_0}\right) \quad 1-3$$

L'évolution de la contrainte en fonction de r peut être supposée de forme sinusoïdale pour l'intervalle de déformation allant de 0 à ε_0 :

$$\sigma = \sigma_0 \sin\left(\frac{\pi\varepsilon}{2\varepsilon_0}\right) \quad 1-4$$

Etant donné que la pente du domaine élastique, aussi appelée module d'Young s'écrit

$$E = \left. \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=0} \quad 1-5$$

et que la déformation critique ε_0 vaut généralement 0,25, il vient :

$$\frac{\sigma_0}{E} \approx \frac{1}{2\pi} \quad 1-6$$

Les résultats des estimations théoriques de ces rapports *limite d'élasticité / module d'Young* sont compris entre 1/20 et 1/10. Lorsque ces mêmes rapports sont déterminés expérimentalement à partir d'essais de traction sur des céramiques ou certains polymères, les résultats sont assez cohérents avec la théorie. Néanmoins, ce n'est pas le cas pour les métaux. En effet, pour ces matériaux les rapports σ_0/E sont beaucoup plus faibles, pouvant être de $1/10^2$, voire $1/10^5$ pour les métaux faiblement alliés. Cet écart important avec la théorie s'explique par le fait que celle-ci ne prend pas en compte l'existence des défauts de structure, qui rendent la déformation plastique plus facile. Ces défauts, appelés dislocations, baissent la limite d'élasticité à un niveau bien inférieur à ce que ne peut prévoir un modèle comme celui des potentiels électrostatiques. Par ailleurs, le déplacement des dislocations constitue le principal mécanisme de déformation plastique des métaux. Cela sera passé en revue dans la partie qui suit.

1.1.2.2. Généralités sur la plasticité

Comme cela vient d'être évoqué, le plus important des mécanismes physiques de la déformation plastique des métaux fait intervenir des défauts de structure appelés dislocations [17]. Ces défauts, ainsi que leur rôle, seront décrits ici. Des généralités sur la plasticité des monocristaux seront ensuite abordées, avant que le cas des polycristaux ne soit traité. L'origine du phénomène d'écrouissage, responsable du durcissement du métal avec la déformation, sera également expliquée.

Même si la déformation plastique des métaux résulte en grande partie du déplacement des dislocations, d'autres mécanismes existent. C'est le cas du maclage, qui concerne certains métaux de structure CFC. Après un bref descriptif des structures cristallines pertinentes dans le cadre de cette thèse (CFC et CC), ce mécanisme, présent uniquement dans une des deux structures, sera expliqué en introduisant la notion d'Energie de Faute d'Empilement. Enfin, un troisième mécanisme important, la plasticité induite par transformation de phase, sera décrit.

Défauts de structure : les dislocations

Les structures cristallines constitutives des métaux sont en réalité très rarement parfaites. Il existe une grande diversité de défauts qui assurent les propriétés des matériaux cristallins. Ces défauts sont souvent classés selon la dimension de l'espace dans lequel ils agissent : défauts ponctuels (dimension 0), défauts linéaires (dimension 1), défauts surfaciques (dimension 2) et

défauts volumiques (dimension 3). Etant donné que ce sont les défauts linéaires (dislocations) qui jouent le rôle le plus important lors de la déformation plastique, seuls ceux-ci seront traités en détail.

Les dislocations représentent des distorsions locales du réseau atomique. Trois types sont à distinguer : dislocations coin (frontière d'un plan « supplémentaire » de l'espace), dislocations vis et dislocations mixtes (aspect à la fois coin et vis) (**Figure 1.4**) [15].

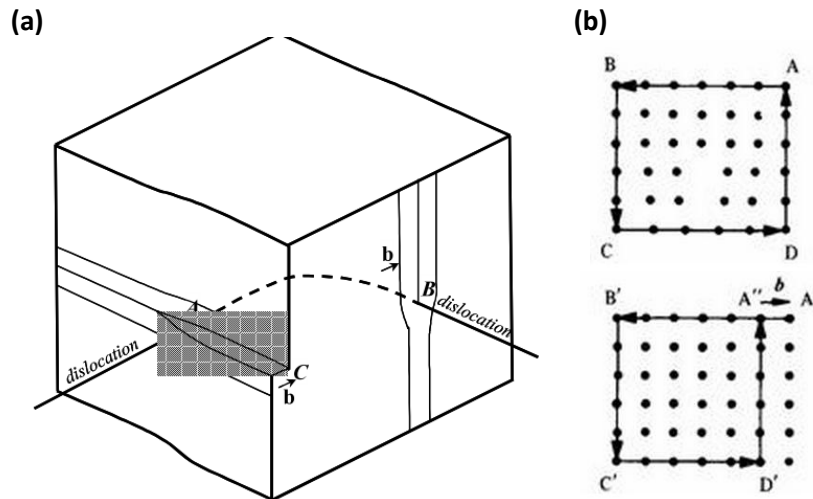


Figure 1.4 : Dislocations : (a) ligne de dislocation présentant un caractère coin en B et vis en A-C, (b) circuit de Burgers : en haut avec la dislocation et en bas dans le même cristal parfait, le défaut de fermeture étant le vecteur de Burgers $\vec{b}$ [15]

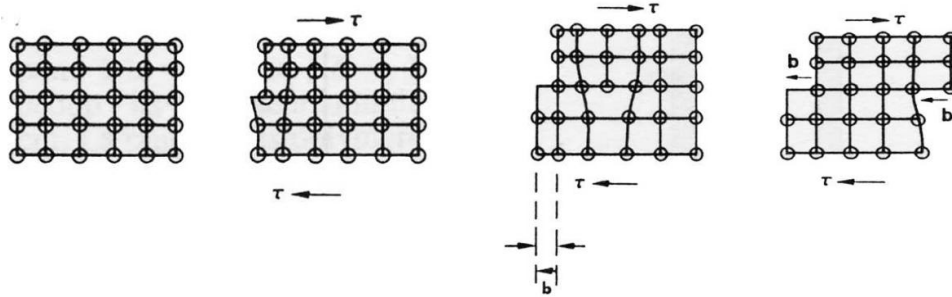
Deux vecteurs caractérisent les dislocations. Le vecteur ligne, qui suit la ligne de dislocation, et le vecteur de Burgers, qui caractérise le défaut. La méthode permettant de déterminer le vecteur de Burgers consiste à tracer deux circuits sur un plan perpendiculaire à la ligne de dislocation (**Figure 1.4b**) ; Un premier autour d'une dislocation, et un deuxième dans une région du cristal parfait. Lors du tracé du premier circuit, le nombre de « pas » réalisés pour revenir au point de départ A est compté. Pour le deuxième circuit, en partant d'un point A', le circuit doit être fermé tout en effectuant le même nombre de « pas » que pour le circuit précédent. Le « défaut de fermeture » correspond au vecteur de Burgers.

Mouvement des dislocations et systèmes de glissement

Sous l'effet de l'application d'une contrainte, ce sont les dislocations qui, en se déplaçant, assurent la déformation du matériau. Deux types de mouvement de dislocations peuvent être rencontrés : le glissement et la montée. La montée étant principalement active en déformation à chaud, lorsque la diffusion est importante, seul le glissement sera traité ici.

Afin de comprendre les mécanismes de déformation plastique à l'échelle des plans atomiques, il est important de rappeler la notion de contrainte de cisaillement τ . Effectivement, c'est sous l'effet d'une contrainte parallèle à deux plans atomiques favorables au glissement que celui-ci aura lieu. Ce mouvement est schématisé dans le cas d'une dislocation coin (**Figure 1.5a**).

(a)



(b)



Figure 1.5 : Déformation plastique du réseau atomique par le glissement des dislocations : (a) cisaillement d'un bloc atomique en deux parties avec le passage d'une dislocation de vecteur de Burgers $\vec{b}$ d'après [16]; (b) représentation du glissement d'une dislocation par analogie au mouvement de la chenille

Pour un plan d'atomes perpendiculaire à la ligne de dislocation comme le montre la **Figure 1.5**, à l'approche de la ligne de dislocation une liaison atomique est rompue pour qu'une nouvelle liaison soit créée. C'est ce mécanisme qui permet de diminuer drastiquement l'énergie nécessaire au glissement de deux plans atomiques voisins l'un par rapport à l'autre, et qui explique la différence entre les limites d'élasticité théorique et expérimentale mentionnée plus haut.

La traversée du matériau par une dislocation induit une translation élémentaire d'amplitude b , correspondant au vecteur de Burgers de cette dislocation, et c'est le passage d'un nombre élevé de dislocations qui permettra l'obtention d'une déformation plastique à l'échelle macroscopique par glissement progressif. Cela peut être imagé par le déplacement d'une chenille, chaque cycle de mouvements représentant le passage d'une dislocation de vecteur $\vec{b}$ (**Figure 1.5b**). La répétition du mouvement déterminera la distance totale de laquelle la chenille s'est déplacée, tout comme le nombre de dislocations pour la déformation du métal.

Dans chaque matériau, et en fonction du plan atomique concerné, le glissement d'une dislocation demande l'application d'un certain niveau d'effort. La valeur de contrainte de cisaillement nécessaire pour vaincre les forces de frottement du réseau et déplacer la dislocation sera d'autant plus importante que les dislocations rencontreront des obstacles dans leur parcours. D'ailleurs, dans la plupart des cas cette valeur croît au fur et à mesure que le matériau est déformé. Ceci peut être dû à une augmentation du nombre de dislocations, ce qui entraîne leur blocage mutuel : c'est l'explication à l'échelle atomique du phénomène d'écrouissage.

Cela illustre l'importance du mode de répartition des dislocations dans un matériau. Les matériaux peuvent être classés en deux catégories différentes en fonction de cette distribution :

- Ceux dans lesquels les dislocations sont peu mobiles et réparties de façon homogène ;
- Et ceux dans lesquels les dislocations se regroupent et s'enchevêtrent délimitant ainsi des cellules d'écrouissage, qui peuvent aussi être qualifiées de sous-grains.

Outre la répartition des dislocations, les différents types de plans atomiques jouent aussi un rôle important dans les propriétés mécaniques. En effet, pour qu'une dislocation puisse glisser, le

plan atomique concerné doit être propice à ce glissement. Il s'avère que les plans de plus forte densité atomique sont les plans où le glissement est favorable. Les directions de glissement sont aussi les directions les plus denses. Le **Tableau 1.2** présente les plans et directions de glissement pour les cristaux CC (cubique centré) et CFC (cubique à faces centrées) :

Tableau 1.2 : Plans et directions de glissement pour les structures cristallines cubique à faces centrées (CFC) et cubique centrée (CC)

Structure cristalline	Plans de glissement	Directions de glissement
CFC	{111}	<110>
CC	{100}, {112}, {123}	<111>

Un plan et une direction de glissement constituent un système de glissement. Il faut noter que l'activité des systèmes de glissement peut varier en fonction des conditions extérieures et notamment de la température.

Facteur de Schmid et cas des solides polycristallins

Etant donné que la déformation plastique dépend directement des systèmes de glissement et que le nombre de ceux-ci est limité, un nombre discret de modes de déformation est toujours imposé. Lorsqu'un échantillon métallique monocristallin est soumis à une force F en traction uniaxiale, seule la composante projetée sur un système de glissement activable peut engendrer une déformation plastique. Soit un cylindre de section S_0 soumis à une force de traction F (**Figure 1.6**) :

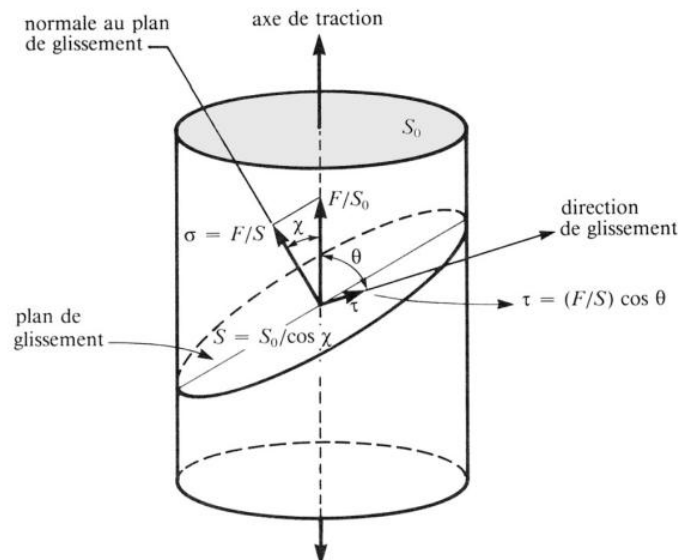


Figure 1.6 : Projection de la force appliquée sur un plan de glissement et contrainte de cisaillement τ dans une direction de glissement [16]

Pour le système de glissement indiqué sur l'image, l'expression de la contrainte de cisaillement τ s'écrit :

$$\tau = \frac{F}{S_0} \cos \theta \cos \chi \quad 1-7$$

Le terme $\cos \theta \cos \chi$ est appelé facteur de Schmid. Il permet de calculer la contrainte macroscopique nécessaire à l'activation d'un système de glissement donné. Comme cela peut être déduit de cette expression, les systèmes de glissement présentant une orientation qui entraîne une valeur de cosinus élevée seront activés en premier (pour des plans de glissement équivalents). En outre, la valeur maximale du facteur de Schmid est obtenue pour des angles θ et χ de 45° , et vaut 0,5. Ainsi la contrainte de cisaillement que voit une dislocation vaudra au maximum la moitié de la contrainte engendrée par la force appliquée. Ces considérations montrent aussi que la déformation plastique est de nature anisotrope dans les matériaux polycristallins.

Ce caractère anisotrope de la déformation est renforcé par la nature polycristalline de la grande majorité des métaux. En effet, il est largement connu que les matériaux métalliques sont, dans la plupart des cas, constitué d'un assemblage de grains. Ces derniers sont des régions du volume du solide dans lesquelles la cristallinité est respectée, autrement dit ce sont des éléments monocristallins qui, mis les uns à coté des autres, constituent le matériau polycristallin en son intégralité. Etant donné que l'orientation cristalline change d'un grain à l'autre, le facteur de Schmid sera différent pour chaque grain. Le comportement mécanique global du solide sera donc directement lié au caractère plus ou moins aléatoire de la distribution d'orientation des grains. Par ailleurs, le fait que les grains présentent une orientation cristallographique privilégiée porte un nom : un tel matériau est dit texturé. La texture cristallographique peut être générée lors de la solidification du métal, des étapes de production et même pendant la déformation plastique.

Origine de l'écrouissage et structures hétérogènes de dislocations

Dans un matériau recristallisé, la densité initiale de dislocations est de l'ordre de 10^8 m^{-2} [18]. Cependant, ce nombre augmente de manière importante en cours de déformation. Cela est notamment dû au mécanisme de multiplication des dislocations de Frank & Read, très bien détaillé dans la littérature [19, Part. 5.3.2].

En début de déformation, les dislocations peuvent glisser facilement sur des distances relativement importantes. Néanmoins, celles-ci ne franchissent pas les joints de grains et très difficilement les précipités, les plans de glissement n'étant pas continus au-delà de tels obstacles. Ainsi, une accumulation de dislocations devant ces défauts ou hétérogénéités peut avoir lieu, et des empilements de dislocations sont formés. Etant donné que les dislocations se multiplient en cours de déformation et que leur nombre augmente très rapidement en début de déformation, la quantité de dislocations accumulées augmente également très vite. Cela rend le glissement des dislocations mobiles de plus en plus difficile, et résulte, d'un point de vue macroscopique, en une augmentation de la contrainte nécessaire à continuer la déformation du métal. Il s'agit de la première étape, ou stade, de l'écrouissage.

Lorsque le matériau est suffisamment écroui et qu'un certain niveau de contrainte est atteint, des plans de glissement secondaires sont activés et les dislocations qui s'y trouvent peuvent glisser. Elles s'accumuleront devant tous les obstacles mais aussi devant les empilements de dislocations déjà formés. A partir d'un certain nombre, elles formeront des substructures hétérogènes, comme par exemple des cellules de dislocations. Ces cellules présentent des « parois », dans lesquels la concentration de dislocations est importante, et un « cœur », où leur nombre est bien moins élevé. Dans ce deuxième stade d'écrouissage, la contrainte à imposer pour que le matériau continue à se déformer augmente moins vite que dans le premier stade.

Dans le troisième stade d'écrouissage, la contrainte atteint des valeurs permettant de déplacer les dislocations vis ou une partie dans des plans différents des plans sur lesquels ces dislocations étaient immobilisées. Ce mécanisme est appelé le glissement dévié. Ces glissements dans des plans inclinés par rapport aux plans principaux, entraîne le croisement de dislocations, ce qui renforce la microstructure cellulaire. A la fin de ce stade, le matériau se fragilise.

Comme décrit ci-dessus, lors de l'écrouissage, des substructures de dislocations peuvent être formées. Ainsi, des régions à haute et à faible densités de dislocations sont créées. Différents paramètres influencent la formation de ces substructures [20] :

- Des paramètres intrinsèques au matériau (phase, précipités, texture)
- Des paramètres extrinsèques (température, vitesse de déformation)

La **Figure 1.7** résume la contribution de chacun de ces paramètres.

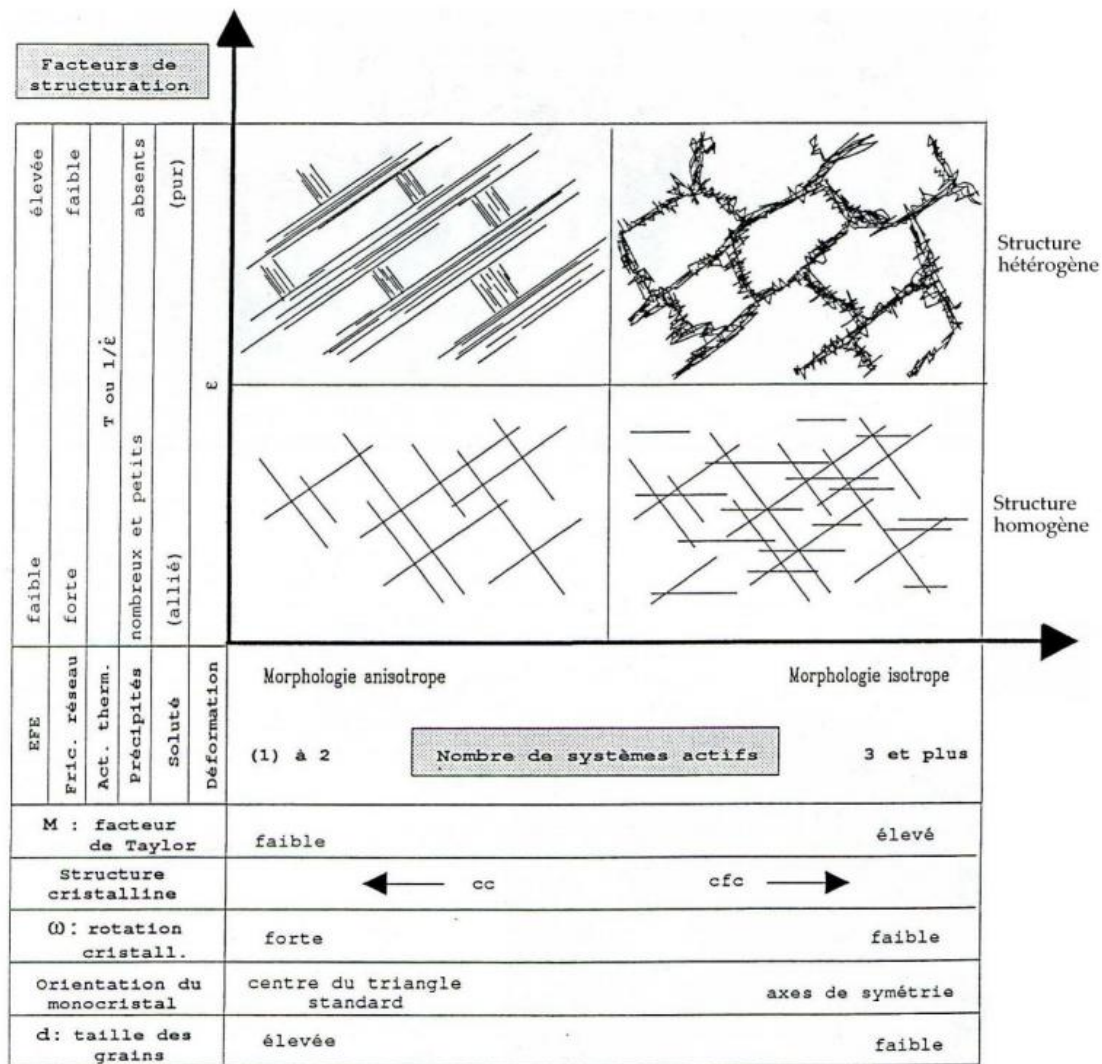


Figure 1.7 : Tableau synthétique sur l'influence de différents paramètres sur les structures hétérogènes de dislocations [21]

Parmi ces différents paramètres, le rôle de l'Energie de Faute d'Empilement (EFE) mérite d'être évoqué. En effet, ce paramètre influe sur les structures de dislocations pour les matériaux à structure compacte cubique à faces centrées (CFC), et également sur les mécanismes auxiliaires de déformation plastique dans ces matériaux, qui seront traités ultérieurement.

Energie de Faute d'Empilement et influence sur les structures de dislocations dans les CFC [18]

Dans les matériaux présentant une structure compacte cubique à faces centrées (CFC), les atomes sont organisés suivant un empilement de plans dits denses ABCABCABC (**Figure 1.8a**). Lors de la déformation plastique, les dislocations se déplacent de façon à faire glisser les plans denses les uns par rapport aux autres. Les vecteurs de Burgers de ces dislocations correspondent aux plus petites distances respectant la périodicité. Dans les structures CFC, les vecteurs de Burgers des dislocations dites « parfaites » sont du type $\vec{b} = \frac{1}{2} a \langle 110 \rangle$, a étant le paramètre de maille de la structure. Cependant, les dislocations, afin de réduire l'énergie du système, peuvent se dissocier pour créer des dislocations dites partielles ou de Shockley de vecteur de Burgers $\vec{b}_s = \frac{1}{6} a \langle 211 \rangle$ (**Figure 1.8b**).

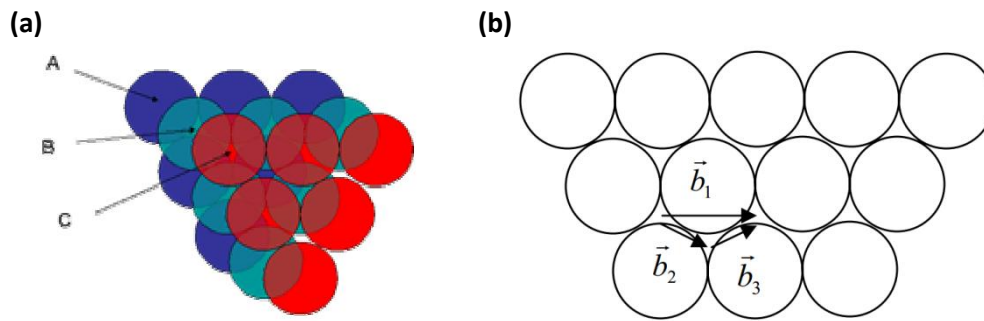


Figure 1.8 : (a) Empilement de plans atomiques ABC dans une structure cubique à faces centrées (CFC) ; (b) Dissociation d'une dislocation parfaite b_1 en deux dislocations partielles b_2 et b_3 [5]

Ainsi, le glissement d'une dislocation parfaite déplace un plan de glissement sur lui-même. Un plan de type A, B, ou C reste A, B ou C. Par contre, quand la dissociation a lieu, le glissement du à b_s se fait hors plan : un plan A est amené en position B, B en C et C en A. La dissociation a lieu car la norme du vecteur b_s est petite, cela est donc favorable énergétiquement, mais cela crée un défaut dans l'empilement des plans denses. Il peut ainsi y avoir des suites de plans de type ABCACABC. Ces défauts sont appelés fautes d'empilement, et leur existence est énergétiquement défavorable. La différence énergétique entre un réseau compact parfait et un réseau présentant une faute d'empilement correspond à l'énergie de faute d'empilement (EFE), souvent exprimée par unité de surface de défaut. Plus cette énergie est faible et plus un matériau sera susceptible de présenter de tels défauts dans son empilement naturel de structure CFC. Cette énergie varie avec la température et la composition chimique du métal.

Lorsque l'EFE est faible, les dislocations partielles peuvent se former plus facilement. Cela signifie que, lorsque la contrainte augmentera lors de la déformation, les dislocations auront moins tendance à effectuer du glissement dévié (emprunter d'autres plans de glissement), car la dissociation « étale » la dislocation dans son plan, et une recombinaison des partielles est nécessaire pour avoir du glissement dévié. Ainsi, plus l'EFE sera faible, et plus le glissement sera de caractère planaire et s'effectuera à l'aide de très peu de plans de glissement. Naturellement, cela dépendra aussi de l'orientation des grains et des plans de glissement (Facteur de Schmid). Pour des déformations très importantes, des plans de glissement secondaires ou tertiaires pourront être activés.

Pour des matériaux CFC à haute EFE, le glissement dévié peut avoir lieu. Ce phénomène est à l'origine de la formation des cellules de dislocations dans ces matériaux, car en permettant aux dislocations de changer de plan, les dislocations pourront plus facilement s'organiser en cellules.

1.1.2.3. Mécanismes auxiliaires de déformation plastique dans les métaux CFC

Plus que simplement jouer un rôle sur le type de glissement (planaire ou dévié) et donc sur les structures de dislocations, l'énergie de faute d'empilement (EFE) impacte et définit le mécanisme dominant de déformation d'un matériau CFC. Pour une EFE qui diminue, les modes privilégiés de déformation plastique sont les suivants [18] :

- Glissement dévié
- Maillage mécanique (effet TWIP)
- Transformation martensitique (effet TRIP)

Ces deux mécanismes de déformation supplémentaires seront brièvement présentés.

Maclage mécanique (effet TWIP)

Le maclage ou « twinning » en anglais se caractérise par l'apparition, dans un grain, d'une zone « désorientée en miroir » par rapport à l'orientation principale du grain (**Figure 1.9a**). Ces zones maclées peuvent apparaître par recristallisation du cristal, ou par déformation plastique (effet TWIP : TWinning Induced Plasticity).

Le maclage est un mécanisme de plasticité qui peut venir s'ajouter au mode de déformation par glissement des dislocations. Dans ce type de déformation, une partie du cristal est cisailée et forme de nouvelles interfaces selon les plans denses avec les parties non cisailées. Il est observable surtout dans les métaux où le nombre de systèmes de glissement est réduit, comme par exemple les structures hexagonales compactes ou cubiques à faces centrées.

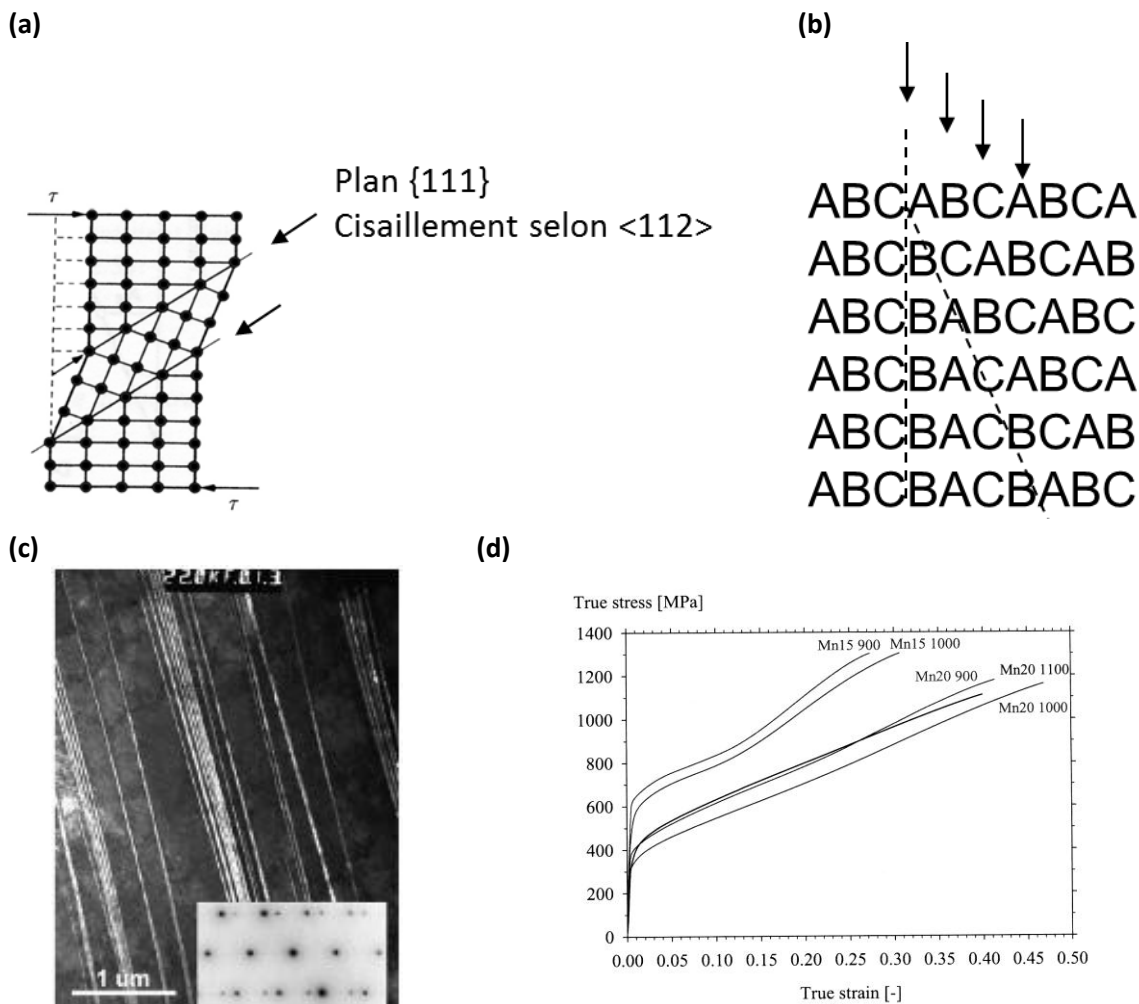


Figure 1.9 : Système et microstructure de maclage, influence sur les propriétés mécaniques en traction

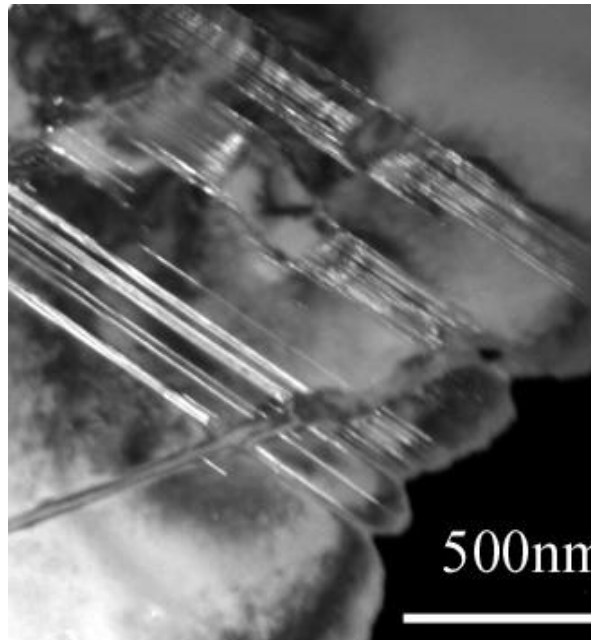
Le maclage mécanique se produit par un mécanisme dit « de pôle » [22], où une dislocation dissociée tourne autour d'une dislocation vis, émettant ainsi, à chaque plan, une partielle de Shockley. Celles-ci décalent l'empilement, et conduisent à la construction d'une zone maclée

(Figure 1.9b). La géométrie de la macle obtenue est lenticulaire. L'intervention de ce mécanisme entraîne un durcissement très fort du matériau, sans perdre en allongement.

Transformation martensitique (effet TRIP)

L'effet TRIP (Transformation Induced Plasticity) est observé au départ dans des aciers [23] par la formation d'une structure martensitique hexagonale induite par la déformation plastique. Cette fois, la déformation plastique n'engendre pas une symétrie cristalline (maclage), mais la mise en œuvre d'une nouvelle phase, la martensite ϵ . Cette structure pourrait apparaître selon un mécanisme similaire au mécanisme de pôle, mais avec le défaut d'empilement effectué tous les deux plans (**Figure 1.10**) [24].

(a) Martensite ϵ dans un acier 304L, déformé 5% à 77K



(b) Mécanisme de formation de la martensite hexagonale

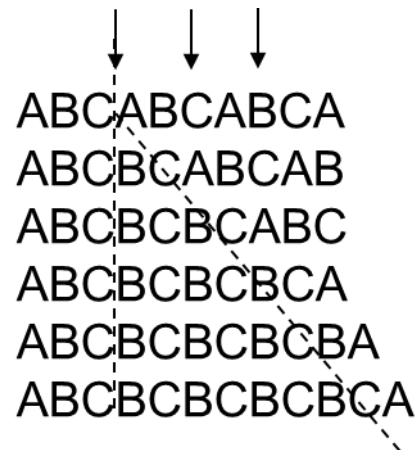


Figure 1.10 : Illustration de la géométrie de la martensite ϵ

L'écrouissage dû au développement de la martensite est également très fort, similaire à celui obtenu par maclage.

La formation de macles ou de martensite dépend de l'énergie de faute d'empilement. Par exemple, l'énergie de faute d'empilement augmentant avec la température, des aciers peuvent montrer un effet TRIP à très basse température, TWIP à température moyenne, et du glissement « normal » à haute température.

1.1.3. DEFORMATION PLASTIQUE : IMPACT SUR LA SURFACE

La déformation, puis plus en détail la déformation plastique, ont brièvement été traitées du point de vue macroscopique mais également à l'échelle de la microstructure. Ces éléments introduits sont indispensables à une première approche du comportement mécanique des métaux. Néanmoins,

dans le cadre de cette thèse, si la mécanique est digne d'être étudiée c'est grâce à son impact sur un élément capital de la corrosion d'une pièce : sa surface. Avant d'aborder davantage la mécanistique de la déformation des alliages métalliques, il est donc important de savoir comment la rugosité de la surface en est impactée.

1.1.3.1. Marches de glissement

Comme vu précédemment, lors de la déformation plastique les dislocations se déplacent et traversent le matériau. Sous le mouvement d'un grand nombre de dislocations dans un même plan cristallin, un groupe de plans atomiques sera déplacé d'une distance élémentaire donnée, tout comme le pli dans l'exemple du tapis. En surface, l'apparition de marches de glissement traduira ce glissement d'un bloc d'atomes par rapport aux autres (**Figure 1.11**).

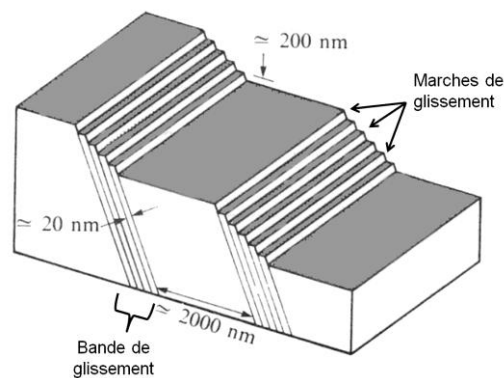


Figure 1.11 : Schéma indiquant les marches de glissement à la surface du métal d'après [6]

Ces marches, lorsqu'elles sont suffisamment hautes et en fonction de leur espacement, peuvent être observées sous la forme de lignes de glissement en surface du matériau (**Figure 1.12a**). Au fur et à mesure que le niveau de déformation augmente, d'autres systèmes de glissement sont activés. Cela se manifeste par l'émergence de nouvelles lignes de glissement suivant d'autres directions (**Figure 1.12b**).

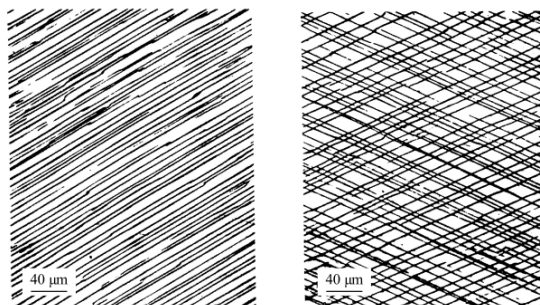


Figure 1.12 : Lignes de dislocations en surface d'un métal : (a) Lignes parallèles témoignant de l'activation d'un seul plan de glissement, puis (b) Apparition de lignes dans une deuxième direction traduisant l'activation d'un deuxième plan [16]

1.1.3.2. Rugosité à l'échelle mésoscopique

Comme vu précédemment, chaque grain dispose de son propre comportement vis-à-vis d'une sollicitation extérieure du solide qu'il constitue. Compte tenu de cette notion de singularité de chaque grain et des aspects propres à la déformation plastique, notamment le passage de la déformation plastique homogène à hétérogène, il vient que la combinaison de ces deux aspects ne sera pas sans conséquence pour la surface du métal.

De fait, la déformation plastique d'une tôle implique l'activation de systèmes de glissement spécifiques à l'orientation de chaque grain par rapport à l'axe de contrainte. Selon que les principaux systèmes d'un grain soient activés plus ou moins tardivement au cours de la déformation, des disparités entre les grains peuvent apparaître. Dans les cas extrêmes, certains grains seront éventuellement en train de subir de la striction alors que d'autres auront à peine subi un début de déformation plastique. En surface, ces disparités peuvent dans certains cas se traduire par des différences d'altitude entre les grains, créant un aspect de rugosité dit en « peau d'orange ».

Outre les phénomènes qui viennent d'être évoqués, les grains d'extrême surface seront bien évidemment concernés par le développement des marches de glissement. Afin de mieux accommoder la déformation, et étant donné leur degré de liberté supplémentaire suivant l'axe normal à la surface du substrat métallique, ces grains pourront également subir un phénomène de rotation en cours de déformation.

Le lien entre déformation plastique globale et évolution de la rugosité de surface n'est pas facile à établir car il dépend de plusieurs paramètres. Dans son manuscrit de thèse, A. Guillotin [25] les passe en revue en se basant sur des études antérieures. En fonction de leur pertinence pour notre étude, ces analyses seront reprises ici.

Influence de la structure et de l'orientation cristallographiques

L'importance des systèmes de glissement lors de la déformation plastique a largement été traitée précédemment. Étant donné que le nombre de ces systèmes est directement lié au type de structure cristalline, K. Osakada *et al.* [26] ont observé expérimentalement une différence de rugosité de surface dans trois échantillons à réseaux cristallins différents. En effet, plus le nombre de systèmes cristallins est important, et moins il y a formation de rugosité de surface : CC (48 systèmes) < CFC (12 systèmes) < HC (3 systèmes). Ceci est dû au fait qu'un nombre élevé de systèmes permet de mieux accommoder la déformation dans toutes les directions de l'espace.

Dans le cas de l'aluminium, qui a été largement étudié, certains auteurs se sont également intéressés à l'influence de la texture cristallographique sur la rugosité [27]–[29]. Selon les orientations cristallographiques de deux grains voisins, il y aurait deux comportements différents. Certains couples de grains accommoderaient la déformation par rotations individuelles et occuperaient des crêtes. D'autres couples accommoderaient la déformation par création de lignes de glissement à leur surface et peuplèrent les vallées. Lee *et al* [29] concluent également que l'interaction entre grains qui a un impact sur la rugosité de surface englobe bien évidemment l'interaction dans un même plan de tôle parallèle à la surface, mais surtout l'interaction entre grains situés dans différentes sous-couches du matériau. Toutes ces interactions seraient générées par des incompatibilités de déformation entre deux grains présentant des réponses différentes à la

sollicitation mécanique. Une structure très texturée pourrait atténuer la formation de rugosité car les incompatibilités seraient mieux réparties.

Influence de la rugosité initiale et de la sollicitation extérieure imposée

Quelques études ont abordé l'influence de la rugosité initiale de la tôle sur le développement de la rugosité avec la déformation. Certaines concluent que l'amplitude de rugosité initiale serait simplement additive à celle générée par la déformation [30], [31]. D'autres, que la présence avant déformation de défauts de surfaces réguliers est suffisante pour modifier le développement de la morphologie de la rugosité durant la déformation [32], [33].

Si l'influence de la rugosité initiale est un peu controversée, l'impact de la sollicitation extérieure imposée l'est un peu moins. En effet, plusieurs auteurs [26], [30], [34]–[36] ont observé une dépendance linéaire de la rugosité avec le taux de déformation, lorsque celui-ci n'est pas très important.

Influence du rapport taille de grains / épaisseur de la tôle

Les grains sont à l'origine de la création de rugosité mésoscopique. Leur taille est un paramètre important et joue un rôle dans ce phénomène. Il a été démontré expérimentalement que le taux de rugosité, c'est-à-dire l'amplitude d'augmentation de la rugosité en fonction de la sollicitation mécanique, est d'autant plus important que la taille de grain est élevée [26], [34], [37], [38]. Cela est cependant valable uniquement lorsque la taille de grain est petite devant la surface de la tôle de métal. De fait, plus la taille de grain augmente, plus la contribution mécanique individuelle du grain devient importante dans la formation de rugosité.

1.1.4. DEFORMATION DES ACIERS INOXYDABLES DUPLEX

Malgré leur caractère biphasé, les aciers inoxydables duplex se comportent de manière semblable à celle des aciers monophasés en ce qui concerne la déformation d'un point de vue macroscopique, si ce n'est que globalement leurs caractéristiques mécaniques sont meilleures. En revanche, à l'échelle du grain, la coexistence de deux phases introduit un degré de complexité supplémentaire à l'étude des mécanismes de la déformation dû aux interactions entre celles-ci.

Dans ce chapitre, les spécificités du comportement macroscopique des aciers inoxydables duplex seront brièvement passées en revue. Ensuite, les phénomènes de plasticité à l'échelle de la microstructure ainsi que leur impact sur la surface seront traités. Cette dernière partie présente un intérêt majeur dans le cadre de cette étude, car elle permettra de comprendre les origines de l'influence de la déformation plastique sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables duplex.

1.1.4.1. Comportement macroscopique et anisotropie

Les aciers inoxydables duplex présentent une résistance mécanique globalement supérieure à celle des aciers inoxydables austénitiques, avec cependant un allongement à rupture inférieur. Le **Tableau 1.3** résume ces propriétés pour certaines nuances de différentes familles d'aciers inoxydables laminés à froid et recuits produits par APERAM.

Tableau 1.3 : Caractéristiques mécaniques d’aciers inoxydables produits par Aperam – Essais de traction uniaxiale suivant la direction de laminage (DL)

	Désignation ASTM	Rp _{0,2} (MPa)	Rm (MPa)	A%
Ferritiques	430	330	500	26
	409	250	420	32
Austénitiques	304	300	650	54
	316L	300	620	52
Duplex	2205	620	840	29
	2304	550	730	30

Il est important de surligner que les valeurs données ci-dessus ont été obtenues à partir d’essais de traction uniaxiale dans la direction de laminage des tôles. En effet, des différences existent lorsque les mêmes essais sont effectués à, par exemple, 90° de la direction de laminage. Ce phénomène est appelé anisotropie mécanique, c’est-à-dire que les propriétés mécaniques du matériau sont différentes selon la direction spatiale analysée.

L’anisotropie mécanique est souvent attribuée à la texture cristallographique générée lors des étapes de laminage et traitements thermiques subséquents, mais elle peut aussi être influencée par des paramètres microstructuraux tels que la forme des grains ou la morphologie d’une éventuelle phase de renforcement [39]. Les aciers inoxydables duplex étant constitués de deux phases, ce dernier paramètre pourrait donc impacter leurs propriétés.

Différentes études ont observé des écarts entre les propriétés mécaniques en fonction de la direction de sollicitation pour des aciers inoxydables duplex laminés à chaud et/ou à froid [40]–[44]. Dans tous ces travaux, la résistance mécanique s’avère être plus importante dans la direction perpendiculaire à la direction de laminage que dans la direction parallèle. A. Mateo *et al* [43] expliquent qu’un effet de fibrage dû à l’élongation des phases observée dans des aciers inoxydables duplex laminés ne pourrait pas justifier un tel comportement, étant donné que pour d’autres matériaux structurés bien connus la résistance est plus importante parallèlement à la direction des fibres.

A partir de déterminations d’orientations cristallographiques en goniométrie à rayons-X, A. Mateo *et al* montrent que ce comportement peut être expliqué par la texture cristallographique. En effet, ils calculent le facteur de Taylor de la ferrite et de l’austénite pour trois directions distinctes : parallèle, perpendiculaire et diagonalement à la direction de laminage. Il s’avère que, pour les deux phases, le facteur de Taylor le plus élevé est celui de la direction perpendiculaire au laminage, ce qui signifie que, à valeurs de scission critique égales, cette direction présentera la limite d’élasticité macroscopique la plus élevée. Cela correspond bien aux résultats obtenus en traction uniaxiale.

Tout comme pour les aciers monophasés, l’anisotropie mécanique des aciers inoxydables duplex serait de ce fait due à la texture cristallographique et non pas à un éventuel effet de fibrage lié à la présence de deux phases. Par la suite, seuls les phénomènes ayant lieu lors de la déformation en traction suivant la direction de laminage seront abordés.

1.1.4.2. Aspects microstructuraux et mécanistiques de la plasticité

Lors de la déformation plastique des aciers inoxydables austéno-ferritiques, il est communément admis que les deux phases ne présentent pas le même comportement mécanique.

Cette hétérogénéité de la déformation au sein du matériau peut se traduire, entre autres, par des différences en termes de distribution de contraintes, de déformation élastique résiduelle du réseau atomique, d'écrouissage et d'évolution de la concentration et organisation des dislocations. Elle peut aussi être remarquée en surface, par une différence de l'aspect des marches de glissement [45]–[48].

La déformation globale d'un acier inoxydable duplex est d'autant plus difficile à prévoir que ses propriétés mécaniques ne sont pas une moyenne de celles de chacune des deux phases qui le constituent. L'étude des hétérogénéités engendrées est également complexe car la réponse de chaque phase diffère de celle d'un acier monophasé ferritique ou austénitique, en partie dû à leur morphologie en bandes après laminage et à la présence d'interfaces entre celles-ci [49].

Parmi les techniques utilisées pour étudier la déformation plastique des aciers austéno-ferritiques, figurent la corrélation numérique d'image, l'EBS (Electron Backscatter Diffraction), l'AFM (Atomic Force Microscopy), la diffraction de rayons-X ou encore de neutrons. Même si dans la littérature ces différentes techniques n'ont pas été appliquées aux mêmes nuances d'acier inoxydable duplex, globalement les conclusions convergent : la phase austénitique se déformerait avant la ferritique, et présenterait un volume ainsi que des structures de déformation plus prononcés [45]–[48]. Cela serait dû notamment au fait que, dans un acier inoxydable duplex, l'austénite correspondrait à la phase « molle », et la ferrite à la phase « dure ». Un niveau important d'énergie stockée dans l'austénite [45], ainsi que le fait de sa limite d'élasticité inférieure à celle de la phase ferritique permettraient donc d'activer les mécanismes de plasticité dans cette phase en priorité, alors que la ferrite resterait dans certains cas dans le domaine élastique de la déformation. Les contraintes résiduelles générées lors des procédés de fabrication, rapportées compressives pour la ferrite et de traction pour l'austénite, favoriseraient également ce schéma de déformation [48].

Par la suite, les hétérogénéités de la déformation plastique dans le volume des aciers inoxydables duplex seront détaillées sous deux aspects principaux : la répartition de la déformation et des contraintes, et les structures de dislocations. Les hétérogénéités de surface liées aux marches de glissements seront traitées ultérieurement.

Répartition de la déformation

A partir de mesures en EBS, S. Wronski *et al* [45] ont mis en évidence la répartition de la déformation de chaque phase d'un acier inoxydable duplex URN45N (22,4% Cr, 5,4% Ni, 2,9% Mo), équivalent S32205, laminé à chaud jusqu'à 15 mm d'épaisseur puis recuit. Pour ce faire, une éprouvette de traction cylindrique a été allongée jusqu'à la rupture, et les analyses EBS ont été effectuées à trois endroits différents d'un plan parallèle à la surface de laminage, représentant des niveaux de déformation différents (près de la zone strictionnée – très déformé ; entre la zone strictionnée et la tête de l'éprouvette – moyennement déformé ; près de la tête de l'éprouvette – faiblement déformé).

Afin d'obtenir des renseignements sur le degré de déformation dans chaque phase, la désorientation moyenne (*Kernel Average Misorientation* - KAM) a été analysée. Le KAM correspond à la moyenne des désorientations locales de chaque point par rapport à ses plus proches voisins, à l'exclusion des valeurs supérieures à une valeur limite, souvent de 15°, qui correspond aux joints de grains. Le KAM serait un bon outil pour caractériser le degré de déformation et serait très efficace dans la détermination du degré de recristallisation. Les résultats sont donnés en **Figure 1.13**.

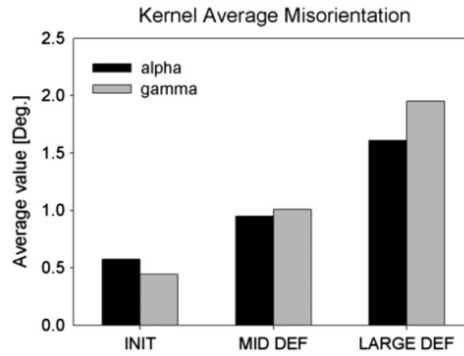


Figure 1.13 : Moyennes des désorientations du noyau (KAM) pour les phases ferritique et austénitique à trois niveaux de déformation

Le KAM montre que la désorientation croît avec la déformation, ce qui peut refléter une augmentation de l'inhomogénéité des structures internes des grains dû à l'apparition de substructures de dislocations. La légère différence de KAM observée pour l'état initial (non-déformé), où la valeur de KAM de la ferrite est supérieure à celle de l'austénite, pourrait correspondre à une recristallisation incomplète de cette phase. Cet effet serait rapidement rattrapé par une déformation plus importante dans l'austénite pour les niveaux de déformation supérieurs.

Avec d'autres méthodes, N. Tsuchida *et al* [47] étudient la déformation des aciers inoxydables duplex également. Ces auteurs évoquent la notion de phase « dure » et phase « molle » en cherchant à les identifier. Ils visent également à caractériser la répartition des contraintes entre les deux phases des duplex et à l'intérieur de chaque phase. La contribution de ces répartitions des contraintes sur le comportement mécanique global est schématisée en **Figure 1.14**. Une telle approche renseigne tout de même sur le degré de déformation puisque, comme l'affirment A. El Bartali *et al* [48], la déformation plastique serait plus importante dans la phase présentant la limite d'élasticité la plus basse, c'est-à-dire la phase « molle ».

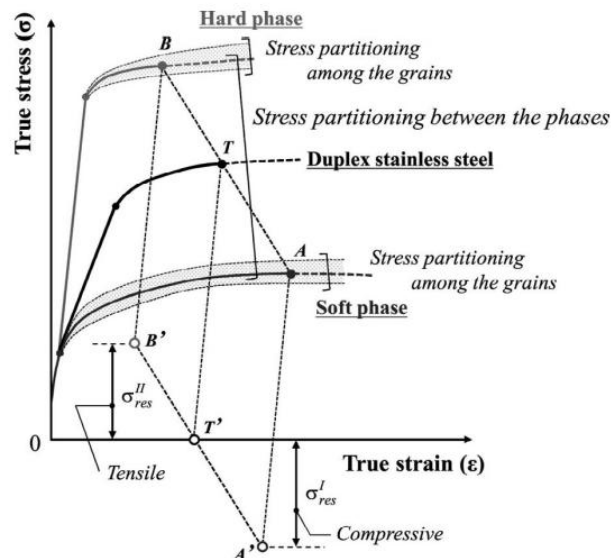


Figure 1.14 : Schéma de la courbe de traction d'un acier inoxydable duplex ainsi que des deux phases le constituant d'après N. Tsuchida *et al* [47]

L'étude de N. Tsuchida *et al* a évalué un acier inoxydable lean duplex S32101 et un super duplex S32506, tous deux laminés à froid respectivement jusqu'à 3 et 2 mm, puis recuits. Après des essais de traction uniaxiale interrompus à différents niveaux d'allongement, la déformation élastique résiduelle de réseau moyenne de chaque phase a été calculée à l'aide des paramètres de maille obtenus en diffraction. D'après la littérature, lorsque la contrainte appliquée est relâchée après une déformation en traction, des contraintes résiduelles de traction seraient observées dans la phase dure, et de compression dans la phase molle [50], [51]. Pour l'acier inoxydable super duplex S32506 (329J4L) la phase ferritique se trouve dans un état de traction après tous les niveaux de déformation macroscopique imposés et peut être considérée comme étant la phase « dure », alors que l'austénite est en compression et serait donc la « phase molle ». De plus, la différence de déformation résiduelle de réseau entre les phases n'a pas montré d'évolution significative avec une augmentation de la déformation globale.

En revanche, pour le lean duplex S32101, si la ferrite est également en traction, l'austénite ne présente pas de déformation résiduelle pour une déformation globale nulle (à la limite d'élasticité). Au fur et à mesure que la déformation plastique globale imposée croît, la déformation résiduelle dans l'austénite croît aussi pour, après une déformation globale rationnelle de $\epsilon=0,12$, dépasser celle de la ferrite. Cela signifie que, dans le cas de cet acier, il y a une inversion de phase « dure » et « molle » lorsque la déformation augmente.

Des résultats de diffraction de neutrons in-situ, ont montré que l'austénite était plus écrouie que la ferrite dans les deux nuances d'aciers. De plus, l'austénite de l'acier inoxydable lean duplex s'est avérée être plus écrouie que celle de l'acier inoxydable super duplex. Une des raisons pour cela serait la teneur en azote, plus élevée dans l'acier lean. L'abaissement de l'énergie de faute d'empilement (EFE) engendré par l'azote a été démontrée [52]. Comme expliqué précédemment, une faible EFE favorise le glissement planaire et donc la formation d'empilements de dislocations. Pour de forts niveaux de déformation, cela signifie que le matériau ne présente pas de diminution de l'écrouissage grâce au glissement dévié et à la formation de structures hétérogènes de dislocations. N. Tsuchida *et al* ont donc également réalisé des analyses en microscopie électronique en transmission et attestent avoir remarqué un développement de structures de cellules de dislocations dans les phases ferritiques des deux nuances ainsi que dans l'austénite de la nuance super duplex. Dans l'austénite de la nuance lean duplex, des défauts d'empilement auraient été observés, confirmant l'hypothèse formulée.

En somme, ces études montrent que pour trois nuances d'aciers inoxydables duplex (S32205, S32101, S32506) appartenant respectivement aux sous-familles dites standard, lean, et super duplex, l'austénite est la phase qui se déforme plastiquement en premier, et de façon plus prononcée. Cela est dû au fait que cette phase peut être considérée comme étant la phase « molle ». Elle présente une limite d'élasticité plus basse que celle de la ferrite. L'écrouissage de la phase austénitique est plus important que celui de la ferrite et il est directement lié à l'énergie de faute d'empilement (EFE), qui est à son tour fortement dépendante de la teneur en azote. Pour les teneurs en azote très élevées, comme c'est le cas pour les lean duplex, l'écrouissage de l'austénite peut être accru de façon importante à partir d'un certain niveau de pré-déformation plastique, au point de rendre cette phase plus « dure » que la ferrite, et inversant ainsi leurs rôles dans d'éventuelles déformations ultérieures.

Structures de dislocations et modes de déformation

W. Zielinski *et al* [52] ont effectué des déformations en traction in-situ en microscopie électronique à transmission conventionnelle (CTEM) et à haute tension (HVTEM). L'objectif était d'observer comment les dislocations évoluent au sein des phases d'un acier inoxydable duplex, notamment par une différenciation entre les rôles des relations d'orientations spéciales et aléatoires entre grains voisins d'austénite et de ferrite.

Leur étude a débuté par l'analyse de l'influence des relations d'orientations spéciales. Dans un premier temps, un bicristal a été fabriqué par diffusion à chaud d'un monocristal ferritique et d'un autre, austénitique, dont les compositions élémentaires sont données dans la référence [53]. L'orientation des monocristaux a été choisie sur la base de la relation d'orientations de Kurdjumov-Sachs. Cette relation établit que l'une des six directions de glissement dans l'austénite est parallèle à la direction de glissement dans la ferrite. Les deux phases du bicristal en question présentaient, à la fin du processus de fabrication, une déviation d'environ 6° par rapport à cette relation d'orientation spéciale.

Dans un premier temps (**Figure 1.15a**), un grand nombre de fautes d'empilement apparaît dans l'austénite, indiquant une activité de dislocations partielles. Ensuite, pour un stade de déformation supérieur (**Figure 1.15b**), le glissement est distribué dans les deux phases. Il en ressort que les sources de dislocations ont été activées dans la ferrite par une concentration localisée de contraintes suite à l'accumulation de dislocations dans l'austénite. Cependant, la distribution de la déformation est la même dans les deux phases du bicristal.

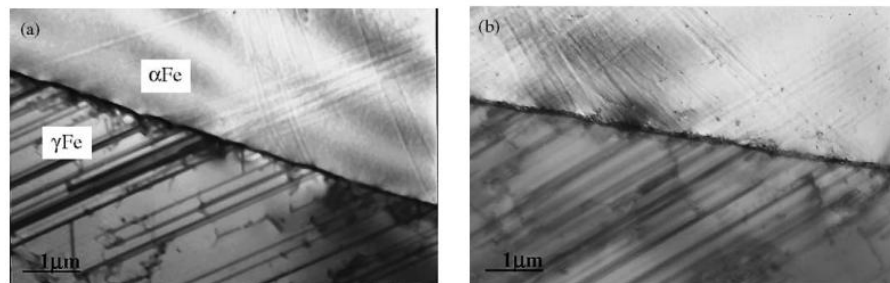


Figure 1.15 : Evolution de la structure de dislocations lors de la déformation d'un bicristal austénite-ferrite : (a) Premier stade de déformation, montrant des empilements de dislocations dans l'austénite ; (b) Deuxième stade de déformation, montrant une distribution du glissement dans les deux phases [52]

Afin d'approfondir les analyses sur les relations d'orientations spéciales, les auteurs ont observé l'évolution des structures de dislocations dans une zone spécifique d'un acier inoxydable duplex. Cet acier a été obtenu à partir d'un recuit du bicristal présenté précédemment. La zone choisie correspond à un des épaulements de la phase austénitique au niveau des interphases ferrite/austénite, ces zones sont susceptibles de concentrer les contraintes et de favoriser l'activité des dislocations. La **Figure 1.16** montre les structures de dislocations au premier stade de déformation dans une zone d'épaulement de l'austénite où la relation d'orientation ferrite/austénite diffère de seulement 2° de la relation spéciale de Kurdjumov-Sachs. Dans l'austénite, les séries de franges indiquent des fautes d'empilement et donc une activité partielle des dislocations. L'aspect courbé des dislocations dans la ferrite indique que leur source se situe au niveau de l'épaulement. La

forme des fautes d'empilement dans l'austénite indique qu'il y a transfert de glissement de l'austénite vers la ferrite.

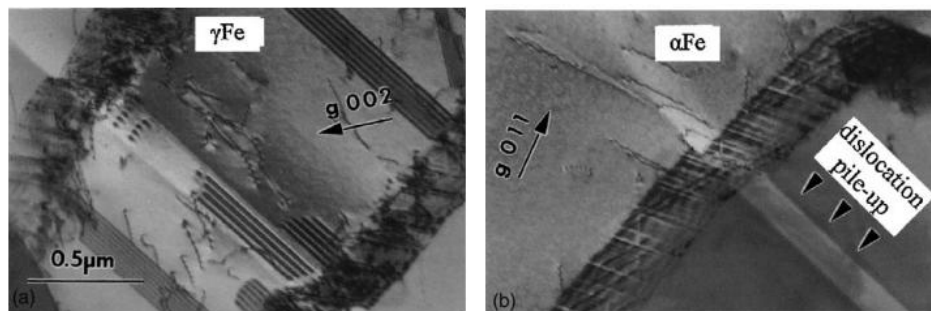


Figure 1.16 : Micrographies MET d'un acier inoxydable duplex : (a) Fautes d'empilement dans l'austénite ; (b) Zoom montrant le transfert de glissement de la région des fautes d'empilements de l'austénite vers la ferrite [52]

Afin d'étudier l'évolution des structures de dislocations dans le cas d'une relation d'orientation aléatoire entre l'austénite et la ferrite, c'est-à-dire différente de la relation spéciale de Kurdjumov-Sachs, une autre zone d'interphase de l'acier inoxydable duplex a été analysée (**Figure 1.17**). La relation d'orientation dans celle-ci diffère de 24° de la relation spéciale. Les lignes de glissement dans la ferrite ne suivent pas la direction de l'empilement de dislocations de l'austénite. Cela montre l'incompatibilité des systèmes de glissement entre les deux phases dans ce cas de figure. Le caractère ondulé des lignes de dislocations dans la ferrite indique le glissement dévié dans cette phase. Les dislocations dans la ferrite se propagent sur une zone importante, engendrant une distribution uniforme de déformation.

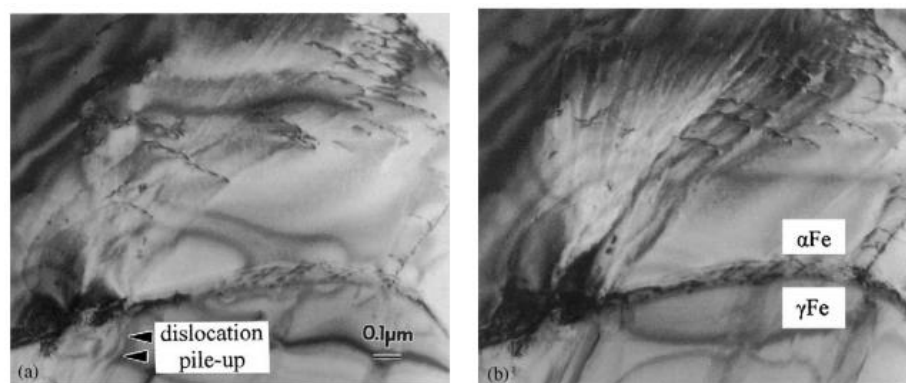


Figure 1.17 : Structure de dislocations au premier stade de déformation à l'interface ferrite/austénite dans un bicristal à relation d'orientation non favorable : (a) Empilements de dislocations dans l'austénite ; (b) Lignes de glissement dans la ferrite montrant l'incompatibilité des deux phases [52]

Les résultats des analyses en HVTEM ont corroboré ceux observés au CTEM. En conclusion, l'étude de W. Zielinski *et al* a montré que, dans le cas des relations d'orientation spéciales à l'interface ferrite-austénite, les dislocations émises des joints indiquent la compatibilité des systèmes de glissement des deux phases et favorisent la localisation de la déformation. Dans le cas des relations d'orientations aléatoires, l'incompatibilité des systèmes de glissement entraîne le glissement dévié des dislocations émises à partir des joints vers la ferrite, ce qui favorise la multiplication des dislocations et la formation de boucles et de débris. Les auteurs expliquent la

haute limite d'élasticité des aciers inoxydables duplex avec ce mécanisme particulier de transfert de glissement entre les phases lorsque les relations d'orientations aux interphases sont aléatoires.

Ces observations sont cohérentes avec les analyses en microscopie électronique en transmission effectuées par J. Moverare et M. Odén dans leur étude sur le comportement des aciers inoxydables duplex pré-déformés (**Figure 1.18**) [54]. Malgré le caractère non-monotone des déformations réalisées dans ces travaux, les structures de dislocations à déformation modérée ressemblent fortement à celles vues plus haut. L'austénite présente un caractère de glissement planaire, et ne développe pas de structure en cellules à ce stade de déformation. Les auteurs l'expliquent par la basse énergie de faute d'empilement de cette phase. La ferrite présente du glissement dévié avec une importante hétérogénéité des structures.

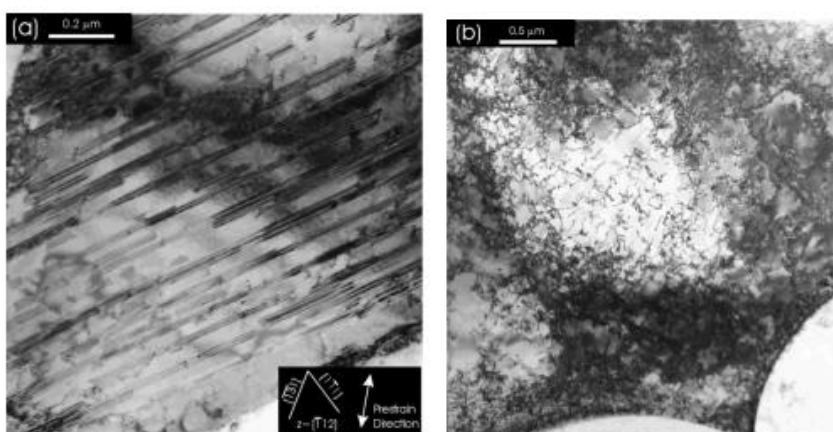


Figure 1.18 : Images en microscopie électronique à transmission sur acier inoxydable duplex UNS32304 montrant : (a) structure de dislocation planaire dans l'austénite ; (b) glissement dévié dans la ferrite [54]

Pour rappel, suite à des observations MET, N. Tsuchida *et al* attestent avoir observé des cellules de dislocations aux fortes déformations ($\epsilon=0,2$) dans la phase ferritique des deux nuances d'acier inoxydable duplex (Super et Lean), de même que dans l'austénite du super duplex. La phase austénitique du lean duplex, quant à elle, présentait des fautes d'empilement, expliquées par la teneur en azote élevée.

En somme, lorsque les résultats de ces différentes études sont comparés, il en ressort que les structures de dislocations dépendent de la phase considérée, des compositions chimiques, mais aussi du degré de déformation. En effet, l'austénite présente des évidences de glissement planaire pour les faibles et moyennes déformations, mais une organisation en cellules peut être observée pour les fortes déformations lorsque la teneur en azote n'est pas trop élevée et que son énergie de faute d'empilement est donc suffisamment importante. Dans le cas des lean duplex, étant donnée leur taux d'azote élevé, le glissement planaire serait le mode de déformation prépondérant dans l'austénite même à forte déformation.

D'autre part, les structures de dislocations et les modes de déformation dans la ferrite dépendraient, en plus du degré de déformation, du type de relation d'orientation à l'interface ferrite-austénite. Ainsi, pour les faibles déformations, lorsque les premières fautes d'empilements s'accumuleraient dans l'austénite, il pourrait y avoir soit un transfert de glissement vers la ferrite lorsque la relation d'orientation le permet, soit une émission de dislocations au niveau du joint de

phase vers la ferrite lorsque l'orientation n'est pas favorable. Dans le premier cas, le glissement resterait du type planaire dans la ferrite pour les stades subséquents de déformation, ce qui favoriserait une localisation de la déformation, puis seulement après deviendrait dévié. Dans le deuxième cas, puisque les dislocations apparaissent aux joints et qu'aucun plan n'est favorisé, le glissement serait directement de type dévié et entraînerait une propagation des dislocations sur une zone plus importante du grain, engendrant une déformation plus homogène.

1.1.4.3. Impact en surface - Marches de glissement

Comme expliqué dans la partie 1.1.3.1, la déformation plastique entraîne le développement de marches de glissement en surface du métal. Lorsque la préparation d'un échantillon métallique est suffisamment fine, ces marches peuvent être observées en microscopie électronique sous la forme de lignes. En microscopie à force atomique (AFM), elles peuvent non seulement être observées, mais leurs hauteurs et les distances qui les séparent peuvent être mesurées.

Si la microscopie électronique en transmission (MET) permet d'étudier les mécanismes de déformation des phases d'un acier inoxydable duplex de manière très localisée et uniquement sur des lames fines, l'AFM permet à son tour d'étudier l'impact de la déformation sur la rugosité de surface pour des zones beaucoup plus étendues. Les mesures sont donc plus représentatives et viennent compléter les observations au MET.

Aspect général des marches de glissement dans chaque phase

I. Serre *et al* [55] ont évalué le relief créé en surface suite à la déformation plastique en traction monotone d'un acier inoxydable duplex UR52N+ (super duplex au cuivre). Après quatre niveaux de déformation allant de 0,2% à 1,8%, des lignes de glissement ont été observées pour tous les stades et dans les deux phases de l'acier. Le nombre de ces lignes augmente avec la déformation plastique. Dans l'austénite, les lignes de glissement sont droites, souvent inclinées par rapport à l'axe de traction et souvent avec une longueur proche de la taille de grain (**Figure 1.19**). L'augmentation de la déformation plastique dans l'austénite a entraîné un glissement multiple, avec la présence de deux groupes de glissement dans un même grain. Ces résultats confirment ce qui a pu être observé dans le MET antérieurement, c'est-à-dire que le mode de glissement dans l'austénite est planaire.

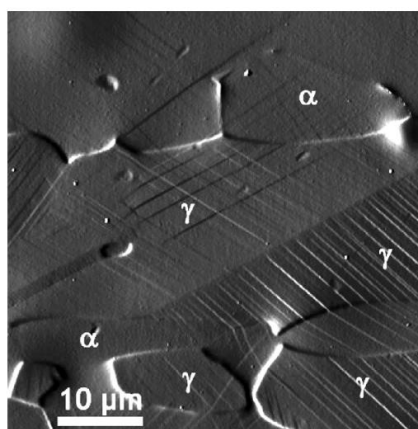


Figure 1.19 : Lignes de glissement droites dans l'austénite sur éprouvette d'acier inoxydable super duplex déformée à 1,8% - Glissement planaire [55]

Dans la ferrite, la morphologie des lignes de glissement s'avère plus complexe. Celles-ci ont pu être classées en deux groupes différents, chaque groupe comportant deux types de lignes distinctes (A1, A2, F1, F2) (**Figure 1.20**).

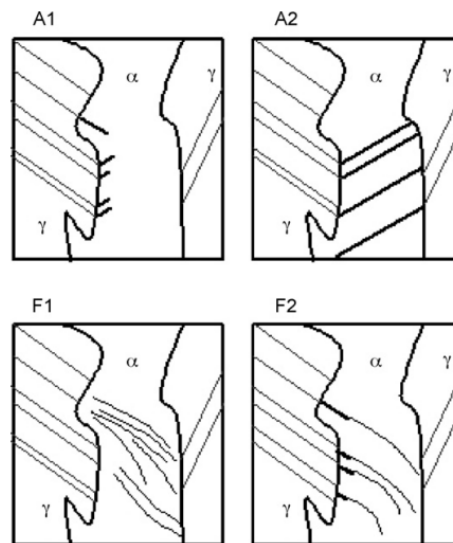


Figure 1.20 : Classifications des différents types de lignes de glissement dans la phase ferritique [55]

Les deux types du premier groupe, A1 et A2, ressemblent aux lignes de l'austénite (**Figure 1.21**). Ces lignes sont droites et commencent à la proximité des joints de phase ferrite/austénite. Elles semblent être en lien avec les lignes de glissement de la phase voisine. Les lignes de type A2 traversent le grain ferritique, contrairement à celles de type A1.

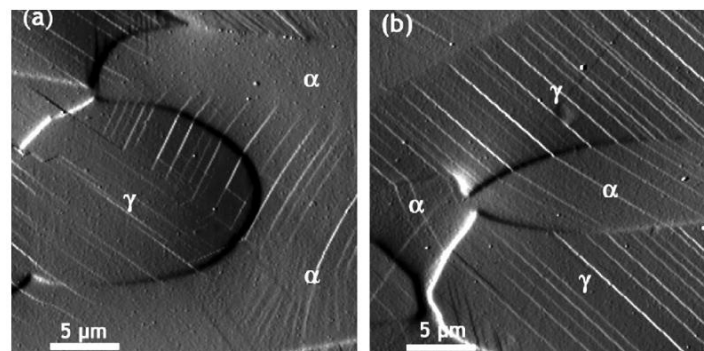


Figure 1.21 : Lignes de glissement dans la ferrite de type A1 (a), et A2 (b), pour une déformation de 1,8% [55]

Les lignes de glissement de types F1 et F2 sont quant à elles plutôt curvilignes (**Figure 1.22**). Le type F1 est observé au centre des grains ferritiques, avec une longueur inférieure à la taille de grain. Le type F2 présente une extrémité rectiligne à la proximité des joints ferrite/austénite, mais devient courbé pour s'arrêter sans toucher le joint à l'autre extrémité du grain. Parmi les quatre types de lignes de glissement observées dans cette étude, trois font intervenir de possibles interactions entre l'austénite et la ferrite au niveau des joints de phases. Les auteurs expliquent ce phénomène en se basant sur la compatibilité des systèmes de glissement de grains voisins régie par la relation d'orientation spéciale de Kurdjumov-Sachs, déjà évoquée précédemment. A partir de mesures EBSD, il a été considéré que, lorsque l'écart entre les systèmes de glissement voisins était inférieur à 10° par rapport à la valeur de la relation spéciale, ces systèmes étaient compatibles et les

lignes de glissement de l'austénite s'étendraient dans la ferrite. Si ce transfert est accompagné d'une promotion du cisaillement, le glissement peut traverser le grain (type A2). Sinon, soit il sera arrêté à la proximité du joint de phase (type A1), soit continuera par glissement dévié (type F2). Lorsqu'aucune compatibilité n'est observée entre les systèmes de la ferrite et de l'austénite, les grains ferritiques se déformeraient uniquement suivant les systèmes favorables de cette phase, correspondant aux lignes du type F1.

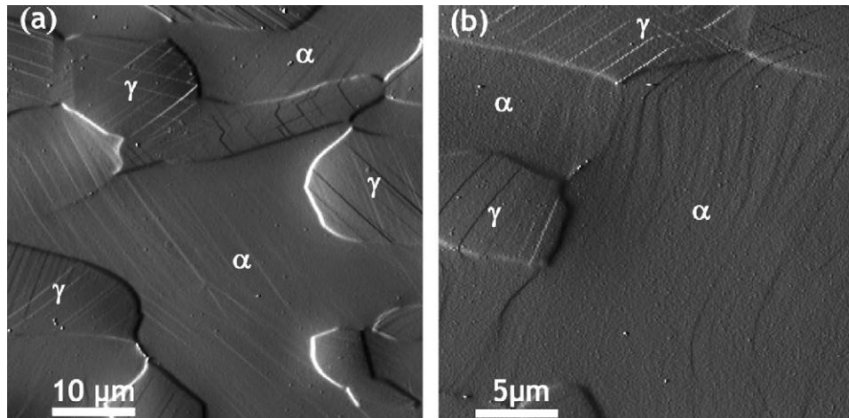


Figure 1.22 : Lignes de glissement dans la ferrite de type F1 (a), et F2 (b), pour une déformation de 1,8% [55]

S. Fréchard *et al* [46] se sont également intéressés à l'évolution des lignes de glissement suite à la déformation plastique en traction d'un acier inoxydable duplex Uranus 50 (nuance duplex standard) présentant un ratio austénite/ferrite d'environ 70/30. Dans leur étude, les auteurs ont combiné des analyses AFM in-situ avec de l'EBSD post-mortem afin de pouvoir comprendre l'interaction entre les phases austénitique et ferritique et la façon dont cela influe sur les lignes de glissement. Ces essais ont été effectués sur une éprouvette de morphologie particulière, qui ne permet pas un calcul précis du degré de déformation. Cette démarche a notamment permis de retrouver les coordonnées des systèmes de glissement correspondant à chaque ligne de glissement observée à l'AFM, et de connaître le nombre de dislocations à l'origine d'une ligne.

Leurs résultats correspondent d'une manière globale à ceux présentés plus haut, avec cependant quelques différences. L'austénite présente des lignes de glissement dès les premiers stades de déformation, et des systèmes secondaires, voire tertiaires, sont activés dans cette phase à partir d'une déformation seuil. Dans ces travaux, les lignes de glissement dans la ferrite étaient très peu visibles. Une analyse plus approfondie des images AFM a tout de même permis d'en observer quelques unes, certaines alignées à des lignes de l'austénite, et à partir de ces résultats deux mécanismes ont été déduits pour la déformation de la ferrite. Le premier serait dû à une accumulation de dislocations dans l'austénite, qui entraînerait une création de dislocations dans la ferrite. Le deuxième, pour des grains ferritiques très fins, correspondrait à un cisaillement du grain par la déformation de l'austénite voisine. Ce dernier mécanisme se base sur l'observation de lignes de glissement dans des grains ferritiques qui ne correspondent à aucun des systèmes de glissement de la maille cubique centré.

Nombre et hauteur des marches

Outre la forme des lignes de glissement et les modes de déformation des phases qui peuvent en être déduits, I. Serre et al [55] se sont également intéressés au nombre de lignes et à la hauteur des marches correspondantes. Le graphique de la **Figure 1.23** montre l'évolution du nombre de bandes de glissement en fonction du niveau de déformation.

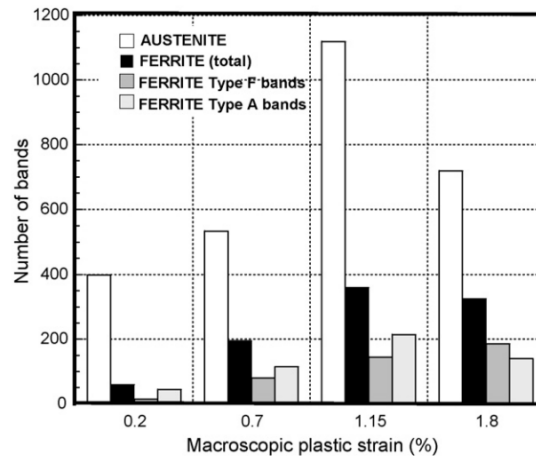


Figure 1.23 : Evolution du nombre de marches de glissement dans l'austénite et la ferrite en fonction du type de lignes de glissement et du niveau de déformation pour une zone analysée de $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ [55]

Le nombre total de dislocations dans l'austénite augmente jusqu'au niveau de déformation de 1,15% puis diminue. Dans cette phase, cela peut être expliqué à l'aide des profils montrés en **Figure 1.24**. En effet, pour le niveau de déformation 0,2% les marches sont bien espacées et leurs hauteurs peuvent être déterminées sans ambiguïté. En revanche, pour le niveau 1,15%, de nouvelles marches, plus étroites, surgissent en conséquence d'une déformation plastique plus importante. Etant donné que la hauteur relative entre deux marches ainsi que la distance les séparant diminuent, leur nombre se voit sous-estimé. En ce qui concerne la ferrite, le nombre de bandes de type A diminue, tandis que celles du type F augmente. Cela peut être dû au fait que des bandes de type A1 se transforment en type F2 en cours de déformation, et donc l'influence de l'austénite sur le mode de la déformation de la ferrite est moins important à partir du niveau 1,15%.

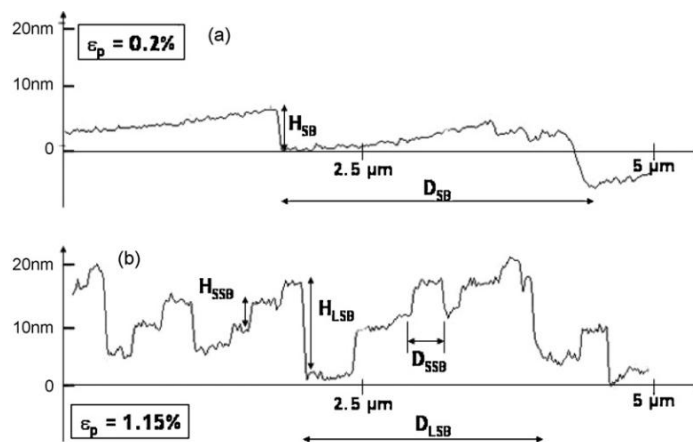


Figure 1.24 : Profils AFM de rugosité en surface de la phase austénitique pour les niveaux de déformation (a) 0,2% (a), et (b) 1,15% [55]

Pour conclure, les travaux présentés ici sont en accord avec ce qui a été vu précédemment concernant les mécanismes de déformation. Ainsi, le nombre de lignes de dislocations, et donc de marches de glissement, est plus prononcé dans la phase austénitique que dans la ferritique. Leur morphologie est linéaire dans l'austénite. Dans la ferrite, les lignes peuvent être curvilignes dû au glissement dévié. Quatre types de lignes ont été repérés dans cette phase, dont trois mettant en évidence le transfert de glissement à partir de l'austénite. Cela prouve également que, globalement, l'austénite se déforme plastiquement en premier.

S. Fréchard *et al* ont éprouvé une certaine difficulté à l'observation des lignes de glissement dans la ferrite et un de leurs mécanismes suggère une déformation des petits grains de ferrite par cisaillement, sans apparition de glissement préalable. Ces particularités pourraient découler du fait que l'acier étudié présentait un taux inhabituellement élevé d'austénite.

Des valeurs moyennes de hauteur de marches de glissement n'ont pas été précisées dans ces études pour des déformations monotones. Une éventuelle augmentation de la surface suite à l'émergence de ces marches n'a pas non plus été traitée. Il est cependant important de signaler que de telles caractéristiques sont potentiellement davantage liées à la composition et microstructure de chaque nuance d'acier et certainement au niveau de déformation étudié.

CONCLUSIONS SUR LA DEFORMATION DES ACIERS INOXYDABLES DUPLEX

Les aciers inoxydables biphasés duplex présentent une limite d'élasticité supérieure à celle des aciers austénitiques (environ 550 MPa au lieu de 300 MPa), avec cependant un allongement à rupture moindre (30% versus 50%). Ce comportement n'est pas le même en fonction de la direction analysée. Tout comme pour les aciers monophasés, l'anisotropie mécanique des aciers inoxydables duplex serait due à la texture cristallographique et non pas à un éventuel effet de fibrage lié à la présence de deux phases.

Quelle que soit la sous-famille d'acier inoxydable duplex (lean, standard et super duplex), l'austénite est la phase qui se déforme plastiquement en premier et de façon plus prononcée. Effectivement, étant donné que sa limite d'élasticité est inférieure à celle de la ferrite, elle constitue la phase « molle » du matériau. L'écrouissage de l'austénite est plus important que celui de la ferrite et est directement lié à l'énergie de faute d'empilement (EFE), qui est à son tour fortement dépendante de la teneur en azote. Pour les aciers inoxydables lean duplex, qui seront étudiés dans le cadre de cette thèse et qui ont une forte teneur en azote, l'écrouissage de l'austénite peut être accru de façon importante à partir d'un certain niveau de pré-déformation plastique, au point de rendre cette phase plus « dure » que la ferrite.

Les structures de dislocations dépendent de la phase mais aussi du degré de déformation étudié. L'austénite subit du glissement planaire pour les faibles et moyennes déformations pour tous les aciers inoxydables duplex. Dans le cas des lean duplex, ce mode est observé même à forte déformation, ce qui est expliqué par leur basse énergie de faute d'empilement. Dans la ferrite, les structures de dislocations et le mode de déformation dépendent, en plus du degré de déformation, du type de relation d'orientation à l'interface ferrite-austénite. Pour les faibles déformations, il peut y avoir soit un transfert de glissement vers la ferrite lorsque la relation d'orientation le permet, soit une émission de dislocations au niveau du joint de phase vers la ferrite lorsque l'orientation est aléatoire. Le premier mécanisme favorise une localisation de la déformation, alors que le deuxième permet de mieux répartir les dislocations et engendre donc une déformation plus homogène.

L'observation de la surface des duplex déformés corrobore les caractérisations de volume. Ainsi, le nombre de lignes de glissement est plus prononcé dans la phase austénitique que dans la ferritique, et présente une évolution non monotone en fonction du niveau de déformation, avec une augmentation puis diminution. Cela peut être lié à une sous-estimation de la quantité des marches liée à la diminution de leur hauteur. La morphologie des lignes est linéaire dans l'austénite. Dans la ferrite, les lignes peuvent être curvilignes dû au glissement dévié. Quatre types de lignes ont été repérés dans cette dernière phase, dont trois mettant en évidence le transfert de glissement à partir de l'austénite.

Une remarque doit être faite sur les niveaux de déformations étudiés dans la littérature. Le choix de ces niveaux en fonction de la technique de caractérisation employée semble constituer un point important. En effet, certains auteurs ciblent les faibles déformations pour s'assurer de la viabilité des observations. D'autres en revanche arrivent à observer des structures fortement déformées avec des techniques fines telles que l'AFM (cas de S. Fréchart *et al*). Dans le cadre de la présente thèse, le choix des niveaux de déformation devra donc se faire en prenant en compte les limitations des techniques de caractérisation employées et l'impact des méthodes de préparation.

1.2. INTERACTIONS DEFORMATION-CORROSION : IMPACT SUR LA DISSOLUTION ANODIQUE ET REACTION D'ÉVOLUTION DE L'HYDROGENE (REH)

Les principaux aspects liés à la déformation plastique ayant été traités, l'impact d'une déformation sur la corrosion des métaux peut être abordé. Comme expliqué en introduction de chapitre, l'objectif de ces travaux est d'apporter des éléments à une compréhension globale de l'influence de la déformation plastique sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Cela signifie que, plutôt que d'évaluer l'impact d'un mode de déformation donné sur un type spécifique de corrosion, des informations plus générales et transposables doivent être obtenues. D'un point de vue de la déformation, la partie précédente a été structurée de façon à permettre une telle approche, en traitant le sujet en termes de variables d'état, notamment par l'explication des mécanismes physiques de la déformation. Il est maintenant indispensable d'avoir une démarche similaire en ce qui concerne la corrosion.

La corrosion est le reflet des réactions électrochimiques qui se déroulent à l'interface métal-milieu et qui entraînent la dégradation du matériau. Son étude peut donc se concentrer sur le résultat macroscopique de cette dégradation, mais elle peut aussi être tournée vers la compréhension de ses origines, en s'appuyant sur l'électrochimie. Afin de satisfaire l'objectif des présents travaux, la deuxième approche sera privilégiée. Etant donné l'étendue du sujet, les bases de l'électrochimie de la corrosion ne seront pas reprises ici. Elles sont cependant bien détaillées dans la littérature [56]–[59]. Cette partie présentera directement l'influence des variables d'état liées à la déformation sur les éléments électrochimiques. La corrosion faisant intervenir une réaction anodique (oxydation – dissolution du métal) et une réaction cathodique (souvent dans les milieux acides la réduction du proton en dihydrogène), ces deux constituants seront traités séparément. La distinction entre les contributions thermodynamiques et cinétiques s'avèrera d'une très grande importance également.

Dans un premier temps, des éléments thermodynamiques généraux sur l'interaction déformation-corrosion seront présentés dans le cadre de la « mécanochimie ». Des travaux très complets sur la dissolution (réaction anodique) du nickel pur seront rappelés et permettront de reconsidérer le rôle des substructures de dislocations. Outre les aspects thermodynamiques, les résultats montreront que l'impact de la déformation sur la cinétique électrochimique doit également être pris en compte.

Par la suite, la réaction d'évolution de l'hydrogène - REH (réaction cathodique) sera considérée. L'évolution de la REH en fonction de la déformation plastique ne fera appel qu'aux éléments cinétiques, et des travaux complémentaires sur le nickel pur permettront d'approfondir l'approche. A ce stade, un bilan sur les contributions thermodynamiques et cinétiques sera dressé, et les éléments favorables et défavorables au déroulement des réactions anodique et cathodique seront rappelés.

Une fois les fondamentaux thermodynamiques et cinétiques des relations déformation-corrosion présentés, des résultats sur différents alliages métalliques seront brièvement évoqués. Enfin, un résumé court de l'impact global de la déformation plastique sur la corrosion de ces différents matériaux sera présenté.

1.2.1. MECANOCHIMIE DES SURFACES METALLIQUES

La « mécanochemie » est le domaine des sciences qui étudie les phénomènes interconnectés ayant lieu dans le cas d'une action mécanique sur un solide concerné par des réactions chimiques, qu'elles se fassent entre les différentes parties de ce solide ou entre le solide et d'autres substances. Même si ce terme a été introduit pour la première fois par W. Ostwald en 1919, ce n'est qu'en 1996 que E. M. Gutman publie son ouvrage pionnier intitulé « *Mechanochemistry of solid surfaces* » [8], qui pose les véritables bases du sujet pour ce qui concerne la surface des métaux. Ces travaux seront utilisés ici afin d'introduire des notions thermodynamiques importantes reliant la déformation et la corrosion par le moyen de l'électrochimie.

1.2.1.1. Introduction à la mécanochemie des électrodes métalliques

Malgré le fait que dans le cadre de cette thèse seule la déformation plastique générée avant l'évaluation du comportement en corrosion soit étudiée, l'impact des contraintes mécaniques imposées sera brièvement passé en revue. Ceci aidera à la compréhension de l'impact des contraintes résiduelles après déformation plastique. Dans un second temps, le cas des matériaux présentant des défauts microstructuraux sera exposé.

Cas des métaux sous contrainte

Après avoir démontré que les approches basées sur l'énergie d'activation et utilisées jusqu'à présent pour étudier l'action des contraintes mécaniques sur les réactions chimiques ne permettaient pas de vérifier certains résultats expérimentaux, E. M. Gutman [8] met en évidence l'importance de prendre en compte les potentiels chimiques des composants des réactions. Il exprime le changement du potentiel d'équilibre d'un métal en contact avec un électrolyte engendré par une contrainte :

$$\Delta(\Delta\Phi_{0i}) = -\frac{\sigma_m V_m}{z_i F} \quad 1-8$$

où V_m est le volume molaire partiel, z le nombre d'électrons dans la réaction globale, σ_m la valeur absolue de la partie hydrostatique du tenseur de contraintes et F la constante de Faraday. Il est à noter que cette expression est la même pour une contrainte en traction ou en compression.

La densité de courant de dissolution correspondante en est déduite :

$$I = i_a e^{\frac{\sigma_m V_m}{RT}} - i_c \quad 1-9$$

i_a et i_c étant respectivement les courants anodique et cathodique pour le métal non déformé, R la constante des gaz parfaits et T la température. Ainsi, dans le cadre de la dissolution du métal, seul le courant anodique dépend directement de l'action mécanique, alors que le courant cathodique n'en dépend pas (en ce qui concerne la contribution de la contrainte).

Impact sur la courbe de polarisation

Lors du tracé d'une courbe de polarisation (**Figure 1.25**), si les aires des régions cathodiques et anodiques à la surface du métal ne changent pas avec la déformation, la contrainte mécanique entraînera un décalage de la branche anodique vers des potentiels moins nobles, tandis que la branche cathodique ne sera pas impactée. Le point de corrosion passera donc du point *a* au point *b*, et le courant de corrosion augmentera.

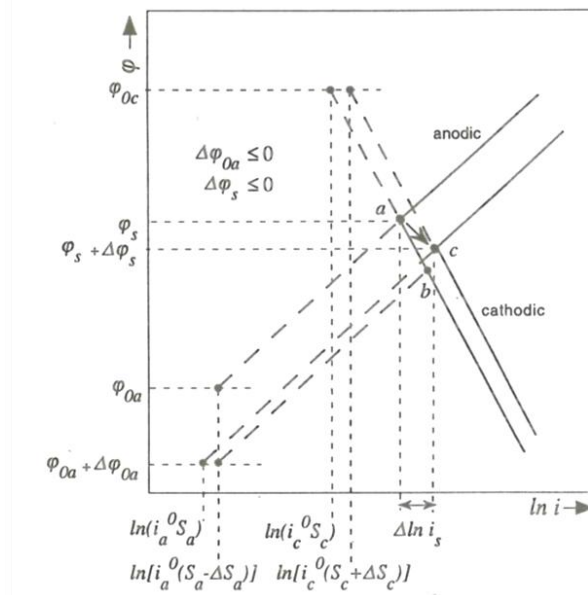


Figure 1.25 : Influence d'une contrainte mécanique sur la courbe de polarisation d'un métal [8]

Cependant, d'après E. M. Gutman, la déformation peut également entraîner une localisation du processus anodique, ce qui réduit l'aire de la région où le métal est dissout, et augmente la surface de la réaction cathodique. Dans ce cas de figure, le point de corrosion passerait du point *a* au point *c*. Le potentiel de corrosion subirait ainsi une diminution moins importante que dans le premier cas, néanmoins la densité courant de corrosion serait encore plus augmentée.

Cas des métaux avec défauts structuraux (dislocations)

Afin de déterminer l'impact de la déformation plastique sur le potentiel d'équilibre du métal, E. M. Gutman introduit la notion de potentiel chimique des dislocations. Le changement du potentiel chimique d'un solide déformé plastiquement est égal à l'excès d'énergie du champ de déformation élastique dû à la distorsion du réseau autour des dislocations. Cependant, dans les structures à basse énergie de faute d'empilement comme les métaux CFC, les dislocations forment des empilements de *n* dislocations coplanaires. Du fait de leur interaction, l'énergie de formation d'un empilement de *n* dislocations est *n* fois supérieur à l'énergie de formation de *n* dislocations uniformément distribuées dans le matériau. Ainsi, le changement du potentiel d'équilibre local du métal engendré par la déformation plastique doit, d'après cet auteur, prendre en compte les dislocations organisées en empilements et vaut :

$$\Delta\Phi^0 = \Delta\Phi_0 = -\frac{n\Delta\tau R}{\bar{\alpha}R'zF} \quad 1-10$$

n étant le nombre de dislocations coplanaires dans un empilement, $\Delta\tau$ le gradient de contrainte de cisaillement, R' une nouvelle constante pour une mole de dislocations, et $\bar{\alpha}$ un coefficient lié à la densité de dislocations mobiles dépendant de la déformation.

1.2.1.2. Reconsidération de la mécanochimie de la déformation plastique illustrée par la dissolution du nickel pur

Dans une série d'études, un groupe de chercheurs [6], [7], [60]–[62] s'est intéressé à évaluer l'influence de la déformation plastique et plus précisément des dislocations sur la dissolution du nickel polycristallin en milieu acide sulfurique, et aussi à comparer les contributions des contraintes élastiques, des dislocations et des marches de glissement à celle-ci. Leurs travaux sont importants car ils viennent compléter et même changer certains aspects de l'approche employée par E. M. Gutman, en s'appuyant sur une caractérisation robuste des dislocations. Ces études seront présentées ici en deux parties : la première vise à améliorer l'approche thermodynamique et à démontrer le besoin d'une approche cinétique de l'influence des dislocations sur la dissolution ; la deuxième a pour but de comparer les rôles des contraintes, des dislocations et des marches de glissement sur les courants de dissolution.

Densités / Structures de dislocations et thermodynamique de la dissolution des métaux CFC

Dans une première étude sur l'interaction entre déformation plastique et dissolution, M. Sahal *et al* [60] utilisent du nickel polycristallin pur, déformé à différents niveaux par traction uniaxiale d'éprouvettes cylindriques. Les échantillons déformés sont polis mécaniquement et électrochimiquement, pour ensuite être analysés par mesure potentiodynamique (courbe anodique uniquement) en milieu H_2SO_4 1 M (**Figure 1.26a**). En assimilant la partie gauche des pics d'activités (dissolution du métal) à des processus électrochimiques suivant une loi de type $j = j_0 \exp(bE)$, les facteurs pré-exponentiels correspondants (j_0) montrent une évolution non monotone en fonction du niveau de déformation plastique, avec un maximum à environ 15% de déformation (**Figure 1.26b**).

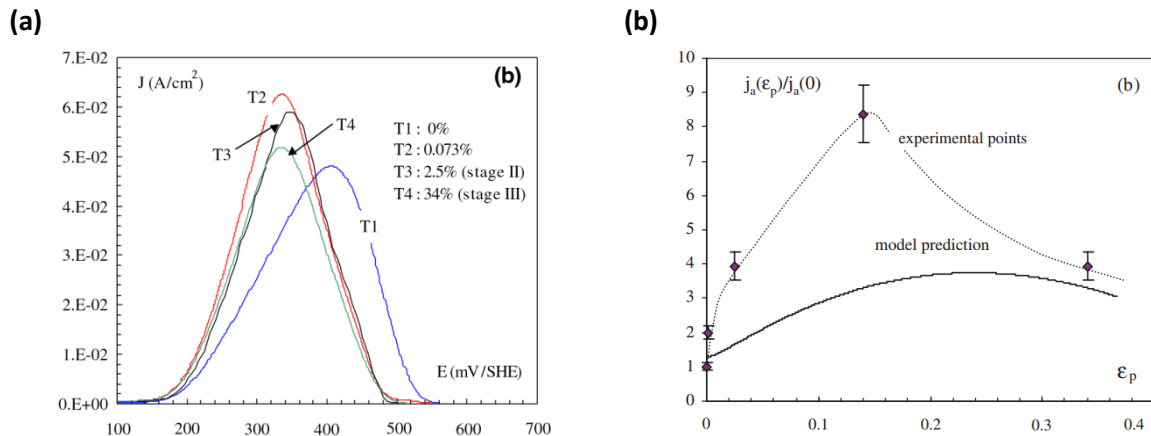


Figure 1.26 : Courbes de polarisation anodique du nickel polycristallin dans H_2SO_4 1 M pour différents niveaux de déformation plastique : (a) région des pics d'activité ; (b) ratio des facteurs pré-exponentiels (ici appelés j_a) pour les différents niveaux de déformation par rapport à l'état non déformé [60]

Les auteurs cherchent ensuite à représenter l'évolution de ces courants anodiques à l'aide de plusieurs modèles thermodynamiques, le principal paramètre d'entrée étant la densité de dislocations. Celle-ci est mesurée en microscopie électronique à transmission à partir de 50 grains de

chaque état déformé, en comptant le nombre d'intersections entre les dislocations et un groupe de lignes-test aléatoires dans des zones de $0.1\text{-}0.25\ \mu\text{m}^2$.

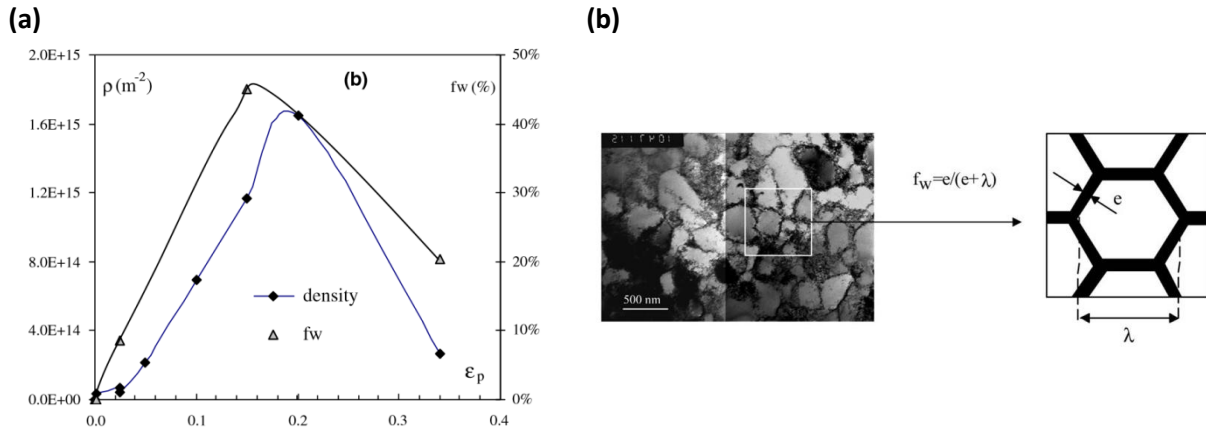


Figure 1.27 : Dislocations dans le nickel polycristallin : (a) Densités de dislocations et facteur de distribution des dislocations (f_w) contenues dans les murs des cellules en fonction du niveau de déformation ; (b) Détail sur la détermination du facteur f_w

Le potentiel chimique pour un métal contenant des dislocations est défini en suivant la même approche que celle proposée par E. M. Gutman, puis deux expressions courant-potentiel sont obtenues. La première fait apparaître uniquement la densité de dislocations, et la deuxième prend en compte en plus la distribution hétérogène des dislocations, faisant intervenir un facteur f_w correspondant au ratio des dislocations contenues dans les murs et à cœur des cellules (**Figure 1.27**). Dans les deux cas, les ratios des expressions de courant par rapport à l'état non déformé montrent bien une évolution non monotone en fonction du niveau de déformation. Néanmoins, les valeurs sont nettement plus faibles que celles des points expérimentaux (courbes A2 et A3, **Figure 1.28**).

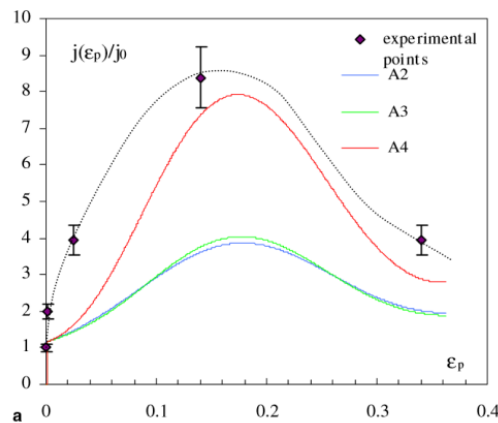


Figure 1.28 : Ratios des expressions courant-potentiel des états déformés par rapport à l'état non déformé pour les points expérimentaux et les différents modèles théoriques : A2 – modèle prenant en compte uniquement la densité de dislocations ; A3 – Densité de dislocations + distribution hétérogènes des dislocations en cellules ; A4 - Densité de dislocations + distribution hétérogènes des dislocations en cellules + contraintes internes générées par la distribution hétérogène de dislocations [61]

Afin de rapprocher le modèle théorique des valeurs expérimentales, M. Sahal *et al* [7], [61] complètent leur modèle en incluant la contribution des contraintes internes de longue portée

générées par la distribution hétérogène des dislocations dans le matériau. Ainsi, en faisant l'analogie avec l'expression des courants pour des matériaux soumis à une pression hydrostatique, comme dans le cas des métaux sous contrainte proposé par E. M. Gutman (partie 1.2.1.1), une nouvelle expression courant-potentiel est définie. Elle fait donc intervenir la densité de dislocations, leur distribution, mais aussi les contraintes internes engendrées par celle-ci (courbe A4, **Figure 1.28**). Les valeurs se rapprochent des valeurs expérimentales, montrant que la prise en compte des contraintes internes est indispensable à expliquer l'évolution. Le caractère non-monotone est donc expliqué par une première augmentation du courant dû à l'augmentation de la densité de dislocations et des contraintes internes de longue distance, puis d'une diminution de celles-ci à cause de la diminution des dislocations dans les murs des cellules par rapport à leur cœur.

Il faut surligner que les auteurs n'ont pas considéré l'approche de E. M. Gutmann qui prenait en compte le nombre d'empilements de dislocations. Cela se justifie par les observations au MET, qui ont montré que la transition entre le stade d'empilement de dislocations et le glissement multiple ou dévié a eu lieu très tôt pour le matériau étudié, vers 1,5% de déformation, alors que le maximum de l'évolution non monotone des courants de dissolution n'a lieu que vers 15% de déformation. Cette réduction du courant de dissolution à partir de 15% ne peut donc pas être expliquée par la destruction des empilements comme le suggérait la théorie de E. M. Gutman, mais plutôt par la redistribution homogène après l'organisation cellulaire des dislocations qui vient d'être évoquée.

Il est également important de surligner ici que, malgré tout, les courbes théoriques montrent que cette approche thermodynamique n'explique pas entièrement le comportement électrochimique. En effet, ces modèles sont basés sur l'hypothèse que la cinétique électrochimique n'est pas impactée par la déformation plastique, qui n'est donc probablement pas vérifiée. Etant donné que la déformation entraîne l'émergence de dislocations en surface et crée des marches de glissement, il serait possible que des sites d'adsorption supplémentaires soient générés. Le processus de dissolution faisant intervenir une étape intermédiaire d'adsorption, une éventuelle accélération de celle-ci grâce à l'augmentation du nombre de ces sites pourrait expliquer le fait que les valeurs du modèle soient légèrement inférieures aux valeurs expérimentales. Par la suite, la distinction de l'impact des dislocations, des contraintes et des marches de glissement sera faite. Par ailleurs, l'influence de la déformation plastique sur la cinétique électrochimique sera traitée de manière plus approfondie.

Comparaison des rôles des dislocations, contraintes élastiques et marches de glissement dans le cas d'une limitation par la cinétique

Dans le but d'étudier les effets croisés des structures de dislocations, champs de contraintes et marches de glissement sur la dissolution des métaux CFC, D. Large *et al* [6], [62] réalisent une étude *in situ*. Les paramètres expérimentaux sont similaires à ceux des études de M. Sahal *et al*, à la différence que les éprouvettes sont ici déformées en traction *in situ* dans la cellule électrochimique, afin de pouvoir étudier la contribution de l'application d'une contrainte. Après une polarisation à des potentiels cathodiques afin d'éliminer la couche d'oxyde, les échantillons ont été soumis à des tests potentiodynamiques. Trois types de test ont été effectués : 1) Application d'une contrainte dans le domaine plastique et maintien de la charge ; 2) Déformation plastique puis relaxation et nouveau polissage ; 3) Déformation plastique puis relaxation, polissage et nouvelle application d'une contrainte élastique. Les trois cas sont illustrés en **Figure 1.29**.

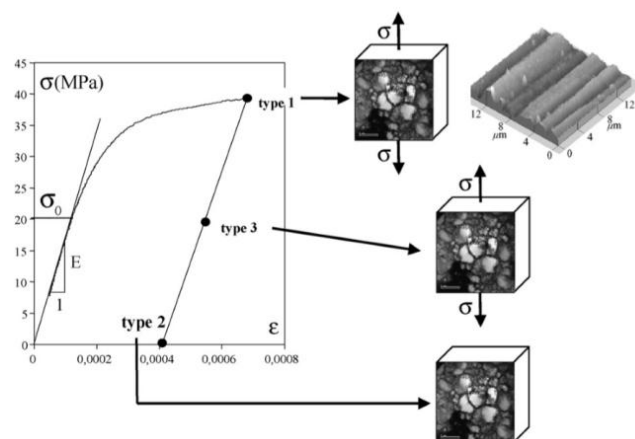


Figure 1.29 : Types de déformation en traction in situ de nickel polycristallin pour évaluation de la dissolution anodique : Type 1 – Déformation plastique et maintien de la charge ; Type 2 – Déformation plastique, relaxation et polissage ; Type 3 – Déformation plastique, relaxation et polissage et nouvelle imposition de charge dans le domaine élastique [62]

Ces trois types de déformation ont été réalisés pour 10 niveaux de traction différents. Après le tracé des courbes de polarisation anodique, le domaine de dissolution a été assimilé à un processus électrochimique vérifiant une loi de type $j = j_0 \exp(bE)$ (**Figure 1.30**). Le paramètre cinétique b , correspondant à la pente $\frac{d \ln(j)}{dE}$, est bien constant quel que soit le niveau de déformation et avec ou sans la présence de contraintes élastiques et marches de glissement. Cela indique que la nature du mécanisme de dissolution n'est pas changée lorsque ces facteurs sont introduits ou que le niveau de déformation croît. Cependant, les valeurs de b de l'étude s'avèrent être nettement supérieures à celles trouvées par M. Sahal *et al*, alors que le seul paramètre qui change entre les deux études est le caractère *in situ* des essais, et donc la configuration de la cellule électrochimique. Les auteurs l'expliquent avec une probable différence dans le transport de l'ion hydroxyde et l'écoulement de la solution.

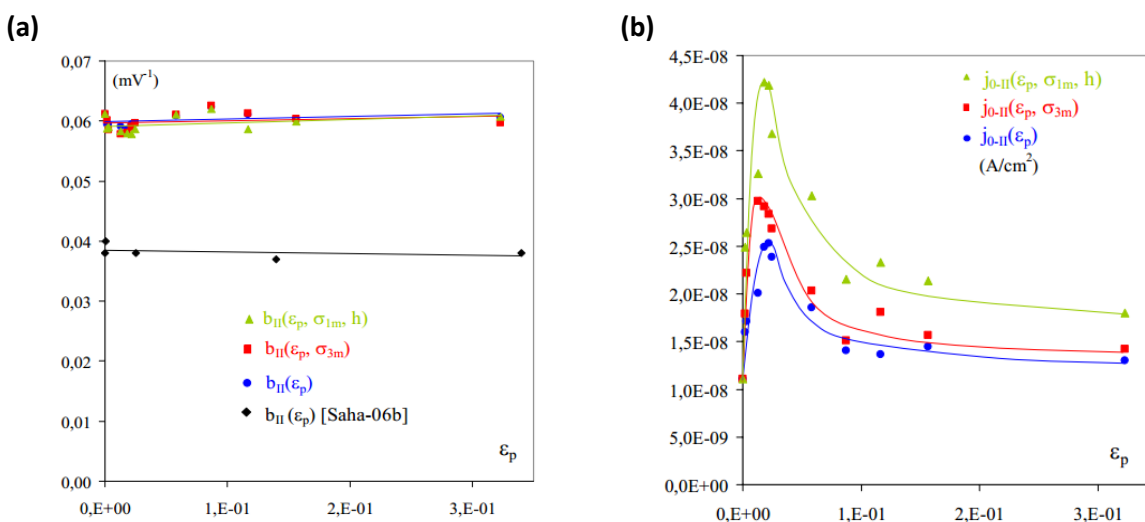


Figure 1.30 : Paramètres cinétiques du domaine de dissolution du nickel polycristallin dans H₂SO₄ 1M dans un montage en traction *in situ* pour différents niveaux de déformation et trois types d'échantillons (déformés ; déformés et charge maintenue ; déformés, charge maintenue et présence de marches de glissement): (a) pente de la courbe (paramètre b) ; (b) facteur pré-exponentiel j_0 [6]

En ce qui concerne le facteur pré-exponentiel j_0 , quel que soit le type d'échantillon, celui-ci augmente jusqu'à un niveau de déformation d'environ 2%, puis diminue. Ce maximum est atteint pour une déformation bien inférieure à celle de l'étude de M. Sahal *et al* (environ 15%). Cela peut être dû à une limitation par la cinétique du mécanisme de dissolution dans la configuration *in situ*, et plus précisément à la dépendance vis-à-vis de l'étape d'adsorption des OH^- , qui ne permettrait pas de mettre en évidence l'influence de la déformation sur la thermodynamique. Afin de confirmer cette hypothèse, les auteurs ont procédé à l'élaboration d'un modèle cinétique, et ont simulé toutes les courbes de polarisation avec des équations faisant intervenir chacune des étapes de la dissolution du nickel. En somme, les résultats ont montré une grande ressemblance entre l'évolution de la constante liée à l'étape d'adsorption des ions OH^- et le paramètre j_0 vu précédemment. Ils prouvent ainsi que cette étape est limitante dans le cas de la configuration *in situ*, en opposition à l'étude de M. Sahal *et al*.

Dans le cas d'une limitation par l'étape d'adsorption, les auteurs concluent également que l'augmentation de la densité de dislocations contribue à augmenter le nombre de sites où l'adsorption peut s'effectuer. Avec le développement des cellules de dislocations et la concentration de celles-ci dans les murs des cellules, un effet de gêne stérique serait créé, et entraînerait une désactivation des sites dans ces régions, expliquant ainsi l'évolution non monotone.

Par ailleurs, les courbes (**Figure 1.30b**) montrent bien que les courants de dissolution augmentent avec la déformation plastique, et encore plus avec déformation plastique et contrainte combinées, et enfin toujours plus lorsqu'à cela se rajoutent les marches de glissement. L'ajout des contraintes hydrostatiques et des marches de glissement ne change pas la forme de l'évolution, mais seulement l'intensité des valeurs, indiquant que ces deux paramètres supplémentaires contribuent à l'accélération de la dissolution, sans pour autant interférer sur la façon dont les dislocations impactent le comportement électrochimique.

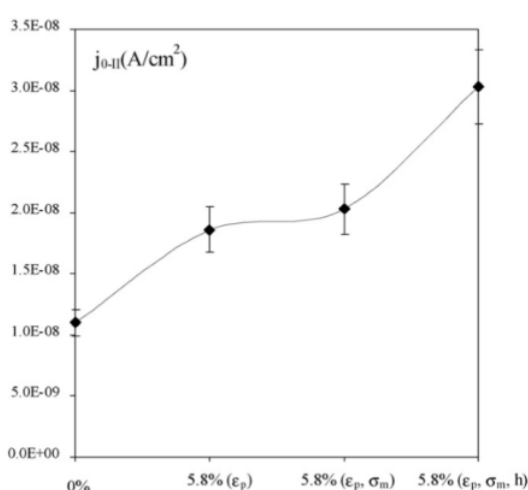


Figure 1.31 : Facteur pré-exponentiel du domaine de dissolution du nickel polycristallin en milieu H_2SO_4 1M déformé à 5,8% en traction *in situ* pour trois types d'échantillons différents (déformés ; déformés et charge maintenue ; déformés, charge maintenue et présence de marches de glissement) [6]

Afin de chiffrer l'impact des marches de glissement, les valeurs de j_0 pour le niveau de déformation 5,8% ont été analysés (**Figure 1.31**). Les auteurs calculent une augmentation du courant d'environ 36% dû uniquement à la présence de marches. Des analyses AFM ayant montré une augmentation de surface liée aux marches de seulement 0,2%, cela ne suffit pas à justifier une telle accélération de la dissolution du métal. Un changement de l'état électronique de la surface est donc probablement à l'origine du phénomène. Le rôle du travail de sortie des électrons (EWF – *Electron Work Function*) sera discuté en fin de partie.

1.2.1.3. Mécanochimie et réduction du proton

Le groupe d'auteurs qui s'est intéressé à étudier l'influence de la déformation sur la dissolution du nickel, s'est aussi intéressé à étudier son impact sur la REH (Réaction d'Evolution de l'Hydrogène), qui a lieu à la surface du métal. Un résumé de ces travaux sera présenté ici, en distinguant le cas de l'influence des dislocations et des marches de glissement.

Influence de la déformation plastique sur la cinétique de la REH

A partir d'échantillons très similaires à ceux utilisés par M. Sahal *et al*, H. El Alami *et al* [4], [63], [64] ont étudié l'influence de la déformation plastique par une approche cinétique et thermodynamique sur la réduction du proton à la surface du nickel pur polycristallin. En réalisant des courbes de polarisation cathodique dans H_2SO_4 1M à 20 °C sur des échantillons déformés plastiquement par traction uniaxiale puis polis, une évolution non monotone a une fois de plus été observée en fonction du niveau de déformation plastique (**Figure 1.32**).

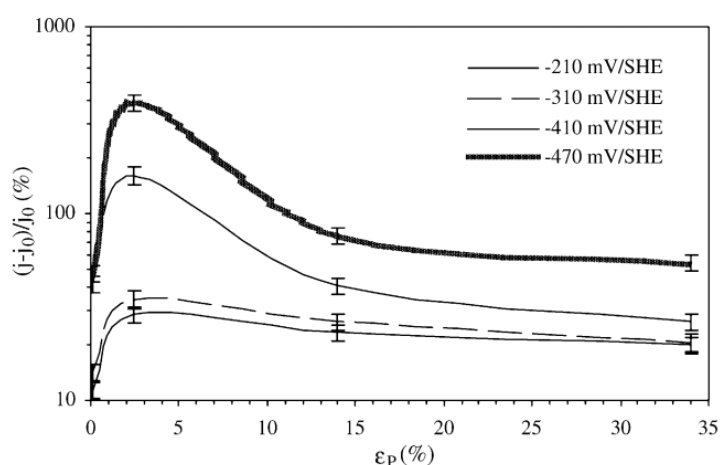


Figure 1.32 : Différence de courants cathodiques entre états déformés et non déformé relevées à différents potentiels de la courbe de polarisation [63]

Les auteurs ont assimilé les courbes de polarisation à une loi de type exponentielle, et en ont déduit les paramètres cinétiques b et j_0 (**Tableau 1.4**). Le paramètre b étant constant, cela signifie que le mécanisme de la REH est indépendant de la déformation plastique. Néanmoins, j_0 en dépend, et est responsable pour l'évolution non monotone. Afin d'approfondir l'analyse, les auteurs ont simulés les courbes de polarisation en prenant en compte toutes les étapes possible de l'évolution de l'hydrogène (Volmer, Heyrovsky et Tafel). La conclusion a été que, quel que soit le niveau de déformation, la réaction suit un mécanisme de Volmer-Heyrovsky. Après avoir démontré que le taux de recouvrement n'évolue pas avec la déformation, l'étude a montré que le seul paramètre qui

change, et qui est donc responsable pour l'évolution non monotone des courants cathodiques, est le nombre de sites d'adsorption en surface du métal (**Figure 1.33**).

Tableau 1.4 : Valeurs des paramètres cinétiques b et j_0 pour les courbes de polarisation cathodique sur le nickel polycristallin pur en milieu H_2SO_4 1M à différents taux de déformation [63]

ε_p (%)	$-b$ (V^{-1})	k_0 ($A\ cm^{-2}$)
0	33 ± 2	$8.52 \times 10^{-8} \pm 0.41 \times 10^{-8}$
0.07	34 ± 3	$9.53 \times 10^{-8} \pm 0.29 \times 10^{-8}$
2.4	35 ± 3	$1.28 \times 10^{-7} \pm 0.62 \times 10^{-8}$
14	33 ± 3	$1.11 \times 10^{-7} \pm 0.58 \times 10^{-8}$
34	32 ± 3	$1.05 \times 10^{-7} \pm 0.75 \times 10^{-8}$

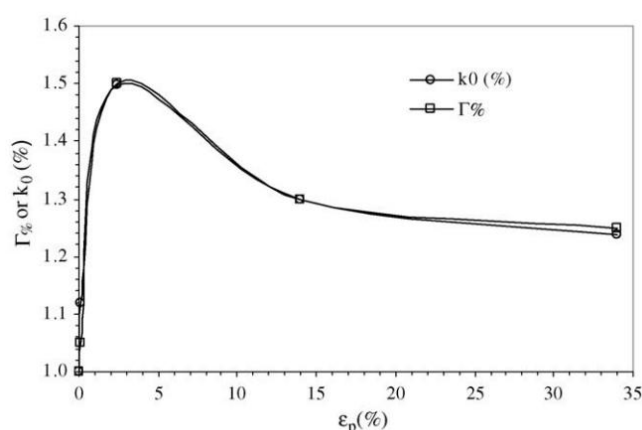


Figure 1.33 : Evolution du nombre de sites d'adsorption en surface du nickel lors de la REH et du facteur pré-exponentiel (ici k_0), montrant que l'évolution du nombre de sites avec la déformation plastique est responsable de l'évolution des courants cathodiques [63]

Ces travaux confirment donc ce qui a été observé par D. Large *et al*, et démontrent que dans le cas où la réaction est limitée par l'étape d'adsorption, les courants évolueront avec la densité et la distribution des dislocations. En effet, ici l'évolution non monotone est due au même phénomène que celui décrit pour la dissolution du nickel in situ (limitée par la cinétique) : le nombre de sites d'adsorption augmente dans un premier temps avec l'augmentation de la densité de dislocations puis, lorsque celles-ci se concentrent dans les murs des cellules, certains sites sont désactivés par gêne stérique.

Influence de l'émergence des marches de glissement sur la REH

Dans des travaux ultérieurs réalisés par C. Lekbir *et al* [5], [10], l'influence des marches de glissement engendrées par la déformation plastique sur la réaction d'évolution de l'hydrogène a également été évaluée. A partir de la déformation en traction uniaxiale d'un monocristal de nickel pur (100) - direction (100) normale à la plus grande face de l'éprouvette -, les auteurs ont étudié le comportement électrochimique en milieu H_2SO_4 1 M en réalisant des courbes de polarisation cathodique. Deux types d'échantillons déformés ont été produits, l'un avec et l'autre sans la présence de marches de glissement, qui ont été enlevées après déformation par polissage. Les courants cathodiques pour des potentiels correspondant aux étapes de Volmer et Heyrovsky (**Figure 1.34**) ont montré une évolution avec la déformation plastique. Pour les deux étapes, les courants observés étaient plus importants pour les échantillons sans marches de glissement, ce qui

signifie que globalement l'émergence des marches dans le cadre de l'étude a été désactivante pour la réduction du proton.

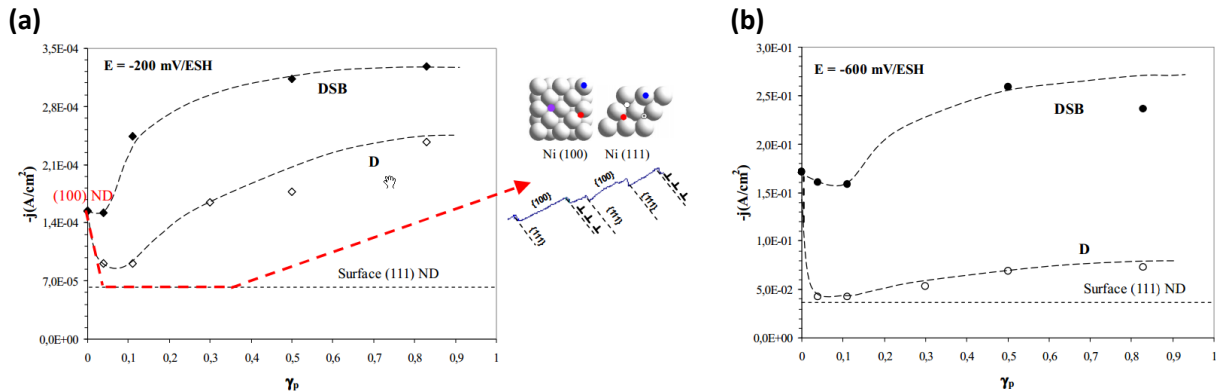


Figure 1.34 : Evolution des courants cathodiques en fonction du niveau de déformation plastique du nickel monocristallin pur en milieu H_2SO_4 1M montrant une différence importante entre des échantillons déformés et avec marches de glissement (D) et déformés et sans marches de glissement (DSB) : courants pour l'étape de (a) Volmer (adsorption) ; et (b) Heyrovsky (désorption) [5]

L'analyse de la cinétique de la REH a permis de confirmer le rôle désactivant des marches de glissement, et activant de la déformation (dislocations) (**Figure 1.35**). En effet, les valeurs des constantes cinétiques des deux étapes de la REH ont mis en évidence une accélération globale de la cinétique, néanmoins un ralentissement pour les premiers stades de la déformation due à la présence des marches de glissement.

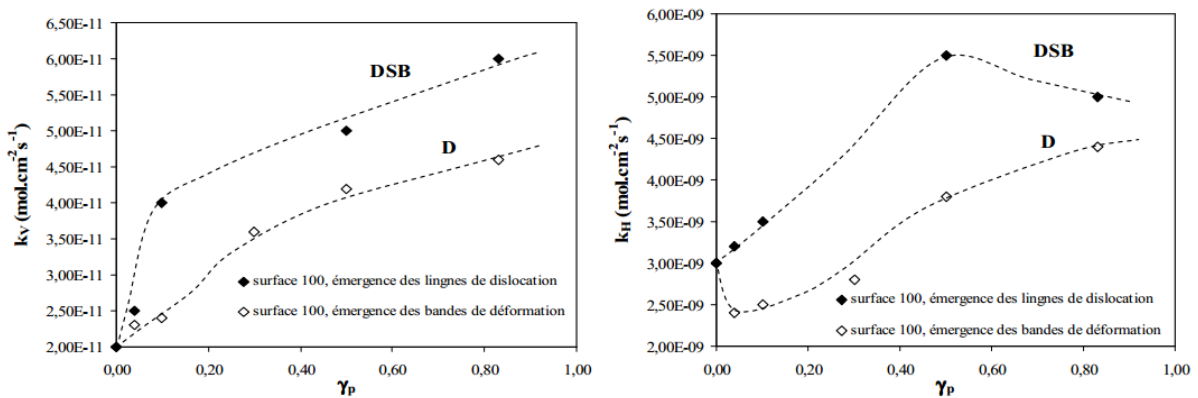


Figure 1.35 : Constantes cinétiques pour les étapes de Volmer (k_V) et d'Heyrovsky (k_H) sur des échantillons de nickel monocristallin pur déformé à différents niveaux avec marches de glissement (D), et sans marches de glissement (DSB) [5]

A partir d'une analyse en température, les auteurs sont capables de calculer le nombre de sites actifs pour l'adsorption de l'hydrogène sur un échantillon déformé et des échantillons non déformés. En faisant cela, ils prouvent que la déformation pure (sans marche de glissement), entraîne une augmentation du nombre de sites actifs, et que la présence des marches, au contraire, résulte en une diminution de ces sites. La comparaison avec les valeurs pour un monocristal de nickel de surface (111) montre, de plus, que le nombre de sites actifs des échantillons déformés avec marches de glissement se rapproche de celui de la surface (111). Cela signifie que, si les dislocations sont activantes pour la REH, les marches de glissement sont désactivantes dû au fait qu'elles exposent de nouvelles surfaces (111).

Le fait que les surfaces (111) soient moins favorables à l'adsorption de l'hydrogène est intimement lié à la densité atomique. Les atomes contenus dans ce type de plan présentent une coordination plus élevée que dans d'autres types d'arrangement, ce qui impacte la fonction d'extraction électronique de la surface (EWF – *Electron Work Function*), et donc les processus électrochimiques lorsque ceux-ci sont limités par la cinétique de l'adsorption. Il est en effet plus difficile d'un point de vue énergétique d'arracher un électron d'un plan dense (111) que d'un autre plan atomique [65]. Dans le cas de l'étude sur le nickel monocristallin qui vient d'être présentée, un effet désactivant a donc été attribué à l'émergence des marches, de par le rôle des surfaces (111). Dans un monocristal déformé dans une direction particulière comme celui de l'étude, les terrasses (111) créées peuvent être étendues, d'autant plus que dans un matériau pur il y a absence de défauts comme les joints de grains qui stimulent l'activation d'un nombre élevés de systèmes de glissement. Dans le cas hypothétique d'un matériau présentant plus de défauts, il se peut que le nombre de marches de glissements qui émergent soit très élevé, faisant que les dimensions des terrasses (111) créées soient nettement moins importantes. Il est donc très important de garder à l'esprit que dans le cas du matériau étudié dans le cadre de la présente thèse la rugosité liée aux marches peut impacter le comportement électrochimique différemment.

CONCLUSIONS SUR LA MECANOCHIMIE DES SURFACES METALLIQUES

DISSOLUTION DU METAL ET REDUCTION DU PROTON

Lorsqu'un métal est soumis à une contrainte, la composante hydrostatique de celle-ci peut être assimilée à une pression hydrostatique qui d'un point de vue thermodynamique change la valeur du potentiel chimique. Cela entraîne un changement du potentiel d'équilibre pour un métal plongé dans un électrolyte. Lors de la réalisation d'une courbe de polarisation, si les régions anodique et cathodique ne voient pas leurs surfaces évoluer, cela se traduit par un décalage de la branche anodique vers les potentiels cathodiques. La branche cathodique n'est pas impactée. Dans le cas d'un métal qui se corrode, il y a donc une baisse du potentiel de corrosion et une augmentation du courant de corrosion, et ceci indépendamment du fait que la contrainte soit de traction ou de compression.

Pour les métaux déformés plastiquement, et toujours en prenant en compte uniquement les aspects thermodynamiques, le courant de dissolution du métal est augmenté par les contraintes internes de longue distance, une conséquence naturelle de la distribution hétérogène des dislocations. L'évolution en fonction du niveau de déformation peut avoir un caractère non monotone. Cela s'explique par l'augmentation puis diminution des contraintes internes en fonction de la fraction de dislocations se trouvant dans les régions de plus haute et de plus basse densité de défauts.

Lorsque la corrosion est limitée par la cinétique électrochimique, l'évolution peut aussi avoir un caractère non monotone. Néanmoins, le maximum ne se trouve pas nécessairement au même niveau de déformation, car l'origine du phénomène n'est pas la même. En effet, les courants évoluent suivant le nombre de sites d'adsorption intervenant dans l'une des étapes de dissolution du métal. Dans un premier temps, le nombre de ces sites augmente, entraînant une augmentation du courant, puis il diminue et ralentit ainsi la corrosion. Le développement de structures hétérogènes de dislocations est à l'origine de cette désactivation dû à un effet de gêne stérique lorsque les dislocations se trouvent trop rapprochées.

Dans le cas des métaux déformés plastiquement présentant des marches de glissement, celles-ci contribuent aussi à l'accélération de la dissolution du métal. Même si l'ampleur de leur impact peut être comparée à celle des dislocations, elle n'est pas expliquée de la même façon. Effectivement, les marches de glissement changeraient le travail de sortie des électrons sur la surface des métaux, ce qui impacterait l'étape d'adsorption du processus de dissolution. Il s'agirait donc d'une contribution purement cinétique.

L'évolution de l'hydrogène sur la surface des métaux est également impactée par la déformation. L'évolution peut être non-monotone, tout comme pour la dissolution, et le maximum se trouverait au même niveau de déformation que la dissolution lorsque celle-ci est limitée par la cinétique, étant donné qu'elle est indépendante de la thermodynamique du métal. L'impact des dislocations sur l'étape d'adsorption est à l'origine du phénomène. Le compromis entre augmentation et diminution du rôle des sites d'adsorption détermine la valeur maximum de courant pouvant être atteinte. En outre, la présence de marches de glissement favorise également la réduction de l'hydrogène, dû à un changement du travail de sortie des électrons, tout comme dans le cas de la dissolution du métal.

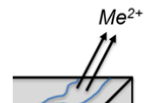
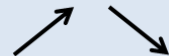
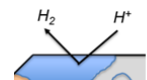
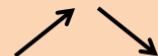
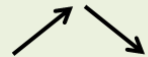
Mécanochimie (résumé littérature)		Déformation élastique	Déformation plastique	
		$\leftarrow \sigma \rightarrow$	Déformation du bulk ρ	Déformation en surface (Marches de glissement) 
Dissolution du métal (Courants ANODIQUES) 	THERMODYN. CINETIQUE	 Diminution du potentiel chimique (réseau déformé, traction ou compression)	 Suivant l'évolution des contraintes internes, qui dépendent des structures de dislocations	Pas d'effet
Evolution de l'hydrogène (Courants CATHODIQUES) 		Pas d'effet	 Suivant l'évolution des sites d'adsorption, qui dépendent de la densité et substructures de dislocations	Accélération des réactions via abaissement de l'EWf
Vitesses de CORROSION		 OU $\rightarrow$ Accélération lorsque contrôlée par réaction anodique ; Rien sinon	 <i>Si contrôlée par réaction anodique, dépend de :</i> - Contraintes internes si thermo ; - Sites d'adsorption si cinétique <i>Si contrôlée par la réaction cathodique :</i> - Sites d'adsorption	

Figure 1.36 : Résumé de la littérature sur les relations déformation-corrosion (mécanochimie) et rôles de la réaction anodique et cathodique en fonction de l'impact de la déformation sur le volume et sur la surface du métal

1.2.2. DEFORMATION ET CORROSION DE DIFFERENTS ALLIAGES METALLIQUES

Les effets de la déformation sur la corrosion des métaux constituent un sujet actuel de recherche. Néanmoins, le nombre de travaux publiés reste encore relativement limité. Parmi ces études, certaines concernent des matériaux présentant des caractéristiques ou ayant subi des traitements spécifiques, qui rendent impossible le lien avec d'autres métaux. C'est le cas par exemple des travaux de D. A. Baranov *et al* [66]–[68] sur des fontes laminées, pour lesquelles le comportement en corrosion est dicté par la présence de particules de graphite et par la façon dont celles-ci sont disposées dans le métal après déformation. C'est le cas également d'une étude de H. W. Choi *et al* [69], qui traite de l'influence de la déformation sur un acier inoxydable austénitique revêtu par du carbone sous forme diamant, et qui conclut que la corrosion se voit impactée par les fissures créées dans le revêtement après traction.

Outre les difficultés liées aux différences entre les matériaux, les paramètres de corrosion étudiés diffèrent également d'une étude à l'autre, et la plupart d'entre elles n'abordent pas directement les sujets de la dissolution du métal ou de la réduction du proton, qui constituent l'objet de cette synthèse bibliographique. S. Yamazaki *et al* [70], par exemple, étudient l'impact de la pré-déformation sur la corrosion sous contrainte d'un alliage Ni-Cr 600 dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire. Les auteurs évaluent la vitesse de croissance des fissures, et concluent que celle-ci dépend de la pré-déformation plastique à cause du rôle de l'interaction entre la sub-microstructure au fond de la fissure et la cinétique d'oxydation locale. Cependant, cette étude n'avait pas pour but de déterminer l'ampleur des variations de la cinétique d'oxydation en fonction de la déformation.

Le nombre d'études traitant de l'évolution des vitesses d'oxydation est limité pour principalement deux raisons : la majeure partie des travaux ne traite pas la corrosion généralisée et/ou emploie des alliages qui, dans les milieux utilisés, possèdent une couche passive. Malgré le fait que le matériau étudié dans le cadre de cette thèse soit un acier inoxydable qui est constamment protégé par une couche passive d'oxyde, cette étude vise à apporter des éléments de compréhension pour le métal démunie de cette couche. Néanmoins, étant donné que les courants électrochimiques passifs sont liés aux courants de dissolution (les propriétés de la couche passive dépendent, entre autres, de l'oxydation du métal), des études qui les traitent seront tout de même considérées ici.

Dans un premier temps, des résultats dans le domaine anodique (passivité ou dissolution) de quelques travaux seront évoqués. Dans un second temps, des résultats sur la réaction d'évolution de l'hydrogène seront présentés. Les conclusions seront confrontées aux aspects mécanochimiques vus dans la partie précédente. Des études sur des aciers inoxydables viendront clôturer la synthèse. Un bilan final aidera à faire le lien avec les objectifs des présents travaux.

1.2.2.1. Courants anodiques : dissolution du métal et courants passifs

Dans une étude sur un acier carbone x70, G. Zhang *et al* [71] analysent les courants anodiques dans une solution carbonate/bicarbonate à pH 9,6. En utilisant des échantillons de tension compacte (CT) qui présentent une entaille permettant de passer outre l'étape d'amorçage, il a été observé que, à la proximité de la pointe de fissure, les courants étaient plus élevés qu'ailleurs à la

surface de l'échantillon (**Figure 1.37**). Cela serait dû au fait que les contraintes sont concentrées en fond d'entaille, et entraînent ainsi une accélération de l'oxydation. De plus, l'effet serait d'autant plus marqué qu'il y aurait un couplage galvanique entre pointe et la région extérieure à la fissure, dû à une différence de potentiel. Cela reflète l'impact des contraintes hydrostatiques sur la thermodynamique de la corrosion et est en accord avec la mécanochimie.

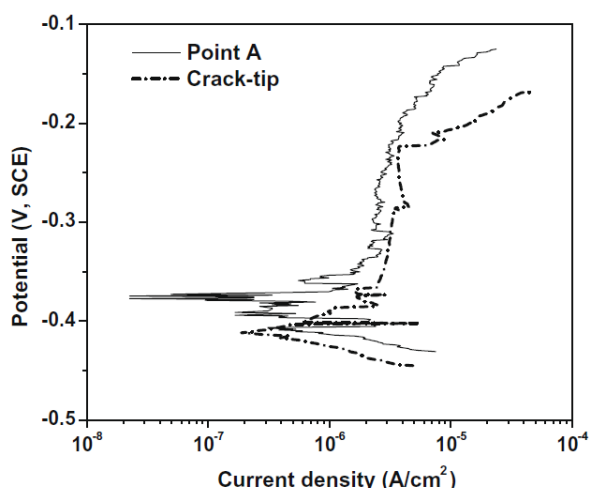


Figure 1.37 : Courbes de polarisation locales d'un acier x70 en milieu carbonate-bicarbonate à pH 9,6 montrant des courants anodiques plus élevés en fond de fissure (Crack-tip) qu'ailleurs dans l'échantillon (Point A) [71]

Il est important de surligner que ces courants anodiques dans le cas qui vient d'être évoqué peuvent être impactés par la présence d'une couche d'oxyde. S'agissant d'un acier « carbone », cette couche n'est pas suffisamment protectrice au point d'inhiber la dissolution du métal comme c'est le cas pour les aciers inoxydables en milieu neutre. Néanmoins, les courbes de polarisation montrent un palier reflétant la présence d'un film entre le métal et la solution.

Une autre étude sur des aciers x100 a également mis en évidence le rôle des contraintes élastiques sur la vitesse d'oxydation, cette fois-ci à pH neutre. L. Xu *et al* [72] ont conclu que les contraintes imposées augmentent légèrement la vitesse d'oxydation de l'acier, et ceci indépendamment du fait qu'elles soient de traction ou compression, rejoignant ainsi également les théories de E. M. Gutman. Cependant, cet effet serait négligeable devant l'impact des contraintes sur la couche d'oxyde déjà formée, qui dicterait la vitesse globale de corrosion du métal. En effet, les auteurs ont observé que les contraintes de traction dilateraient les pores de la couche, sans la rompre, et que cela entraînerait tout de même une accélération de la corrosion, alors que pour les contraintes de compression, l'effet serait inversé, étant donné que celles-ci rendent la couche d'oxyde plus compacte.

Une deuxième étude concernant la déformation plastique a été menée dans les mêmes conditions et pour le même matériau [73]. Des niveaux de déformation allant jusqu'à 3,9% ont été étudiés, et des suivis de potentiels de corrosion (OCP) réalisés (**Figure 1.38**). L'OCP une fois stabilisé montre une légère diminution de potentiel avec l'augmentation du niveau de déformation. 40 mV d'écart ont été mesurés entre l'état non déformé et la déformation à 3,9%. Les auteurs l'expliquent par l'impact des dislocations, et les résultats sont en accord avec la théorie qui prévoit une diminution du potentiel comme présenté plus haut.

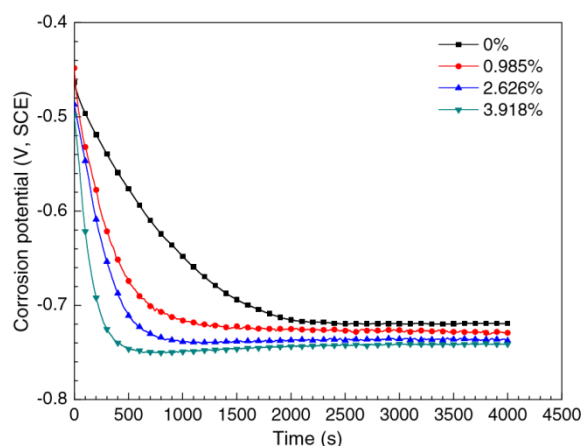


Figure 1.38 : Evolution du potentiel libre (OCP) d'un acier x100 pré-déformé plastiquement à différents niveaux montrant une diminution du potentiel de corrosion en fonction du niveau de déformation en milieu NS4 (pH neutre) [73]

Des essais *in situ* dans les mêmes conditions (**Figure 1.39a**) ont montré que, bien qu'il y ait une légère diminution du potentiel de corrosion dans le domaine élastique (qui peut être expliquée par le rôle des contraintes hydrostatiques sur la thermodynamique), l'impact de la déformation plastique est plus important et que celle-ci rend l'acier encore moins noble. Des mesures en ZRA (Zero Resistance Ammeter - couplage galvanique) (**Figure 1.39b**) entre un échantillon non-déformé et un échantillon en cours de déformation, ont confirmé ce résultat.

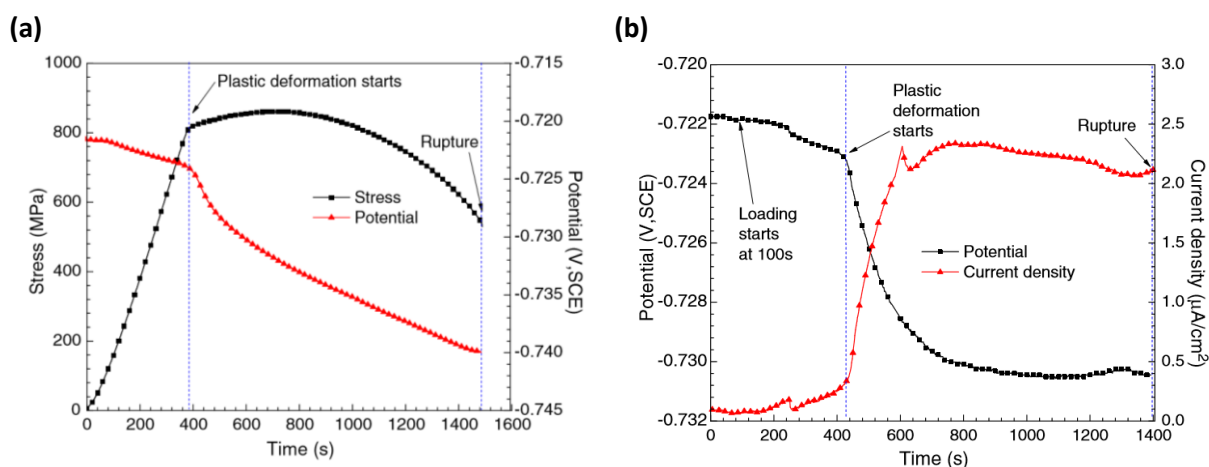


Figure 1.39 : Acier x100 en milieu NS4 (pH neutre) : (a) suivi de l'OCP en essai de traction in situ montrant une diminution du potentiel avec la déformation élastique et une diminution encore plus importante dans le domaine de déformation plastique ; (b) potentiel et courant de couplage galvanique entre l'acier non déformé et l'acier en traction in situ [73]

Des résultats de H. Krawiec *et al* [74] sur l'influence de la pré-déformation par traction uniaxiale (3%, 5%, 8%, rupture) sur le comportement en corrosion de deux alliages titane (Ti-6Al-4V et Ti-10Mo-4Zr) en milieu Ringer (fluide corporel) à 37° montrent une évolution en termes de courants passifs **Figure 1.40**.

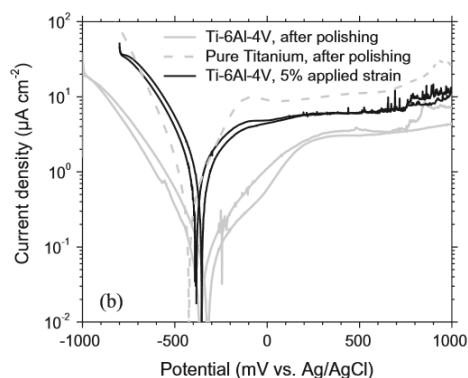
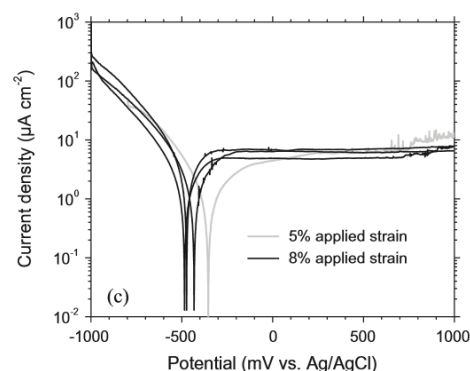
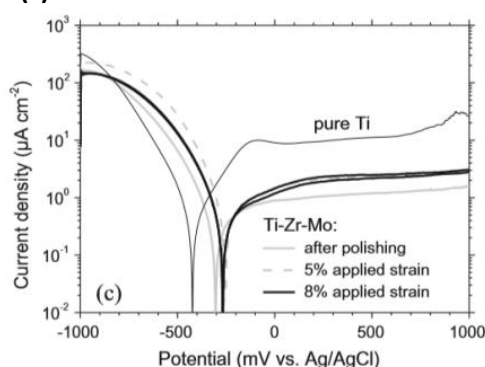
(a) Ti-6Al-4V**(b) Ti-6Al-4V****(c) Ti-10Mo-4Zr**

Figure 1.40 : Polarization curves showing an increase of passive currents with deformation in Ringers' solution at 37°C for unstrained and pre-strained samples of : (a) and (b) Ti-6Al-4V ; (c) Ti-10Mo-4Zr [74]

Pour les deux alliages étudiés, les courants passifs des courbes de polarisation locales augmentent jusqu'au niveau de déformation de 5%, puis stagnent. Cela serait dû à une diminution du taux d'aluminium dans la couche passive de Ti-6Al-4V, et de molybdène et zirconium dans le cas de Ti-10Mo-4Zr (mesurées par XPS). Dans le dernier cas, des structures de dislocations spécifiques pourraient également influencer le palier passif pour les grands niveaux de déformation (à partir de 8%). En effet, des analyses EBSD, ont présenté un très mauvais *pattern quality*, indiquant une haute densité de dislocations.

1.2.2.2. Courants cathodiques : Réduction du proton

En ce qui concerne la réaction cathodique sur des alliages métalliques, et plus précisément l'évolution de l'hydrogène, H. Krawiec *et al* [75] présentent également des résultats sur un alliage Al-Mg en fonction de la déformation plastique. Pour une déformation de 5,5%, les courbes de polarisation en milieu NaCl 0,1 M montrent une augmentation de courant aussi bien dans le domaine cathodique qu'anodique par rapport à l'état non déformé (**Figure 1.41a**). Des images AFM ont révélé que certains grains présentaient des niveaux importants de déformation, avec présence de marches de glissement (**Figure 1.41b**). Des essais locaux sur des grains avec et sans marches de glissement ont montré une influence plus importante de la déformation (assimilée ici à la présence de marches) sur le domaine cathodique que sur l'anodique, avec des différences de courants d'un ordre de grandeur par rapport au métal non déformé.

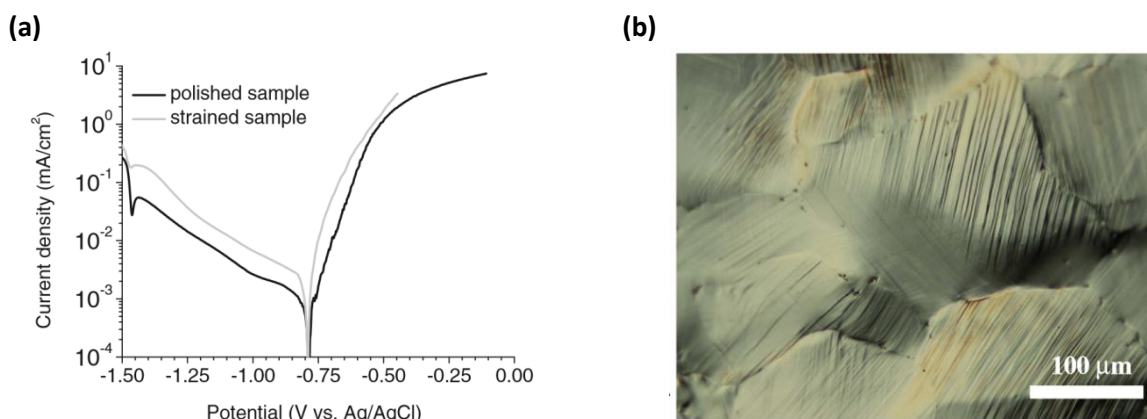


Figure 1.41 : Impact de la déformation plastique sur les courbes de polarisation d'un alliage Al-Mg en milieu NaCl 0,1 M : (a) Influence d'une déformation globale de 5,5% sur les domaines cathodique et anodique, montrant une augmentation des courants avec la déformation ; (b) Image AFM des grains de l'alliage montrant la présence de marches de glissement [75]

Une méthode de détermination de déformation locale basée sur la lithographie a permis de conclure que les grains ne présentant pas des marches de glissement n'étaient pas fortement déformés (niveau de déformation proche du niveau macroscopique), ce qui montre que même pour les niveaux de déformation faibles, un impact sur le domaine cathodique existe. Des essais locaux ont également montré que sur des joints de grains avec création de forte rugosité après déformation, les courants cathodiques étaient jusqu'à deux ordres de grandeur supérieurs à ceux sur des joints n'ayant pas été fortement déformés. Cela prouve que les gradients de déformation au niveau des joints de grains jouent un rôle important sur les courants cathodiques.

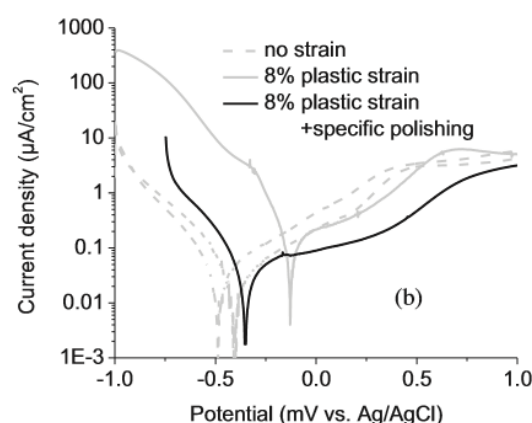


Figure 1.42 : Essais de polarisation locaux sur alliage Ti-6Al-4V en milieu NaCl 10 g.L⁻¹ avant et après déformation plastique avec et sans suppression des marches de glissement par polissage, montrant un impact important des marches sur les courants cathodiques [76]

Dans des travaux ultérieurs sur un alliage Ti-6Al-4V, les auteurs distinguent l'impact de la déformation de celui des marches de glissement sur le comportement cathodique en milieu NaCl 10 g/L [76]. Les courbes de polarisation ont montré que, après une déformation plastique de 8%, les courants cathodiques étaient environ deux ordres de grandeurs supérieurs à ceux du métal non déformé (**Figure 1.42**). En effectuant des essais également sur des échantillons déformés puis polis (suppression des marches de glissement), le courant cathodique détecté était compris entre l'état non déformé et déformé avec marches, ce qui montre que les dislocations et les marches ont chacun

un impact sur la réaction cathodique, celui des marches étant plus important. Après comparaison des courants dans le domaine cathodique, il a été conclu que les marches de glissement contribuaient pour environ 95% de l'augmentation des courants cathodiques.

1.2.2.3. Déformation et corrosion d'aciers inoxydables

Bien que le nombre de travaux sur l'impact de la déformation des aciers inoxydables sur leur résistance à la corrosion ne soit pas élevé, le sujet est étudié depuis au moins la fin des années 70. A cette époque, B. Mazza *et al* [77], [78] s'étaient déjà intéressés au comportement d'aciers austénitiques dans des milieux passivants et activants, et avaient ainsi abordé la corrosion par piqûres mais aussi la dissolution du métal et la réaction d'évolution de l'hydrogène. D'une manière générale, en milieu actif une augmentation des courants anodiques mais aussi cathodiques avec l'érouissage avait été observée, avec parfois des évolutions de caractère non monotone (**Figure 1.43**). Une diminution des potentiels de piqûre avait aussi été remarquée. Même si une investigation approfondie du rôle des différents paramètres de microstructure était difficile à ce stade, les auteurs étaient conscients de leur importance. Par ailleurs, l'attaque préférentielle des marches de glissement avait également été mise en évidence sur un acier 304 par P. Sadler *et al* [79].

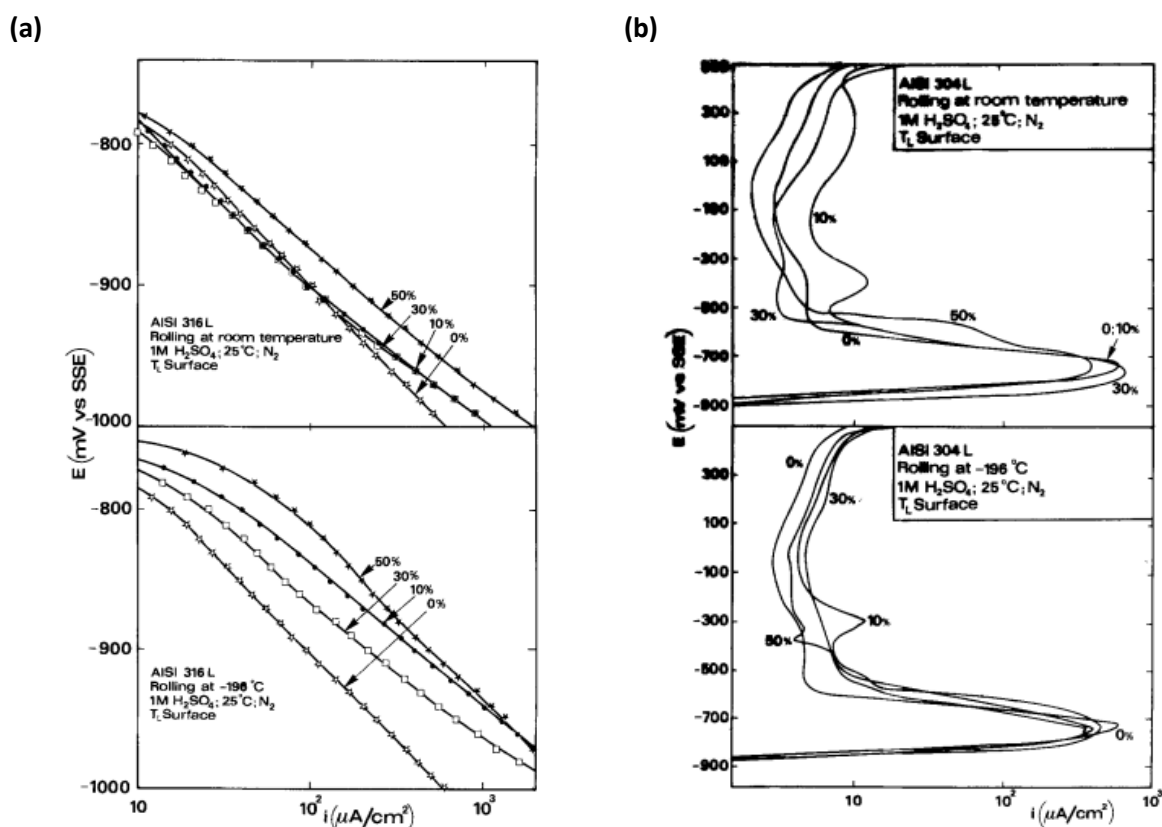


Figure 1.43 : Courbes de polarisation en milieu H₂SO₄ 1 M désaéré sur aciers inoxydables austénitiques laminés à froid à température ambiante et à -196°C montrant une augmentation des valeurs de courants : (a) courbes cathodiques ; (b) courbes anodiques [77]

Ce n'est qu'à partir des années 2000 que les publications sur le sujet se multiplient. La plupart d'entre elles se concentrent sur le comportement en milieu passif et les propriétés évaluées diffèrent beaucoup d'une étude à l'autre. Globalement, les aciers inoxydables deviendraient moins résistants dans des milieux passivants avec la déformation plastique [80]–[82]. A. Ahmed *et al* [83]

ont cependant observé une amélioration de la résistance, avec une augmentation du potentiel et diminution du courant de corrosion en milieu Ringer pour un acier 316L déformé par époutage rotatif.

Les travaux de L. Peguet *et al* [84], [85] sur la corrosion par piqûres d'aciers inoxydables ont contribué à éclaircir l'origine des disparités observées, en faisant la distinction entre les étapes d'amorçage et propagation de la corrosion. En effet, les auteurs ont conclu que l'étape d'amorçage présentait un caractère non monotone en fonction du niveau d'écrouissage, et que cela serait lié à l'évolution des empilements de dislocations. Concernant l'étape de propagation, celle-ci dépendrait de la densité totale de dislocation, ce qui expliquerait l'augmentation monotone de ce paramètre. Etant donné que dans les métaux passivés la corrosion dépend de ces deux étapes, cela pourrait expliquer les différences observées par les autres auteurs dans de telles conditions.

Concernant les milieux actifs, les travaux de W. Lai *et al* [86] et de Y. Huang *et al* [87] ont montré une augmentation des courants de corrosion pour des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide. Le dernier groupe d'auteurs, qui a travaillé avec des charges imposées dans les domaines élastique et plastique, compare les résultats expérimentaux avec un modèle basé sur l'énergie de déformation stockée et le travail de sortie des électrons. Toutes les évolutions avaient un caractère monotone.

Cas des aciers inoxydables Duplex

Le nombre d'études reliant déformation et la corrosion des aciers inoxydables duplex est encore plus limité que pour les aciers monophasés, et l'interprétation des résultats s'avère d'autant plus difficile que chacune des deux phases peut présenter un comportement différent.

J. Yang *et al* [88] ont étudié un acier inoxydable duplex standard (SAF2205) et un super duplex (SAF2507) sous contrainte élastique imposée mais aussi pré-déformés plastiquement. Les courbes de polarisation ont révélé que l'acier inoxydable duplex standard a subi une dégradation de sa résistance à la corrosion en termes de courants passifs notamment dû à la déformation plastique, alors que l'acier inoxydable super duplex n'a pas été impacté. N. Renton *et al* [89] et A. Elhoud *et al* [90] étudient l'influence de la déformation sur la résistance à la corrosion par piqûres, et ont observé des évolutions non linéaires avec le niveau de déformation. Les auteurs l'expliquent par une évolution non linéaire des marches de glissement à la surface du métal, et le fait que la surface n'évolue pas de la même façon pour chacune des phases. Même si les lignes de glissement ont été comptées, aucune mesure permettant de déterminer la réelle surface supplémentaire créée par ces marches n'a été menée.

BILAN DES RESULTATS D'INTERACTIONS DEFORMATION-CORROSION SUR DIFFERENTS ALLIAGES CONFRONTATION AVEC LES THEORIES MECANOCHIMIQUES

Malgré les différences en termes de mode de corrosion et conditions d'essai sur les alliages métalliques répertoriés dans la littérature, toutes les études apparaissant dans cette synthèse bibliographique convergent et sont en accord avec les théories mécano-chimiques.

Ainsi, une dégradation de la résistance à la corrosion a été constatée avec la déformation, traduite par une diminution du potentiel et une augmentation des courants d'oxydation avec des contraintes élastiques mais aussi avec la déformation plastique. Bien que le lien avec les courants passifs ne soit pas direct, une augmentation de ceux-ci avec la déformation est également rapportée.

Les travaux sur l'évolution de l'hydrogène attestent d'une accélération de la réaction sur des alliages déformés, ce qui est également en accord avec le modèle mécano-chimique. L'impact sur la réaction cathodique serait plus important que sur la réaction anodique dans certaines conditions. L'évaluation de l'influence de la déformation dans le cas d'un alliage Ti-6Al-4V déformé à 8% a mis en évidence qu'environ 95% de l'accélération de la cinétique cathodique dépend de la contribution des marches de glissement. La rugosité créée aux joints de grains fortement déformés jouerait aussi un rôle important.

En ce qui concerne les aciers inoxydables, des évolutions non monotones aussi bien pour le domaine cathodique qu'anodique ont été constatées. Dans des milieux passivants, une baisse de la résistance (augmentation des courants passifs) a été constatée, y compris pour la corrosion par piqûres. Dans le cas des aciers inoxydables duplex, les aciers standards se sont avérés plus susceptibles que les super duplex, et un comportement non linéaire de la résistance à la corrosion par piqûres en fonction de la déformation a été détecté.

1.3. RELECTURE DES OBJECTIFS INITIAUX ET PROGRAMME D'ETUDE

Les objectifs de départ des présents travaux sont :

- Déterminer les paramètres de microstructure pouvant impacter le comportement en corrosion, et plus précisément les réactions d'oxydation du métal et d'évolution de l'hydrogène, et évaluer cet impact via la déformation plastique d'un acier inoxydable lean duplex ;
- Etudier l'influence de l'émergence des marches de glissement dans les phénomènes et distinguer les rôles de chacune des phases cristallographiques du matériau (austénite - γ et ferrite - α).

L'analyse de la littérature sur la déformation plastique et le cas spécifique des aciers inoxydables duplex a permis d'avoir un aperçu sur les mécanismes de déformation qui peuvent être attendus. De plus, une observation approfondie des dislocations dans le matériau semble être de grande importance. Des travaux sur les marches de glissement ont également apporté des éléments importants sur l'étude de celles-ci, et mettent en évidence la contribution de l'observation des marches sur la compréhension de la plasticité. La littérature sur les interactions déformation-corrosion confirme l'importance de l'observation des dislocations et des marches. En effet, le rôle majeur joué par ces paramètres est bien démontré. De plus, cette partie de la revue bibliographique indique que l'étude des contraintes internes, liées aux structures de dislocations, est d'une grande importance. Le rôle joué par la texture cristallographique est également récurrent. Enfin, la littérature a également confirmé l'utilité d'une étude sur les demi-réactions anodique et cathodique (oxydation et réduction) liées aux phénomènes de corrosion. Elle a également apporté des notions pratiques sur les techniques électrochimiques pouvant être employées.

A partir de ces éléments, un cadre d'étude précis a été dressé, et les méthodes expérimentales choisies. Ainsi, la méthode de déformation retenue est la traction uniaxiale interrompue. Les éprouvettes seront déformées, puis la microstructure du métal et la résistance à la corrosion seront étudiées. La quasi-totalité des caractérisations se fera en *ex situ*, ce qui signifie que le métal ne sera pas sous charge mécanique imposée lors des caractérisations. Etant donné les différentes contraintes techniques, le comportement en corrosion ne sera pas évalué sur les mêmes échantillons ayant fait l'objet de l'étude microstructurale. Ainsi, pour un même niveau de déformation, plusieurs éprouvettes seront élaborées, de façon à produire un nombre suffisant d'échantillons pour tous les essais ultérieurs. Les niveaux de déformation ciblés seront déterminés en début d'étude et prendront en compte des aspects techniques et des résultats de corrélation d'image sur le type d'éprouvette employé.

La microstructure et les mécanismes de plasticité seront étudiés notamment par métallographie, microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique en transmission (MET), diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD). Les contraintes internes après déformation plastique seront mesurées par diffraction des rayons-X (DRX). La résistance à la corrosion sera étudiée via des essais électrochimiques stationnaires, et plus précisément des courbes de polarisation. Les essais permettront d'évaluer à la fois le comportement cathodique et anodique du métal. L'électrolyte et le protocole expérimental seront choisis de façon à permettre une

distinction du comportement de chacune des phases de l'acier inoxydable duplex dans le domaine anodique. Dans le domaine cathodique, la méthode mettra en évidence la Réaction d'Evolution de l'Hydrogène (REH).

Compte tenu du rôle attendu des marches de glissement, deux groupes différents d'échantillons déformés, l'un avec et l'autre sans présence de ces marches en surface, seront élaborés. Les échantillons présentant des marches feront l'objet d'une étude en microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy – AFM*).

Afin de compléter l'étude, parallèlement aux caractérisations de l'acier inoxydable lean duplex S32304, deux coulées monophasées à composition chimique proche de chacune des phases de l'acier biphasé seront élaborées. Elles seront déformées et soumises aux mêmes caractérisations que le duplex. Toujours dans le but de connaître le rôle de chacune des phases, des essais en électrochimie locale seront réalisés à l'aide de microcapillaires positionnés sur la surface de chaque phase cristallographique.

Le schéma ci-après (**Figure 1.44**) illustre le déroulement de l'étude, en positionnant chacun des trois chapitres qui présentent l'analyse et l'interprétation des résultats.

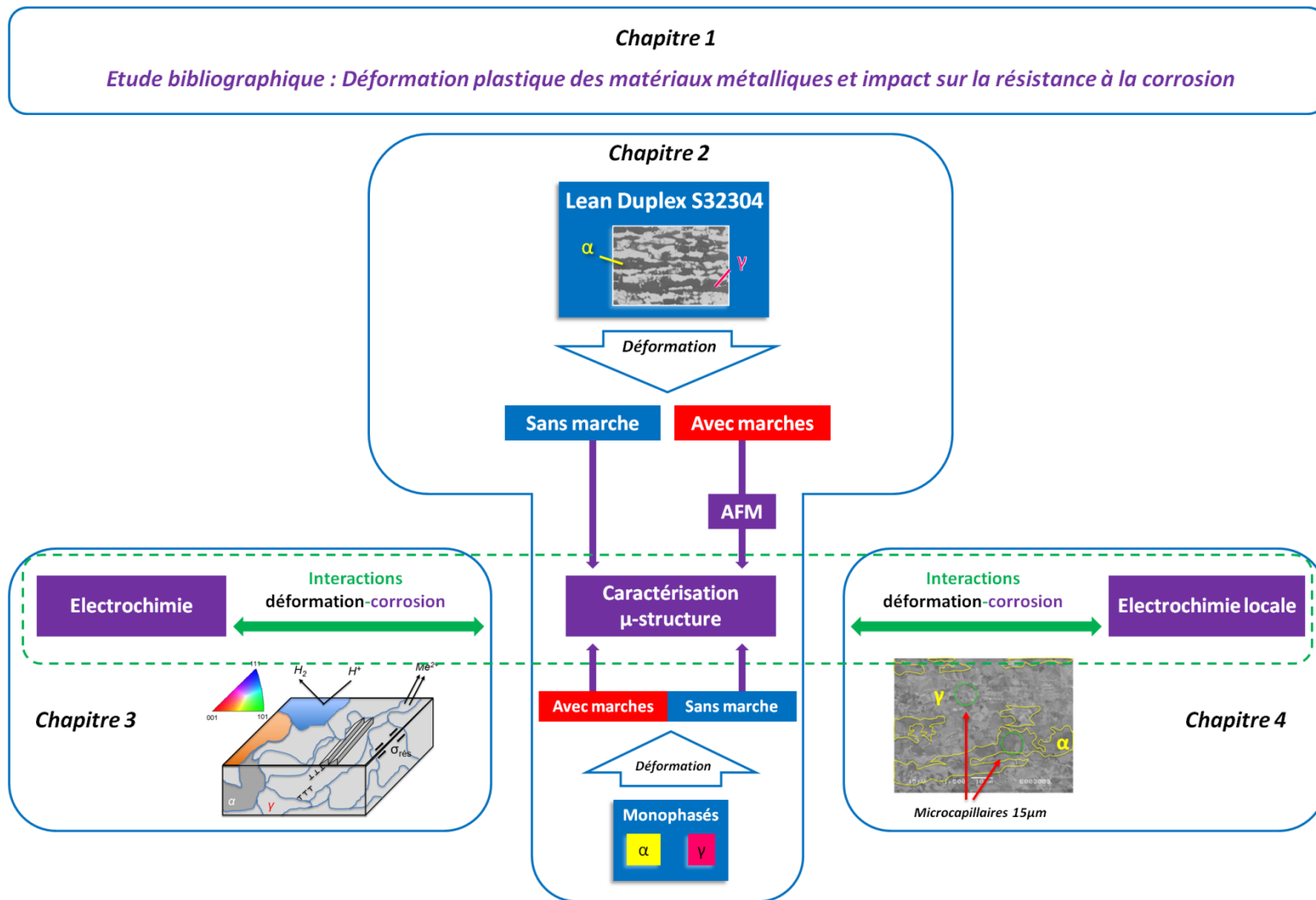
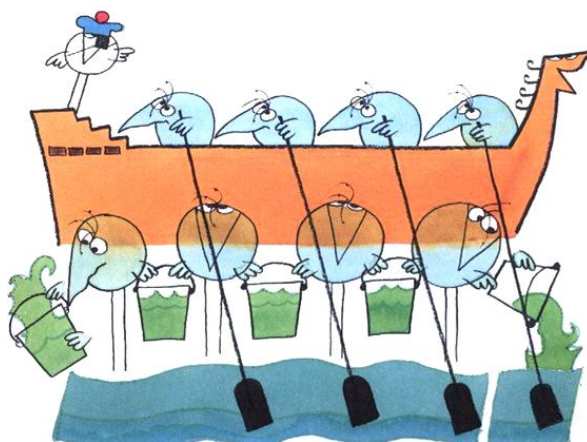
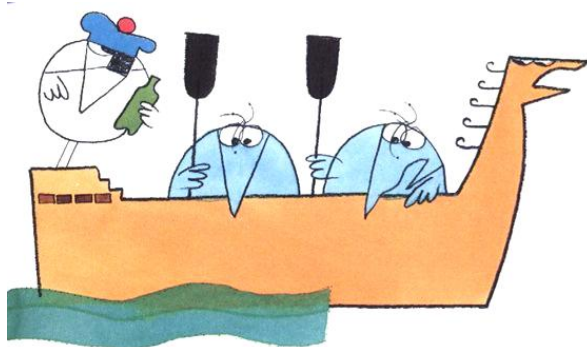


Figure 1.44 : Schéma du programme d'étude et contenu des chapitres du manuscrit

CHAPITRE 2



MIEUX VAUT REGARDER LA OU ON NE VA PAS, PARCE QUE,
LA OU ON VA, ON SAURA CE QU'IL Y A QUAND ON Y SERA ;
ET, DE TOUTE FAÇON, CE SERA JAMAIS QUE ~~DE L'EAU~~

DES DISLOCATIONS

CHAPITRE 2

MATERIAUX ETUDIES : PREPARATION, DEFORMATION ET CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES ET DE SURFACE

L'objectif de ces travaux étant d'évaluer l'influence de la déformation plastique sur la résistance à la corrosion d'un acier inoxydable lean duplex, ce chapitre est avant tout consacré à l'élaboration des états déformés. Afin de pouvoir établir des liens entre la déformation plastique et le comportement électrochimique caractérisant la corrosion, il est nécessaire aussi de savoir comment évoluent les principaux paramètres de microstructure avec la déformation.

Etant donné le caractère biphasé du matériau étudié, il est également important de distinguer la contribution de chacune de ses deux phases cristallographiques au comportement électrochimique global de l'acier. Deux coulées de laboratoire d'aciers monophasés ont donc été réalisées, l'une austénitique et l'autre ferritique, chacune présentant une composition chimique proche de celle de la phase correspondante dans l'acier inoxydable lean duplex.

Dans un premier temps, une caractérisation complète de la microstructure de l'acier inoxydable lean duplex avant déformation sera abordée. Des résultats allant de la composition chimique au comportement mécanique, et en passant par l'orientation des grains seront présentés. Ensuite, l'élaboration des coulées monophasées sera décrite, ainsi qu'une brève caractérisation microstructurale de ces matériaux.

La troisième partie de ce chapitre traitera de l'élaboration des états déformés, le cœur des protocoles expérimentaux de cette thèse. Une grande importance sera accordée à la préparation de surface des échantillons, et au choix du protocole et des niveaux de déformation. La distinction de deux types d'échantillons, avec et sans présence de rugosité de surface induite par la déformation plastique (marches de glissement), sera expliquée. La nuance lean duplex mais aussi les aciers monophasés seront concernés.

Enfin, la quatrième et dernière partie de ce chapitre décrira l'évolution de la microstructure de l'acier inoxydable lean duplex au cours de la déformation. Les principaux paramètres de microstructure ayant présenté une influence dans les travaux répertoriés dans la littérature seront analysés : les contraintes résiduelles et les structures de dislocations. En ce qui concerne la surface du matériau, une étude à part entière sur l'évolution des marches de glissement avec la déformation plastique sera exposée.

Afin de préparer l'interprétation des résultats des essais électrochimiques des chapitres suivants, une synthèse sur les éléments les plus importants sera présentée en fin de chapitre en se basant sur le résumé des interactions déformation-corrosion présenté à la fin du chapitre précédent.

2.1. L'ACIER INOXYDABLE LEAN DUPLEX S32304

Cette partie est dédiée à l'acier inoxydable lean duplex UNS S32304, objet principal des travaux menés pendant cette thèse. Etant donné qu'il s'agit d'un matériau industriel, son processus de fabrication est présenté. Les caractérisations de sa microstructure et de son comportement mécanique décrivent en détail la nature du matériau.

2.1.1. ELABORATION INDUSTRIELLE

L'acier inoxydable lean duplex S32304 constitue une des nuances de type duplex produites par Aperam. Malgré le fait qu'il s'agisse d'un acier biphasé, les grandes lignes de son processus de production sont similaires à celles des aciers monophasés. Un schéma générique de la production des aciers inoxydables est présenté en **Figure 2.1**. La matière première, qui consiste en grande partie de ferraille, est d'abord fondue dans un four à arc électrique. Après un passage par le convertisseur, où la teneur en carbone est diminuée et d'autres impuretés enlevées, la composition chimique est ajustée par ajouts d'éléments d'alliage. L'acier est alors coulé par un procédé appelé « coulée continue ». Cette méthode permet la fabrication d'acier de façon ininterrompue, qui après refroidissement et découpe, mène à l'obtention de « brames ».

La brame d'acier ainsi produite (dimensions 200 x 1500 x 8000 mm³, environ 20 à 25 tonnes), est ensuite réchauffée entre 1200°C et 1300°C puis laminée à chaud. Cette première étape de laminage permet de réduire son épaisseur jusqu'à 2.5 mm au minimum. Après cette étape, l'acier peut déjà être enroulé sous forme de bobine (la tôle a une longueur comprise entre 1000 et 2000 m). Cette bobine est souvent appelée « coil noir », coil signifiant bobine en anglais. S'il est dit noir, c'est parce que, pendant le réchauffage et laminage à chaud, il y a formation d'une couche épaisse d'oxyde à la surface du métal, de couleur foncée. Le coil noir subit ensuite son premier recuit dans le but de restaurer les propriétés mécaniques affectées par le laminage puis la couche d'oxyde est enlevée. Cela est réalisé d'abord de façon mécanique par grenailage puis par un décapage en bain acide. Après lavage et séchage, une bobine appelée « HRAP » (*Hot Rolled Annealed and Pickled*) est obtenue. Sa surface est propre (absence d'oxyde) et elle peut être déjà employée pour des applications nécessitant des tôles d'épaisseurs importantes.

La bobine HRAP peut aussi poursuivre le processus de fabrication afin d'être transformée en tôle de fine épaisseur. Pour cela, elle est soumise à un laminage à froid, qui permet une réduction d'épaisseur jusqu'à 0,5 mm au maximum. Etant donné que cette étape implique une déformation plastique importante du matériau, l'acier est fortement écroui et doit donc être recristallisé. Un nouveau recuit est donc réalisé, suivi d'un nouveau décapage. Cela mène à une bobine « LAFRD » (Laminé à Froid, Recuit, Décapé). Même si cette bobine peut être vendue telle quelle, l'état de surface de la tôle doit parfois être adapté aux différentes applications. Plusieurs procédés existent, et donnent des résultats d'aspect de surface très variés. Dans le cas de la bobine d'acier utilisée dans cette thèse, un procédé appelé « Skinpass » a été employé. Il consiste à laminier à froid légèrement la surface de la tôle, de façon à réduire la rugosité. Le produit obtenu est appelé un « 2B », et présente un aspect adapté à des applications demandant une surface relativement peu rugueuse mais de brillance limitée.

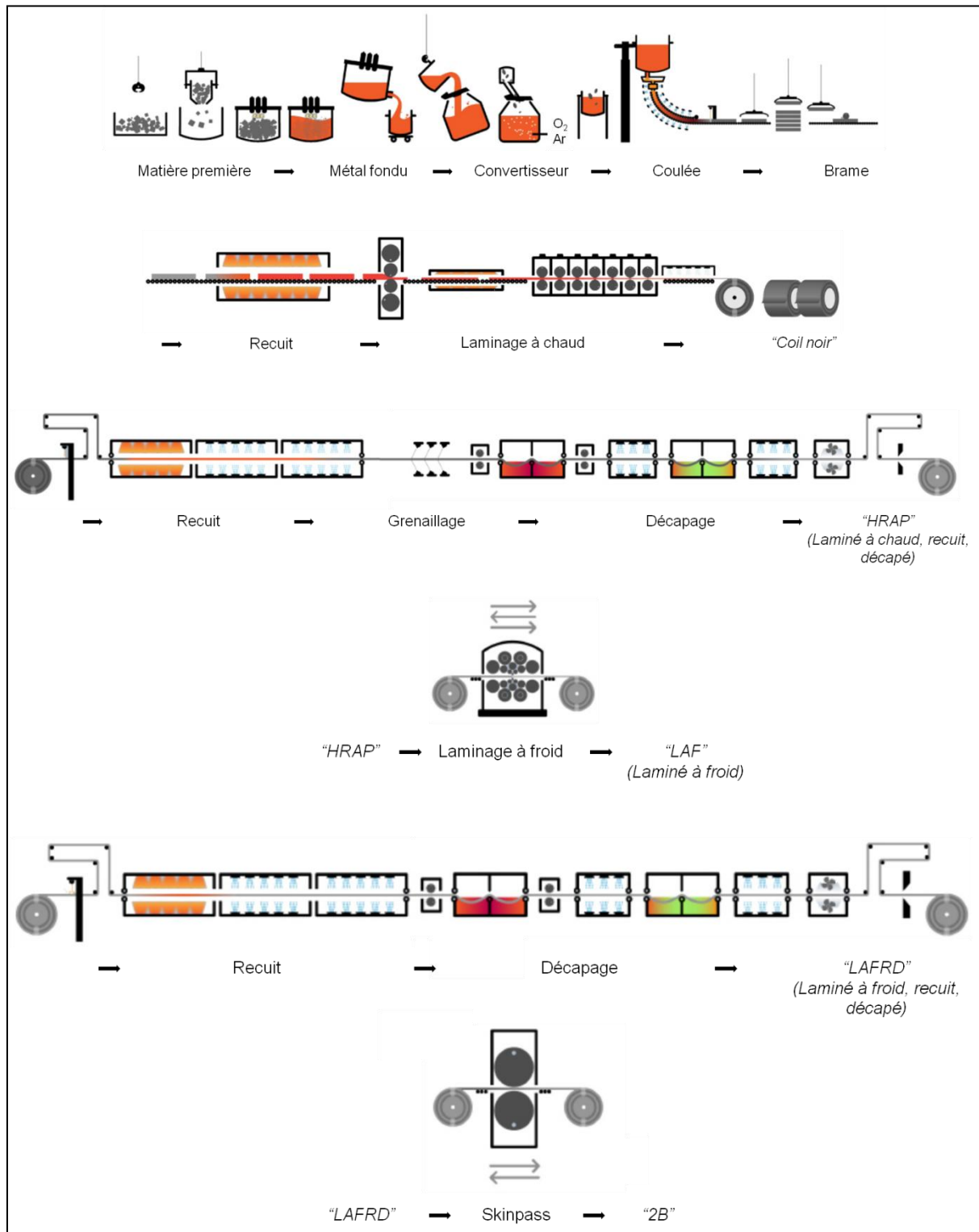


Figure 2.1 : Schéma générique du processus de fabrication des aciers inoxydables à Aperam, à partir de la matière première jusqu'à l'obtention d'une bobine de tôle de fine épaisseur et un état de surface « 2B »

Dans le cas spécifique de la bobine dans laquelle les échantillons utilisés au cours de cette thèse ont été prélevés, les conditions de certaines étapes méritent d'être précisées. Ainsi le laminage à chaud a entraîné une première réduction de l'épaisseur de 98%. Le premier recuit qui a permis de régler la répartition des phases, a été effectué entre 1000 °C et 1100 °C. Le laminage à froid a consisté en un laminage « 2 traits », c'est-à-dire en deux étapes : une première réduction de 39%,

suivi d'une opération de recuit intermédiaire, puis une deuxième réduction de 57%. L'épaisseur finale de la tôle était de 1,1 millimètre. Le processus a été conclu par un recuit final entre 1000°C et 1080°C pendant environ 100 s et un décapage. La composition chimique finale de la bobine d'acier S32304 utilisée au cours de cette étude est donnée en **Tableau 2.1**.

Tableau 2.1 : Composition chimique (principaux éléments) de l'acier inoxydable lean duplex S32304

Cr (%)	Ni (%)	Mn (%)	Mo (%)	Si (%)	N (ppm)	C (ppm)	Fe
23,4	4,7	1,5	0,5	0,5	920	160	Bal.

Il est important de souligner que, dans le cas des aciers inoxydables duplex, c'est au cours de la fabrication que la microstructure biphasée est formée. Comme le montre le diagramme de la **Figure 2.2**, il existe une plage de température et composition chimique pour un alliage à base de fer pour laquelle ferrite et austénitique coexistent. Ainsi, en partant du liquide à haute température, l'alliage se solidifie entièrement sous forme de ferrite avant que l'austénite ne se forme lors du refroidissement. Celle-ci germe au niveau des joints de grains de la ferrite, et croît à partir de ces endroits sous forme d'aiguilles dites de « Widmanstätten » (image c - **Figure 2.2**). Ces phénomènes ont lieu pendant le refroidissement de la brame. Pendant le laminage à chaud, cette microstructure sera déformée plastiquement, pour former des bandes alternées de ferrite et d'austénite. Les étapes postérieures de recuit et laminage à froid permettent d'affiner encore la microstructure et d'atteindre un taux de ferrite proche de 50%, qui dans le cas du matériau final est caractérisée par la présence de « nappes » fines de ferrite et d'austénite de façon alternée.

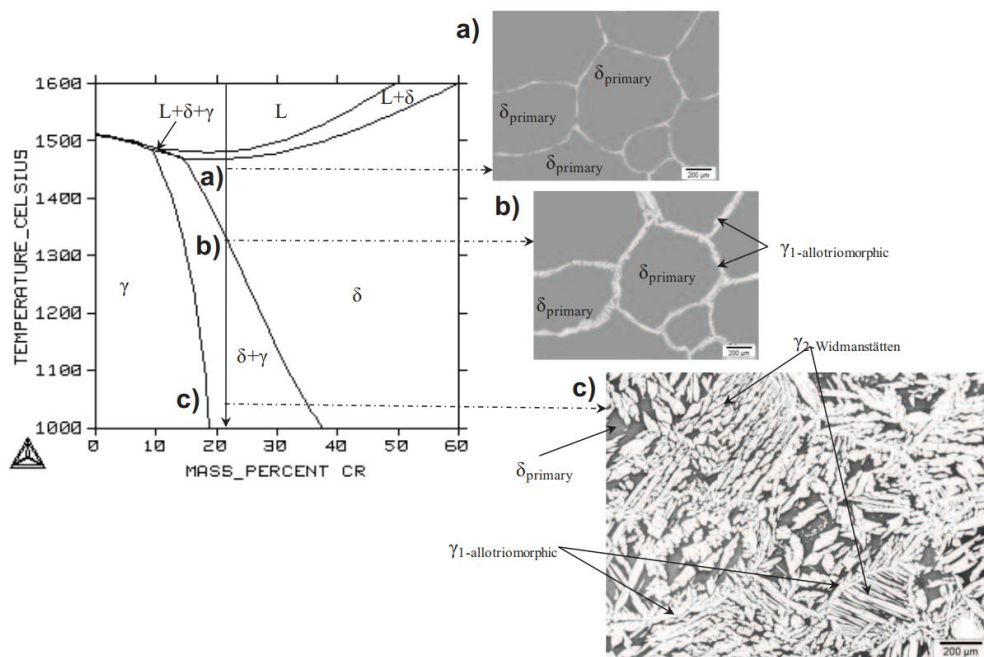


Figure 2.2 : Origine de la microstructure biphasée dans les aciers inoxydables duplex : (a) à haute température l'acier est entièrement ferritique (ici phase δ) ; (b) pendant le refroidissement, l'austénite (γ) précipite aux joints de grains ferritiques ; (c) microstructure finale après coulée, présentant des aiguilles de Widmandstätten d'austénite entourées par la ferrite [91]

Compte tenu de ces informations, il est important de rester vigilant lors des éventuels traitements thermiques ultérieurs des nuances duplex. Effectivement, au-delà des changements microstructuraux (tels que la croissance des grains) qui peuvent aussi avoir lieu sur les aciers monophasés, les aciers inoxydables duplex risquent de voir leur répartition de phases varier. De plus, lors de chaque étape de refroidissement, la différence des coefficients de dilatation de ces deux phases peut entraîner le développement de contraintes résiduelles plus ou moins importantes [92].

Dans le cadre de cette thèse, les échantillons d'acier inoxydable lean duplex étudiés sont prélevés d'une tôle industrielle. Ainsi, ils sont repérés comme l'indique le schéma de la **Figure 2.3**, à l'aide de la direction de laminage (DL), direction transverse (DT) et direction normale à la surface (DN). La plupart des essais réalisés au cours de ces travaux a analysé le plan parallèle à la surface de la tôle, c'est-à-dire celui formé par les axes DL et DT (perspective appelée « à plat »). Ce choix s'explique par le fait que, pendant l'utilisation de l'acier, la surface à plat est l'élément exposé à l'environnement et donc susceptible de se corroder. Les caractérisations effectuées sur ce plan de la tôle, ainsi que suivant les perspectives « en coupe », sont également indiquées sur le schéma.

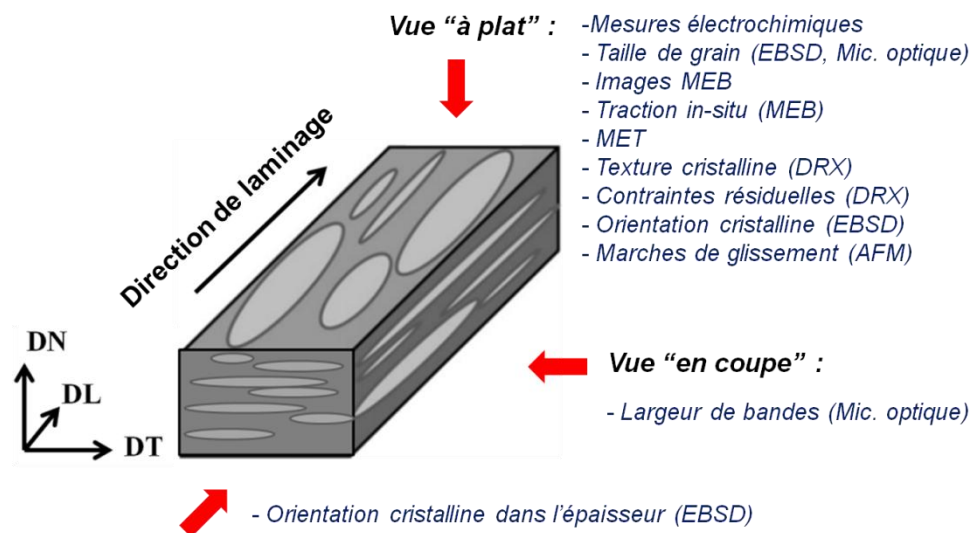


Figure 2.3 : Schéma de la microstructure d'un acier inoxydable duplex en fonction des directions de l'espace (DN - normale à la surface de la tôle ; DT - direction transverse ; DL - direction de laminage) et perspectives utilisées pour les principales analyses réalisées (d'après [93])

2.1.2. CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES DE L'ETAT NON DEFORME

2.1.2.1. Composition chimique de chaque phase cristallographique

La composition de chacune des deux phases du lean duplex S32304 a été déterminée par microsonde de Castaing pour les principaux éléments chimiques. Trois profils contenant deux cents points chacun et espacés de dix micromètres ont été tracés. Après une analyse des profils permettant la distinction des points acquis sur l'austénite et sur la ferrite, la composition chimique moyenne dans chaque phase a été calculée (**Tableau 2.2**).

Tableau 2.2 : Composition chimique des phases austénitique et ferritique de l'acier inoxydable lean duplex S32304

	Fe (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mn (%)	Mo (%)	N (ppm)
Austénite (γ)	68,3 $\pm$ 0,6	21,4 $\pm$ 0,4	5,9 $\pm$ 0,3	1,7 $\pm$ 0,1	0,4 $\pm$ 0,1	1430 $\pm$ 420
Ferrite (α)	66,2 $\pm$ 0,5	26,2 $\pm$ 0,3	3,5 $\pm$ 0,3	1,5 $\pm$ 0,1	0,6 $\pm$ 0,1	-

2.1.2.2. Morphologie et répartition des phases

La forme et la taille des zones austénitiques et ferritiques d'un acier biphasé dépendent fortement des étapes de laminage et de recuit. Plus le taux de réduction est élevé, et plus les « bandes » de chaque phase sont fines dans l'épaisseur et étalées dans le plan parallèle à la surface. Si la température de recuit peut influencer le ratio de répartition ferrite/austénite, sa durée peut notamment impacter la globularisation et engendrer des formes plus ou moins sphériques.

La microstructure de l'acier S32304 a été observée en microscopie optique après attaque chimique de type « Beraha », qui permet de noircir la phase ferritique (**Annexe 1**). La préparation de surface préalable à l'attaque a été réalisée suivant un protocole spécifique de polissage, qui constitue l'objet du sous-chapitre 2.3.2. Une fois les phases révélées, des observations ont été réalisées « à plat » (plan DL-DT, parallèle à la surface), et « en coupe » (plan DL-DN, perpendiculaire à la surface, parallèle à la direction de laminage) (**Figure 2.4**). Les images confirment l'aspect d'étalement dans le plan parallèle à la surface, conséquence des étapes de laminage lors de l'élaboration. A plat, les zones correspondant à chaque phase sont nettement plus étendues qu'en coupe. Aussi, un étirement aussi bien à plat qu'en coupe dans la direction de laminage est observé.

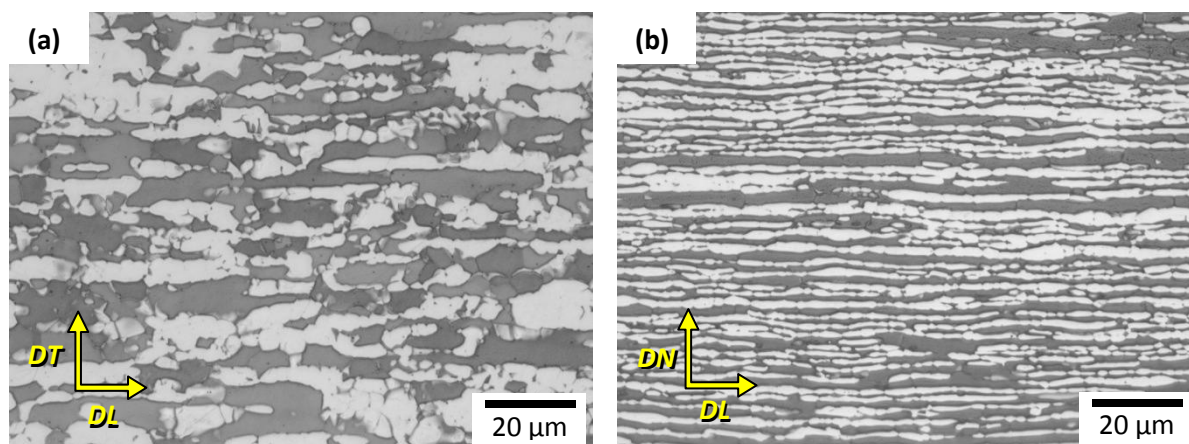


Figure 2.4 : Métallographies après attaque "Beraha" montrant l'austénite (phase claire) et la ferrite (phase foncée) : (a) à plat (100 µm en dessous de la surface industrielle) et (b) en coupe

Une reconstitution de l'intégralité de l'épaisseur de l'acier a également été réalisée à partir de l'acquisition de plusieurs micrographies en coupe (**Figure 2.5**). Un gradient de l'épaisseur de bandes est ainsi observé, les bandes étant plus fines à proximité de la surface de la tôle (bords gauche et droit de l'image), et plus épaisses au centre. Ce gradient impactera le choix des protocoles expérimentaux par la suite.

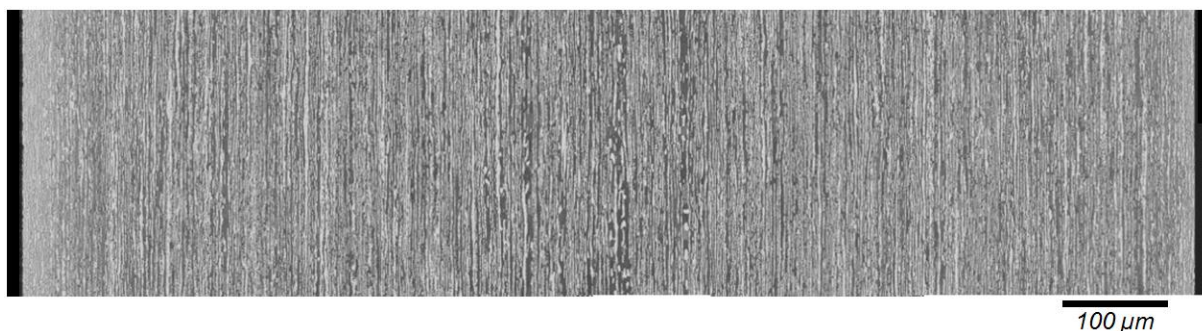


Figure 2.5: Profil de l'épaisseur de la tôle d'acier inoxydable lean duplex S32304

A partir d'une méthode numérique d'analyse d'image basée sur les différences de niveaux de gris, les images de la microstructure en coupe ont permis de déterminer l'épaisseur moyenne des bandes monophasées de chacune des phases cristallographiques (**Tableau 2.3**). Ces images ont été acquises proches de la surface de la tôle (« peau »), à mi-épaisseur de la tôle (« cœur ») et à quart d'épaisseur, afin de pallier le gradient de microstructure. La méthode est décrite dans l'**Annexe 1**.

Des mesures de la quantité de phase magnétique, c'est-à-dire de la ferrite, ont également été réalisées par sigmamétrie. Cette technique se base sur l'imposition d'un champ magnétique à l'échantillon et sur la mesure de la réponse de celui-ci. Etant donné que seule la phase ferritique est ferromagnétique, il est possible de déterminer la proportion de chaque phase dans le matériau (**Tableau 2.3**). Il est à noter que toutes ces valeurs constituent des moyennes sur la totalité du volume du métal.

Tableau 2.3 : Epaisseur de bandes moyenne sur l'épaisseur de la tôle par microscopie optique et répartition des phases par sigmamétrie pour l'acier inoxydable lean duplex S32304

Epaisseur de bande par microscopie optique		Répartition des phases par sigmamétrie	
Austénite (γ)	Ferrite (α)	Austénite (γ)	Ferrite (α)
$1,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$1,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$	$46,1\% \pm 1\%$	$53,9\% \pm 1\%$

Dans le cadre de ces travaux il s'agit d'étudier l'impact de la déformation plastique sur les réactions qui ont lieu à l'interface métal-solution. De ce fait, et étant donné la présence d'un gradient de microstructure dans l'épaisseur, il est important d'effectuer la caractérisation de la tôle au voisinage de l'interface qui sera étudiée en électrochimie. Ainsi, la répartition des phases a également été évaluée à plat, c'est-à-dire sur le plan parallèle à la surface de la tôle, et ce après enlèvement de la même épaisseur que celle qui a été enlevée pour la suite des caractérisations et essais, comme détaillé dans le sous-chapitre 2.3.2. Pour ce faire, 40 images semblables à celle présentée en **Figure 2.4a** ont été acquises, et la fraction surfacique de chaque phase déterminée par analyse d'image (seuillage numérique par niveaux de gris) (**Figure 2.6**). La méthode des moyennes cumulatives a été employée et le nombre d'images traitées a été augmenté jusqu'à ce que la moyenne converge et que dix moyennes consécutives n'affichent pas un écart supérieur à 0,5%. Les résultats (**Tableau 2.4**) montrent que, à ce niveau de l'épaisseur de la tôle, le taux de phase austénitique est très légèrement supérieur à celui de la phase ferritique, contrairement aux valeurs données par le sigmamètre, qui reflètent la totalité du volume de la tôle. Cela renforce l'importance de la rigueur lors de la préparation des échantillons dans le cadre de ces travaux. Il faut, autant que

faire se peut, se placer à la même épaisseur pour les analyses sur différentes conditions et échantillons.

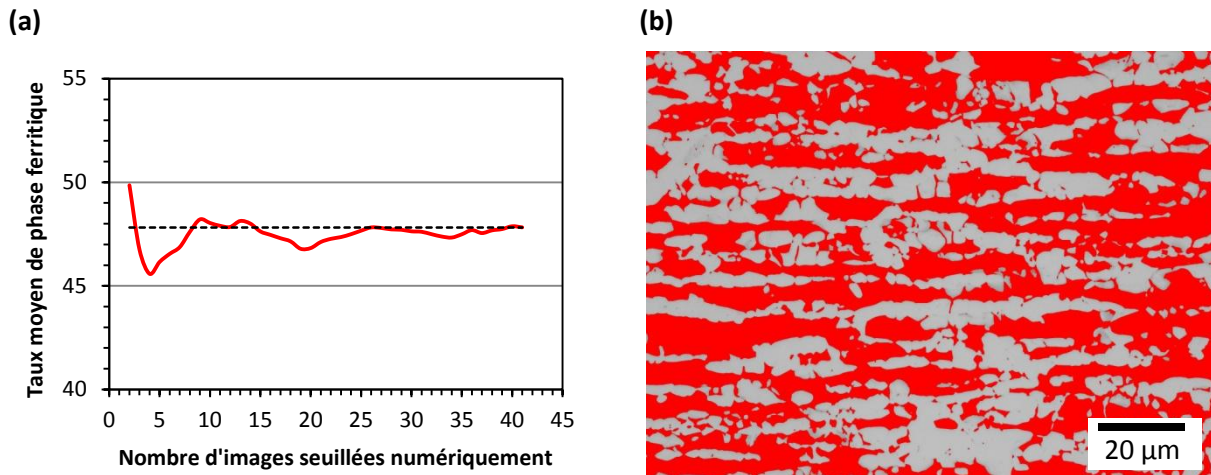


Figure 2.6 : Taux de phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304 à plat (parallèle à la surface de la tôle) à une distance de 100 µm de la surface après polissage : (a) Moyennes cumulatives pour détermination du taux de phase à partir de seuillage numérique de micrographies optiques ; (b) Exemple d'image après seuillage, les régions rouges représentant la phase ferrite, et les régions grises la phase austénitique

Tableau 2.4 : Répartition des phases à plat (parallèle à la surface de la tôle) à une distance de 100 µm de la surface après polissage du lean duplex S32304

Répartition des phases à plat par analyse d'image	
Austénite (γ)	Ferrite (α)
52,2% $\pm$ 0,5%	47,8% $\pm$ 0,5%

2.1.2.3. Taille de grain et orientation cristalline

La taille de grain est un paramètre de la microstructure qui peut influencer la résistance à la corrosion des métaux. Plusieurs travaux de la littérature l'ont déjà mis en évidence pour différents alliages métalliques [94]–[109], et des travaux réalisés sur l'acier inoxydable lean duplex S32202 produit par Aperam et étudié préalablement à cette thèse l'ont également montré [9].

Malgré le fait que les valeurs de déformation plastique appliquées pendant les essais de traction de la thèse sont suffisamment faibles pour ne pas changer la taille de grain dans le cadre de ces études et n'a donc pas d'impact sur la résistance à la corrosion via ce paramètre, il est important de la connaître car elle conditionne une partie des mécanismes de déformation. Ainsi, à partir de la combinaison de deux attaques électrolytiques sur le plan parallèle à la surface de la tôle (**Annexe 1**), l'une à base de soude et l'autre d'acide nitrique, il a été possible de révéler à la fois les phases et les joints de grains à l'intérieur de celles-ci (**Figure 2.7**). Cependant, les tentatives de déterminer la taille de grain à partir des méthodes classiques basées sur la microscopie optique n'ont pas abouti. En effet, la norme ASTM E112 préconise l'utilisation de la méthode des interceptes circulaires dans le cas d'une microstructure à grain non-équiaxe (cas de l'acier inoxydable duplex – structure en bandes). Cependant, lors du positionnement du cercle sur l'image en microscope optique, il est recommandé que les joints de grain interceptent la circonférence du cercle environ 35 fois, ou au

minimum 15 fois. Or, il n'est pas possible d'obtenir autant de grains dans une seule région monophasé dans le cas de l'acier inoxydable lean duplex étudié ici.

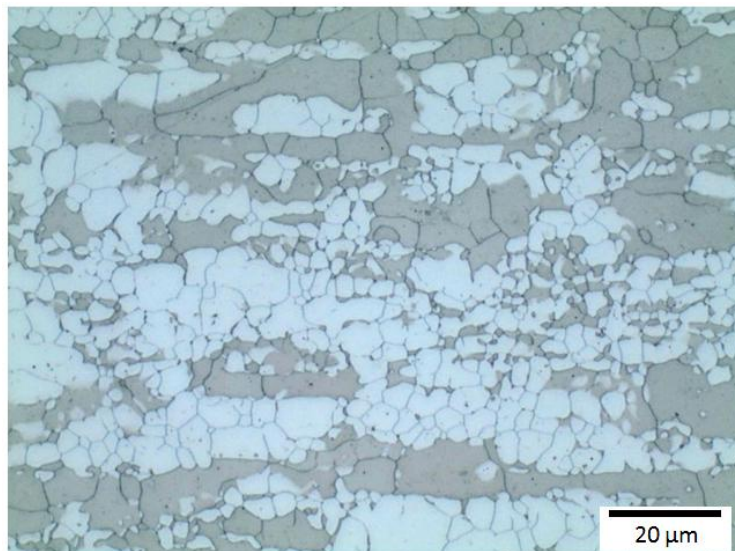


Figure 2.7 : Micrographie « à plat » (plan parallèle à la surface de la tôle) après attaque électrolytique révélant la microstructure biphasée et les joints de grains du lean duplex S32304

Il a donc été décidé de procéder par analyse EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*), ce qui permet d'obtenir la taille de grain moyenne pour chacune des phases mais également une distribution. La **Figure 2.8** montre la région étudiée. Cette technique permet aussi d'évaluer l'orientation cristallographique au sein de la microstructure. L'orientation cristalline est importante car elle impacte les mécanismes de plasticité, mais aussi le comportement en corrosion. En effet, plusieurs études ont mis en évidence l'influence de l'orientation des grains sur le comportement électrochimique de différents alliages métalliques [110]–[114]. Il sera donc important de suivre l'éventuelle évolution d'orientation cristalline avec la déformation plastique afin de savoir si elle peut impacter les résultats des essais électrochimiques.

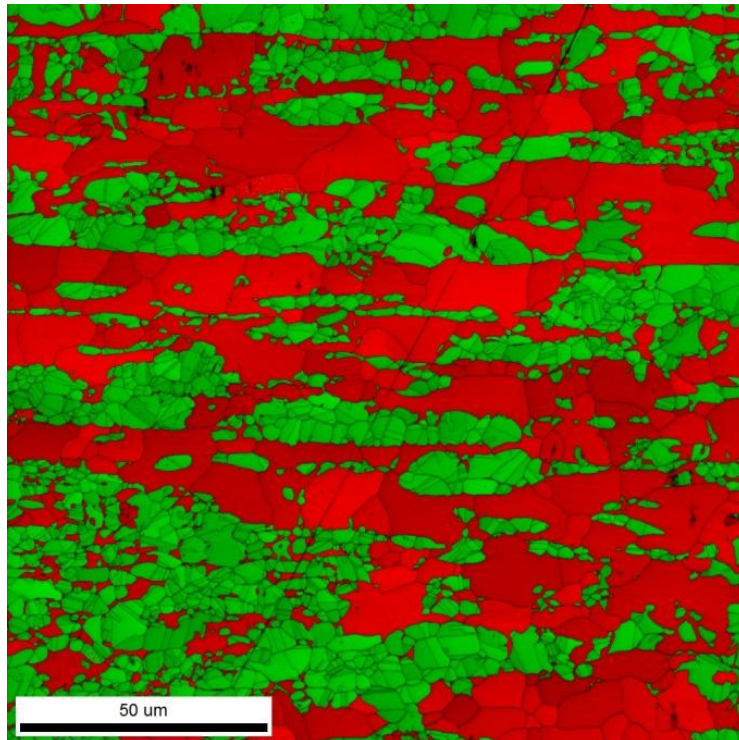
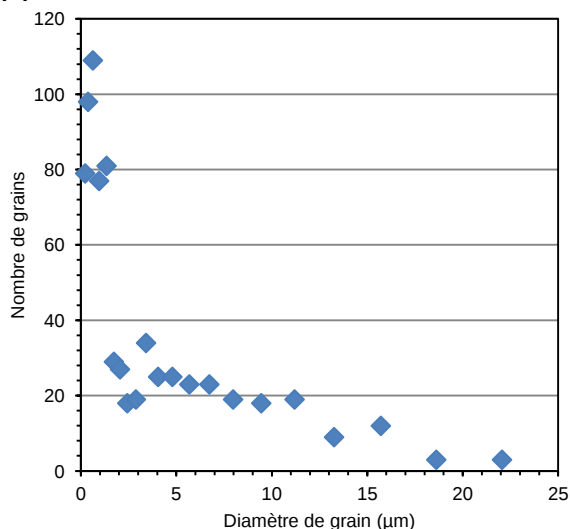


Figure 2.8 : Analyses EBSD sur l'acier inoxydable lean duplex S32304 parallèlement à la surface de la tôle : indexation des phases (austénite en vert et ferrite en rouge)

Les distributions de taille de grain obtenues à partir de l'analyse EBSD sur l'acier inoxydable lean duplex S32304 non déformé sont données en **Figure 2.9**. Malgré le fait que ces résultats soient issus d'une seule et unique zone de $150\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$, un total de 750 grains a été évalué pour la ferrite et 3636 pour l'austénite, incluant les mâcles. Effectivement, les joints de mâcles sont comptés en tant que joints de grains, étant donné que le critère de séparation de grains utilisé a été une désorientation supérieure à 5° . Au vu de la résolution de la cartographie (1024×1024 pixels, 1 pixel = $0,15\ \mu\text{m}$), les grains présentant un diamètre égal à $0,15\ \mu\text{m}$ n'ont pas été considérés, car il y a une forte probabilité qu'il s'agisse d'artefacts. Les résultats montrent que, pour l'austénite, une distribution continue classique ressemblant à une évolution de type log-normal est observée. La moyenne du diamètre de grain pour cette phase est de $1,5\ \mu\text{m} \pm 1,1\ \mu\text{m}$. Les plus gros grains de l'austénite présentent des diamètres autour de $8\ \mu\text{m}$. Pour la ferrite, la distribution présente une forme différente. En effet, beaucoup de petits grains sont observés autour de $1\ \mu\text{m}$ de diamètre. Puis, l'existence d'un deuxième groupe de grains de taille supérieure à $2,5\ \mu\text{m}$ et allant jusqu'à environ $20\ \mu\text{m}$ est également constatée. Il y aurait donc, pour la phase ferritique, deux populations de grains en termes de taille. La taille de grain moyenne pour cette phase est de $2,8\ \mu\text{m} \pm 3,7\ \mu\text{m}$. Le fait que la taille de grain moyenne et les distributions soient différentes pour les deux phases pourra expliquer des comportements mécaniques éventuellement différents.

(a) Ferrite



(b) Austénite

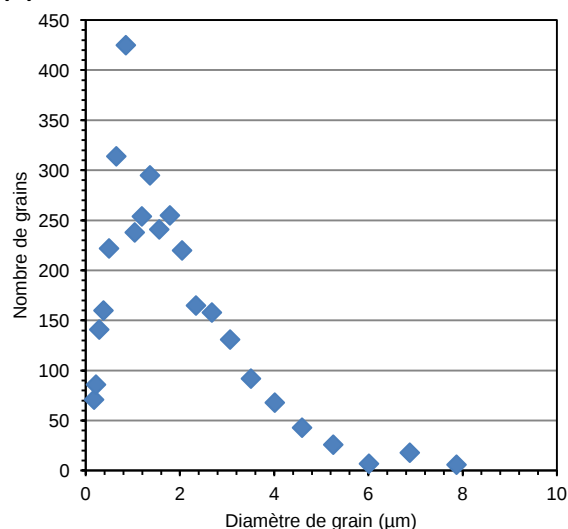


Figure 2.9 : Distributions de taille de grain « à plat » pour chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304 déterminées à partir d'analyse EBSD : (a) phase ferritique ; (b) phase austénitique

Outre la taille de grain, l'analyse EBSD a permis d'apprécier l'orientation cristalline des grains de chacune des phases (**Figure 2.10**). Les figures de pôle inverses indiquent que les grains de ferrite présentent en majorité des plans (101) ou (111) (nuances proches du vert et du bleu respectivement) parallèles à la surface de la tôle, alors que des plans (001) (couleurs tendant vers le rouge) sont perpendiculaires à la direction de laminage. En ce qui concerne l'austénite, une majeure partie des plans perpendiculaires à la direction de laminage serait de type (111) (couleur bleue).

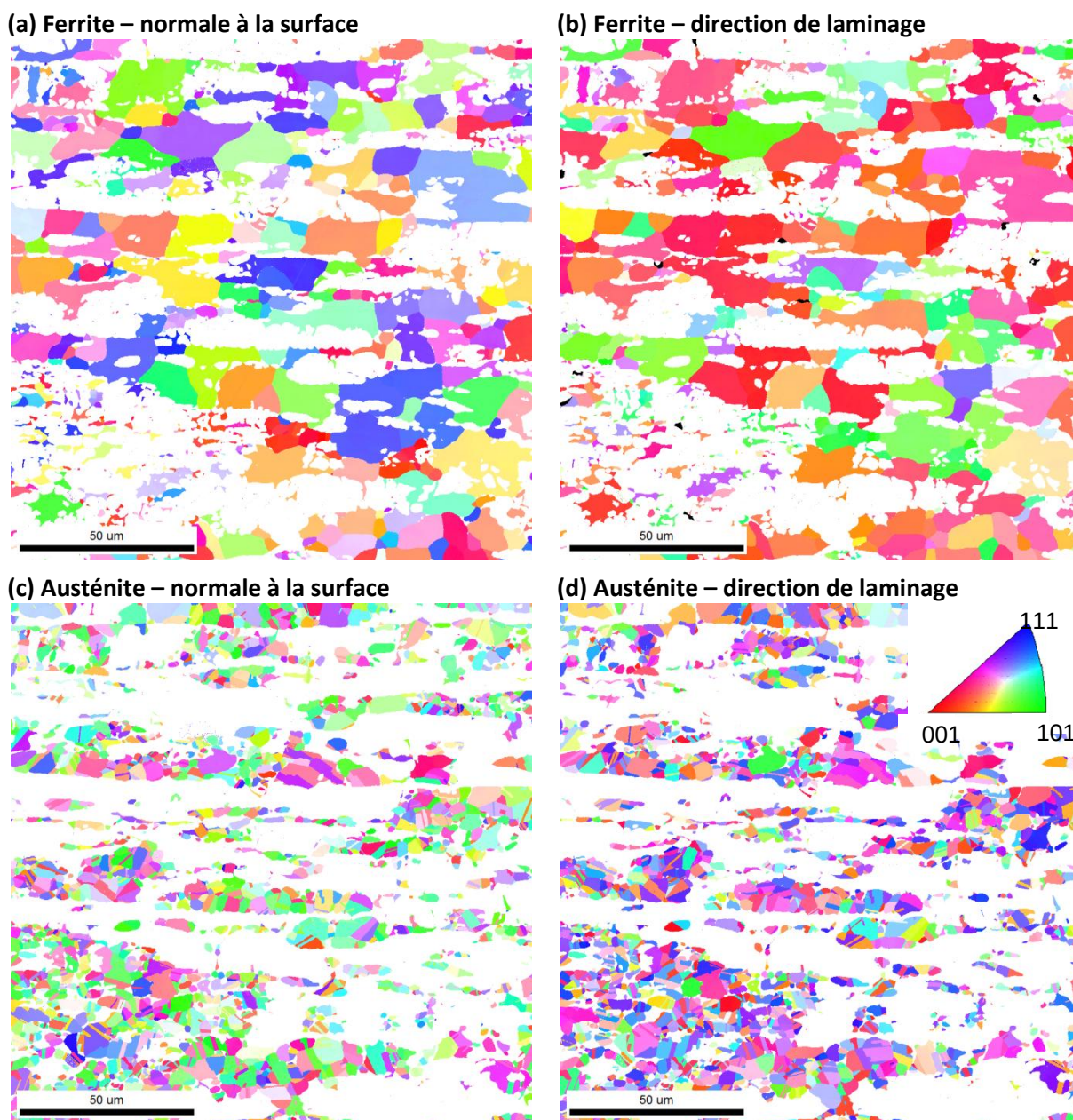


Figure 2.10 : Figures de pôles inverses pour chacune des phases du lean duplex S32304 montrant les orientations des grains. La présence d'une couleur donnée signifie que le plan indiqué dans la légende est perpendiculaire à la direction indiquée (normale à la surface ou direction de laminage) : (a) ferrite – direction normale à la surface ; (b) ferrite – direction de laminage ; (c) austénite – direction normale à la surface ; (d) austénite – direction de laminage

Afin d'avoir une meilleure représentativité de la surface en termes d'orientation cristalline, des analyses de texture par diffraction des rayons-X (DRX) ont été réalisées. L'appareil utilisé était de marque Rigaku Smartlab, et il était équipé d'une anode tournante de cuivre. Le signal de fluorescence a été éliminé à l'aide d'un monochromateur arrière graphite plan. Les angles 2θ de collection sont donnés en **Tableau 2.5**. Le domaine analysé en angles χ allait de 0° à 80° , avec un pas de 2° . Pour l'angle Φ , le pas était également de 2° , et la vitesse de rotation de $75^\circ/\text{mn}$ (rotation sur l'axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon). L'aire de la surface analysée variait, et était d'environ $8 \times 4 \text{ mm}^2$ pour les plans diffractant aux basses valeurs de 2θ , et d'environ $4 \times 4 \text{ mm}^2$ pour les plans diffractant aux valeurs plus élevées.

Tableau 2.5 : Plans analysés et angles 2 θ correspondants lors de l'analyse de texture cristallographique par diffraction des rayons-X pour chacune des phases du lean duplex S32304

Ferrite (α)	Plans	{110}	{200}	{211}	{310}
	Angle 2 θ	44,60°	64,82°	82,12°	115,95°
Austénite (γ)	Plans	{111}	{200}	{220}	{311}
	Angle 2 θ	43,58°	50,75°	74,62°	90,58°

Les résultats sont donnés en **Figure 2.11** pour la ferrite et en **Figure 2.12** pour l'austénite. Pour la ferrite, il en ressort qu'il y a une majeure partie des plans parallèles à la surface qui consiste en plans (001) (ici, dans le cas de la diffraction {200}). Ces premiers résultats ne sont pas en accord avec l'analyse EBSD (**Figure 2.10a**). En outre, la DRX montre que les plans (101) (ici {110}) sont inclinés par rapport au plan de la surface de tôle autour de l'axe de la direction de laminage (environ 45°), et sont également inclinés autour de l'axe de la direction transverse avec un angle très variable. En ce qui concerne ces derniers plans, les résultats sont cohérents avec l'analyse EBSD.

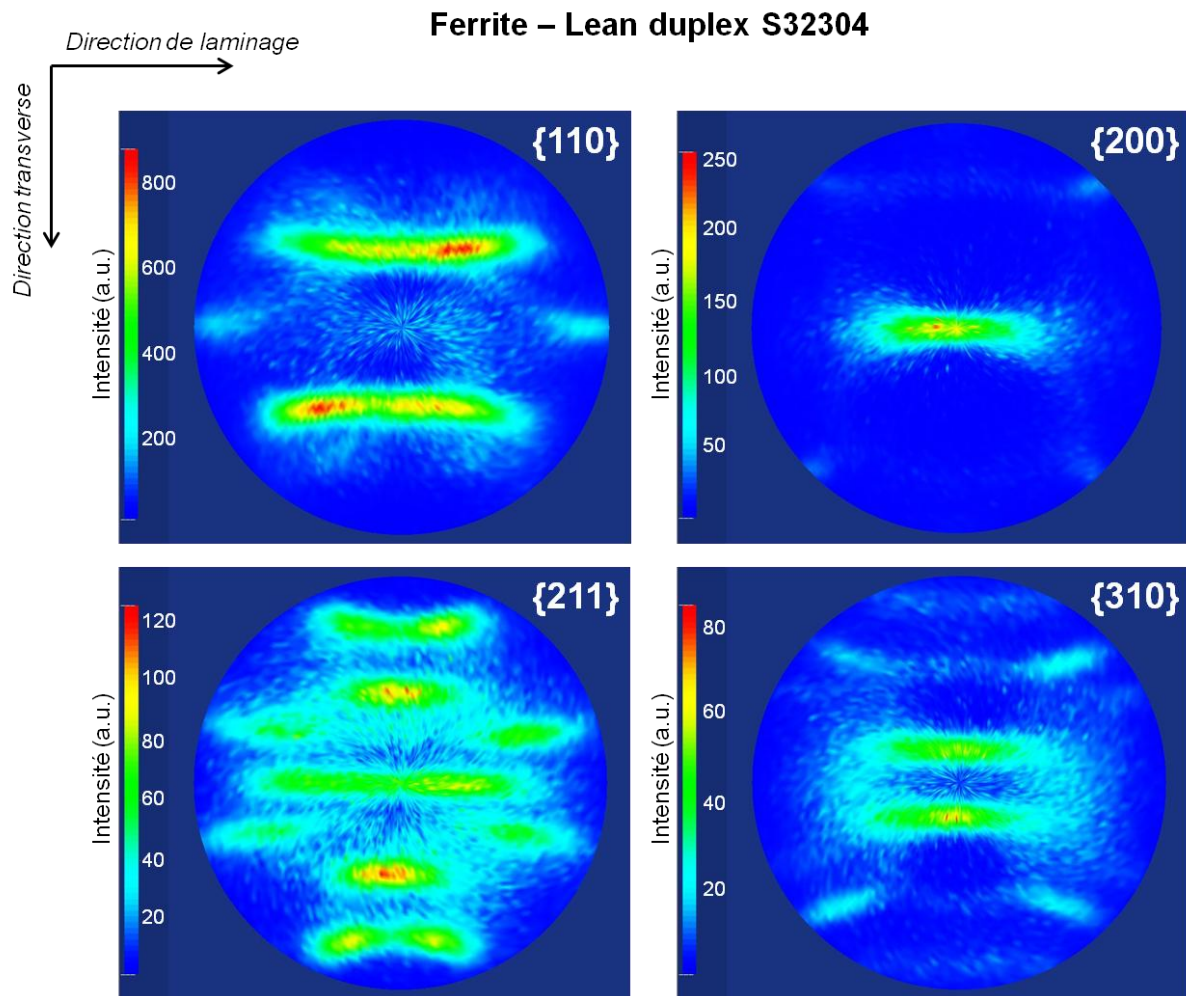


Figure 2.11 : Figures de pôle pour quatre familles de plans analysées par diffraction des rayons-X montrant les orientations cristallines pour la ferrite de l'acier inoxydable lean duplex S32304

Les figures de pôle de la phase austénitique (**Figure 2.12**) n'indiquent pas la prédominance d'une famille de plans particulière orientée tout à fait parallèlement à la surface de tôle. Cependant, il en ressort que les plans (111) sont inclinés par rapport au plan de la surface de tôle autour de l'axe de la direction de laminage (environ 45°), et sont également inclinés autour de l'axe de la direction transverse avec un angle légèrement variable. Cette orientation n'est pas cohérente avec celles indiquées sur les figures de pôle inverse obtenues par EBSD, qui indiquait une prédominance de plans (111) perpendiculaires à la direction de laminage.

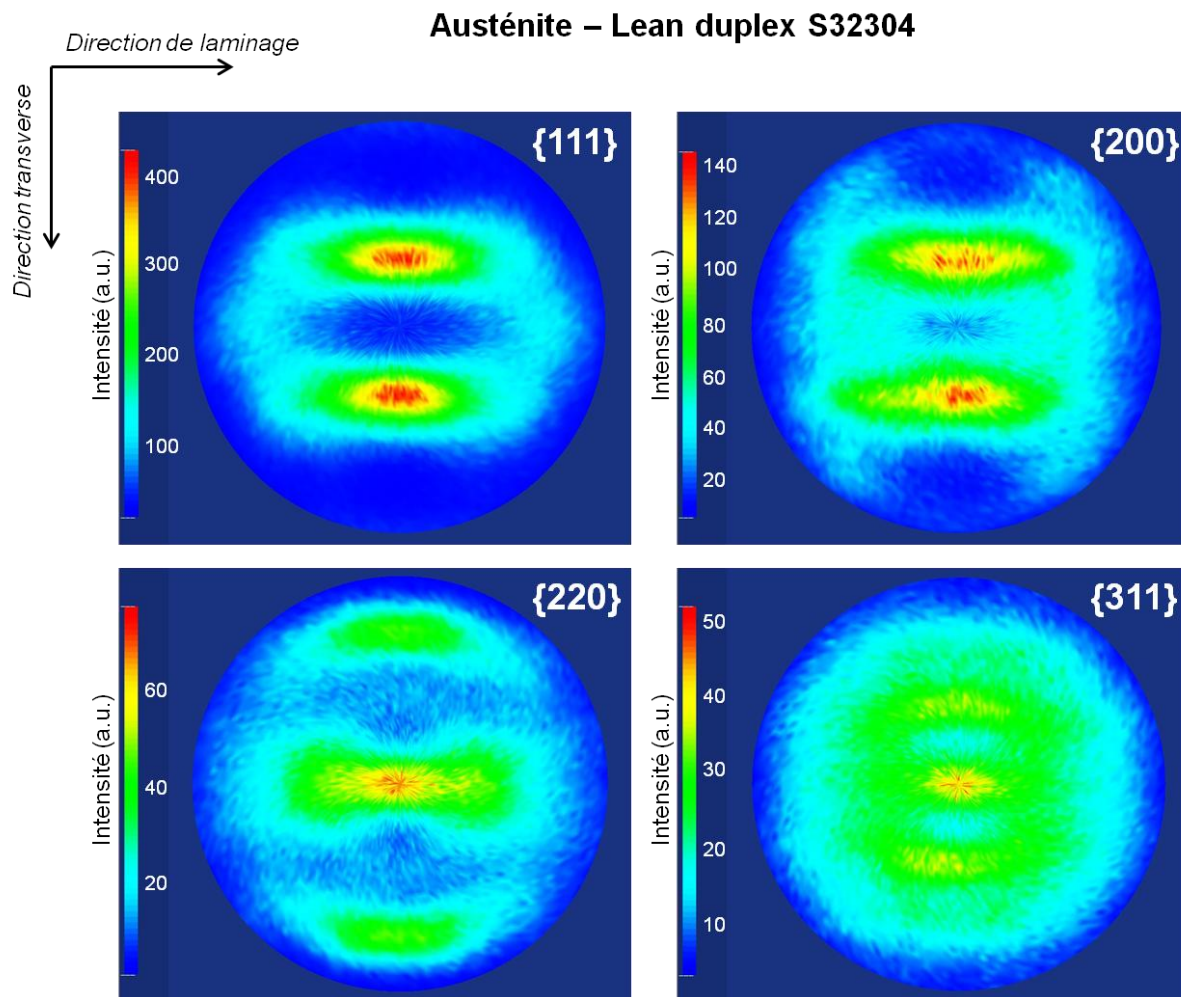


Figure 2.12 : Figures de pôle pour quatre familles de plans analysées par diffraction des rayons-X montrant les orientations cristallines pour l'austénite de l'acier inoxydable lean duplex S32304

Une possible explication pour les incompatibilités entre l'analyse EBSD et l'évaluation de la texture par DRX serait liée à une évolution de la texture dans l'épaisseur de la tôle. Effectivement, des travaux de Hutchinson *et al.* [40] avaient montré pour une tôle d'acier inoxydable duplex S32205 de 4,1 mm d'épaisseur, qu'une évolution existait après laminage à froid (**Figure 2.13**). Ainsi, la ferrite aurait des plans (101) parallèles à la surface de la tôle dans le voisinage de la surface (peau), et des plans (001) proche du cœur de la tôle. Cela peut expliquer les incohérences dans les présents travaux étant donné que, malgré le fait que le protocole de préparation de surface ait été appliqué pour tous les échantillons de même type, l'EBSD a été réalisé sur un échantillon pour lequel l'épaisseur enlevée pendant la préparation était probablement moins importante vis-à-vis de l'échantillon analysé en

DRX. En effet, l'analyse EBSD a été faite sur de très petites éprouvettes de traction *in-situ* pour microscope électronique à balayage (MEB), qui ont subi une diminution d'épaisseur lors de la préparation probablement moins importante que les échantillons « standard », nettement plus grands, utilisés pour la DRX. Comme il sera présenté ultérieurement, la préparation de surface comporte une étape de polissage à papier à gros grains, qui a pour but d'obtenir des surfaces planes. Pour les éprouvettes de traction *in-situ* en question, étant donné leur taille, la planéité était rapidement atteinte et peu de matière était ainsi enlevée, contrairement aux grands échantillons.

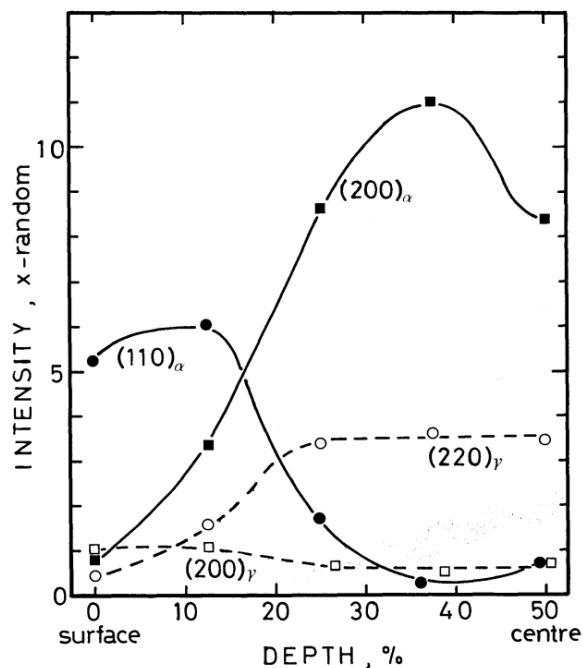


Figure 2.13 : Variation de l'intensité diffractée en rayons-X pour les familles de plans (101) (*ici* (110)) et (001) (*ici* (200)) de la ferrite (α) et des plans (001) (*ici* (200)) et (101) (*ici* (220)) de l'austénite (γ) en fonction de l'épaisseur pour une tôle d'acier inoxydable duplex S32205 [40]

Concernant la phase austénitique, d'après les travaux de Hutchinson *et al.* [40], il y aurait une prédominance de plans (101) orienté parallèlement à la surface de la tôle à cœur dans l'épaisseur. Néanmoins, ces évolutions sont moins marquées que pour la ferrite. Il est difficile de conclure uniquement à partir d'une simple comparaison entre ces travaux de la littérature et les résultats expérimentaux des présents travaux, étant donné que l'austénite présente une texture moins marquée parallèlement à la surface.

Afin de compléter cette analyse et de confirmer les hypothèses avancées ci-dessus, des analyses EBSD ont été réalisées sur le plan DT-DN de l'échantillon de lean duplex S32304 à différents niveaux dans l'épaisseur. Les figures de pôle inverses ainsi obtenues sont données dans les figures allant de **Figure 2.14** à **Figure 2.17**. Pour la ferrite, les résultats montrent que, suivant DN, aucune orientation préférentielle n'est observée dans la région proche de la surface de la tôle ou à mi-épaisseur. Cependant, il semblerait qu'il y ait plus de grains orientés (001) parallèlement au plan de la surface à environ 100 μm de celle-ci. Ces résultats sont cohérents avec les hypothèses formulées plus haut. En effet, une orientation préférentielle (001) suivant DN a été observée par les analyses DRX suivant la même direction, et ce sur des échantillons ayant eu une couche d'environ 100 μm enlevée pendant le polissage. En ce qui concerne les résultats suivant la direction de laminage (DL),

ils ne sont pas incompatibles avec les analyses EBSD suivant cette même direction. En effet, ces analyses avaient mis en évidence une présence significative de plans (001), alors que les résultats de la **Figure 2.15** montrent une présence mixte de plans (001) et (101) très proches de la surface. En ce qui concerne la phase austénitique, aucune orientation préférentielle ou évolution de l'orientation cristalline dans l'épaisseur n'a été détectée suivant DN. Suivant DL, les résultats indiquent une majorité de plans (111) perpendiculaires à la direction de laminage quel que soit le niveau dans l'épaisseur de la tôle. Cela est cohérent avec les résultats d'analyses EBSD à plat.

L'analyse globale de ces résultats indiquerait ainsi une légère différence en termes d'orientation cristalline des grains dans la région étudiée au cours de cette thèse (à environ 100 μm de la surface), par rapport aux autres niveaux de l'épaisseur de la tôle. Les résultats de textures cristallographiques mises en évidence par l'analyse DRX sont donc sans doute les plus pertinents dans le cas présents, car ils proviennent de la même région des échantillons étudiés par la suite. Des analyses DRX pour l'étude de la texture sur des échantillons après déformation plastique ont par ailleurs été réalisées. Une accentuation de la texture a ainsi été observée après déformation, mais aucun changement n'a été détecté par rapport à l'état non déformé (figures de pôle en **Annexe 2**). De ce fait, malgré l'importance de l'orientation cristallographique dans les phénomènes électrochimiques, y compris dans la corrosion, il ne devrait pas y avoir d'évolution liée à ce paramètre par la suite dans ces travaux.

Ferrite – EBSD sur le plan DT-DN
Figure de pôle inverse suivant DN

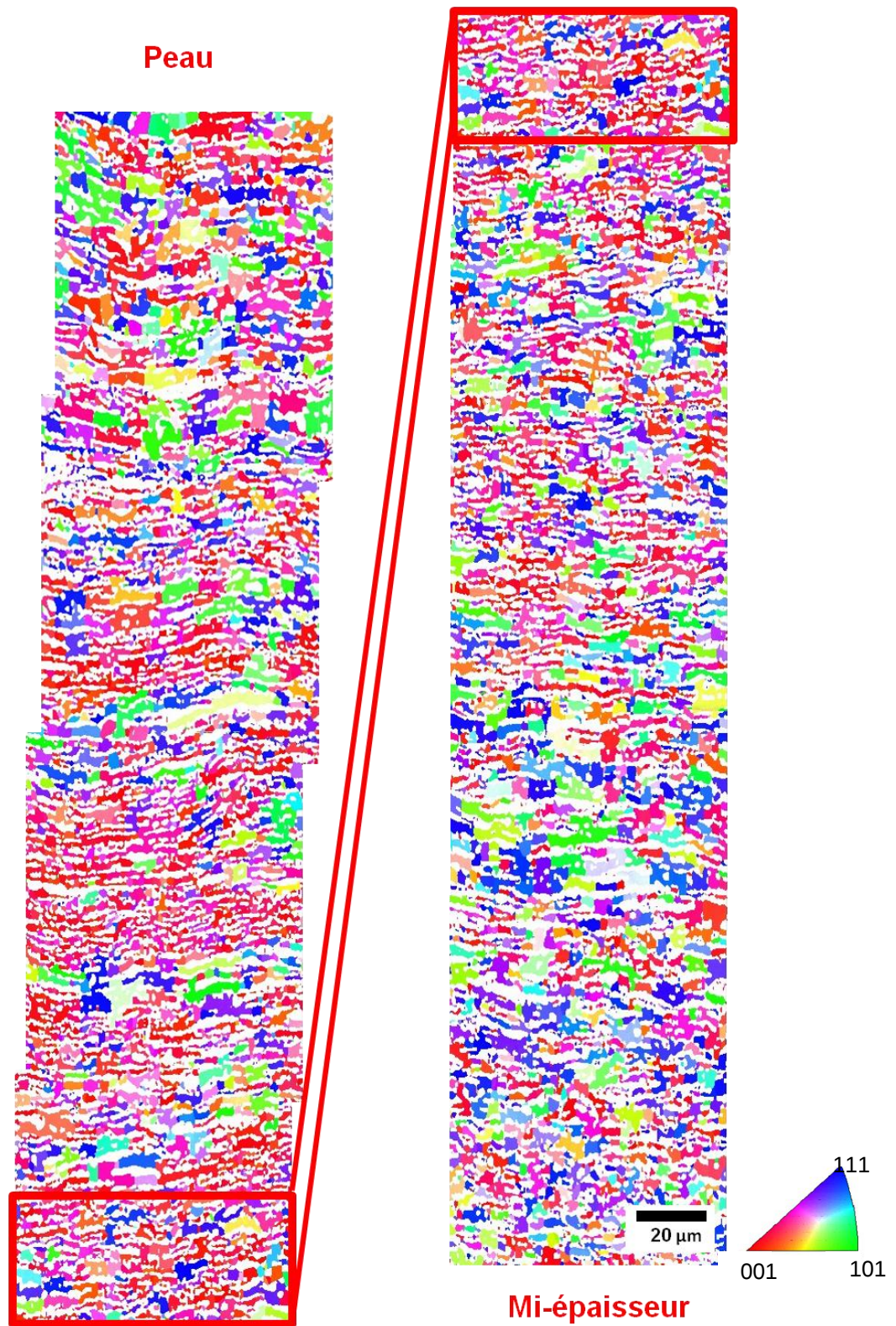


Figure 2.14 : Montage de figures de pôle inverses pour la phase ferritique du lean duplex S32304 montrant l'orientation des grains suivant le plan perpendiculaire à la direction normale (DN) de la tôle, à partir d'analyses EBSD sur le plan DT-DN en partant de la surface de l'échantillon (peau) jusqu'à la mi-épaisseur de la tôle

Ferrite – EBSD sur le plan DT-DN
Figure de pôle inverse suivant DL

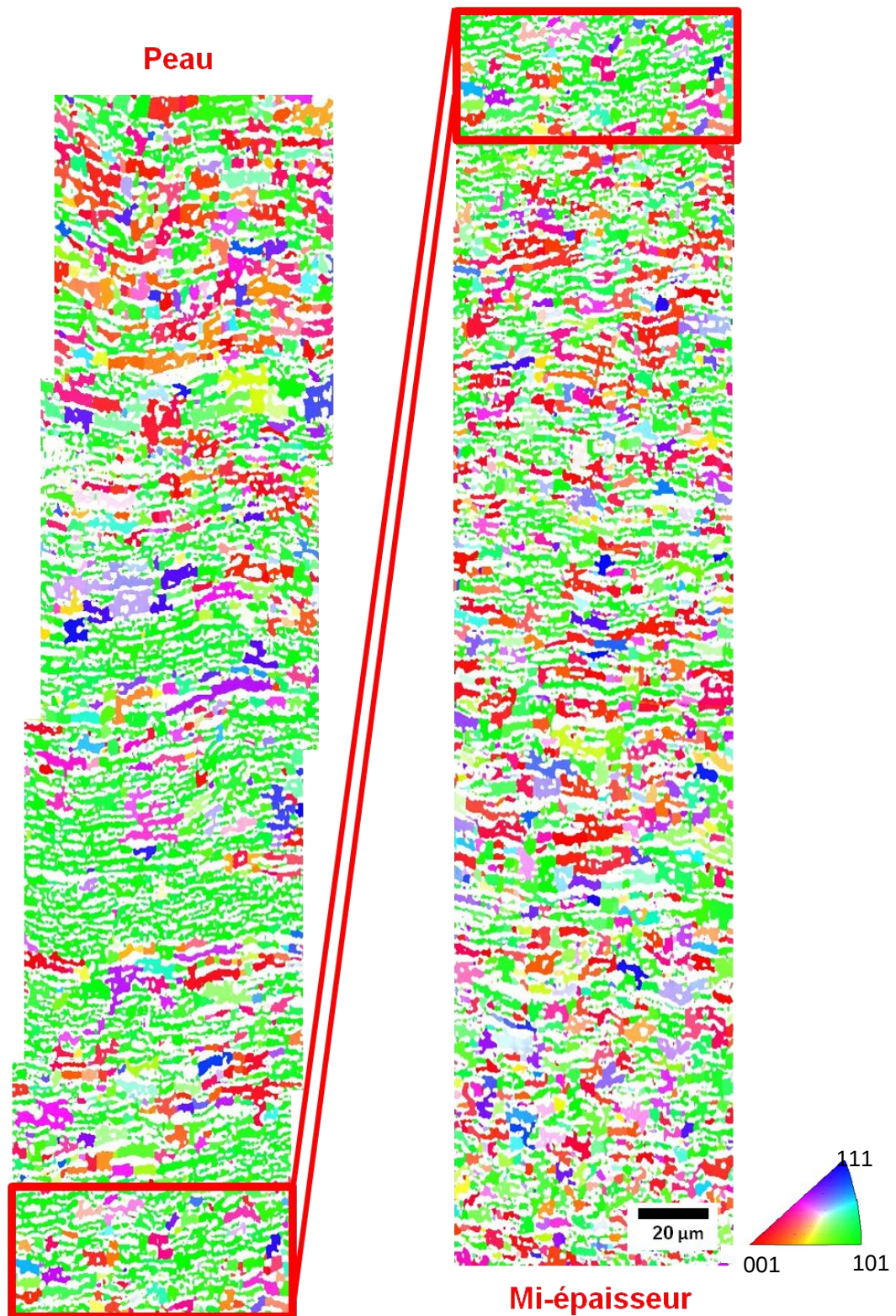


Figure 2.15 : Montage de figures de pôle inverses pour la phase ferritique du lean duplex S32304 montrant l'orientation des grains suivant le plan perpendiculaire à la direction de laminage (DL) de la tôle, à partir d'analyses EBSD sur le plan DT-DN en partant de la surface de l'échantillon (peau) jusqu'à la mi-épaisseur de la tôle

Austénite – EBSD sur le plan DT-DN
Figure de pôle inverse suivant DN

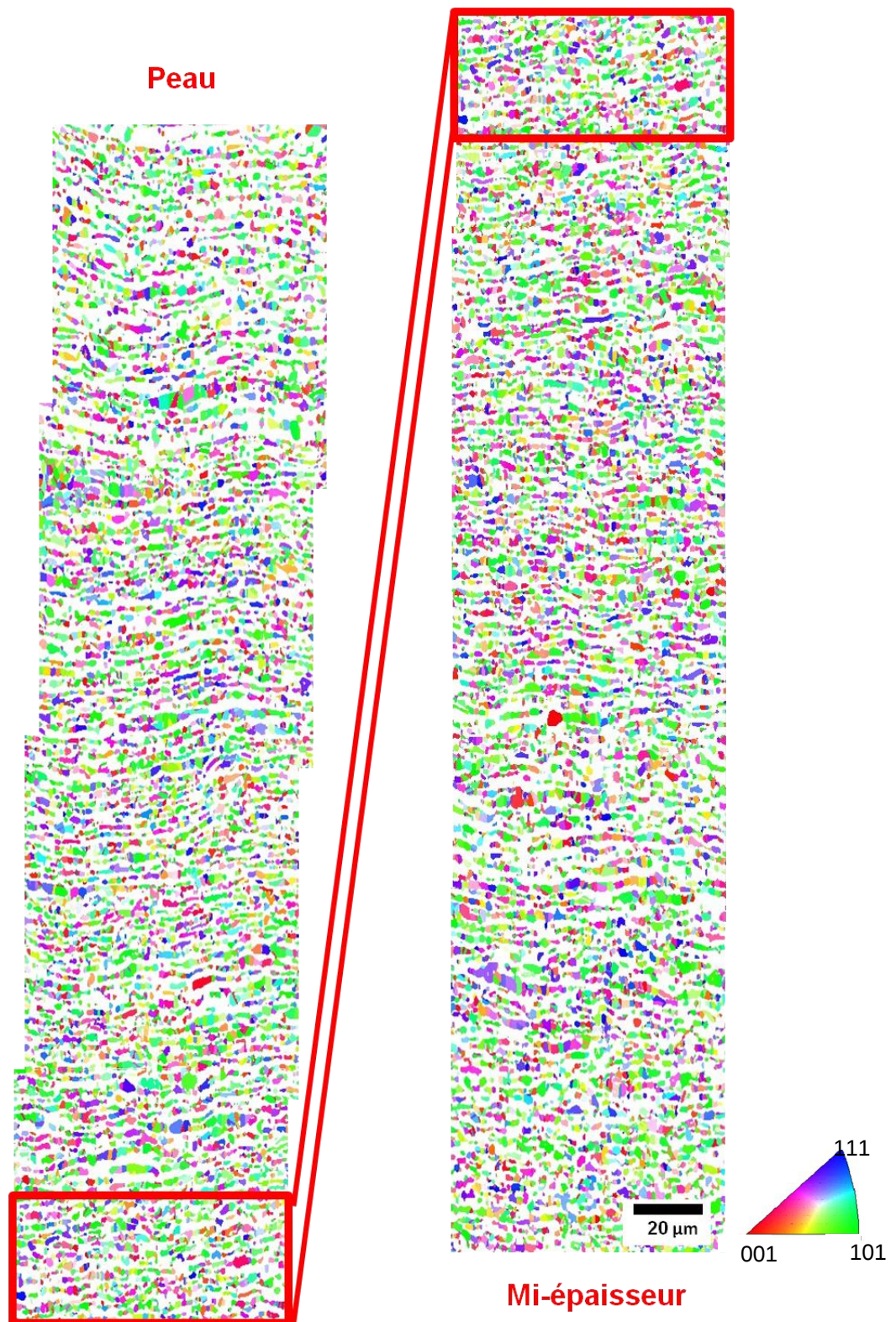


Figure 2.16 : Montage des figures de pôle inverses pour la phase austénitique du lean duplex S32304 montrant l'orientation des grains suivant le plan perpendiculaire à la direction normale (DN) de la tôle, à partir d'analyses EBSD sur le plan DT-DN en partant de la surface de l'échantillon (peau) jusqu'à la mi-épaisseur de la tôle

**Austénite – EBSD sur le plan DT-DN
Figure de pôle inverse suivant DL**

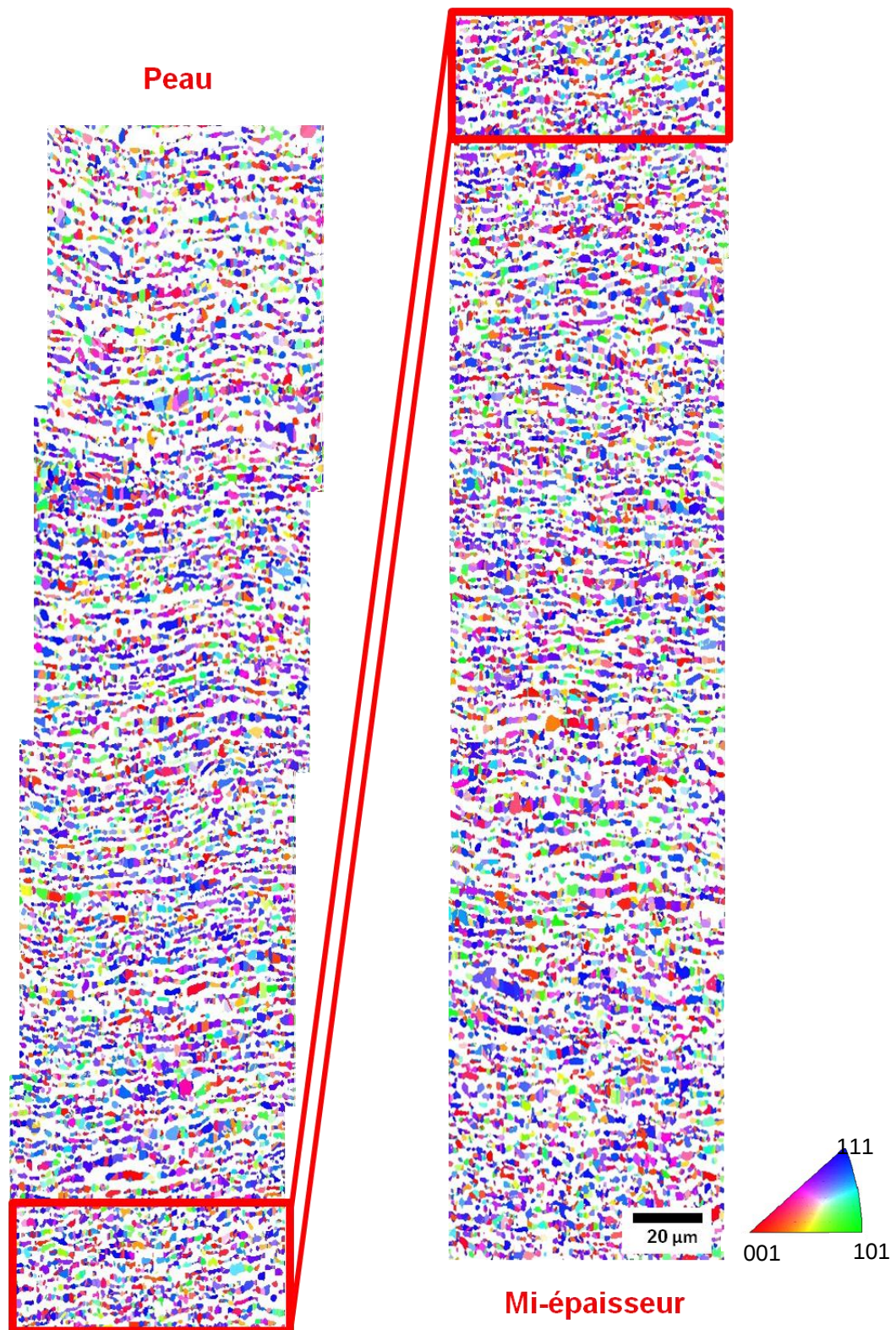


Figure 2.17 : Montage des figures de pôle inverses pour la phase austénitique du lean duplex S32304 montrant l'orientation des grains suivant le plan perpendiculaire à la direction normale (DN) de la tôle, à partir d'analyses EBSD sur le plan DT-DN en partant de la surface de l'échantillon (peau) jusqu'à la mi-épaisseur de la tôle

2.1.3. PROPRIETES MECANQUES EN TRACTION

2.1.3.1. Comportement global

Des essais de traction uniaxiale ont permis de caractériser le comportement mécanique de l'acier inoxydable lean duplex S32304. Pour cela, des éprouvettes ayant un fût de 120 x 20 mm² ont été utilisées. Le protocole de traction a consisté à imposer une précharge de 30 MPa, puis de déformer à 20 MPa/s jusqu'à 1% de déformation plastique. Ensuite, la vitesse de déformation a été de 40% de la longueur initiale de fût (L_0) par minute. Trois directions ont été évaluées : direction de laminage (DL), direction transverse (DT) et 45°. Les courbes de traction conventionnelles (**Figure 2.18**) montrent que la limite élastique $R_{p0,2\%}$ suit l'ordre 45° < DL < DT. A l'inverse, l'allongement à rupture présente l'évolution DT < DL < 45°. Ces observations sont traduites sous forme de valeurs en **Tableau 2.6**.

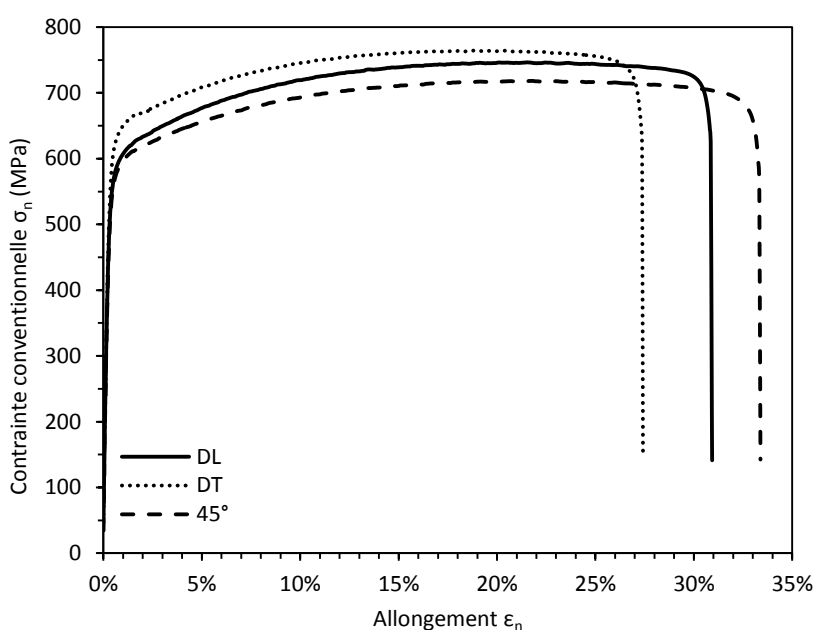


Figure 2.18 : Courbes de traction conventionnelles de l'acier inoxydable lean duplex S32304 suivant 3 directions : DL (direction de laminage), (DT) direction transverse et 45°

Ces différences dans le comportement mécanique en fonction de la direction analysée ont déjà été observées dans les aciers inoxydables duplex. Ainsi, Hutchinson *et al.* [40] ont observé le même ordre d'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la direction de traction que celui constaté ici. Ils l'ont expliqué par la texture cristallographique, plutôt que par un effet de fibrage. En effet, si une telle évolution était due au caractère composite des aciers inoxydables duplex, la direction de laminage devrait présenter la résistance mécanique la plus élevée (direction suivant laquelle les phases sont allongées), et inversement pour la direction transverse. A partir de calculs faisant intervenir les orientations cristallines pondérées par le volume de matériau concerné et les contraintes de cisaillement des cristaux en fonction de la direction de traction, les auteurs ont démontré que les écarts observés sont effectivement dus à la texture cristallographique.

Tableau 2.6 : Paramètres mécaniques de l'acier S32304 suivant trois directions

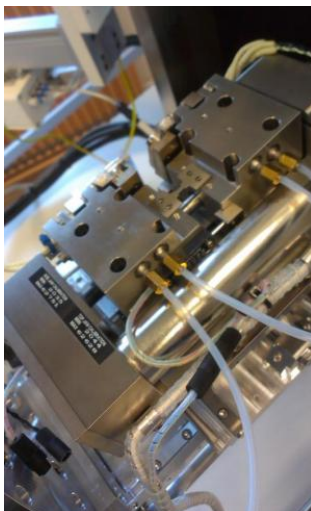
Direction	Rp _{0,2%} (MPa)	Rm (MPa)	A (%)
DL	553	746	30,5
DT	600	761	27,3
45°	535	718	32,9

2.1.3.2. Essai de traction in-situ – MEB

Dans le but d'avoir un premier aperçu des mécanismes de déformation dans l'acier inoxydable lean duplex S32304, un essai de traction *in-situ* a été réalisé dans un microscope électronique à balayage (MEB-FEG). Après la fabrication de la micro-éprouvette et la préparation de sa surface suivant le protocole qui sera décrit dans la partie 2.3.2, l'essai a été réalisé à une vitesse de déformation de $0,66 \text{ s}^{-1}$ à l'aide d'une machine de traction installée dans un MEB-FEG Zeiss Ultra 55 du Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC – Grenoble) (**Figure 2.19a**). Plusieurs niveaux de déformation ont été étudiés, allant du domaine élastique jusqu'à environ 20% d'allongement plastique (**Figure 2.19b**).

Les images obtenues en mode électron rétrodiffusés sont données en **Figure 2.20**, ainsi que l'indexation pour identification des phases par EBSD, réalisée après l'essai *in-situ*. Les résultats révèlent que, alors que le métal se trouve encore dans le domaine de déformation élastique (**Figure 2.20c**), des marches de glissement apparaissent dans la phase austénitique. Cela confirme des résultats montrés dans la littérature [54], et est en accord avec les valeurs de contraintes résiduelles mesurées dans la partie 2.4.1.1. En effet, étant donné que l'austénite présente des contraintes de traction supérieures à celles de la ferrite, il paraît normal que cette phase présente de la microplasticité pour certains grains favorablement orientés.

(a)



(b)

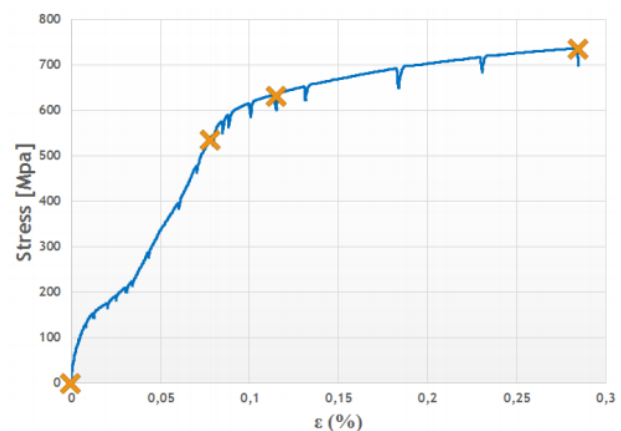
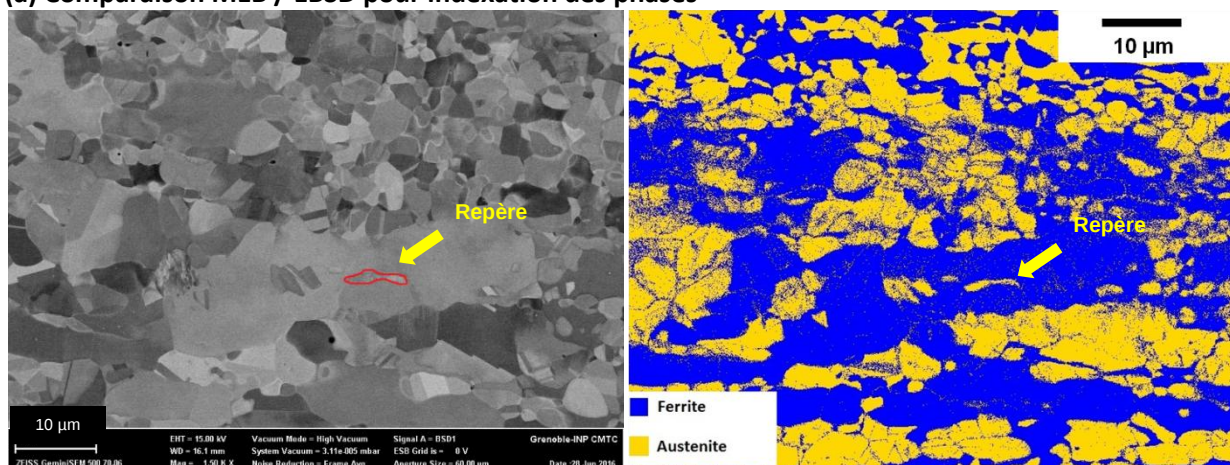
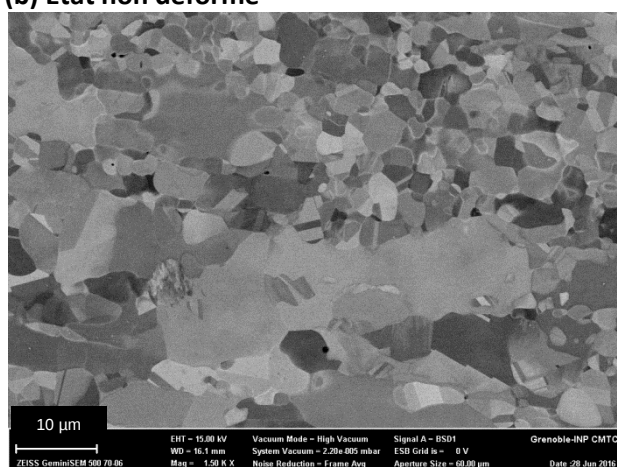


Figure 2.19 : Essai de traction *in-situ* en microscope électronique à balayage (MEB) : (a) machine de traction *in-situ* et micro-éprouvette ; (b) Courbe de traction conventionnelle et niveaux de déformation étudiés pour l'acier inoxydable lean duplex S32304

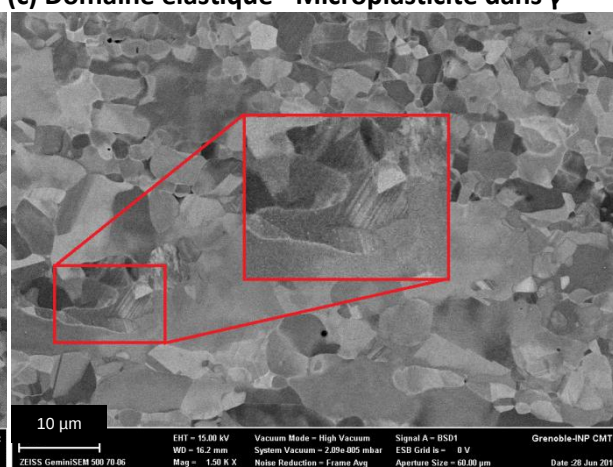
(a) Comparaison MEB / EBSD pour indexation des phases



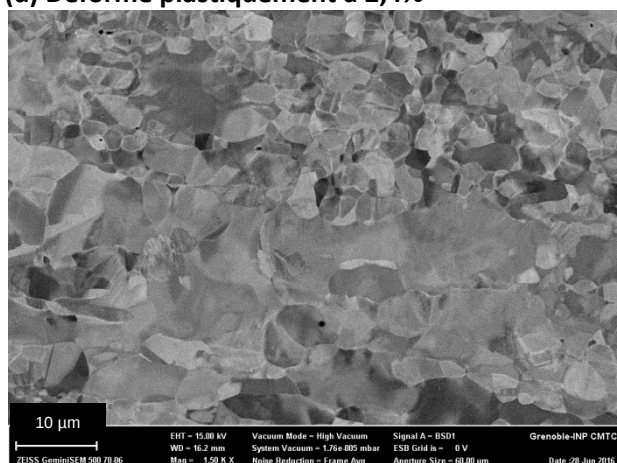
(b) Etat non déformé



(c) Domaine élastique - Microplasticité dans γ



(d) Déformé plastiquement à 2,4%



(e) Déformé plastiquement à 18%

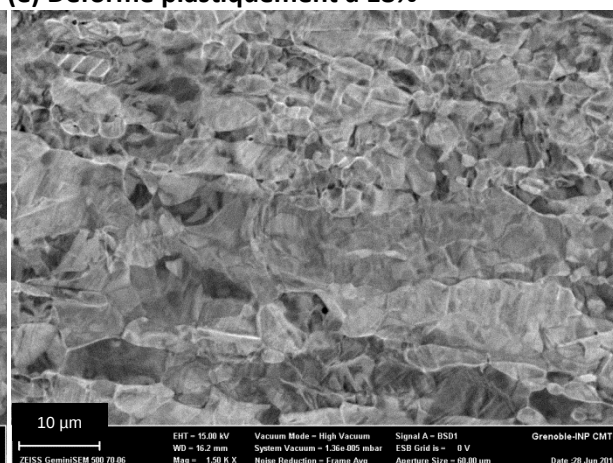


Figure 2.20 : Mécanismes de déformation des phases de l'acier inoxydable lean duplex par traction in-situ en MEB : (a) Indexation des phases par EBSD ; (b)-(e) Images en mode électrons rétrodiffusés pour différents niveaux de déformation

Une fois le régime plastique atteint (**Figure 2.20c**), des grains de la phase ferritique présentent également de la déformation plastique. Cela montre que, même si la phase austénitique se déforme en premier et pour certains grains encore dans le domaine élastique du lean duplex, cela ne retarde pas beaucoup la déformation de la ferrite. Enfin, plus le niveau de déformation augmente,

et plus le nombre de grains présentant des systèmes actifs augmente. Pour des niveaux élevés (**Figure 2.20e**), la surface présente une rugosité d'une échelle supérieure à celle des marches de glissement. En effet, l'importance de la déformation semble créer une ondulation, qui rend difficile l'observation des marches de glissement.

Outre l'ordre d'activation de la plasticité dans les phases, la forme des marches créées est également intéressante à analyser. Dans l'austénite, les marches sont parallèles entre elles et traversent la totalité du grain. Cela met en évidence le glissement planaire, typique des matériaux à faible énergie de faute d'empilement, et mis en évidence pour la phase austénitique dans des travaux de la littérature [46], [55]. Dans la ferrite, le glissement de type dévié avait provoqué l'apparition de quatre types différents de marches dans les travaux de Serre *et al.* [55], détaillés dans le premier chapitre. Ces différents types de marches sont également observables dans les images de la présente étude, confirmant le caractère dévié du glissement dans la phase ferritique et le transfert de plasticité de l'austénite vers la ferrite.

2.2. COULEES LABORATOIRE D'ACIERS MONOPHASES AUSTENITIQUE ET FERRITIQUE

Dans le but d'appréhender la contribution de chacune des phases cristallographiques de l'acier inoxydable lean duplex à sa résistance à la corrosion, des coulées laboratoire d'aciers monophasés austénitique et ferritique ont été élaborées. Ces aciers, à composition proche de chacune des phases de l'acier S32304, permettront de confronter leurs résultats d'essais électrochimiques à ceux de l'acier biphasé.

L'élaboration ainsi que la caractérisation des microstructures finales de ces aciers sont abordées. En dernière partie, leurs comportements mécaniques sont étudiés. Avec l'objectif de vérifier la compatibilité de l'écrouissage des aciers monophasés avec celui de chaque phase de l'acier inoxydable lean duplex, un modèle d'écrouissage est également présenté.

2.2.1. ELABORATION

Afin de procéder à l'élaboration de coulées monophasées à composition proche de chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304 étudié dans cette thèse, les compositions chimiques théoriques de chacune des phases ont été calculées via le logiciel ThermoCalc en utilisant la base de donnée thermodynamique TCFE5. Les calculs se sont basés sur la composition globale de l'acier, et la composition de chaque phase a été prise comme étant la composition à la température de recuit, c'est-à-dire à environ 1050 °C. En effet, le graphique de la **Figure 2.21** montre que cette température permet, pour la composition chimique globale de l'acier, d'obtenir une microstructure 50% ferritique et 50% austénitique à l'équilibre.

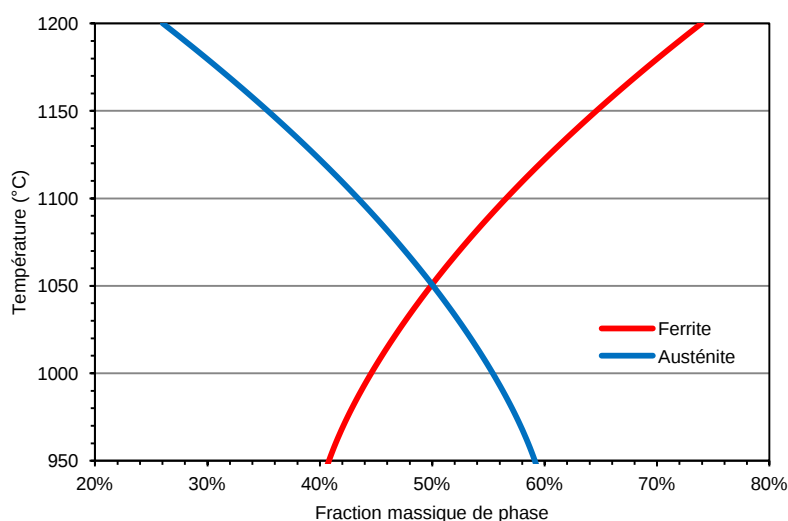


Figure 2.21 : Représentation de résultats de calcul ThermoCalc montrant l'évolution de la fraction volumique des phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304 en fonction de la température

Les compositions théoriques de chacune des phases pour les principaux éléments d'alliage sont données en **Tableau 2.7**. Une fois les deux aciers coulés, les compositions effectives ont été mesurées. Elles sont données en **Tableau 2.8**. D'une manière globale, les compositions finales sont proches des compositions ciblées.

Tableau 2.7 : Composition de chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304 calculée via ThermoCalc pour une température de 1050 °C

	Cr (masse%)	Ni (masse%)	Mn (masse%)	Mo (masse%)	Si (masse%)	N (ppm)	C (ppm)	Fe
Ferrite (α)	26,0	3,4	1,3	0,6	0,5	240	60	Bal.
Austénite (γ)	20,3	6,1	1,7	0,4	-	1500	260	Bal.

Tableau 2.8 : Composition chimique (principaux éléments) des aciers monophasés austénitique et ferritique

	Cr (masse%)	Ni (masse%)	Mn (masse%)	Mo (masse%)	Si (masse%)	N (ppm)	C (ppm)	Fe
Acier ferritique (α)	27,1	3,2	1,2	0,6	0,5	16	80	Bal.
Acier austénitique (γ)	20,1	6,8	1,6	0,4	0,5	1830	260	Bal.

Ces aciers, coulés en lingots de 50 kg chacun (**Figure 2.22**), ont ensuite été découpés (blocs de dimensions 120 x 80 x 80 mm³) pour être laminés à chaud puis à froid. Le laminage à chaud a été effectué en deux temps. Dans un premier temps, après un réchauffage à 1280 °C, six passes ont permis de réduire l'épaisseur des blocs jusqu'à 15,1 mm. Après une trempe à l'eau pour découpe et un nouveau réchauffage à 1280 °C, quatre nouvelles passes ont été réalisées pour atteindre une épaisseur finale d'environ 1 mm. Le dernier refroidissement a été réalisé à l'air. Le larget ferritique a subi un premier recuit « volé » à 1050°C. Le larget austénitique a subi un recuit de 5 min à 1100°C. Ces largets ont ensuite été laminés à froid jusqu'à une épaisseur de 1 mm.

Une fois le laminage à froid réalisé, un recuit final a permis de recristalliser la microstructure. Pour l'acier ferritique, l'objectif était uniquement de permettre une recristallisation complète sans grossissement excessif de grain, en évitant la précipitation de phases intermétalliques et de précipités. Un recuit « volé » a donc été réalisé à 1050 °C (lorsque la tôle atteint la température souhaitée, elle est immédiatement retirée du four). Pour l'acier austénitique en revanche, ce recuit a également servi à la réversion de la ferrite résiduelle. Ainsi, cet acier a été traité à 950 °C pendant deux heures.



Figure 2.22 : Lingots des coulées d'aciers monophasés austénitique et ferritique

2.2.2. MICROSTRUCTURE NON DEFORMEE ET TAILLE DE GRAIN

Des images en microscopie optique et électronique en coupe ont permis de confirmer la bonne recristallisation lors du recuit final pour les deux aciers monophasés. Néanmoins, la présence de précipités et/ou inclusions a été détectée. Dans le cas de l'acier austénitique (**Figure 2.23**), ces particules s'organisent en lignes, orientées dans le sens de laminage. Les spectres d'analyse EDS (*Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*), montrent que ces particules sont enrichies en chrome par rapport à la matrice. Cela pourrait indiquer qu'il s'agit de ferrite résiduelle. Des analyses au sigmamètre ont été réalisées, et indiquent que le taux de phase ferritique s'élève à 1,5%, confirmant l'hypothèse.

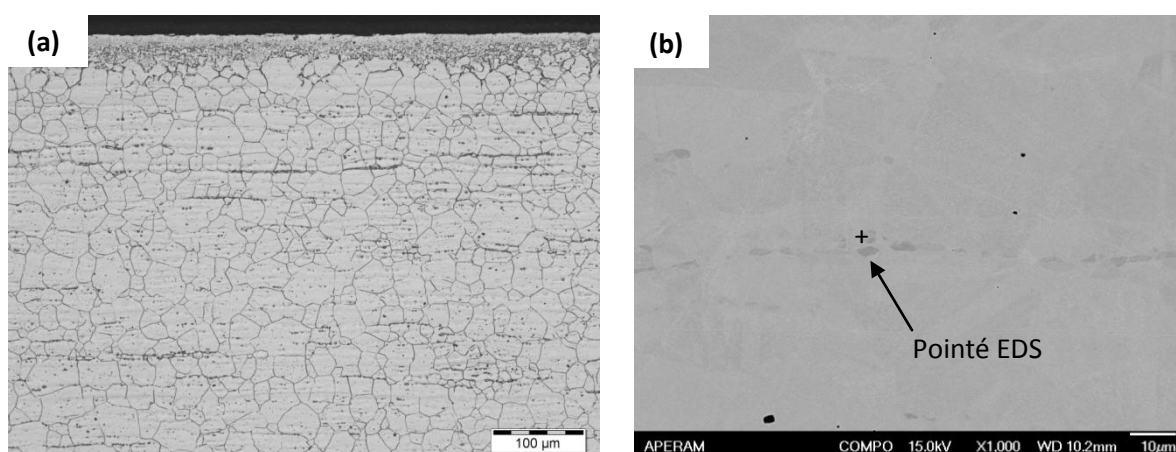


Figure 2.23 : Microstructure de l'acier monophasé austénitique en coupe : (a) en microscopie optique après attaque électrolytique à l'acide nitrique ; (b) en microscopie électronique à balayage

Les mêmes types d'images ont été acquis sur la nuance d'acier monophasé ferritique (**Figure 2.24**). Sur celle-ci, des particules sont également observées, mais présentent une taille inférieure à celle des particules observées sur la nuance austénitique, et présentent un arrangement plus aléatoire. Les pointés EDS montrent un enrichissement en chrome et en carbone, et un appauvrissement en fer au niveau de ces particules. Il s'agirait de précipités de carbure de chrome. La présence de précipités pourrait impacter les analyses électrochimiques réalisées par la suite.

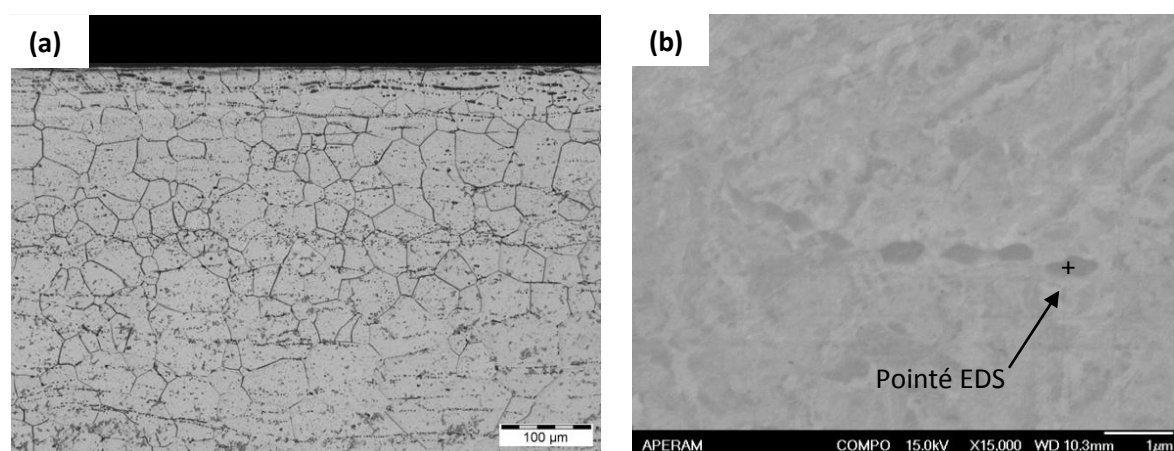


Figure 2.24 : Microstructure de l'acier monophasé ferritique en coupe : (a) en microscopie optique après attaque électrolytique à l'acide nitrique ; (b) en microscopie électronique à balayage

La taille de grain des aciers monophasés a été mesurée par la méthode de l'intercepte circulaire selon la norme ASTM E112 sur des échantillons ayant subi une attaque électrolytique à base d'acide nitrique dans le plan DL-DN. Ainsi, le diamètre de grain moyen pour l'acier ferritique est de 29,7 μm , tandis que pour l'acier austénitique il est de 19,6 μm . Ces valeurs de taille de grain diffèrent beaucoup de celles des phases de l'acier inoxydable lean duplex (2,8 $\mu\text{m} \pm 3,7 \mu\text{m}$ pour la ferrite et 1,5 $\mu\text{m} \pm 1,1 \mu\text{m}$ pour l'austénite – valeurs à plat). Etant donné que la taille de grain impacte fortement les mécanismes de déformation, et que cela peut notamment entraîner des densités de dislocations très différentes pour un même niveau de déformation entre l'acier monophasé et la phase correspondante dans le duplex, un modèle d'écrouissage a été réalisé. Le but de l'étude qui suit est de vérifier la compatibilité de la déformation en termes de densités de dislocations entre aciers monophasés et l'acier inoxydable duplex, de façon à éventuellement choisir des niveaux de déformation permettant l'obtention de microstructures proches.

2.2.3. COMPORTEMENT MECANIQUE ET LOI DE COMPORTEMENT

Le comportement mécanique des aciers monophasés ferritique et austénitique a été évalué en essai de traction uniaxiale, suivant la direction de laminage (**Figure 2.25**). Des éprouvettes standardisées ayant un fût de dimensions 120 x 20 mm² ont été utilisées. Le protocole de traction a consisté à imposer une précharge de 30 MPa, puis de déformer à 20 MPa/s jusqu'à ce que 1% de déformation plastique soit atteint. Ensuite, la vitesse de déformation a été de 40% de la longueur initiale de fût (L_0) par minute. Alors que l'acier austénitique présente un allongement à rupture supérieur à celui de l'acier inoxydable duplex, l'acier ferritique rompt pour une valeur de déformation nettement inférieure. Ces valeurs, ainsi que d'autres caractéristiques mécaniques obtenues à partir des courbes sont détaillées en **Tableau 2.9**.

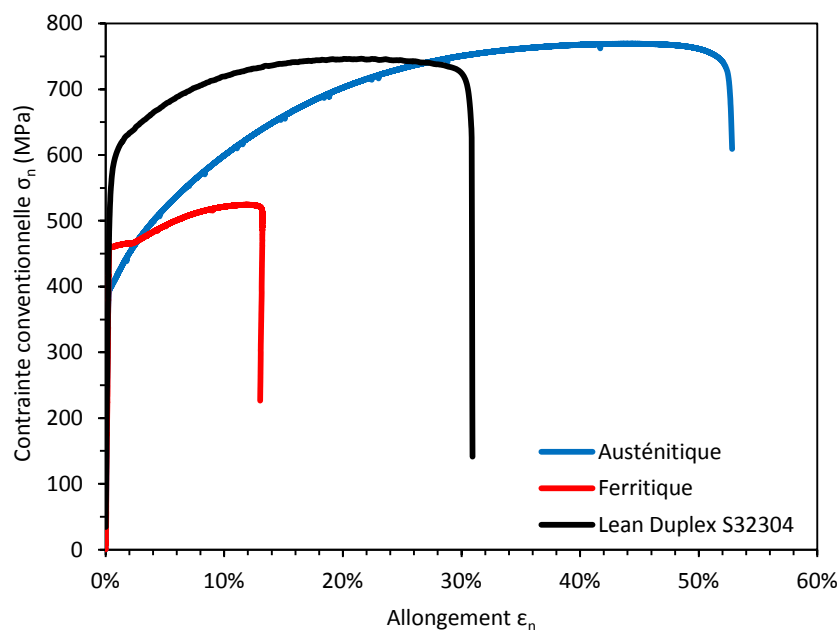


Figure 2.25 : Courbes de traction des aciers monophasés austénitique et ferritique et de l'acier inoxydable lean duplex S32304 suivant la direction de laminage (DL)

En ce qui concerne la limite d'élasticité, les deux nuances monophasées présentent des valeurs inférieures à celle du lean duplex. Cela peut s'expliquer par la grande différence de taille de grain entre les aciers monophasés et l'acier inoxydable lean duplex. Pour des tailles de grains similaires, le lean duplex est supposé présenter une limite d'élasticité comprise entre celles des deux aciers monophasés [47].

Tableau 2.9 : Caractéristiques mécaniques des aciers monophasés et de l'acier inoxydable lean duplex suivant la direction de laminage

Acier	Rp _{0,2%} (MPa)	Rm (MPa)	A (%)
Lean duplex S32304	553	746	30,5
Austénitique	400	748	53,1
Ferritique	469	536	13,3

2.2.3.1. Loi de comportement – Modèle d'écrouissage

Dans le but de pouvoir cerner la contribution de chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex à son comportement global en termes de corrosion, il a été souhaité de déformer les aciers monophasés de façon à se rapprocher des paramètres métallurgiques (et en particulier la densité de dislocations) de chaque phase dans le lean duplex déformé. Plus précisément, plutôt que de déformer les aciers monophasés à des niveaux de déformation plastique égaux à ceux du lean duplex, il a été décidé de choisir des niveaux pour lesquels la densité de dislocations serait semblable à celle de chacune des phases de la nuance lean duplex pour chacun des niveaux de déformation définis.

Pour ce faire, l'écrouissage des aciers monophasés austénitique et ferritique a été modélisé à l'aide d'une loi faisant intervenir la taille de grain. Le but de cette procédure a été de trouver les paramètres pour une telle loi en l'ajustant avec les courbes de traction expérimentales des aciers monophasés, puis de remplacer la taille de grain dans l'équation par celle de la phase correspondante de l'acier inoxydable lean duplex. Cela permettra donc d'estimer l'évolution de la densité de dislocations dans chacune des phases du duplex en fonction de la déformation et de comparer ces évolutions à celles des aciers monophasés.

Il est important de souligner que, pour l'étude de l'écrouissage présentée ici, les courbes de traction jusqu'à rupture ont été réalisées à l'aide du même type d'éprouvette qui a été employé pour les études électrochimiques. Ces éprouvettes ayant une forme particulière et ne présentant pas de fût (partie 2.3.1), les courbes de traction diffèrent légèrement des courbes obtenues à partir d'éprouvettes standardisées présentées plus haut.

Modèle d'écrouissage

L'évolution de la densité statistique de dislocations stockées avec la déformation plastique résulte de la compétition entre l'accumulation due aux mécanismes de multiplication, et l'annihilation par restauration dynamique. Ces deux facteurs apparaissent donc dans l'expression de l'évolution de la densité de dislocations avec la déformation. La taille de grain impacte également le mécanisme d'écrouissage, et constitue le troisième terme de l'expression [115] :

$$\frac{\delta \rho}{\delta \varepsilon} = M \left(k_1 \sqrt{\rho} - k_2 \rho + k_3 \frac{1}{bD} \right) \quad 2-1$$

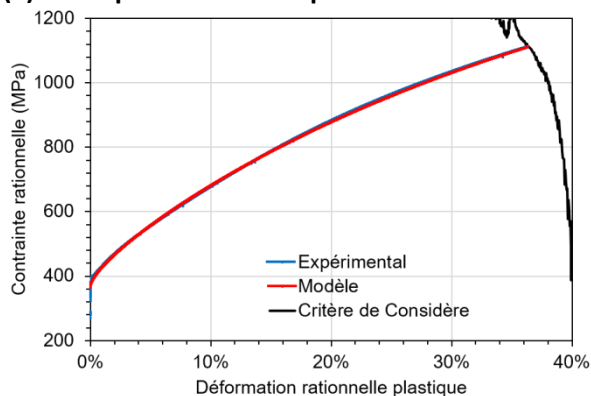
où ρ est la densité de dislocations, ε la déformation, M le facteur de Taylor, b le vecteur de Burgers, D la taille de grain et k_1 , k_2 et k_3 sont des constantes liées respectivement à la multiplication des dislocations, à l'annihilation des dislocations et à la taille de grain. La variation de la limite d'élasticité due aux dislocations créées au fur et à mesure de la déformation suit la relation classique :

$$\sigma = \sigma_0 + M\alpha\mu b\sqrt{\rho} \quad 2-2$$

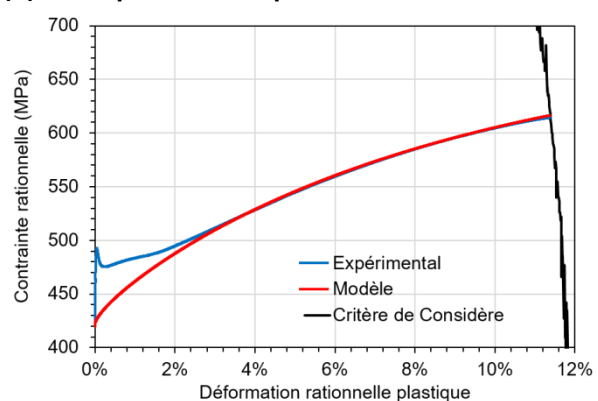
où σ_0 est la limite d'élasticité initiale, μ est le module de cisaillement et α une constante.

A partir de ces deux équations, les courbes contrainte rationnelle – déformation rationnelle plastique ont été ajustées pour les deux nuances d'aciers monophasés (**Figure 2.26 a et b**). Les valeurs de taille de grain ont été imposées et correspondent à celles déterminées à l'issue de la caractérisation par microscopie optique décrite plus haut (les grains ont été supposés équiaxes). Il faut remarquer que, afin de s'assurer que l'ajustement ne soit réalisé que sur le domaine de déformation plastique homogène, le critère de Considère a été préalablement calculé pour chaque courbe. Les courbes montrant le taux d'écrouissage en fonction de la contrainte rationnelle (**Figure 2.26 c et d**) permettent de mieux visualiser l'ajustement.

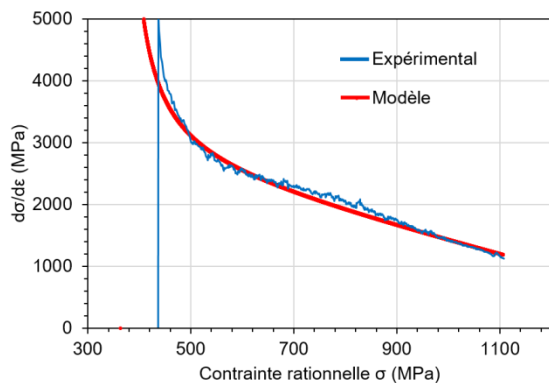
(a) Monphasé austénitique - Modèle



(b) Monphasé ferritique - Modèle



(c) Monphasé austénitique - Ecouissage



(d) Monphasé ferritique - Ecouissage

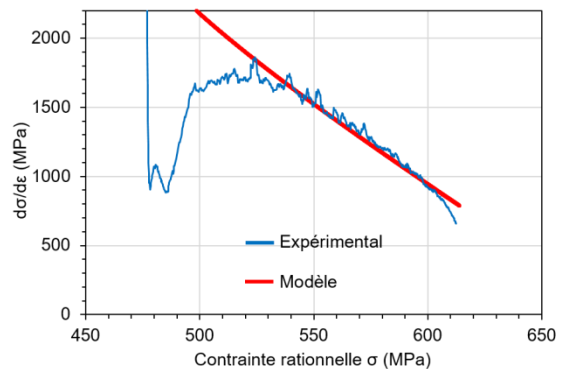


Figure 2.26 : Modèle d'écrouissage appliqué aux courbes contrainte rationnelle – déformation rationnelle plastique des aciers monophasés : (a) Courbe contrainte-déformation de l'acier austénitique ; (b) Courbe contrainte-déformation de l'acier ferritique ; (c) Evolution du taux d'écrouissage de l'acier austénitique ; (d) Evolution du taux d'écrouissage de l'acier ferritique

Les paramètres des équations trouvés à partir de ces ajustement sont donnés en **Tableau 2.10** (la taille de grain γ est également rappelée).

Tableau 2.10 : Paramètres des modèles d'écrouissage pour les aciers monophasés austénitique et ferritique permettant de prédire le comportement de chaque phase de l'acier inoxydable lean duplex S32304

	M	b	D	k_1	k_2	k_3	σ_0	μ	α
Acier austénitique	3,04	0,33 nm	19,6 μm	$6,8 \cdot 10^7$	1,35	0,8	363 MPa	85 GPa	0,29
Acier ferritique	3,06	0,30 nm	29,7 μm	$7,9 \cdot 10^7$	7,3	0,3	400 MPa	80 GPa	0,30

Compatibilité de la déformation plastique entre les aciers monophasés et les phases de l'acier inoxydable lean duplex

Une fois les paramètres du modèle d'écrouissage déterminés, les valeurs de taille de grain ont été remplacées par celles de chaque phase de l'acier lean duplex. Il est important de souligner que, si les grains des nuances monophasées ont été supposés être équiaxes, ce n'est pas le cas pour le duplex. Comme il a été montré dans la partie 0, les grains dans le lean duplex S2304 sont étalés suivant le plan parallèle à la surface de la tôle. En coupe, la taille de grain correspond à la largeur de bande, qui est différente du diamètre de grain à plat (environ 2 fois supérieur à plat qu'en coupe). Ainsi, dans le cas présent, les courbes de traction pour la plus petite (coupe – largeur de bande) et la plus grande (plat – diamètre équivalent de grain) taille de grain ont été simulées (**Figure 2.27**). En se basant sur la loi des mélanges et sur la répartition des phases dans le volume donnée par sigmamétrie (**Tableau 2.3**), les courbes d'une structure duplex simulée sont également données pour la plus petite et pour la plus grande taille de grain (respectivement en coupe et à plat). Dans les deux cas, les résultats montrent que ces courbes ne correspondent pas à la courbe de traction expérimentale de l'acier inoxydable lean duplex. En effet, le changement de taille de grain ne suffit pas à retrouver le comportement mécanique du matériau. Cela signifie que la microstructure biphasée joue un rôle dans la plasticité du métal, et dans le cas présent cela va dans le sens d'une augmentation de la limite d'élasticité (**Tableau 2.11**). Comme déjà évoqué plus haut, les différences en termes de texture cristalline impactent également les résultats. Enfin, le mécanisme de déformation de l'austénite par maillage, entraînant une augmentation de l'écrouissage n'a pas été pris en compte.

Tableau 2.11 : Comparaison des valeurs de $R_{p0,2\%}$ pour les aciers monophasés et l'acier inoxydable lean duplex (valeurs expérimentale et simulée)

	$R_{p0,2\%}$ (MPa)
Acier austénitique γ	401
Acier ferritique α	476
Lean duplex d'après modèle d'écrouissage	$450 < R_{p02} < 464$
Lean duplex – valeur expérimentale	553

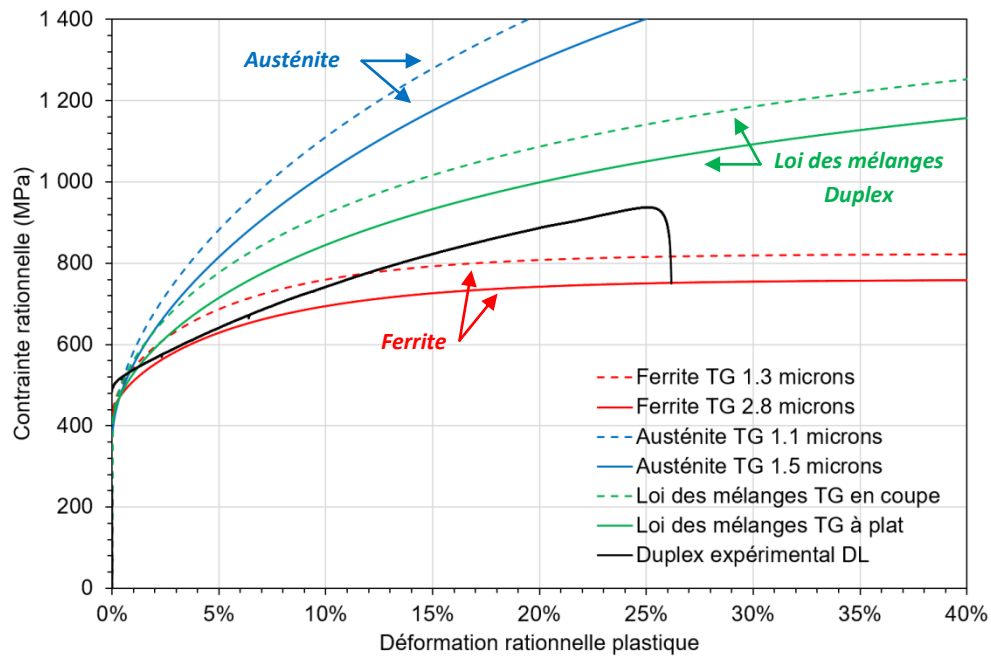


Figure 2.27 : Courbes de traction simulées pour chaque phase de l'acier inoxydable lean duplex à partir du modèle d'écrouissage établi sur les nuances monophasées

Outre les courbes de traction, les simulations donnent des densités de dislocations très différentes entre les aciers monophasés et chaque phase de l'acier inoxydable lean duplex (**Figure 2.28**). Cela signifie que, dans l'hypothèse où les écarts des courbes de tractions entre la prédiction par le modèle d'écrouissage et l'expérience viendraient de la présence d'interfaces biphasés, il serait malgré tout impossible de réaliser l'exercice de déformer les aciers monophasés afin d'obtenir des densités de dislocations semblables à celles de chacune des phases du lean duplex. En effet, les courbes de l'acier austénitique et de l'austénite du duplex ne se croisent jamais. Cela est également vrai pour l'acier ferritique qui, de plus, présente un allongement à rupture faible, inviabilisant des déformations plus importantes dans le but d'écrouir.

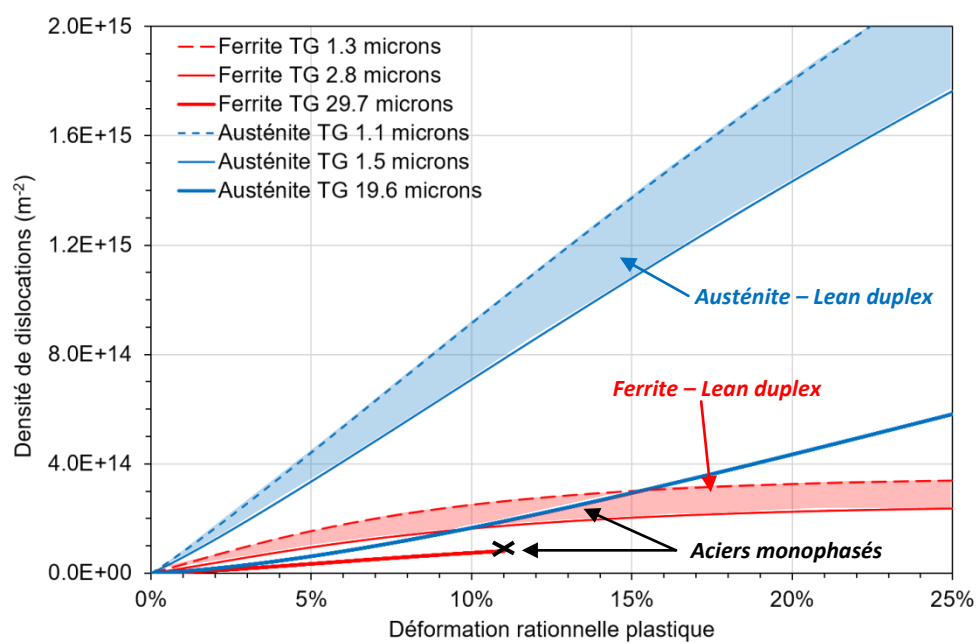


Figure 2.28 : Evolutions des densités de dislocations pour les aciers monophasés et chaque phase de l'acier inoxydable lean duplex, montrant l'impossibilité d'atteindre des niveaux d'écrouissage compatibles entre les deux types d'échantillons

2.3. PREPARATION DE LA SURFACE ET DEFORMATION EN TRACTION UNIAXIALE

Les paramètres microstructuraux de l'acier inoxydable lean duplex et des aciers monophasés étant connus, la mise en place de protocoles de préparation de surface et de déformation par traction uniaxiale ont permis d'élaborer des échantillons pour l'étude électrochimique. Afin de distinguer le rôle des paramètres liés aux changements de surface de ceux liés au volume après déformation, deux groupes d'échantillons ont été préparés : avec et sans marches de glissement.

Dans cette partie, la démarche de préparation et déformation d'échantillons sera présentée. Elle sera suivie des caractérisations microstructurales et de surface, afin d'apporter les éléments nécessaires à la compréhension de l'évolution du comportement électrochimique, étudié dans les deux derniers chapitres.

2.3.1. CHOIX DU FORMAT D'ÉPROUVETTE ET DU PROTOCOLE DE DEFORMATION

Le mode de déformation retenu est la traction uniaxiale. Ce mode a l'avantage d'être facilement mis en œuvre, et d'être reproductible. De plus, il permet de faire émerger les marches de glissement dues à la déformation sans pour autant les abîmer. Habituellement, les essais de traction sont réalisés sur des éprouvettes de forme allongée spécialement conçues à cet effet. Ces éprouvettes sont fixées et tirées par leurs extrémités, et présentent une partie plus étroite au centre, appelée fût. Le fût permet de concentrer la déformation, et de s'assurer qu'elle sera homogène.

Dans cette étude, l'utilisation d'un format courant d'éprouvette n'a pas été possible. En effet, il a fallu trouver une morphologie qui permette à la fois d'avoir une région de déformation homogène sur laquelle les échantillons pourraient être prélevés, mais qui soit suffisamment large pour que ces échantillons soient adaptés aux cellules électrochimiques. De plus, l'étude visant à élucider le rôle des marches de glissement, il était nécessaire de polir une partie des éprouvettes avant déformation. Il a donc fallu que celles-ci soient adaptées aux méthodes de polissage.

Une fois toutes les contraintes de préparation prises en compte, il a été décidé d'utiliser des éprouvettes à face rectangulaire, de dimensions 100 x 23 mm². Ces éprouvettes ont été découpées et usinées à partir des tôles de 1 mm d'épaisseur de lean duplex S32304, la direction de laminage étant parallèle au côté le plus long de l'éprouvette.

2.3.1.1. Vérification de l'homogénéité de la déformation par corrélation d'image et choix des niveaux de déformation étudiés pour l'acier inoxydable lean duplex S32304

Les éprouvettes ayant une forme inhabituelle, il a été nécessaire de vérifier que la déformation était bien de caractère uniaxial et homogène afin de pouvoir prélever les échantillons qui serviraient aux essais électrochimiques et autres caractérisations. Cela a été possible grâce à la corrélation d'image. Après application d'un mouchetis noir sur fond blanc sur l'éprouvette de traction (**Figure 2.29a**), celle-ci a été montée sur la machine de traction pour la réalisation d'un essai. Devant la machine, deux caméras ont permis de suivre la zone centrale de l'éprouvette au cours de l'essai (**Figure 2.29b**). A partir des images enregistrées, il a été possible de déterminer le déplacement du mouchetis et donc de remonter à la distribution de la déformation.

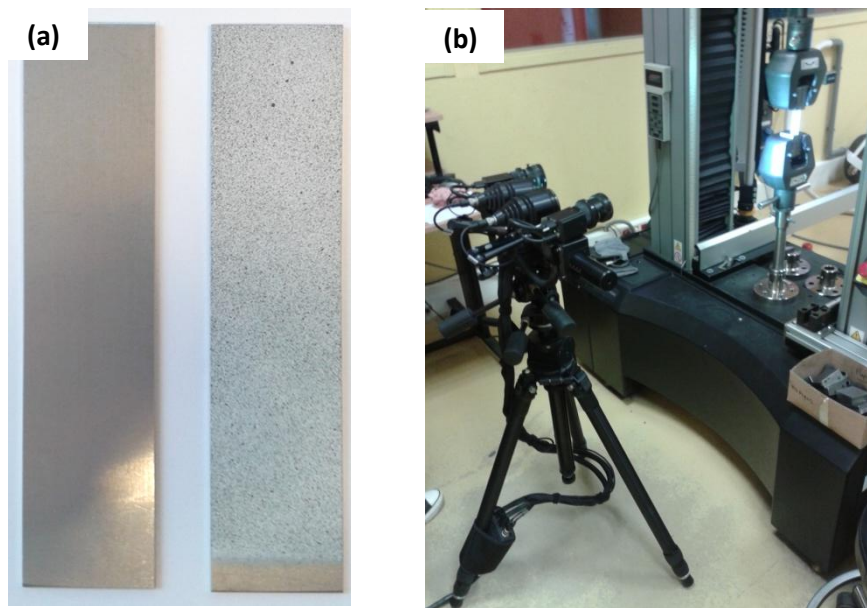


Figure 2.29 : (a) Eprouvette avant et après application de mouchetis ; (b) Machine de traction et caméras employées pour corrélation d'image

Le protocole de déformation a consisté à déplacer la traverse à la vitesse constante de 0,5 mm/mn, jusqu'à rupture de l'éprouvette. L'éprouvette avait préalablement été fixée et centrée entre les mors, de façon à avoir exactement 2 cm à l'intérieur de chaque mors. La région dans laquelle la déformation pouvait avoir lieu avait donc une longueur de 6 cm. La vitesse de déformation était ainsi d'approximativement $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. La fréquence d'acquisition des images était de 4 images/mn. Une fois l'essai terminé, la corrélation d'image numérique a été réalisée et les déformations représentées par code couleur pour les différents niveaux (**Figure 2.30**). Afin de pouvoir mieux évaluer la distribution de la déformation au sein de l'éprouvette, des profils ont été tracés dans la direction parallèle au côté long. Des exemples de profils pour la déformation majeure (ϵ_1) et mineure (ϵ_2) sont donnés en **Figure 2.31**.

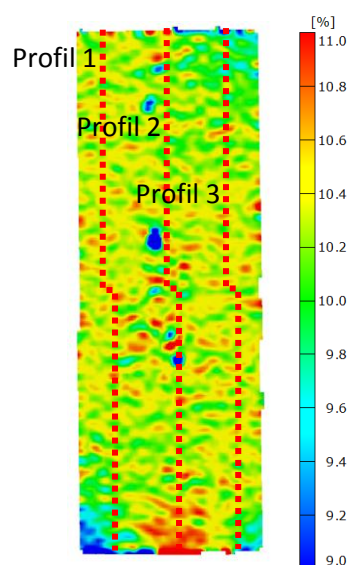


Figure 2.30 : Représentation en code couleur de la déformation majeure (ϵ_1) pour un niveau moyen de déformation de 10%

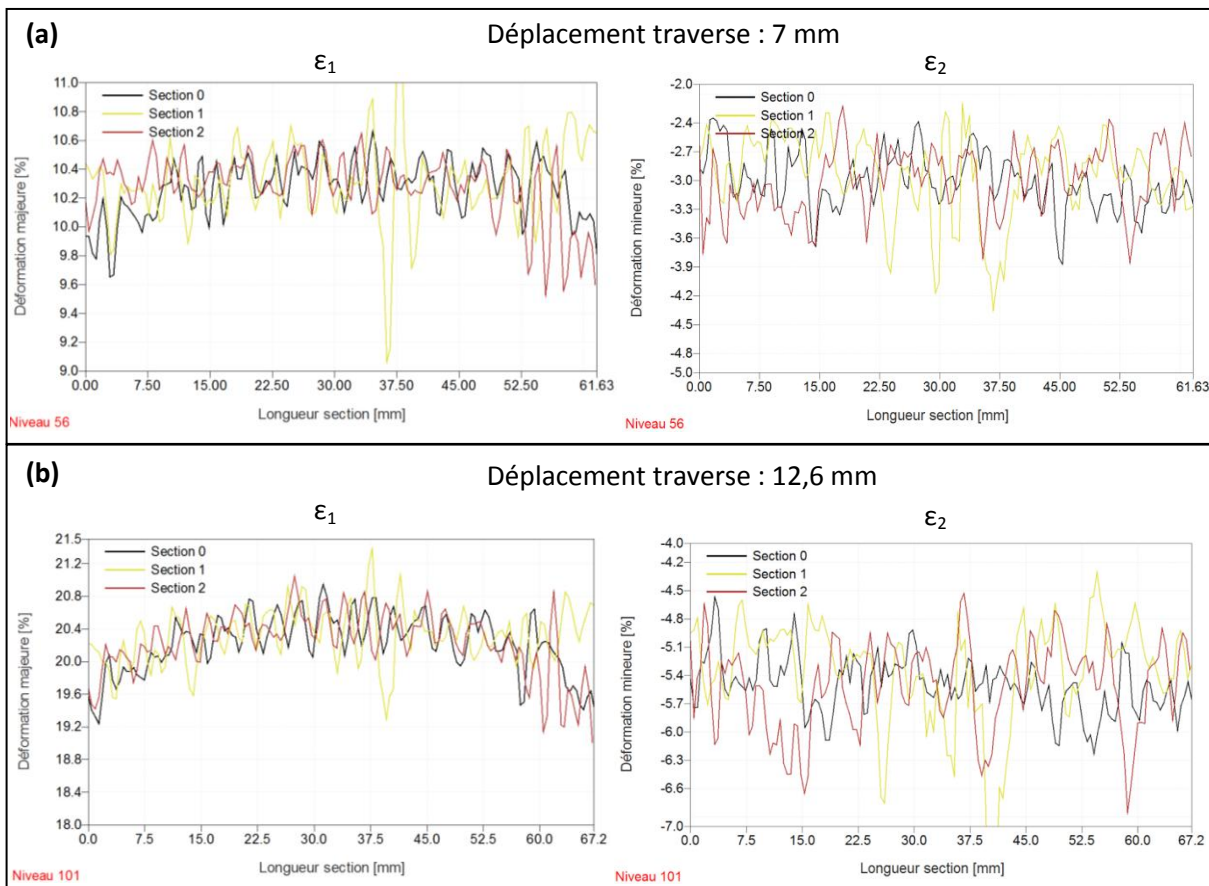


Figure 2.31 : Profils de déformation pour un déplacement de traverse de (a) 7 mm et de (b) 12,6 mm

Après analyse de tous les graphes ainsi obtenus allant jusqu'à la rupture, il a été constaté que la répartition de la déformation au sein de l'éprouvette était satisfaisante pour tous les niveaux de déformation inférieurs ou égaux à 20%. En effet, même si le passage de la **Figure 2.31a** à la **Figure 2.31b** montre une augmentation de la différence de ϵ_1 entre les extrémités et le centre de l'éprouvette, dans le cas d'un déplacement de traverse de 12,6 mm la déformation majeure varie seulement de 2,5% (entre 19% et 21,5%). Si une région de 4 cm de longueur est choisie au centre de l'éprouvette, la déformation ne varie plus que de 19,5 à 21,5%. Celle-ci est donc suffisamment homogène pour que deux échantillons de 20 x 23 mm² puissent être prélevés en son centre. De plus, les graphes de la déformation mineure (ϵ_2) ne montrent pas d'écart entre les profils tracés en bordure (Sections 1 et 2) et le profil tracé dans le centre (Section 0). Cela signifie que le rétrécissement de la largeur de l'éprouvette est le même sur toute sa longueur, et que donc la déformation est bien de type uniaxial.

Ces résultats ont permis de déterminer que, dans le cadre de ces travaux, les éprouvettes pouvaient être déformées jusqu'à un niveau d'environ 20%, sans perte d'homogénéité de la déformation. Ainsi, 7 niveaux de déformation ont été choisis pour l'étude : 0,5%, 1%, 3%, 5%, 10%, 15% et 20%. Il faut noter que ces valeurs sont indicatives. En effet, pour des raisons techniques liées au pilotage de la machine de traction, plutôt que de viser un niveau de déformation donné, ce sont des valeurs de déplacement de la traverse qui ont été ciblées. Ainsi, à chaque niveau de déformation correspond une valeur de déplacement. Une fois cette valeur atteinte, la traverse est bloquée cinq minutes afin que le matériau accomode la déformation, puis l'éprouvette est déchargée. Aussi bien pour l'étape de déformation que pour l'étape de décharge, la vitesse de déplacement de la traverse

était de 0,5 mm/mn. Pour tous les essais, un extensomètre a permis de calculer la déformation. Ce sont les valeurs données par l'extensomètre qui ont été utilisées pour toutes les représentations dans les graphiques (**Figure 2.32**).

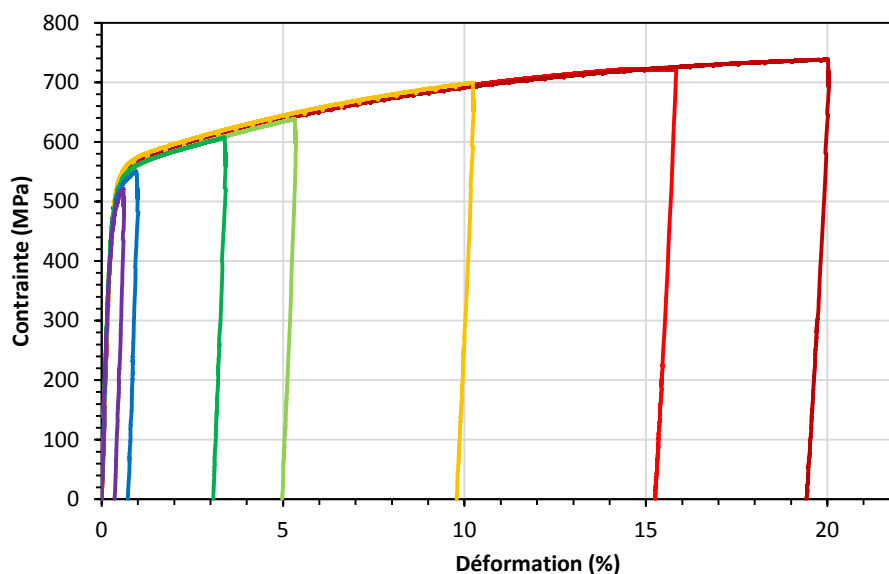
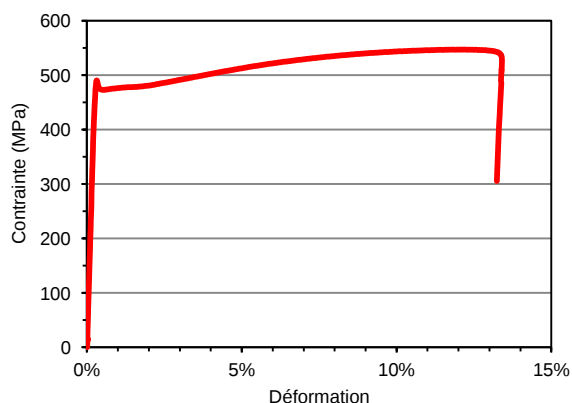


Figure 2.32 : Exemples de courbes de traction pour chacun des 7 niveaux étudiés

2.3.1.2. Niveaux de déformation étudiés pour les aciers monophasés

Etant donné qu'il n'a pas été possible de déformer les aciers monophasés de façon à obtenir des densités de dislocations similaires à celles de l'acier inoxydable lean duplex, les niveaux de déformation pour ces aciers ont été choisis indépendamment. Des courbes de traction jusqu'à rupture ont ainsi été réalisées pour des éprouvettes $100 \times 23 \text{ mm}^2$, identiques à celles présentés ci-dessus. Le protocole de traction a également été le même. Les courbes sont données en **Figure 2.33**. Afin d'évaluer l'influence de la déformation plastique homogène, il a été choisi d'étudier des niveaux de déformation allant jusqu'à environ 8% pour l'acier monophasé ferritique, et 30% pour l'austénitique.

(a) Acier ferritique



(b) Acier austénitique

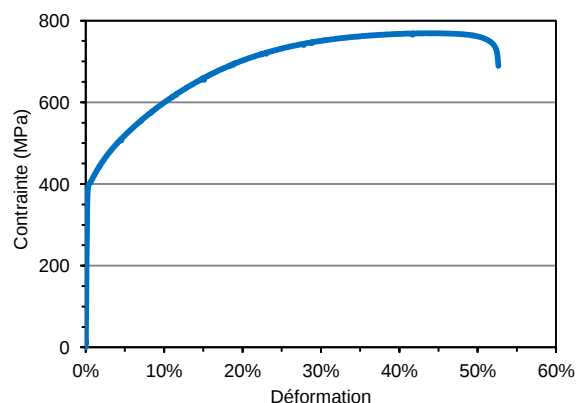


Figure 2.33 : Courbes de traction conventionnelles à partir d'éprouvettes $100 \times 23 \text{ mm}^2$ d'aciers monophasés à composition chimique proche de chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304

2.3.2. PROTOCOLE DE PREPARATION D'ÉCHANTILLONS : SURFACE ET DECOUPE

Afin de pouvoir distinguer les effets de la déformation liés au volume du métal des effets liés aux changements de surface, deux groupes d'échantillons ont été fabriqués. Un groupe a d'abord été déformé par traction puis poli (**Groupe 1 – Sans marche**), et l'autre a été préparé dans l'ordre inverse. Pour le deuxième groupe (**Groupe 2 – Avec marches**), les marches de glissement ayant émergé lors de la déformation ont ainsi été conservées afin que leur impact sur la corrosion puisse être étudié par les méthodes électrochimiques.

Tout comme la déformation par traction, le polissage mécanique peut écrouir fortement le matériau. Dans le cas où l'écrouissage aurait une influence sur la résistance à la corrosion de l'acier, si l'étape de polissage n'était pas bien maîtrisée, il pourrait devenir impossible de distinguer la contribution de la déformation par traction de celle de la préparation de surface. De ce fait, un protocole de polissage spécifique aux aciers objets de cette étude a été mis au point.

Indépendamment du groupe d'échantillons (avec ou sans la présence de marches de glissement), les étapes de polissage ont été identiques (**Tableau 2.12**). Dans un premier temps, sept niveaux différents de polissage sur papier à carbure de silicium ont été réalisés. Le papier P80, à très gros grains, a été employé en premier afin de rendre la surface de l'échantillon plane. Une fois cela fait, les papiers à plus petits grains ont permis de réduire graduellement la rugosité de la surface. Afin de pouvoir arriver à la fin de la préparation avec le minimum d'écrouissage dû au polissage, les étapes avec papiers à petits grains ont été faites deux, voire trois fois pour le P1200. Il faut noter qu'à chaque répétition, un papier neuf a été utilisé. Les draps à suspension diamantée ont ensuite permis de réduire encore plus la rugosité. Enfin, une suspension à la silice colloïdale (OPS), a été employé afin de réaliser une finition mécano-chimique et d'enlever l'écrouissage résiduel des étapes précédentes. Pour chacune des étapes décrites, la durée et la pression avec laquelle la surface des échantillons a été appuyé était contrôlée.

Tableau 2.12 : Paramètres de polissage

	Grain	No. répétitions	Pression (MPa)	Vit (trs/mn)	Durée (mn)	Lubrifiant
Polissage papier	P80	Jusqu'à plan	0,017	150	3	Eau
	P120	1	0,017	150	3	Eau
	P220	1	0,017	150	3	Eau
	P320	1	0,017	150	3	Eau
	P500	2	0,017	150	3	Eau
	P800	2	0,017	150	3	Eau
	P1200	3	0,017	150	3	Eau
Draps	6 µm	1	0,043	300	10	Lub
	3 µm	1	0,043	300	12	Lub
	1 µm	1	0,043	300	12	Lub
Finition	OPS	1	0,026	300	15	-

Toutes les étapes ont été réalisées à l'aide d'une polisseuse automatique, les échantillons étant collés sur une platine rotative de 20 cm de diamètre. Dans le cas du premier groupe d'échantillons (sans marche), 5 échantillons 20 x 23 mm² prélevés des éprouvettes déformées sont répartis sous forme de cercle sur la platine de polissage. Dans le cas du groupe 2 (avec marches), ce sont les éprouvettes, avant d'être déformées, qui sont collées au nombre de 3 en forme de triangle sur la platine. Cela est résumé en (**Figure 2.34**). Il est à noter que, la surface totale d'échantillons à

polir dans ces deux cas n'étant pas la même, la force appliquée par la machine de polissage a été réglée spécifiquement pour chaque configuration de façon à respecter la pression définie dans le protocole de polissage.

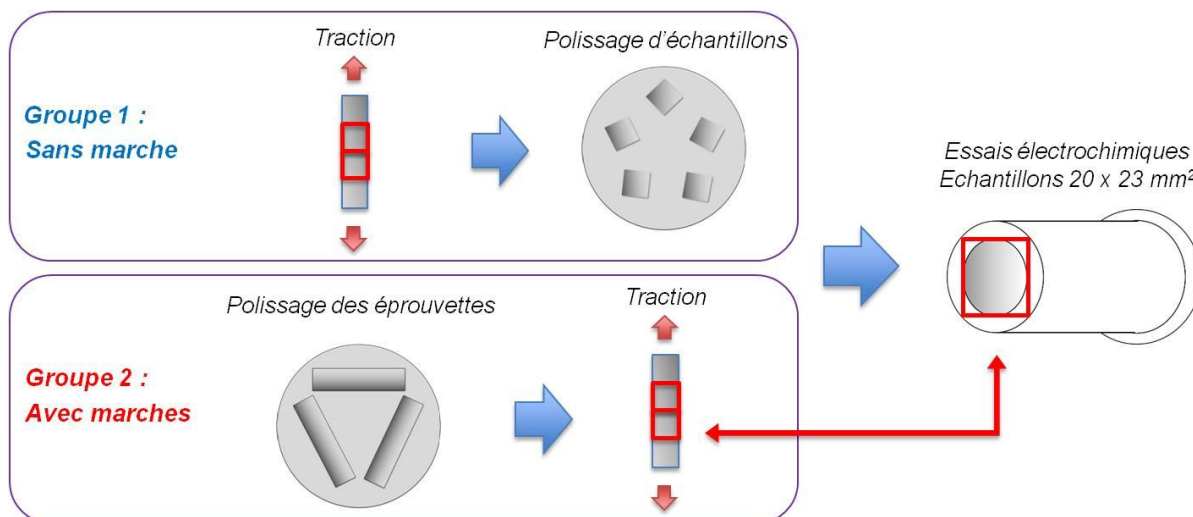


Figure 2.34 : Schéma de la préparation des deux groupes d'échantillons pour essais électrochimiques

2.4. IMPACT DE LA DEFORMATION PLASTIQUE SUR LA MICROSTRUCTURE ET SUR LA SURFACE DE L'ACIER INOXYDABLE LEAN DUPLEX S32304

Plusieurs paramètres de la microstructure métallique sont impactés par la déformation plastique. L'objectif étant dans le cadre de ces travaux d'évaluer l'impact de la déformation sur la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable lean duplex, une attention particulière a été accordée à la caractérisation des états déformés de ce matériau. Ainsi, des résultats issus de différentes techniques sont présentés ici.

Outre la caractérisation de la microstructure « dans le volume », une étude à part entière a été réalisée sur la surface de l'acier après déformation. Ces résultats, présentés ici dans un second temps, serviront ultérieurement à argumenter sur l'impact en électrochimie des marches de glissement.

2.4.1. EVOLUTION DES PARAMETRES DE MICROSTRUCTURE

2.4.1.1. Structures et densité de dislocations

Afin de caractériser l'état initial en termes de dislocations et leur évolution au cours de la déformation, l'acier inoxydable lean duplex a été analysé au Microscope Electronique en Transmission (MET) 300 keV (Jeol 3010-LaB₆) du laboratoire SIMaP (Grenoble). La préparation des lames minces utilisées à cet effet est détaillée en **Annexe 3**.

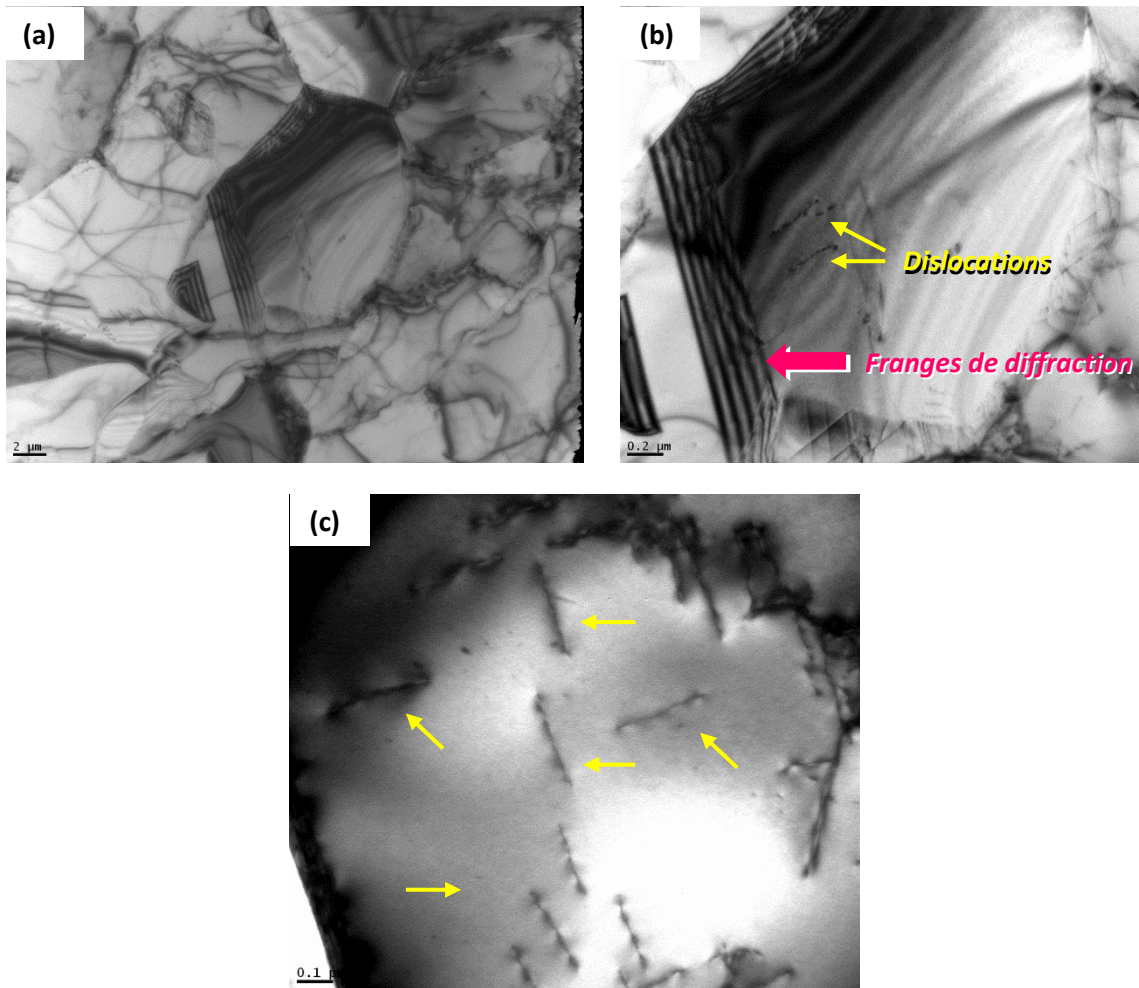
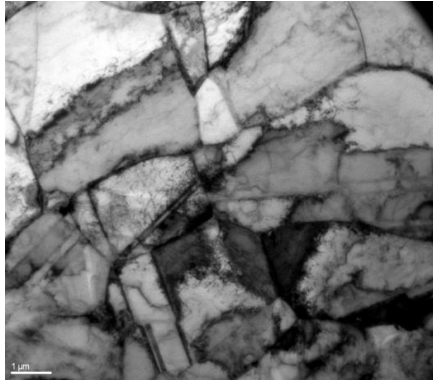


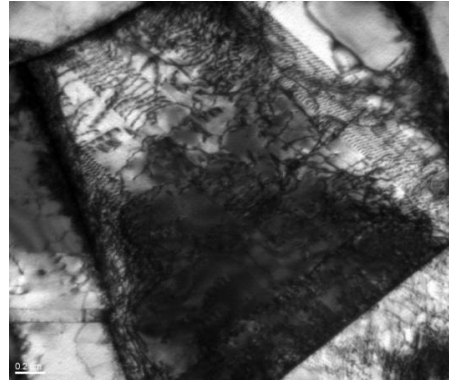
Figure 2.35 : Images MET de l'acier inoxydable lean duplex S32304 - phase austénitique (a), zoom des franges de diffraction (b) et phase ferritique (c)

L'analyse a permis de mettre en évidence les dislocations aussi bien dans la phase austénitique que dans la phase ferritique (**Figure 2.35**). Celles-ci sont réparties de façon aléatoire, et ne forment pas de structure particulière sur ces échantillons n'ayant subi aucune déformation. Dans le but de déterminer la densité volumique initiale de dislocations, celles-ci ont été comptées et leurs longueurs mesurées par analyse d'image. Pour ce calcul, il a fallu connaître l'épaisseur de la région analysée dans chaque image. Cela a été possible grâce à la « méthode des franges ». Les valeurs obtenues ont également été comparées à des mesures d'épaisseur par EELS, et l'ordre de grandeur obtenu était cohérent.

3%

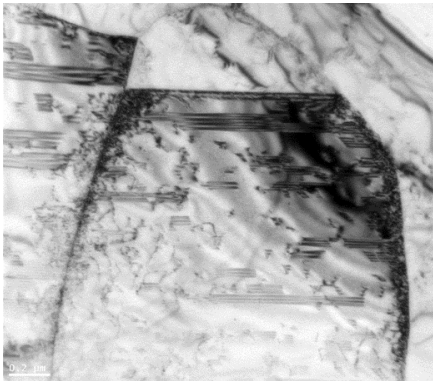


Vue générale dans les deux phases

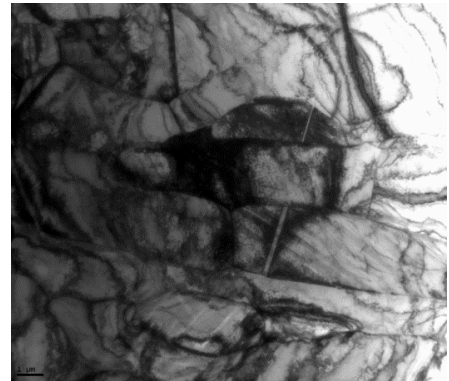


Empilement des partielles de Shockley, glissement planaire dans l'austénite

5%

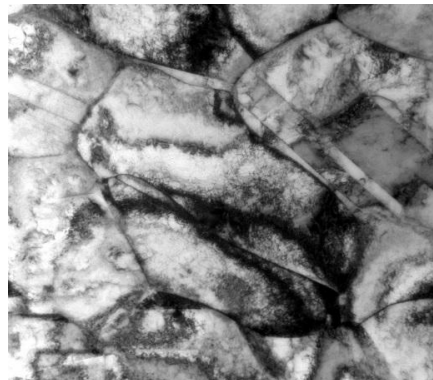


Glissement planaire dans l'austénite

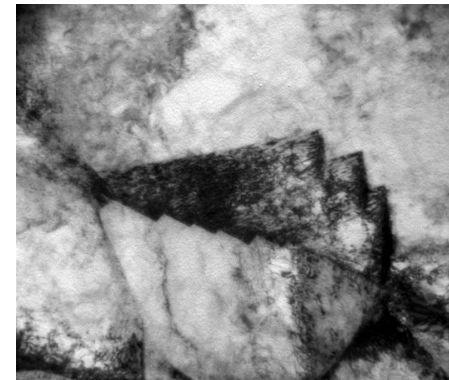


Début du maclage dans l'austénite

10%

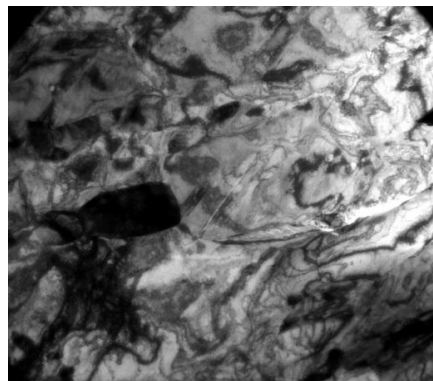


Multiplication des macles dans l'austénite

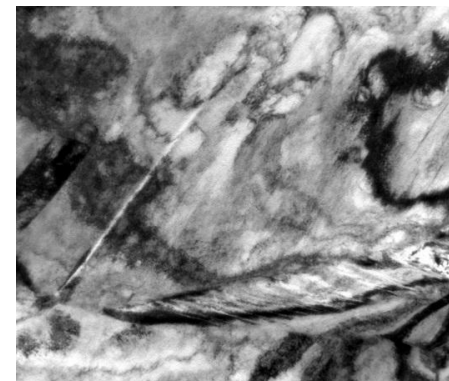


Effet du maclage sur la surface d'un joint de grain

20%



Vue générale de l'échantillon. Ferrite déformée, mais pas de substructure de dislocations visible



Forte densité de macle très fine dans l'austénite

Figure 2.36 : Images MET d'échantillons lean duplex S32304 après déformation

Des échantillons de lean duplex S32304 déformés à différents niveaux ont également été analysés en microscopie électronique à transmission (MET) (**Figure 2.36**). Par rapport à l'état non déformé, une augmentation du nombre de dislocations a été observée. Plus le niveau de déformation est important, et plus la quantité de dislocations augmente. Au niveau 3%, il a été observé que des empilements de dislocations commencent à apparaître. Ces empilements sont encore plus visibles pour l'échantillon déformé à 5%. A partir de ce niveau, des macles de déformation sont également repérées dans l'austénite. Aussi bien le nombre d'empilements que de macles augmente au fur et à mesure que le niveau de déformation croît. Au niveau de déformation 20%, les images MET montrent un fort écrouissage, avec des régions comportant un nombre tellement élevé de dislocations que celles-ci sont difficilement distinguables.

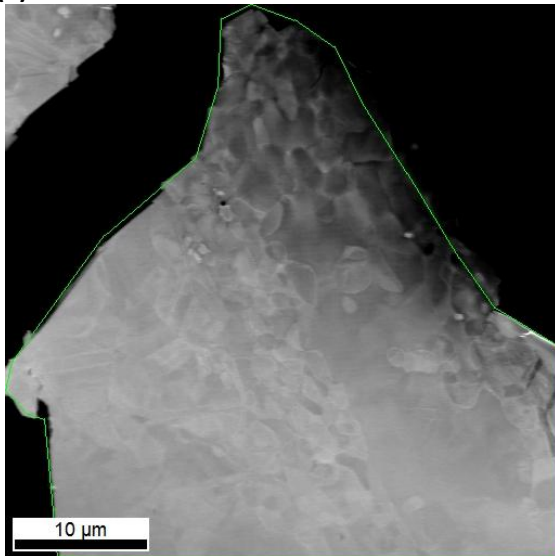
Le mode de déformation planaire permet de différencier facilement austénite et ferrite. Les observations sont ainsi « plus faciles » dans l'austénite. Les contrastes dans la ferrite sont complexes, mais ne montrent pas la formation de cellules de dislocations, contrairement à ce qui a été observé dans la littérature. Il n'y a donc pas d'hétérogénéité de la déformation dû à la formation de telles structures.

Cet écart est attribué à la faible taille des grains, qui empêche la formation des structures : par exemple, la taille des grains dans la ferrite (**Figure 2.9**) montrent de nombreux petits grains, et quelques plus gros grains, de l'ordre de 15 μm . Etant donné que le MET est une technique locale, et afin de s'assurer que les modes de déformation caractérisés ne correspondent pas uniquement aux petits grains, l'étude a été complétée par une observation en TKD (*Transmission Kikuchi Diffraction*). Il s'agit d'une observation de la lame mince en MEB-EBSD, mais en mode transmission.

L'observation d'une zone mince de la lame a bien révélé différentes tailles de grains dans la ferrite (**Figure 2.37**).

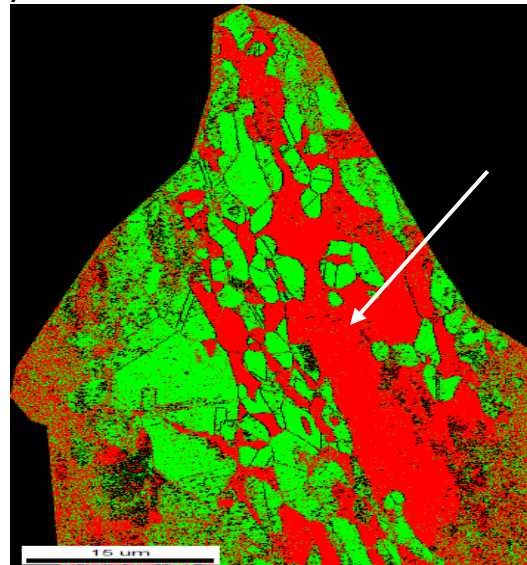
Les petits grains de ferrite ne montrent pas de substructure, comme observé au MET. Un comportement différent de ce qui est rapporté dans la littérature est donc attendu vis-à-vis de la corrosion. Le gros grain présent dans la zone d'analyse et indiqué par la flèche blanche ne montre pas non plus de substructure marquée. En effet même si des désorientations locales de 1° apparaissent, elles ne forment pas de réseau. Ainsi, les grains de ferrite semblent se comporter de manière identique. Ce résultat est important, puisque les zones qui seront observées en électrochimie locale (Chapitre 4) correspondent aux gros grains de ferrite.

(a)



Observation de la lame mince en MEB (Gemini SEM 500), pas de 0,1 μm

(b)



Identification des phases :

Phase	
■	Iron (Alpha)
■	Iron (Gamma)

(c)

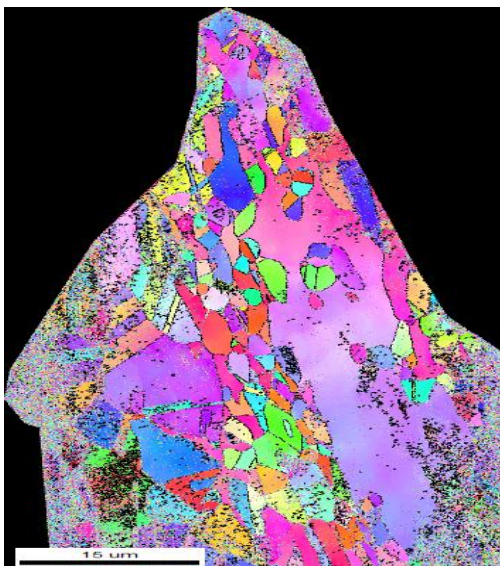


Figure de pole inverse, suivant la direction normale à la lame. Un contraste d'orientation apparait dans la ferrite, dû à la courbure de la lame mince

(d)

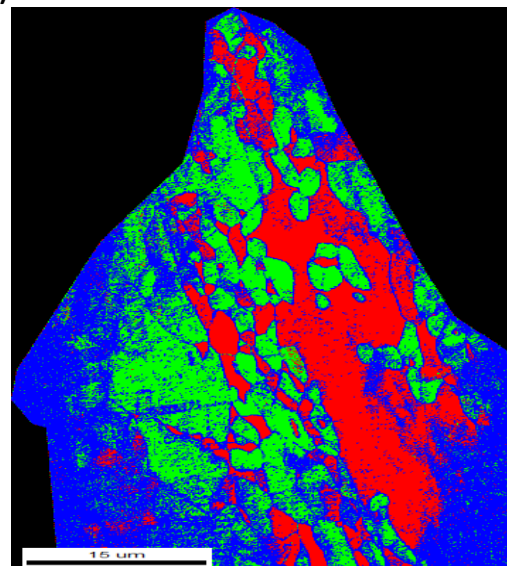


Image des désorientations :

	Min	Max	Fraction
—	0°	1°	0.000
—	1°	3°	0.242
—	3°	5°	0.001

Figure 2.37 : Etude de la désorientation dans la ferrite du lean duplex déformé à 10%

2.4.1.1. Contraintes internes

L'état des contraintes internes a été évalué par diffraction des rayons-X, à partir de la méthode appelée des « $\sin^2 \psi$ », au sein du laboratoire LEM3 à Metz (Moselle). Le principe de cette méthode est donné dans la norme NF EN 15305, et le mode opératoire dans le cas de ces travaux est détaillé en **Annexe 4**. Les analyses ont été réalisées en surface, dans la direction de laminage et dans la direction transverse. Des mesures ont été réalisées dans l'austénite et dans la ferrite sur l'état non déformé mais aussi après différents niveaux de déformation plastique. Cela a été réalisé en mode *in situ*, mais également en *ex situ*.

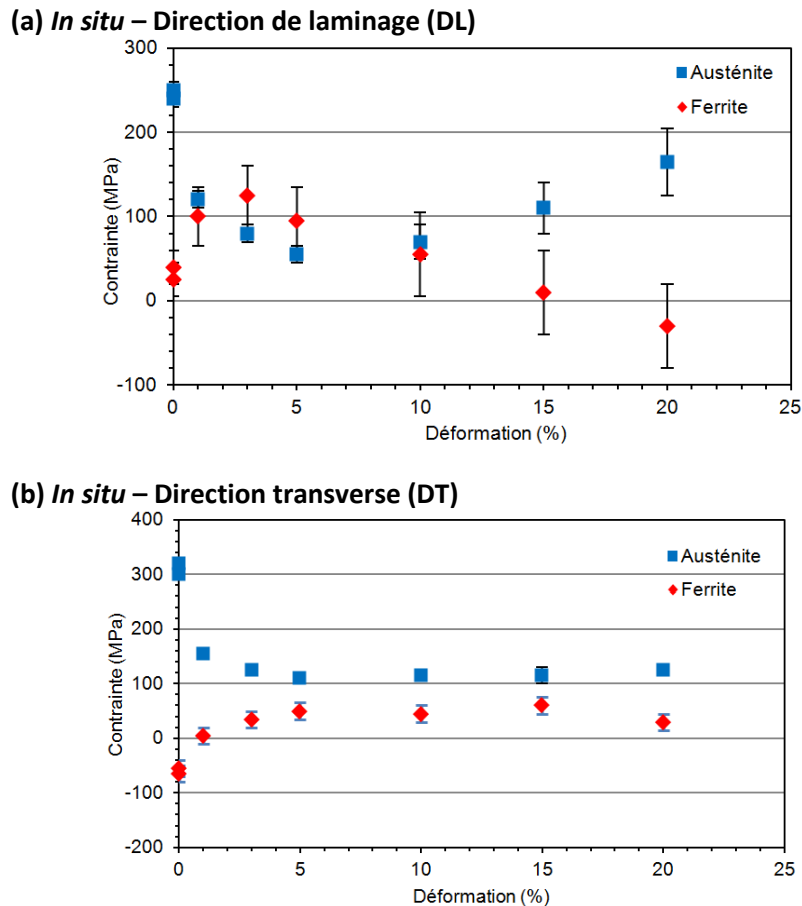


Figure 2.38 : Contraintes internes de chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304 par mesures *in situ* sans charge imposée pour différents niveaux de déformation : (a) contraintes selon la direction de laminage (DL) et (b) contraintes selon la direction transverse (DT)

Le mode *in situ* a consisté à soumettre une éprouvette de traction préalablement polie à des mesures en diffraction des rayons-X, alors que l'éprouvette était montée sur une machine de traction. Cela a permis de suivre, pour différents niveaux de déformation et sur une même éprouvette, les contraintes dans chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex. En ce qui concerne le mode *ex situ*, il s'agit de mesures sur des échantillons préalablement déformés issus du groupe d'échantillons polis puis déformés (avec marches de glissement). Il est à noter que, dans le cas des essais *in situ*, les mesures de diffraction étaient réalisées après décharge de l'éprouvette, ce qui signifie que seule la déformation plastique a été considérée. L'objectif de faire ces analyses en suivant ces deux méthodes était de vérifier que la préparation des échantillons n'impactait pas l'état

de contraintes internes du matériau, entraînant des disparités entre différents niveaux de déformation qui ne seraient pas dues à la déformation plastique en elle-même.

Les résultats des mesures *in situ* sont donnés en **Figure 2.38**. Sur l'état non déformé, un écart de 200-300 MPa existe entre la phase austénitique et la phase ferritique. Johansson [92] explique que, étant donné la différence des coefficients de dilatation thermique de l'austénite et de la ferrite, des contraintes résiduelles d'origine thermique apparaissent lors de l'étape de refroidissement de l'acier. Ces contraintes internes, appelées aussi contraintes résiduelles, sont de traction dans l'austénite et de compression dans la ferrite. Ces résultats sont à prendre avec précaution, car l'intervalle d'erreur donné est sous-estimé. Effectivement, il prend en compte uniquement l'incertitude liée à la méthode de calcul des contraintes, et néglige les erreurs d'origine expérimentale.

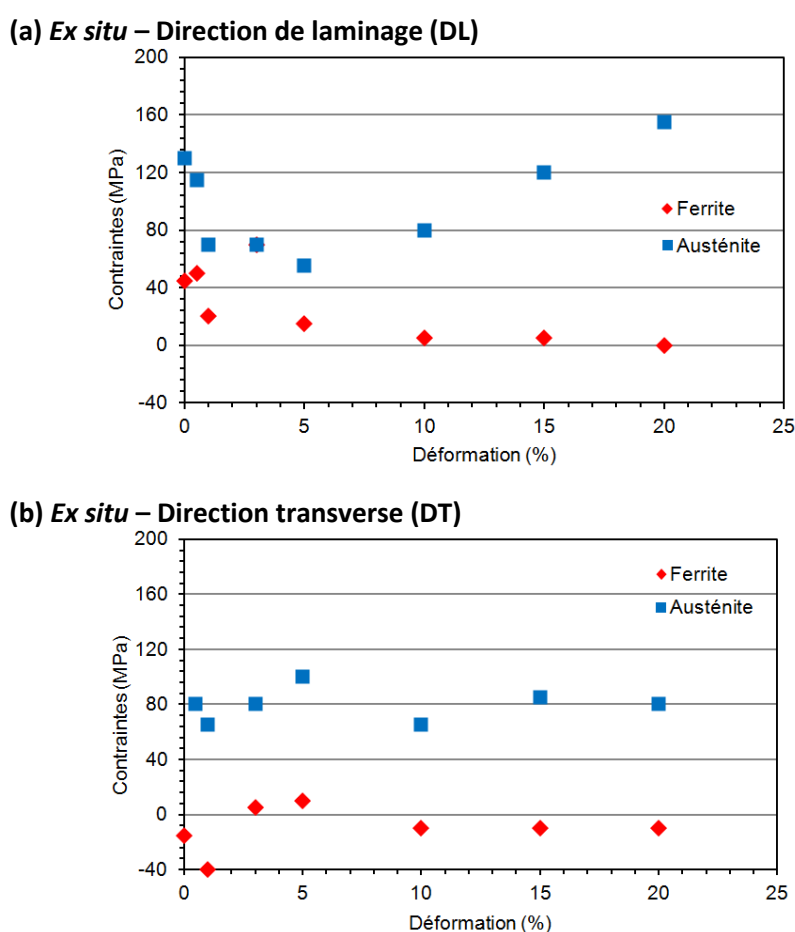


Figure 2.39 : Contraintes internes de chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304 par mesures *ex situ* après déformation à différents niveaux : (a) contraintes selon la direction de laminage (DL) et (b) contraintes selon la direction transverse (DT)

L'écart observé entre austénite et ferrite à l'état non déformé diminue rapidement lorsque le niveau de déformation augmente. Ainsi, les valeurs des contraintes diminuent dans l'austénite et augmentent dans la ferrite jusqu'à des niveaux de déformation aux alentours de 5%. Pour des niveaux de déformation supérieurs, alors que les contraintes suivant DT n'évoluent pas, il y a une inversion d'évolution suivant DL. Le même comportement global est observé pour les mesures *ex situ* (**Figure 2.39**), malgré le fait que les évolutions soient moins marquées.

D'un point de vue microstructural, ces évolutions peuvent s'expliquer avec l'écroutissage progressif de chacune des phases du matériau, et peuvent être illustrées à l'aide de la **Figure 2.40**. Dans un premier temps (**Figure 2.40a**), pour les faibles niveaux de déformation, l'austénite s'écrouirait alors que la ferrite se déformerait uniquement élastiquement. En effet, l'austénite présentant des contraintes résiduelles de traction, elle serait plus proche de la transition élasto-plastique que la ferrite. Une fois plastifiée, l'augmentation des dislocations dans cette phase permettrait d'atténuer son état de contraintes et en se durcissant, elle obligerait la ferrite à se maintenir en traction, et « l'empêcherait » de relâcher ses contraintes élastiques de traction lors du retour à charge nulle de l'acier inoxydable duplex. L'état des contraintes après une telle déformation globale changerait, et les valeurs absolues diminueraient. De plus, à partir d'un certain niveau de déformation, l'austénite se retrouverait dans un état de compression, et la ferrite en traction. Les rôles seraient ainsi inversés.

Pour des niveaux de déformation plus élevés (**Figure 2.40b**), lorsque l'austénite et la ferrite se déformeraient plastiquement, la situation serait à nouveau inversée. En effet, l'austénite s'écrouie plus avec la déformation que la ferrite. A partir d'un certain niveau de déformation global de l'acier, l'austénite se retrouve donc soumise à des contraintes de traction plus importantes lorsque l'ensemble est sous charge. Après relaxation, cela résulterait en un état de traction pour cette phase, et de compression pour la ferrite.

Il est important de noter que la somme des contraintes des deux phases, ainsi que les valeurs après relaxation des contraintes résiduelles de l'état initial (vers 5% de déformation) ne convergent pas vers 0. En effet, étant donné que l'intégrale des contraintes sur la totalité du volume du matériau doit être nulle, cela signifie que ces contraintes évoluent dans l'épaisseur de la tôle. Le fait qu'il y ait une différence des valeurs entre les mesures *in situ* et *ex situ* est probablement également issu de cette évolution dans l'épaisseur. Effectivement, malgré le fait que le plus grand soin ait été apporté lors de la préparation des échantillons *ex situ*, il se peut que l'épaisseur de la couche enlevée lors de la préparation varie légèrement d'un échantillon à l'autre.

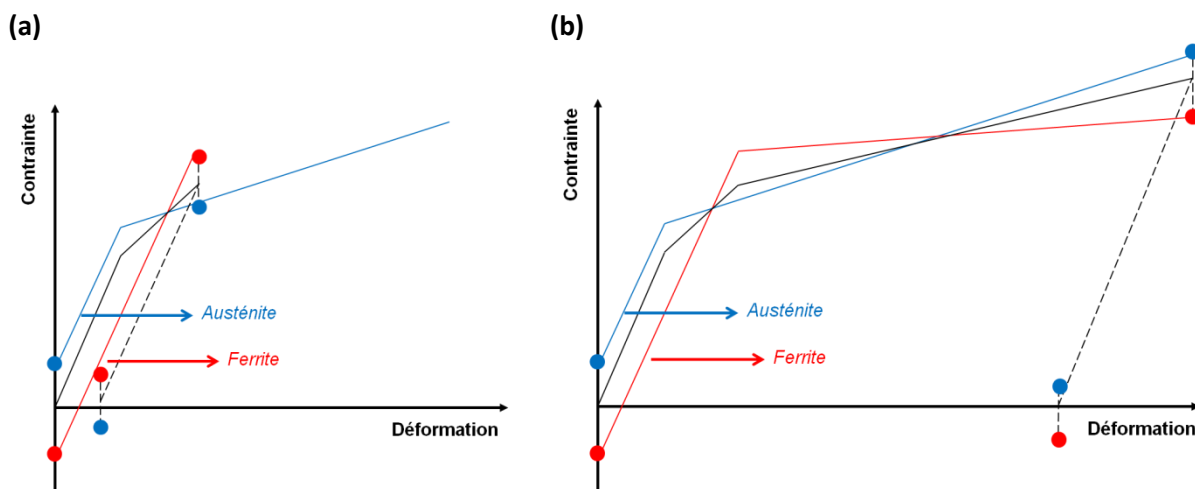


Figure 2.40 : Schémas expliquant l'évolution des contraintes internes dans chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex en fonction du niveau de déformation globale atteint

2.4.2. EVOLUTION DE LA SURFACE – ETUDE DE L’EMERGENCE DES MARCHES DE GLISSEMENT

Afin de pouvoir comprendre l’éventuel impact des marches de glissement sur le comportement électrochimique, une étude de l’évolution de celles-ci avec la déformation a été menée à l’aide de la technique AFM (*Atomic Force Microscopy*). Après l’observation de l’état global des marches sur les deux phases de l’acier inoxydable lean duplex, la hauteur et l’espacement entre marches ont été mesurés pour la phase austénitique. Naturellement, ces mesures n’ont concerné que les échantillons du groupe 2 (avec marches de glissement).

2.4.2.1. Conditions d’acquisition d’images AFM et résultats sur austénite et ferrite

Dans un premier temps, des images carrées de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ont été acquises de façon à observer à la fois des régions austénitiques et ferritiques. Le mode « tapping » a été utilisé pour l’acquisition, et la résolution étaient de 512×512 pixels. En ce qui concerne les généralités du mode de fonctionnement de l’AFM, elles sont décrites de façon détaillée dans la littérature [116].

Les images montrent qu’au fur et à mesure que le niveau de déformation augmente, la rugosité de la surface devient de plus en plus importante (). Pour les faibles taux de déformation, il y a d’abord apparition de quelques marches de glissement. Ces marches sont bien visibles dans la phase austénitique, un peu moins dans la phase ferritique. Les phases sont facilement reconnaissables : comme évoqué dans la littérature et en conséquence des modes de glissement [116], elles sont parallèles dans l’austénite, et courbées dans la ferrite. Avec l’augmentation du niveau de déformation, les marches deviennent plus prononcées et visibles, jusqu’à environ 8% de déformation.

Néanmoins, pour les fortes déformations les marches deviennent difficilement observables. En effet, la surface devient plus « vallonnée » à l’échelle des grains, mais les marches sont nettement moins bien définies.

Quel que soit le niveau de déformation, les marches de glissement sont nettement moins bien définies dans la ferrite que dans l’austénite. De plus, le caractère dévié des marches dans la ferrite rend difficile une analyse quantitative de leur hauteur et espacement. En effet, comme il sera expliqué dans la partie suivante, les mesures ont été basées sur le tracé de profils perpendiculairement aux marches analysées. Cela peut entraîner d’importantes erreurs notamment pour la mesure de la distance entre marches lorsque celles-ci sont courbées. Ainsi, seules les marches de la phase austénitique seront étudiées.

2.4.2.2. Etude de la surface de la phase austénitique

Choix de la résolution pour l’étude quantitative

Une étude quantitative des marches de glissement exige avant tout que les images AFM présentent une résolution suffisamment élevée pour que le plus grand nombre de marches soit détecté. Ainsi, une étude préalable a été menée de façon à déterminer le grandissement le plus adéquat.

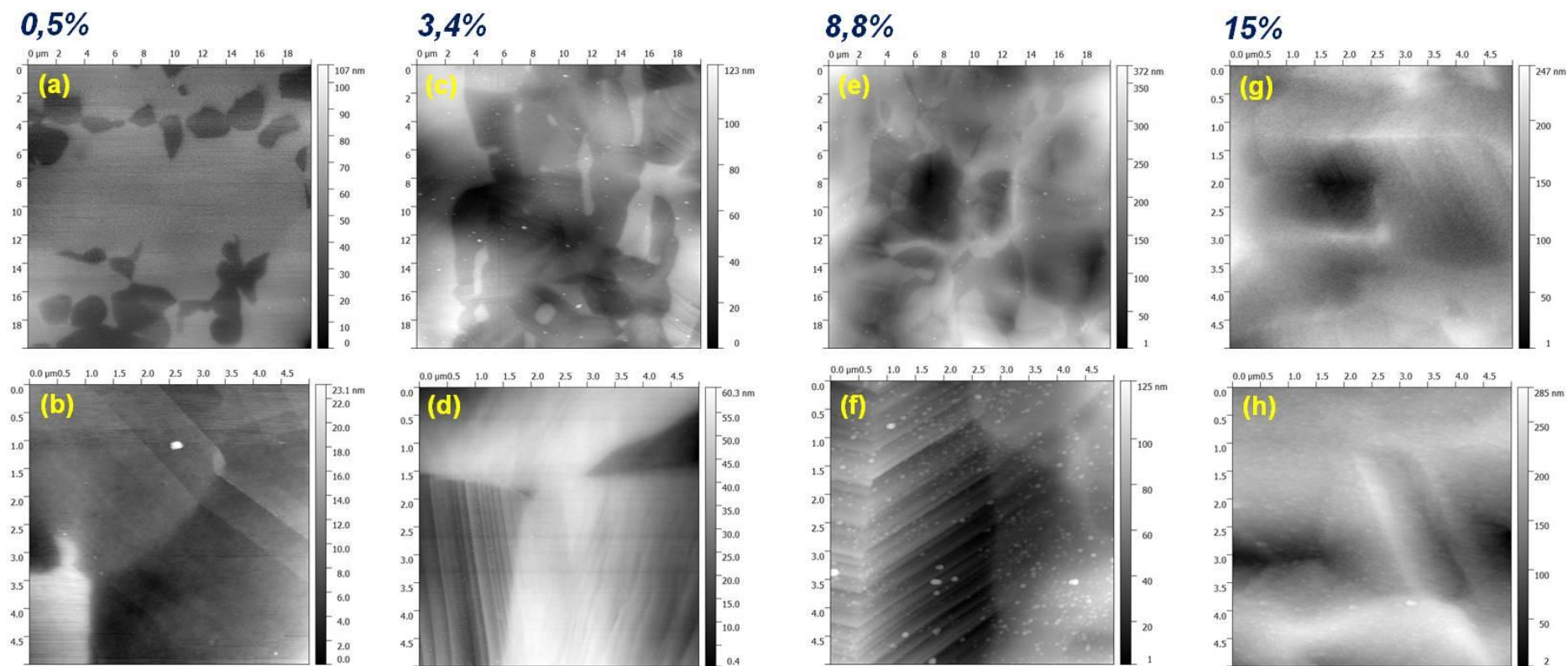


Figure 2.41 : Images AFM 20 x 20 μm^2 et 5 x 5 μm^2 sur échantillons déformés à différents niveaux : (a) et (b) – 0,5% ; (c) et (d) – 3,4% ; (e) et (f) – 8,8% ; (g) et (h) – 15%

Des images de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ont été acquises sur un échantillon déformé à environ 5%. Ce niveau a été choisi car les marches étaient particulièrement bien visibles et prononcées. Une fois quelques images générées, la région ayant les marches visuellement détectables le moins espacées a été choisie (**Figure 2.42a**). Le profil tracé perpendiculairement à ces marches (**Figure 2.42b**) montre une morphologie en « toit d'usine », où la largeur des marches est de l'ordre de 50 nm.

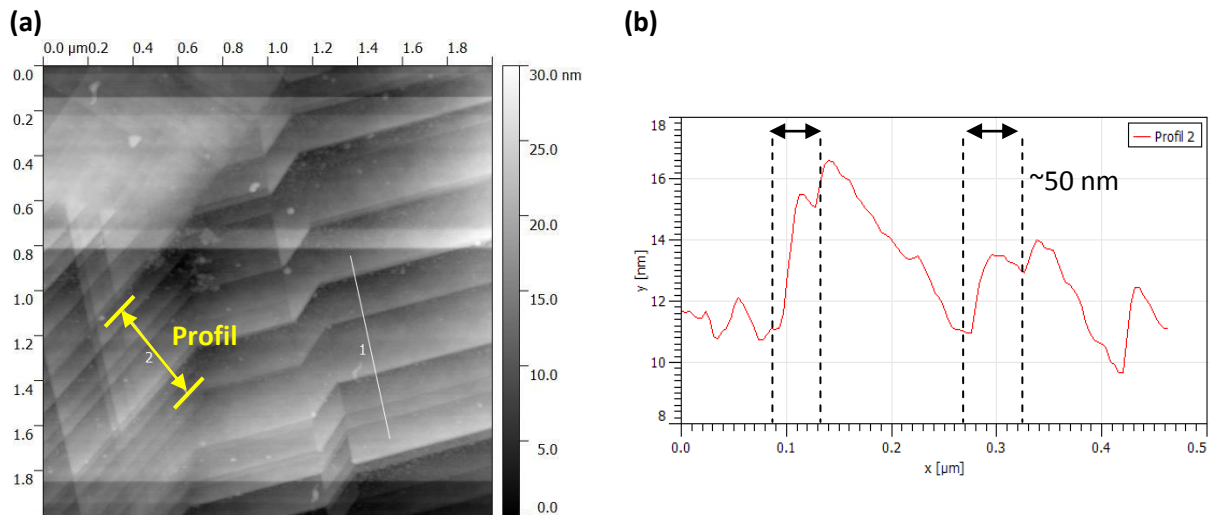


Figure 2.42 : Marches de glissement sur échantillon déformé à 5% - Région austénitique à faible distance entre marches : (a) Image AFM indiquant le tracé d'un profil ; (b) Ce même profil et l'espacement entre marches

Il est estimé que, pour qu'une marche soit détectable, il faut qu'elle ait une largeur d'au moins 5 pixels. Ainsi, pour une largeur de marche de 50 nm, il faudrait que les pixels soient distants d'au maximum 10 nm. Sur une image de 512 pixels, cela représente une taille d'environ $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Les images pour l'étude des marches de glissement de la phase austénitique ont donc été acquises sur des zones de cette taille.

Méthode de détermination de la hauteur et espacement des marches

Sept échantillons ont été analysés afin de déterminer la hauteur et l'espacement des marches en fonction de la déformation plastique. Pour chaque échantillon, 5 à 10 images ont été acquises, de façon aléatoire sur la surface. Dans chaque image, la phase austénitique a été traitée de façon à calculer une hauteur moyenne $\langle h \rangle_{\text{grain}}$ et un espacement moyen $\langle \lambda \rangle_{\text{grain}}$ pour chaque grain séparément. Pour ce faire, des profils traversant le grain ont été tracés parallèlement entre eux et perpendiculairement aux marches. Ces profils, au sein d'un même grain, étaient espacés de 1 μm , espacés aussi de 1 μm des joints de grain (**Figure 2.43**). Le nombre de grains austénitiques par image était compris entre 2 et 8, et le nombre de profils par grain entre 2 et 6.

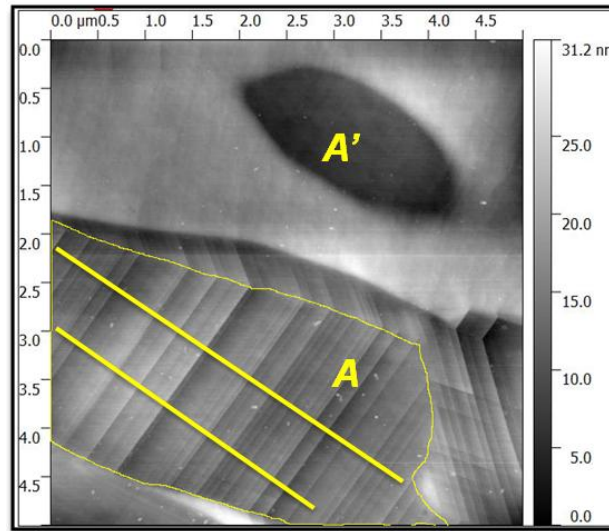


Figure 2.43 : Exemple de profils tracés au sein d'un grain austénitique pour détermination de la hauteur et espacement des marches de glissement

Une fois les profils pour un même grain tracés, ils ont été traités en procédant par ajustement avec une fonction d'onde (**Figure 2.44**). Les paramètres de rugosité ont ensuite été relevés. Le paramètre Rz_{ISO} a été associé à la hauteur des marches, et le paramètre λ_a à l'espacement. Il est à noter que, lors de l'ajustement de la fonction d'onde, un niveau de coupe permet de la faire correspondre plus ou moins à l'ondulation du profil. Ainsi, en fonction du niveau de coupe choisi, la fonction d'onde peut refléter des ordres d'amplitude différents. Cette étape est cruciale dans le cadre de nos travaux, car les profils obtenus présentent de grands « toits d'usine », au milieu desquels en apparaissent des petits. En effet, lorsque le niveau de déformation augmente, de nouvelles marches sont créées entre les anciennes. Afin de traiter de façon homogène les données, il est donc important d'établir un critère de coupe.

Etant donné que la hauteur des marches évolue en fonction de la déformation, il n'est pas judicieux de fixer le même coefficient d'ajustement pour tous les profils à traiter. Il a donc été décidé que le critère de coupe serait adapté de façon à ce que le nombre de marches de glissement observées visuellement sur l'image corresponde au nombre de bosses observées sur la fonction d'onde ajustée.

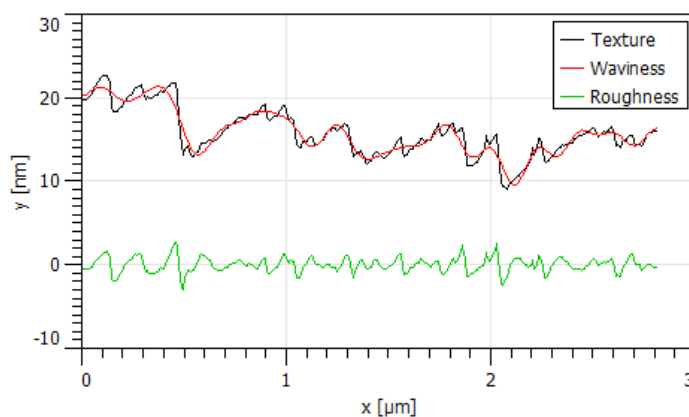


Figure 2.44 : Exemple de profil de marches de glissement et de l'ajustement de la fonction d'onde pour détermination de $\langle h \rangle$ et $\langle \lambda \rangle$

Une fois les valeurs de $\langle h \rangle_{\text{grain}}$ et $\langle \lambda \rangle_{\text{grain}}$ calculées, les moyennes pondérées globales $\langle h \rangle$ et $\langle \lambda \rangle$ pour chaque échantillon ont été déterminées. Pour cela, il a fallu mesurer la surface de chaque grain à l'aide d'un logiciel de traitement d'image, en traçant le contour de chaque zone comme indiqué en **Figure 2.43** (aire A). Pour le calcul, afin de refléter l'état des marches sur toute la surface austénitique, les zones ne présentant pas de marche ou sur lesquelles celles-ci n'étaient pas visibles ont également été mesurées. Enfin, les moyennes ont été déterminées comme suit :

$$\langle h \rangle = \frac{\sum_{i=0}^n h_i A_i}{(\sum_{i=0}^n A_i) + (\sum_{i=0}^p A'_i)}$$

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\sum_{i=0}^n \lambda_i A_i}{(\sum_{i=0}^n A_i) + (\sum_{i=0}^p A'_i)}$$

Evolution de $\langle h \rangle$ et $\langle \lambda \rangle$ en fonction du niveau de déformation plastique

Les résultats montrent une rapide augmentation de la hauteur des marches de glissement pour les faibles niveaux de déformation (jusqu'à environ 5%) (**Figure 2.45**). Au-delà de ce niveau, les valeurs semblent stagner, ou osciller légèrement. En ce qui concerne l'espacement des marches, celui-ci diminue jusqu'à environ 15% puis stagne également.

Ces évolutions semblent cohérentes car, lorsque le matériau commence à se déformer plastiquement, les premières dislocations émergent formant des marches, et la hauteur de ces marches augmente lorsque d'autres dislocations continuent à sortir du matériau suivant le plan dense dans lequel elles se déplaçaient. Cependant, au bout d'un certain temps, des dislocations contenues dans des plans de glissement se trouvant entre deux plans déjà activés devront aussi se déplacer afin de rendre possible la continuation de la déformation du métal. Ce faisant, ces dislocations créeront une nouvelle marche, intermédiaire aux anciennes. Cela entraînera donc une diminution de la hauteur moyenne des marches. Si des nouvelles marches émergent, cela n'impactera pas uniquement la hauteur, mais également l'espacement, en le diminuant.

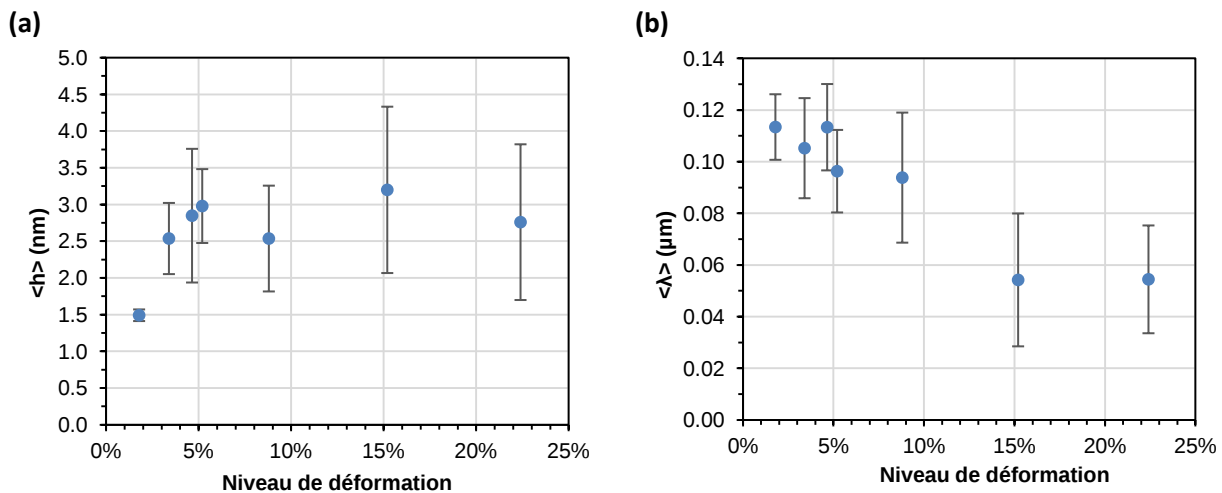


Figure 2.45 : Evolution de la hauteur moyenne $\langle h \rangle$ et de l'espacement moyen $\langle \lambda \rangle$ des marches de glissement dans la phase austénite de l'acier inoxydable lean duplex en fonction du niveau de déformation

Les phénomènes qui viennent d'être décrits n'ont pas lieu de façon consécutive, mais parallèle. Seulement, en fonction du niveau de déformation plastique, le fait de créer de nouvelles marches peut l'emporter sur l'augmentation de la hauteur des marches déjà existantes, ou l'inverse. Ces deux phénomènes peuvent également se valoir, dans le sens où l'augmentation de la hauteur des marches existantes serait masquée par la création d'un nombre de nouvelles marches permettant de réduire d'autant la hauteur moyenne, ce qui pourrait expliquer la stagnation. Cependant, la stagnation de la distance entre marches à partir de 15% de déformation est plus difficilement explicable. Cela est fort probablement dû aux limites imposées par le choix de la résolution des images AFM. En effet, comme décrit précédemment, la résolution est de 50 nm suivant les axes x et y, même valeur que la distance entre marches une fois stagnée.

2.4.3. CONFRONTATION DES OBSERVATIONS MICROSTRUCTURALES AVEC LES ELEMENTS DE LA LITTÉRATURE SUR LES RELATIONS DEFORMATION-CORROSION

L'évolution des paramètres de microstructure observée en fonction du niveau de déformation de l'acier inoxydable lean duplex S32304 est résumée dans la **Figure 2.46**. A partir de ce bilan et des éléments récapitulatifs de la littérature présentés à la fin du Chapitre 1, il est possible de dresser un résumé des effets attendus en termes de comportement en corrosion. Cette analyse est schématisée ici dans la **Figure 2.47**.

2.4.3.1. Impact de la déformation plastique via l'évolution du bulk du matériau

D'après le résumé de la littérature, la déformation plastique peut impacter la résistance à la corrosion des métaux par l'intermédiaire de la densité et des structures de dislocations. La réaction anodique (oxydation du métal) peut ainsi en être affectée d'un point de vue thermodynamique. Elle peut être accélérée avec l'augmentation de la densité de dislocations et leur développement en structures hétérogènes, puis ralentie pour des stades de déformation avancés pour lesquels une réhomogénéisation de leur distribution a lieu. Le même type d'évolution lié aux dislocations peut avoir lieu en ce qui concerne les cinétiques de la réaction anodique et de la réaction cathodique.

Selon les résultats présentés dans ce chapitre, la densité de dislocations augmente continuellement avec le niveau de déformation. Cependant, la formation de structures hétérogènes de dislocations n'a pas été observée, ni pour la phase ferritique, ni pour la phase austénitique du lean duplex. Sous cette perspective, seul un effet de favorisation croissante des réactions anodique et/ou cathodique avec la déformation plastique est attendu.

Néanmoins, l'impact des structures de dislocations sur la thermodynamique de la réaction anodique est en réalité lié aux contraintes internes du matériau. Etant donné qu'il a été démontré que les contraintes évoluent au sein des deux phases avec la déformation plastique, il est donc possible que, même en l'absence de structures hétérogènes de dislocations, une variation non monotone de la vitesse d'oxydation du métal soit observée.

Il est à noter ici que, si l'effet du maillage n'est pas inclus dans le bilan, cela est dû au fait qu'aucune observation n'a été trouvée dans la littérature. Cet éventuel impact des macles n'est donc pas prévisible, malgré le fait qu'il soit possible.

2.4.3.2. Impact de la déformation plastique via les changements de surface

Les marches de glissement engendrées par la déformation plastique peuvent entraîner une accélération des cinétiques anodique et cathodique de par une diminution du travail de sortie électronique de la surface. Dans le cas de l'acier inoxydable lean duplex, au vu du nombre important et du caractère prononcé des marches révélées par AFM, cela pourrait se traduire par une accélération des vitesses de corrosion avec la déformation. Néanmoins, il a été démontré dans la littérature que, lorsque les marches de glissement entraînent une émergence importante de plans denses (111), il peut y avoir une désactivation de la cinétique des réactions. En effet, ces plans présentant un travail de sortie élevé, ils peuvent ralentir l'étape d'adsorption qui peut intervenir aussi bien dans la réaction anodique que cathodique. Un effet combiné de ces deux phénomènes pourrait être observé dans ces travaux.

De manière globale, les effets de la déformation plastique sur les vitesses de corrosion du lean duplex peuvent donc être le résultat d'une combinaison des différents éléments mentionnés ci-dessus. Ces combinaisons sont illustrées en **Figure 2.47**. Afin de comprendre les phénomènes en jeu et de déterminer les facteurs prépondérants, le comportement global en corrosion mais aussi les réactions anodique et cathodique seront abordés par la suite.

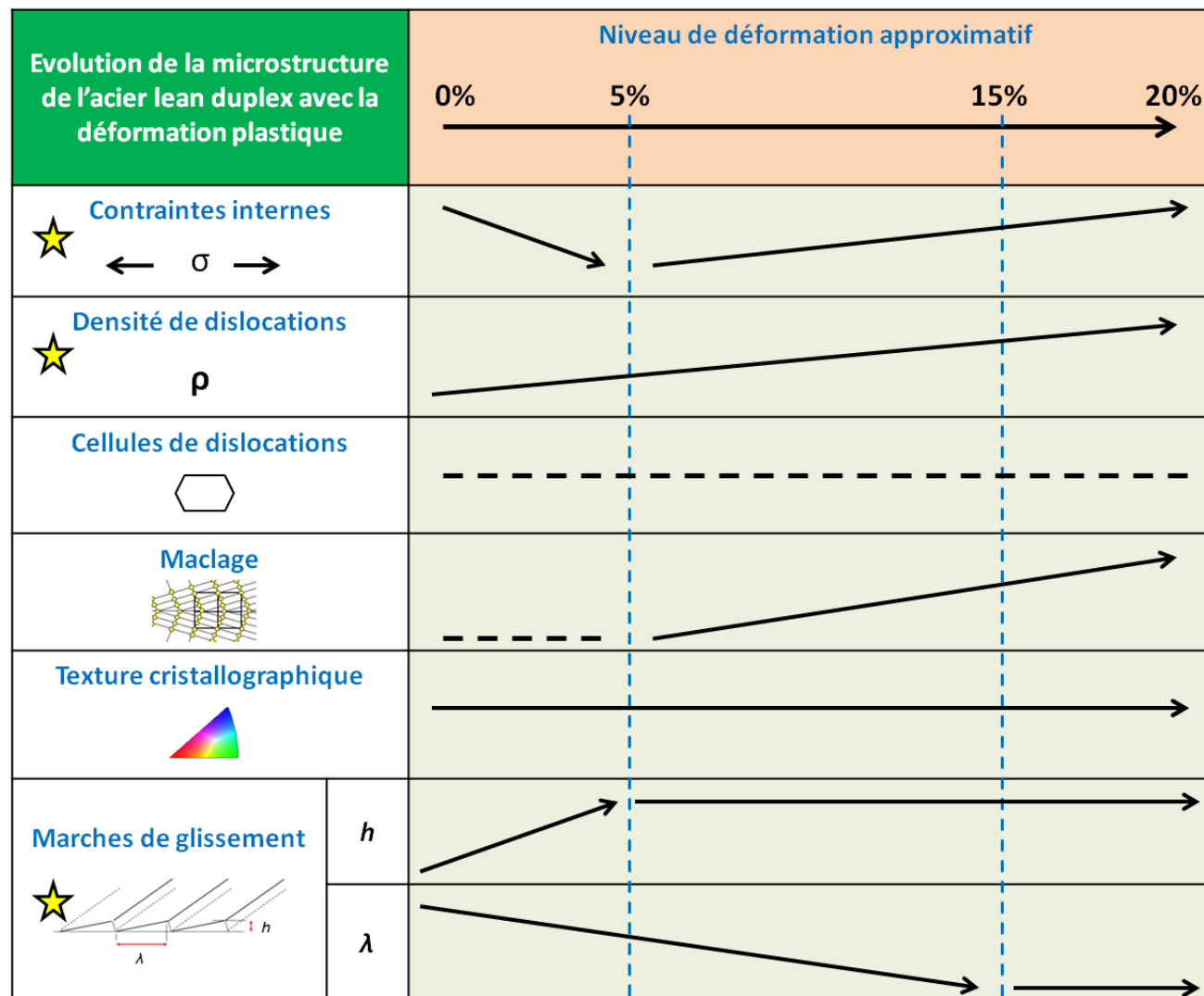


Figure 2.46 : Schéma résumant l'évolution des paramètres de microstructure en fonction du niveau de déformation de l'acier inoxydable Lean Duplex – Les lignes pointillées signifient l'absence du paramètre concerné, les étoiles indiquent les paramètres pouvant avoir un impact sur le comportement électrochimique d'après leur évolution et d'après la littérature

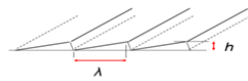
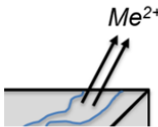
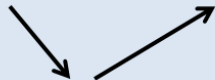
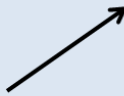
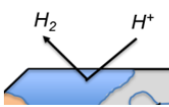
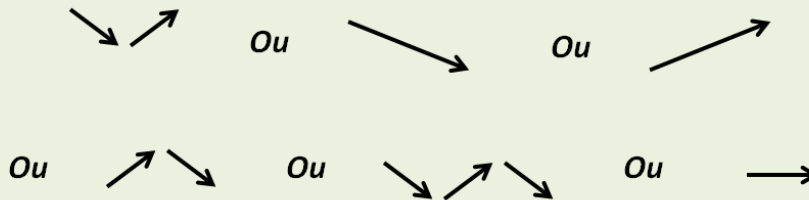
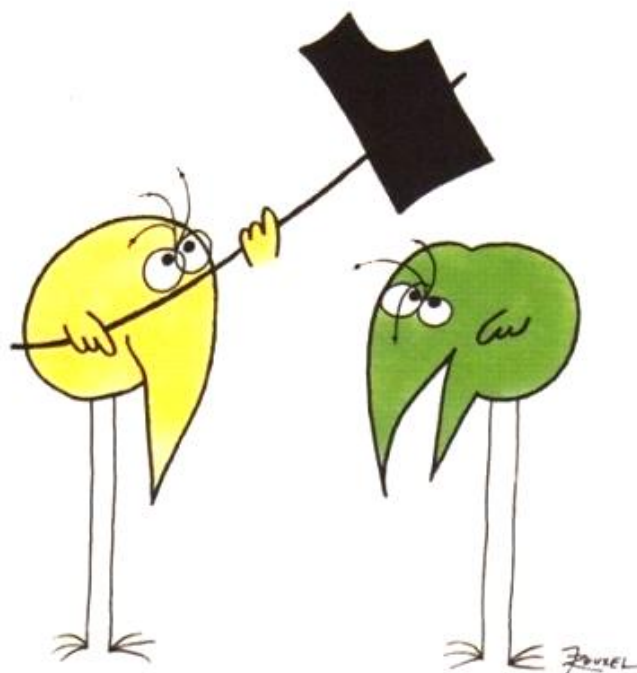
Impacts attendus de la déformation sur le comportement électrochimique	Contraintes Internes $\leftarrow \sigma \rightarrow$	Densité de dislocations ρ	Emergence de marches de glissement 
Dissolution du métal (Courants ANODIQUES) 			 (diminution du travail de sortie moyen) Et/ou  (désactivation due aux plans denses)
Evolution de l'hydrogène (Courants CATHODIQUES) 	Pas d'effet		
Vitesses de CORROSION	Combinaison des effets prépondérants : 		

Figure 2.47 : Schéma des effets attendus de la déformation plastique sur le comportement en corrosion de l'acier inoxydable lean duplex et la contribution des impacts sur les réactions anodiques et cathodiques (cas de la REH). Les flèches noires indiquent l'évolution de l'élément considéré en fonction du niveau de déformation

CHAPITRE 3



A FORCE DE TAPER SUR RIEN IL FINIT TOUJOURS PAR
EN SORTIR QUELQUE CHOSE ET RECIPROQUEMENT

CHAPITRE 3

INFLUENCE DE LA DEFORMATION PLASTIQUE SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE MACROSCOPIQUE – IMPACT SUR L'EVOLUTION DE L'HYDROGENE

La réalisation de courbes de polarisation est la voie choisie pour l'étude de l'influence de la déformation plastique sur la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable lean duplex S32304. Les deux groupes d'échantillons étudiés au cours du chapitre précédent (avec et sans la présence de marches de glissement générées par la déformation) ont été évalués. Dans le but d'appréhender le rôle de chaque phase cristallographique, les échantillons fabriqués à partir des coulées monophasées d'aciers austénitique et ferritique, dont l'élaboration a également déjà été détaillée, ont été soumis aux mêmes essais.

Dans ce chapitre, un récapitulatif des paramètres caractérisant la résistance globale à la corrosion et pouvant être déduits des courbes de polarisation sera d'abord présenté. Le lien entre cet aspect global et les réactions anodique et cathodique ayant lieu à la surface du métal sera rappelé. Ensuite, les moyens d'étudier ces deux composantes du comportement du métal seront présentés. Cela se traduira également par l'obtention de paramètres caractéristiques spécifiques à chacune de ces deux réactions.

Une fois les bases théoriques posées, le montage expérimental utilisé pour l'étude électrochimique sera décrit. Le choix du milieu et la procédure de dépassivation, nécessaire pour l'étude du substrat métallique, seront également exposés. Les paramètres d'acquisition des courbes de polarisation seront évoqués avant que les résultats ne soient présentés.

Les paramètres caractéristiques des courbes de polarisation seront ensuite analysés et interprétés en trois parties : d'abord dans le cadre d'une approche globale de la corrosion, puis de la cinétiques anodique et de la cinétique cathodique. Dans les deux dernières parties citées, l'interprétation sera faite en se basant sur les différents paramètres de microstructure pouvant impacter ces réactions. Les observations dans le domaine cathodique mèneront à une étude approfondie du rôle des marches de glissement sur la Réaction d'Evolution de l'Hydrogène - REH.

En conclusion de ce chapitre, un tableau récapitulatif des effets de la déformation sur les éléments électrochimiques étudiés sera dressé, avec les conséquences traduites en termes de résistance à la corrosion du matériau. Des hypothèses formulées poseront les bases de l'investigation faisant l'objet du quatrième chapitre de ce manuscrit.

3.1. ELEMENTS THEORIQUES SUR LES COURBES DE POLARISATION ET LES CONTRIBUTIONS ANODIQUE ET CATHODIQUE

En corrosion, un métal est dit « actif » dans un milieu lorsqu'il subit de la corrosion généralisée et est donc dissout dans cet électrolyte. A titre de rappel, la densité de courant de corrosion J_{corr} est associée aux réactions anodique et cathodique ayant lieu dans un système métal-électrolyte donné, et correspond à la densité du courant de chacune de ces deux réactions. Pour un matériau se corrodant de façon naturelle, les densités de courant de chacune des deux réactions sont identiques en valeur absolue mais de signe opposé, et le courant résultant global est nul. La réaction anodique consiste dans ce cas en l'oxydation du métal (dissolution), et la réaction cathodique dans le cadre de cette étude correspondra à la réduction du proton en dihydrogène. Le potentiel de corrosion E_{corr} est celui que prend le métal lorsqu'il y a absence de courant extérieur de façon à ce que les quantités d'électrons produits par l'oxydation et celle consommée par la réduction soient identiques [117].

Un essai potentiodynamique consiste à balayer en potentiels un métal plongeant dans une solution de façon à l'étudier. Un courant électrique apparaît entre le métal et une contre-électrode également placée dans l'électrolyte, et son évolution en fonction du potentiel est suivie. La courbe de polarisation qui en résulte est parfois tracée en échelle semi-logarithmique (densité de courant en échelle logarithmique), comme l'exemple donné en **Figure 3.1**. Une relation, appelée de Butler-Volmer [117], permet de décrire l'évolution de ce courant en fonction du potentiel :

$$J = j_0^{anodique} \exp\left(\frac{\eta}{b^{anodique}}\right) - j_0^{cathodique} \exp\left(-\frac{\eta}{b^{cathodique}}\right) \quad 3-1$$

avec

$$b^{anodique} = \frac{RT}{\alpha zF} \quad 3-2$$

$$b^{cathodique} = \frac{RT}{(1 - \alpha)zF} \quad 3-3$$

Les coefficients b_i sont appelés coefficients de Tafel anodique et cathodique, et traduisent l'augmentation du courant de chacune des réactions partielles due à l'activation engendrée par un écart du potentiel d'équilibre. α est appelé coefficient de transfert de charge, et traduit le rapport de transfert de charges entre les deux réactions partielles anodique et cathodique. z est la valence du métal, F la constante de Faraday (96500 C mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et T la température. η est appelé la surtension et correspond à la différence de potentiel par rapport au potentiel d'équilibre E_{eq} du système ($\eta = E - E_{\text{eq}}$). Les facteurs pré-exponentiels j_0^i sont appelés densités de courant d'échange, et correspondent aux densités de courant de chacune des réactions partielles au potentiel d'équilibre. A ce potentiel, $|j_0^{anodique}| = |j_0^{cathodique}| = j_0$. Dans le cas d'un matériau qui se corrode, la différence de potentiel par rapport au potentiel de corrosion π ($\pi = E - E_{corr}$) est nommée polarisation. Par abus de langage, la polarisation π est souvent remplacée par la surtension η . Cependant, étant donné que dans cette étude les cinétiques des

réactions cathodique et anodique seront traitées séparément, il est important de les distinguer et d'utiliser la surtension η avec sa vraie définition (par rapport au potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$).

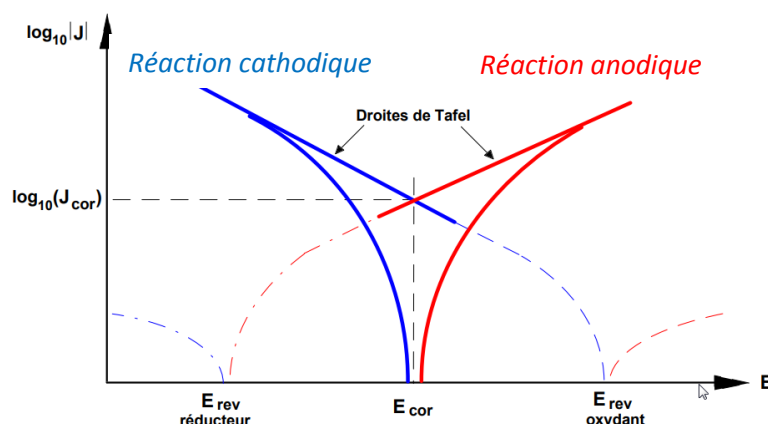


Figure 3.1 : Représentation schématique d'un système de corrosion en échelle semi-logarithmique [1].
 E_{rev} correspond ici au potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$

Lorsqu'un changement dans la cinétique cathodique ou anodique a lieu, les droites caractérisant chacune des deux réactions sur une représentation semi-logarithmique, appelées droites de Tafel (**Figure 3.1**), peuvent se décaler (changement de j_0) et/ou subir un changement de pente (changement de b). Dans tous les cas, J_{corr} et E_{corr} évolueront également avec l'intersection des deux droites. Dans le sens inverse, lorsque des modifications de ces paramètres de corrosion sont détectées, elles peuvent être la conséquence d'évolutions des paramètres cinétiques de la réaction cathodique et/ou anodique.

Au-delà de simplement déterminer le potentiel et la densité du courant de corrosion, il est donc souvent possible d'étudier les paramètres cinétiques liés aux réactions partielles anodique et cathodique. Dans le cadre de cette thèse, une telle approche permettrait de préciser l'impact de la déformation sur ces réactions qui, ensemble, définissent le comportement en corrosion d'un métal. Néanmoins, le cas des aciers inoxydables est particulier dû à leurs propriétés de résistance à la corrosion, ce qui entraîne notamment des limitations dans l'analyse de la composante anodique. Ces particularités seront détaillées par la suite, et seront suivies d'une explication approfondie visant à améliorer l'exploitation de la réaction cathodique également.

3.1.1. CONTRIBUTION ANODIQUE – CINÉTIQUE DE DISSOLUTION ET DENSITÉ DE COURANT CRITIQUE

J_{CRIT}

Les aciers inoxydables, contrairement aux métaux actifs, ont la capacité de se recouvrir d'une couche d'oxyde particulièrement protectrice (couche passive) dans la plupart des milieux, et présentent donc des courants anodiques souvent très faibles. Cependant, lorsqu'exposés à des solutions suffisamment agressives, les aciers inoxydables peuvent perdre leur couche passive protectrice, devenir actifs et se corroder de façon généralisée [118]. Lors de la réalisation d'essais potentiodynamiques, cela entraîne une augmentation importante du courant anodique avec l'augmentation du potentiel pour des potentiels supérieurs à E_{corr} , comme dans le cas des métaux actifs. Néanmoins, il existe souvent un domaine de potentiels anodiques pour lequel la couche

passive est reformée. Cela entraîne, sur la courbe de polarisation d'un tel matériau, l'apparition d'un « pic d'activité » (**Figure 3.2**), comme c'est le cas dans les essais réalisées dans le cadre de cette étude [119]. Dans ce domaine de la courbe, le courant d'oxydation augmente avec l'augmentation du potentiel, puis diminue jusqu'à l'obtention d'un palier passif. Ce pic d'activité est donc le reflet de cette dualité de comportement actif-passif. La « montée » du courant correspond à la dissolution de l'acier inoxydable / formation du film passif. Cependant, l'inflexion qui apparaît rend difficile l'étude du domaine de dissolution, empêchant la détermination des paramètres $j_0^{anodique}$ et $b^{anodique}$ habituels.

Dans le cadre de la présente étude, et afin de pouvoir comprendre les évolutions de E_{corr} et de J_{corr} , le domaine de dissolution, situé entre E_{corr} et le pic d'activité, devrait être en toute rigueur étudié. Cependant, pour la raison qui vient d'être évoquée, il a été décidé d'étudier le courant maximum au sommet du pic d'activité, appelée densité de courant critique J_{crit} (i_p sur la **Figure 3.2**). Le J_{crit} sert souvent à classer la résistance à la corrosion des aciers [57]. En effet, Landolt [120] explique que la densité maximale de courant du pic d'activité dépend notamment de quatre facteurs : le transport de matière des produits de dissolution, le pH de l'électrolyte, la teneur en eau de l'électrolyte et la cinétique de dissolution active. Lorsque les trois premiers facteurs restent inchangés, l'évolution de J_{crit} reflète la cinétique de dissolution anodique du métal.

Toutefois, il est important de souligner que, si des changements du système venaient à impacter la cinétique de passivation dans le domaine anodique (liée au transport des produits de corrosion mentionné par Landolt [120]), le J_{crit} en serait également impacté. Il est de ce fait important de garder à l'esprit que l'utilisation de ce paramètre pour l'étude de la cinétique anodique de dissolution reste de nature indicative.

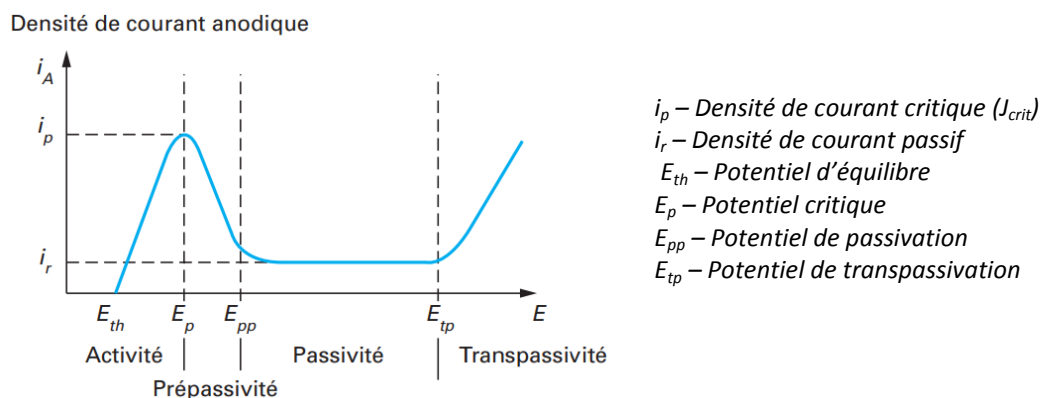


Figure 3.2 : Courbe de polarisation anodique d'un acier inoxydable monophasé en milieu acide (d'après [2])

3.1.2. CONTRIBUTION CATHODIQUE – REACTION D'ÉVOLUTION DE L'HYDROGÈNE (REH)

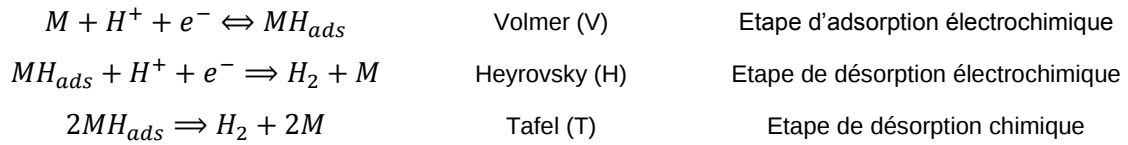
La réaction cathodique, et plus spécifiquement dans le cas des présents travaux la Réaction d'Évolution de l'Hydrogène (REH), peut jouer un rôle important dans la corrosion des métaux. Lorsqu'il s'agit d'étudier la cinétique de réaction de la REH à des potentiels sensiblement inférieurs au potentiel de corrosion, il est utile de faire référence aux paramètres cinétiques j_0 et b vus plus haut. Si une évolution de ces paramètres de la REH avec la déformation était mise en évidence, elle pourrait permettre à l'avenir de prévoir le comportement cathodique du matériau indépendamment

de la réaction anodique qui y serait associée dans le cadre de la corrosion. Pour ce faire, il est important d'abord d'introduire quelques notions des mécanismes de la REH.

Les bases de ces mécanismes ainsi que l'approche permettant de dévoiler des paramètres cinétiques relatifs aux étapes qui y sont associées sont détaillées ci-après.

3.1.2.1. Mécanismes de la REH et cinétique électrochimique

La Réaction d'Evolution de l'Hydrogène (REH) en milieu acide suit un mécanisme en plusieurs étapes [121]–[124] :



La première étape consiste en l'électro-adsorption de l'hydrogène présent dans le milieu sous forme de proton hydraté en milieu acide (noté H^+) sur un site métallique M . La deuxième étape correspond à la désorption de H_2 . Elle peut se faire électrochimiquement, après adsorption électrochimique d'un deuxième H^+ (étape de Heyrovsky), et/ou par désorption chimique par recombinaison de deux hydrogènes adsorbés (étape de Tafel) [4]. Parmi les nombreux travaux consacrés à la détermination du mécanisme de la REH sur différents métaux et dans différents milieux acides, la plupart indiquent que les étapes de Volmer et Heyrovsky suffisent pour décrire convenablement la REH [125]–[131]. En outre, comme constaté dans la littérature [4], [63], [64], l'étape de Heyrovsky inverse peut être négligée, étant donné que l'adsorption du dihydrogène H_2 reste improbable. Ainsi, la densité de courant J en fonction des vitesses v_i de chacune des étapes réactionnelles (Volmer et Heyrovsky) peut s'écrire :

$$-\frac{J}{F} = v_V + v_H \quad 3-4$$

avec F la constante de Faraday. Les vitesses des étapes réactionnelles dépendant de paramètres géométriques, cinétiques et thermodynamiques, elles peuvent à leur tour s'écrire :

$$v_i = \bar{k}_i f_i(a_{H^+}, \theta, \Gamma_i) \quad 3-5$$

Pour chaque étape, la vitesse est donc décrite comme étant fonction d'un paramètre f_i , qui dépend de l'activité a_{H^+} des ions H^+ , du taux de recouvrement en hydrogène adsorbé θ et du nombre de sites actifs associés à l'évolution de l'hydrogène Γ_i . v_i dépend aussi d'un facteur $\bar{k}_i$, qui s'exprime :

$$\bar{k}_i = \frac{k_b T}{h} \exp\left(-\frac{\overline{\Delta G}_i^*}{RT}\right) \quad 3-6$$

k_b est la constante de Boltzmann, h la constante de Planck et $\overline{\Delta G}_i^*$ l'énergie d'activation électrochimique, définie à son tour par :

$$\overline{\Delta G}_i^* = \Delta G_i^* + \beta_i FE \quad 3-7$$

où ΔG_i^* est l'énergie d'activation chimique, E la différence de potentiel par rapport au potentiel standard E_{H^+/H_2}^0 du couple H^+/H_2 et β_i le coefficient ou facteur de symétrie pour chacune des étapes, qui reflète l'activation d'un processus électrochimique sous l'action de l'application d'un potentiel.

L'expression de la densité de courant cathodique qui prend en compte les deux étapes de la REH considérées ici peut donc enfin s'écrire :

$$J = -F \frac{k_b T}{h} \left(f_V \exp\left(-\frac{\Delta G_V^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta_V FE}{RT}\right) + f_H \exp\left(-\frac{\Delta G_H^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta_H FE}{RT}\right) \right) \quad 3-8$$

En posant

$$j_{0_V}^{REH} = -F \frac{k_b T}{h} f_V \exp\left(-\frac{\Delta G_V^*}{RT}\right) \quad 3-9$$

$$j_{0_H}^{REH} = -F \frac{k_b T}{h} f_H \exp\left(-\frac{\Delta G_H^*}{RT}\right) \quad 3-10$$

$$b_V^{REH} = -\frac{RT}{\beta_V F} \quad 3-11$$

$$b_H^{REH} = -\frac{RT}{\beta_H F} \quad 3-12$$

l'expression de la densité de courant cathodique peut aussi s'écrire :

$$J = j_{0_V}^{REH} \exp\left(\frac{E}{b_V^{REH}}\right) + j_{0_H}^{REH} \exp\left(\frac{E}{b_H^{REH}}\right) \quad 3-13$$

Les facteurs pré-exponentiels $j_{0_i}^{REH}$ dépendent donc, en plus de certaines constantes, de la température, de l'activité des ions H^+ , du taux de recouvrement, du nombre de sites actifs et de

l'énergie d'activation chimique de l'étape réactionnelle. Les coefficients b_i^{REH} , quant à eux, sont proportionnels au facteur de symétrie de chacune des étapes de la réaction. Le facteur de symétrie, qui est lié à l'activation d'un processus électrochimique sous l'action d'un potentiel, dépend de la température et présente une composante enthalpique et une composante entropique. Il ne sera pas développé davantage ici.

L'équation **3-13** montre que, pour les hypothèses formulées, la densité de courant mesurée lors des courbes de polarisation cathodiques est la somme d'un terme de type exponentiel correspondant à l'étape d'adsorption électrochimique de Volmer, et d'un deuxième terme également exponentiel relatif à la désorption électrochimique de Heyrovsky. Par ajustement des courbes, il serait donc en théorie possible de remonter aux paramètres j_0 et b pour chacun de ces termes, et obtenir ainsi des renseignements sur la cinétique de chacune des étapes de la REH et éventuellement sur leur thermodynamique. Ce travail étant délicat, dans la présente étude une simple régression linéaire des courbes semi-logarithmiques sera effectuée. En effet, même si la relation est constituée de deux termes exponentiels, trois cas de figure impliquent une évolution linéaire de la courbe semi-logarithmique : 1- étape de Volmer cinétiquement déterminante ; 2- étape de Heyrovsky cinétiquement déterminante ; ou 3- des paramètres b strictement égaux pour les deux étapes. Si le troisième cas est improbable, les cas 1 et 2 sont tous les deux envisageables, et la prévalence de l'un ou de l'autre dépendra des valeurs de b . En fonction de la plage de potentiels cathodiques étudiés, les deux cas peuvent éventuellement être observés. Cela entraînerait un changement de la pente de la partie cathodique de la courbe semi-logarithmique en cours de balayage.

Les principaux liens entre le mécanisme de la REH et les mesures électrochimiques ayant été évoqués, davantage de précisions inhérentes à cette étude seront apportées lors de l'analyse des courbes de polarisation.

3.2. ELECTROCHIMIE EXPERIMENTALE

La majeure partie des essais électrochimiques décrits dans cette partie ont été réalisés au laboratoire de corrosion du Centre de Recherche de la société APERAM, à Isbergues (Pas-de-Calais) (**Figure 3.3**). Les essais de choix du milieu et du protocole ont quant à eux été effectués au sein du LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces), à Grenoble (Isère). Seul le montage expérimental du laboratoire d'APERAM sera détaillé.

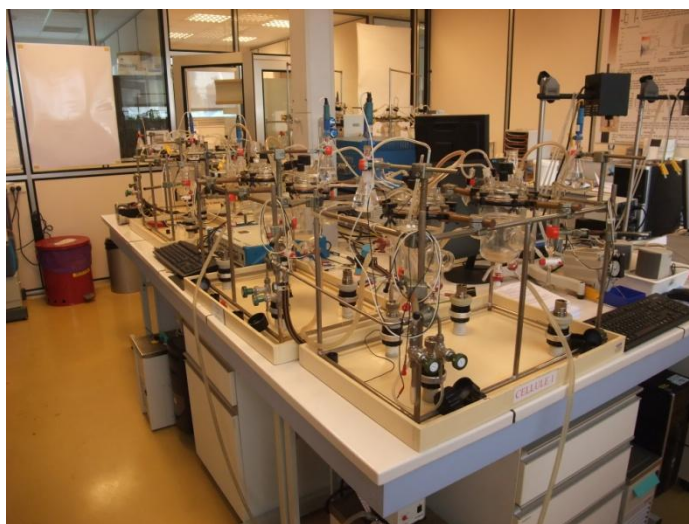


Figure 3.3 : Laboratoire de corrosion du Centre de Recherche d'APERAM - Isbergues

3.2.1. MONTAGE EXPERIMENTAL

Un montage à trois électrodes a été utilisé, l'électrode de référence étant une ECS (Electrode au Calomel Saturé), et la contre-électrode étant un disque en platine de 24 mm de diamètre. La contre électrode et l'échantillon (électrode de travail, surface circulaire de 18 mm de diamètre), sont placés face-à-face, à chaque extrémité de la cellule. L'électrode de référence est reliée à la cellule par une rallonge constituée d'un tuyau et d'une extrémité en verre fritté, plongée dans la cellule. A l'autre extrémité du tuyau, celui-ci est relié à un erlenmeyer positionné à l'extérieur de la cellule et rempli de solution saturée de chlorure de potassium dans laquelle se trouve l'électrode de référence.

La cellule a une capacité de 500 mL, qui est donc le volume de solution utilisé à chaque essai. Elle est constituée de verre borosilicate en configuration double parois, permettant ainsi l'utilisation d'un bain thermostaté pour une réalisation d'essais à température contrôlée.

Les essais ont été réalisés en milieu désoxygéné afin de s'assurer que la réaction cathodique consisterait en la réduction du proton en dihydrogène uniquement. Pour cela, une cellule de dégazage ayant également une capacité de 500 mL est reliée à l'arrivée de gaz et à la cellule d'essai. Ainsi, la solution est dans un premier temps versée dans la cellule de dégazage, où elle est soumise à un flux d'un mélange 92% azote / 8% hydrogène à un débit de 5,7 L/h, puis, au bout d'une heure, transférée par un système de tuyaux à la cellule d'essai. Il faut noter que le système est construit de façon à ce que la solution ne puisse pas être en contact avec l'air ambiant pendant l'étape de transfert ou pendant l'essai. Le débit de gaz et le temps de dégazage font partie d'un protocole utilisé par le personnel du laboratoire, permettant une désoxygénation des milieux acides.

L'ensemble composé par la cellule électrochimique ainsi que la cellule de dégazage est montré en **Figure 3.4**.

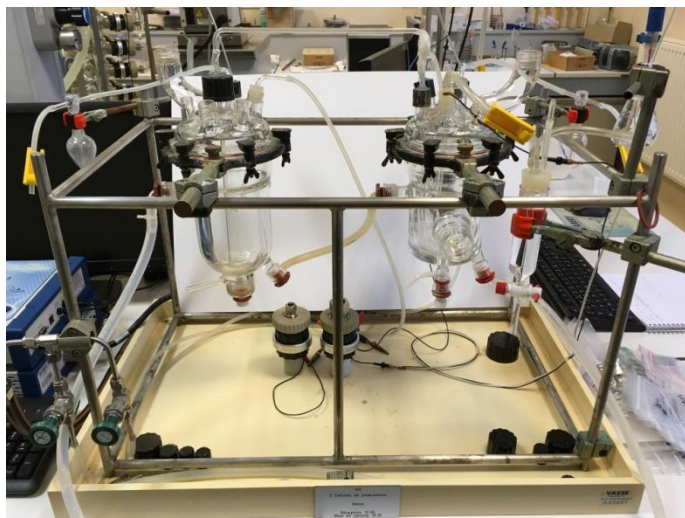


Figure 3.4 : Duo composé par la cellule de dégazage (gauche) et la cellule électrochimique (droite) utilisé pour les essais électrochimiques macroscopiques

3.2.2. CHOIX DU MILIEU, DEPASSIVATION ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Afin de permettre l'étude de la dissolution du métal mais également de la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH), il est important que le milieu soit choisi de façon à ce que la couche passive d'oxyde présente sur la surface des aciers inoxydables puisse être supprimée ou au moins fortement détériorée, et qu'elle ne se reforme pas en cours d'essai (mise à part par passivation anodique). Il a également été souhaité, dans le cadre de cette thèse, que le domaine anodique permette l'obtention de deux régions distinctes de dissolution, une pour la phase ferritique et l'autre pour la phase austénitique. En effet, comme il a été montré dans la thèse de Ruel [132], dans des milieux acides avec présence de chlorures, deux pics d'activité peuvent apparaître lors des essais potentiodynamiques des aciers inoxydables duplex, au lieu d'un seul pour les aciers inoxydables monophasés. Chaque pic correspond à la réactivité d'une phase cristallographique de l'acier, et leur présence dans le cadre de ces travaux pourrait permettre une première approche du rôle de la réaction anodique de chacune des phases dans la corrosion des duplex.

Dans le but de vérifier que le milieu permettait l'obtention de ces deux pics, et étant donné que la concentration en NaCl peut être un facteur influant sur leur séparation, des courbes de polarisation anodique ont été tracées dans des milieux H_2SO_4 à pH proche de 0,5 (H_2SO_4 0,07 M), pour deux concentrations en NaCl distinctes (**Figure 3.5a**). L'acide sulfurique a été choisi afin de faciliter l'interprétation des résultats de la REH lors de la confrontation avec les résultats de la littérature, étant donné que la plupart des études sur le sujet l'utilisent (Chapitre 1). La concentration en acide permettant d'avoir un pH d'environ 0,5 laisse une marge par rapport aux pH minimums de passivation de ces aciers, qui sont souvent légèrement supérieurs ou égaux à 1,0 [132]. Les échantillons d'acier inoxydable lean duplex S32304 utilisés ont préalablement été polis jusqu'au niveau 3 μm de suspension diamantée.

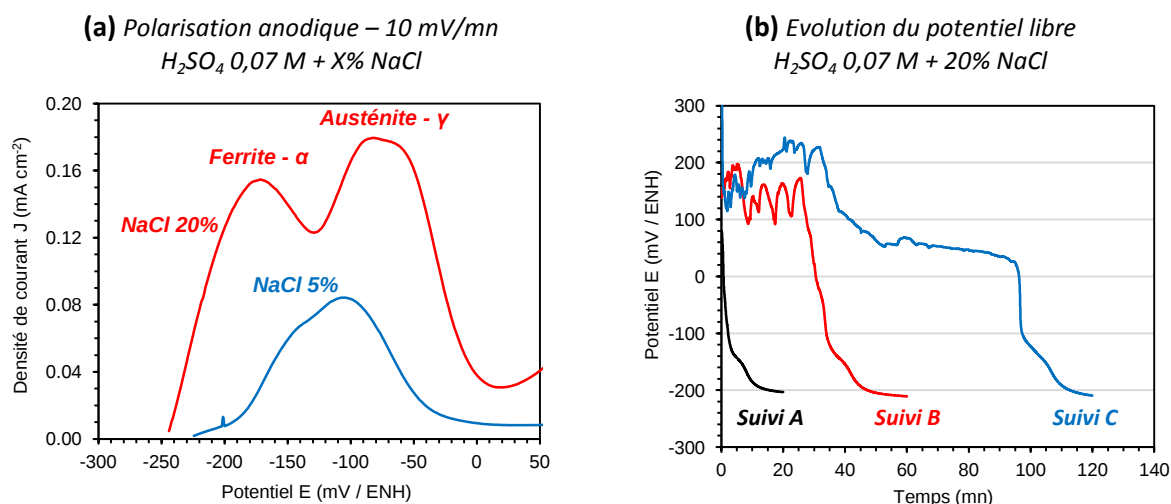


Figure 3.5 : Essais électrochimiques à température ambiante sur l'acier inoxydable lean duplex S32304 non déformé et poli jusqu'à suspension diamantée 3 μm : (a) Polarisation anodique en milieu H_2SO_4 0,07 M, montrant la présence de deux pics d'activités pour une concentration de 200 g/L de NaCl ; (b) Répétitions du suivi du potentiel libre en milieu H_2SO_4 0,07M + 20% NaCl montrant le caractère aléatoire de la durée de dépassivation

Les courbes de polarisation montrent que dans le milieu acide utilisé, la concentration en NaCl de 50 g/L ne permet pas la distinction des deux pics d'activité. Cependant, avec 200 g/L de NaCl, les deux pics sont bien observés. Comme démontré dans des travaux précédents [132], le pic à potentiels plus cathodiques correspond à la dissolution-passivation de la phase ferritique, et le pic à potentiels plus anodiques à la phase austénitique.

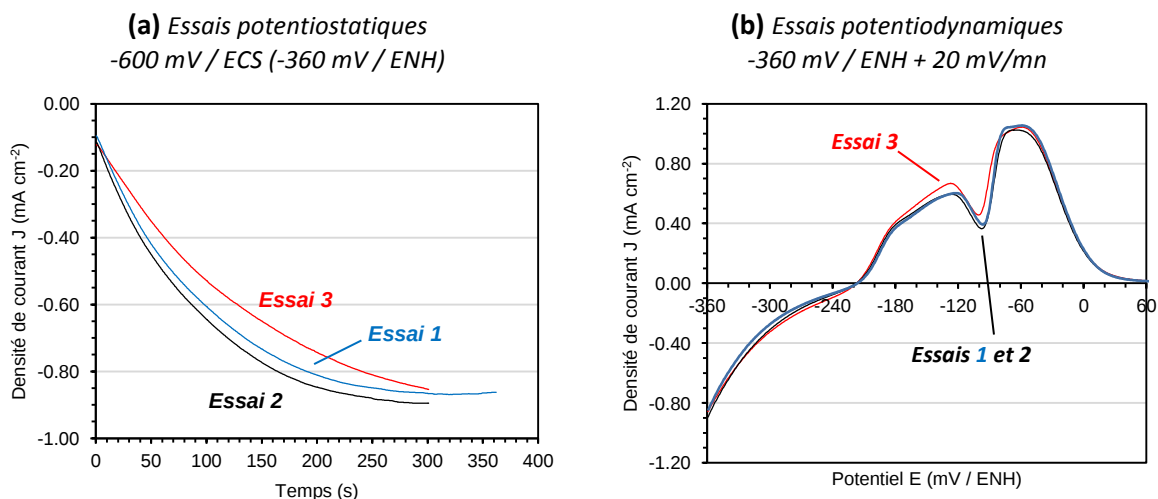


Figure 3.6 : Acier inoxydable lean duplex S32304 non déformé poli OPS en milieu H_2SO_4 0,07 M, 200 g/L de NaCl à 23°C : (a) Maintien cathodique à -600 mV / ECS (-360 mV / ENH) pour dépassivation ; (b) Courbes de polarisation à partir du potentiel de maintien cathodique et vers les potentiels anodiques à +20 mV/mn

Il est à noter que ces courbes de polarisation ont été tracées après stabilisation du potentiel libre. Cette étape est très importante, car elle assure la détérioration de la couche passive. Cependant, la durée de stabilisation peut être plus ou moins longue, et présente un caractère aléatoire, comme le montrent les courbes de la **Figure 3.5b**. Le temps le plus long qui ait été observé est d'environ deux heures. Afin d'avoir un protocole expérimental avec une durée constante et

d'accélérer la dégradation de la couche passive, il a été décidé d'effectuer des maintiens potentiostatiques dans le domaine cathodique, et de poursuivre directement avec un essai potentiodynamique à partir du même potentiel, vers les potentiels anodiques (**Figure 3.6**). Une telle approche permettrait en outre d'évaluer à la fois les comportements cathodiques et anodiques à partir d'un seul et même essai. Il est à noter que, dans les présents travaux, un éventuel impact de la réaction cathodique préalable à la réaction anodique est donc négligé. Si les interprétations du domaine anodique menaient à des conclusions sur l'influence de la déformation sur la réaction d'oxydation du métal, elles devraient donc prendre en compte le rôle du dihydrogène produit, et son interaction avec le substrat métallique.

Pour le choix de la durée de maintien cathodique préalable à la réalisation des courbes de polarisation, un premier essai a été réalisé dans lequel la polarisation cathodique a été maintenue pendant environ une minute une fois le courant stabilisé (essai 1, durée totale 6 minutes), puis la courbe de polarisation a été tracée. Etant donné la quantité importante d'hydrogène produite pour ce potentiel, deux essais supplémentaires ont été effectués en réduisant le temps de maintien à 5 minutes, durée pour laquelle le premier échantillon avait déjà atteint la valeur de courant stable. L'analyse des trois courbes de polarisation ainsi obtenues montre une très bonne répétabilité, ce qui indique que 5 minutes suffisent à la dépassivation, ou du moins une dégradation importante de la couche passive de l'acier. Une prolongation du maintien au-delà de cette durée n'est donc pas nécessaire. Ces essais ont été réalisés sur des échantillons polis jusqu'au niveau de suspension à la silice colloïdale (suspension OPS), suivant le protocole de polissage défini dans le Chapitre 2.

Compte tenu de ces résultats, le protocole expérimental électrochimique est validé.

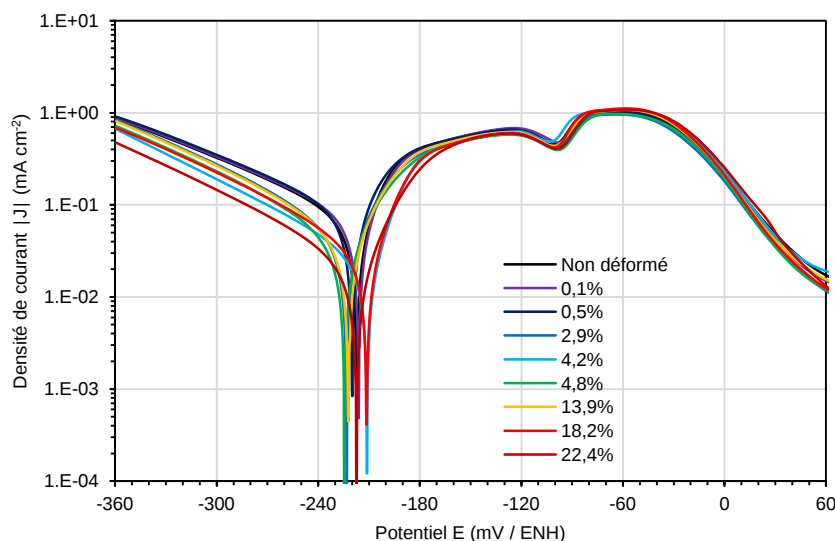
3.2.3. COURBES DE POLARISATION DE L'ACIER INOXYDABLE LEAN DUPLEX ET DES ACIERS MONOPHASES FERRITIQUE ET AUSTENITIQUE POUR DIFFÉRENTES CONDITIONS DE DEFORMATION

A partir du protocole électrochimique présenté ci-dessus, des courbes de polarisation ont été réalisées sur l'acier inoxydable lean duplex S32304 pour les différents niveaux de déformation. Les aciers monophasés ferritique et austénitique à compositions chimiques proches de celles de chacune des phases du lean duplex ont été soumis aux mêmes essais. Les conditions avec et sans présence de marches de glissement ont été évaluées séparément dans chacun des cas.

3.2.3.1. Courbes de polarisation sur l'acier inoxydable lean duplex S32304

Des exemples de courbes de polarisation pour les échantillons avec et sans marches de glissement d'acier inoxydable lean duplex sont donnés en **Figure 3.7**.

(a) Sans marche de glissement



(b) Avec marches de glissement

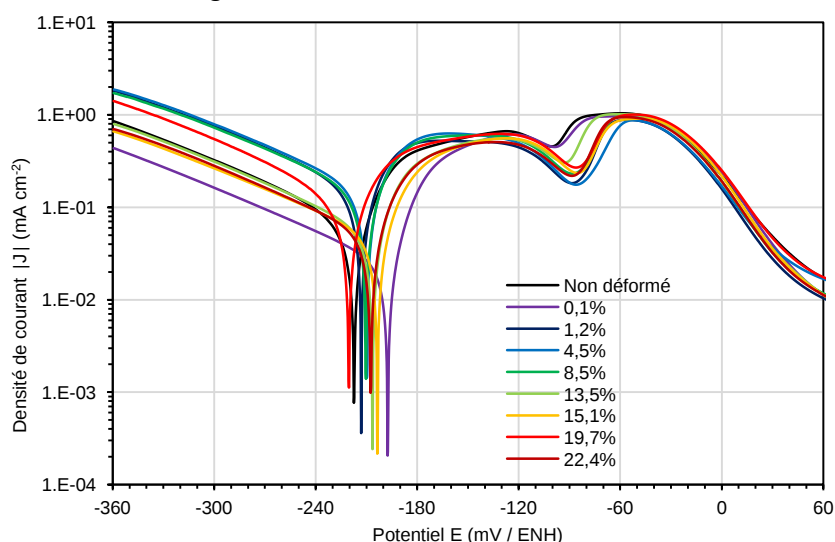


Figure 3.7 : Exemples de courbes de polarisation semi-logarithmiques de l'acier inoxydable lean duplex S32304 pour différents niveaux de déformation par traction avec et sans marches de glissement en milieu H_2SO_4 0,07M + NaCl 200 g/L désaéré après maintien potentiostatique à -360 mV/ENH pendant 5 mn puis balayage à + 20 mV/mn à 23°C

Ces quelques exemples de courbes montrent qu'il est difficile d'identifier des différences marquées en fonction du niveau de déformation. Pour les essais sans présence de marches de glissement, les courbes apparaissent bien superposées dans le domaine anodique. Malgré le fait que des différences en termes de potentiel de corrosion et de courants cathodiques soient observées, aucune conclusion à partir de la simple analyse visuelle des courbes ne peut être faite. En ce qui concerne les essais avec présence de marches de glissement, les écarts entre les courbes semblent être accrus, mais une étude uniquement basée sur l'aspect général reste peu pertinente. Seule l'étude des paramètres caractéristiques de la totalité des courbes permettra d'identifier ou non l'influence de la déformation plastique sur le comportement électrochimique. Ce travail sera réalisé en distinguant les paramètres caractéristiques autour du potentiel de corrosion, de la réaction anodique et de la réaction cathodique, respectivement dans les parties 3.3, 3.4 et 3.5.

3.2.3.2. Courbes de polarisation sur aciers monophasés

Des courbes de polarisation suivant le protocole expérimental électrochimique présenté plus haut ont été réalisées sur les échantillons d'aciers monophasés ferritique et austénitique. Dans un premier temps, des essais sur l'état non déformé ont permis d'observer la présence des pics d'activité, et de comparer ces courbes à celles du lean duplex (Figure 3.8).

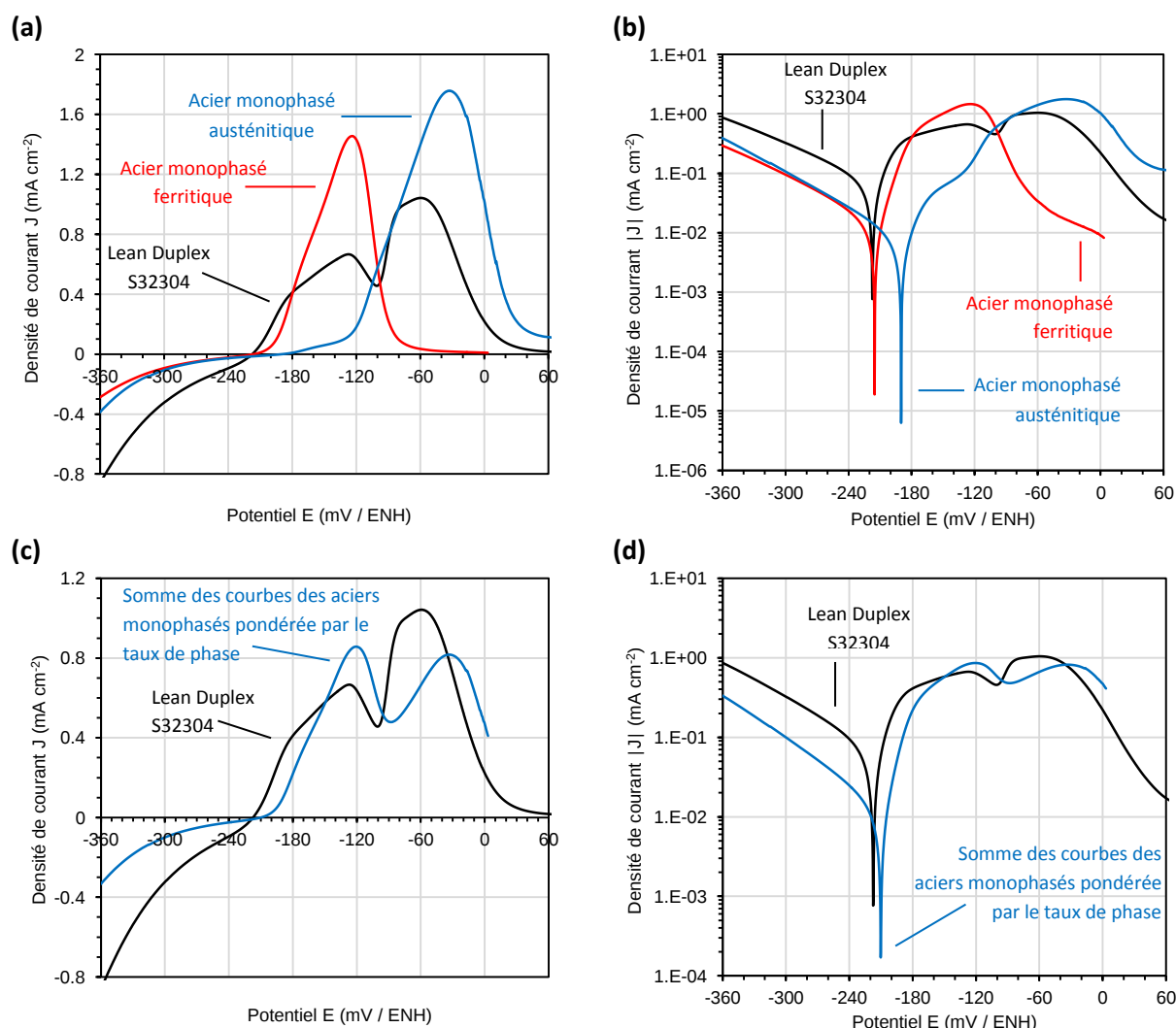


Figure 3.8 : Courbes de polarisation des aciers monophasés ferritique et austénite à composition chimique proche de chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304 en milieu H_2SO_4 0,07M + NaCl 200 g/L désaéré après maintien potentiostatique à -360 mV/ENH pendant 5 mn puis balayage à + 20 mV/mn à 23°C : (a) et (b) comparaison avec le lean duplex ; (c) et (d) somme des courbes des aciers monophasés pondérée par le taux de chacune des phases dans le lean duplex (54% ferrite et 46% austénite)

Dans le domaine anodique de chacune des courbes sur aciers monophasés, le pic d'activité correspond bien à un des deux pics de la courbe sur l'acier inoxydable lean duplex en termes de potentiel. Le pic de l'acier ferritique se trouve dans la même gamme de potentiels que le pic le plus cathodique de l'acier biphasé, alors que le pic de l'acier austénitique se trouve à des potentiels plus anodiques, et correspond au deuxième pic du duplex. Cela est en accord avec les travaux de Ruel [132], [133], qui avait démontré par dissolution électrochimique sélective que, lorsque deux pics d'activité sont observés sur les courbes de polarisation des duplex, le pic à potentiels plus bas

correspond à la dissolution de la phase ferritique, tandis que le pic à potentiels plus hauts est lié à la phase austénitique (**Figure 3.9**). Dans le cas présent, la similitude entre les domaines de potentiels des courbes sur aciers monophasés et la courbe de l'acier inoxydable lean duplex met en évidence le fait que, pour un milieu donné, ces domaines sont intimement liés à la composition chimique des alliages. La somme pondérée des courbes de polarisation vient confirmer cela.

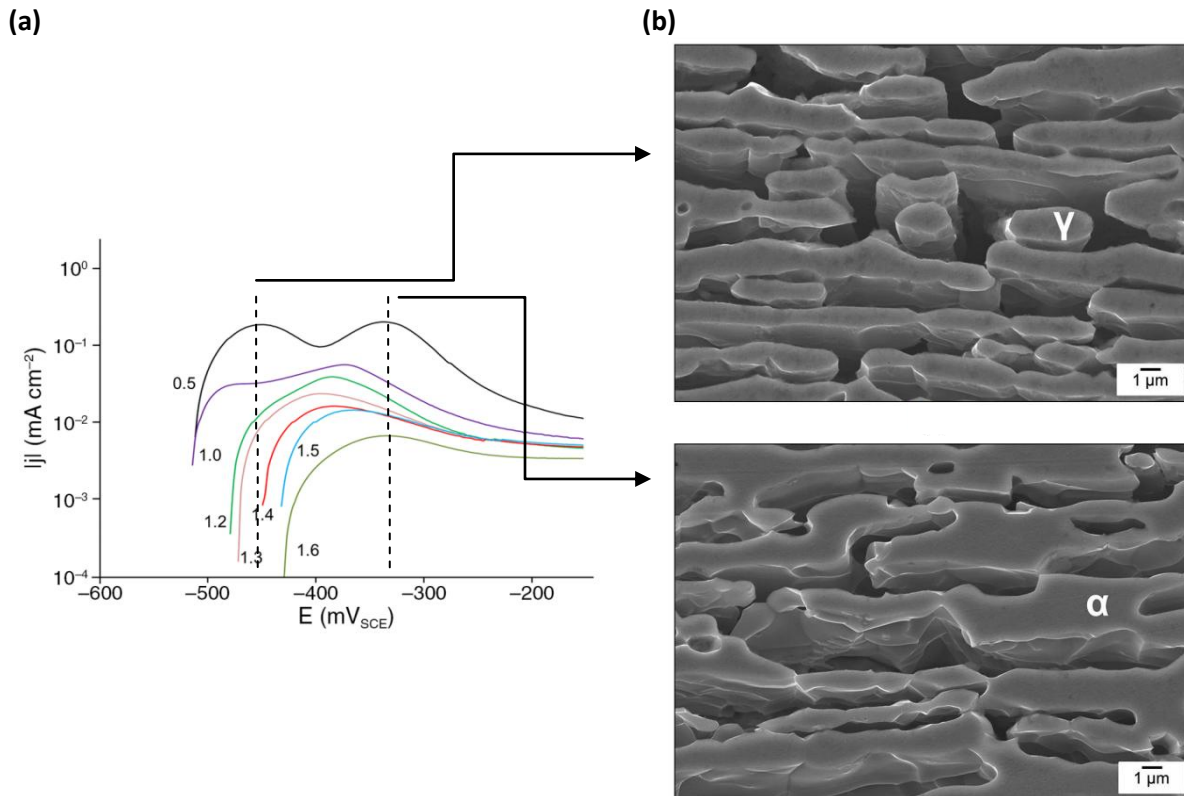


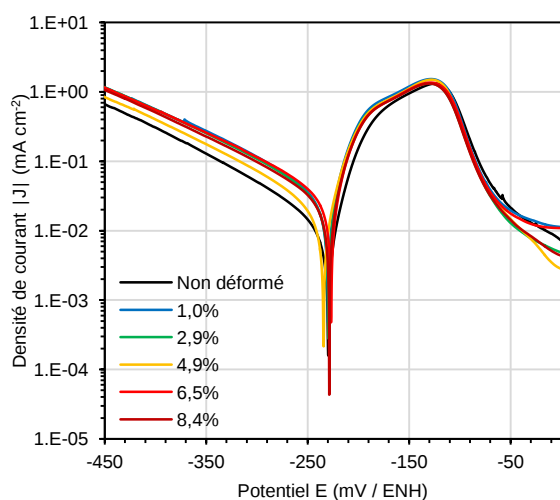
Figure 3.9 : Comportement électrochimique anodique de l'acier S32304 dans une solution désaérée de HCl et NaCl 260 g/L : (a) courbes de polarisation à différents pH, montrant deux pics d'activité à pH 0,5 ; (b) images MEB de la microstructure après maintien potentiostatique aux potentiels de chacun des pics d'activité à pH 0,5 pendant 24h montrant la dissolution sélective de la ferrite α pour le pic à potentiel moins élevé, et celle de l'austénite γ pour le pic à potentiel plus élevé (d'après [133])

Malgré la ressemblance des courbes de polarisation des aciers monophasés et de l'acier inoxydable lean duplex, il est important de souligner que la forme des pics d'activité diffère entre ces deux types d'échantillons. En effet, alors que les pics d'activité des aciers monophasés sont presque symétriques, ceux du duplex ne le sont pas, et présentent des « épaulements ». Ce phénomène est d'autant plus marqué sur le pic de la phase ferritique. Les aspects de microstructure qui mènent à ces formes de courbes ne seront pas traités ici.

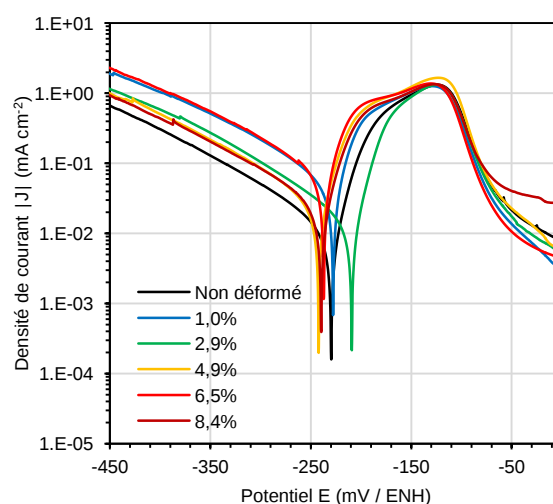
En ce qui concerne le domaine cathodique, les courbes des aciers monophasés présentent des courants nettement inférieurs en valeur absolue à ceux du lean duplex, et ce même après la somme pondérée des courbes. Cela montre que, au-delà de la composition chimique, les différences de paramètres de microstructure sont ici probablement à l'origine de ces écarts. Effectivement, une différence importante de taille de grain avait été constatée entre les aciers monophasés et l'acier inoxydable duplex, ce qui peut être un des paramètres à l'origine des écarts observés.

Des courbes de polarisation ont ensuite été tracées pour les aciers monophasés après déformation plastique par traction. Quelques exemples en sont donnés en **Figure 3.10**. L'analyse visuelle des courbes semi-logarithmiques des échantillons d'acier ferritique sans marches montre que les courants anodiques et surtout les courants cathodiques sont légèrement plus importants sur les états déformés que sur l'échantillon non déformé. Ces écarts augmentent pour les échantillons avec marches de glissement. En ce qui concerne l'acier austénitique sans marche, les courbes se superposent parfaitement, et aucune évolution n'est observée. Cependant, des variations apparaissent avec la présence de marches.

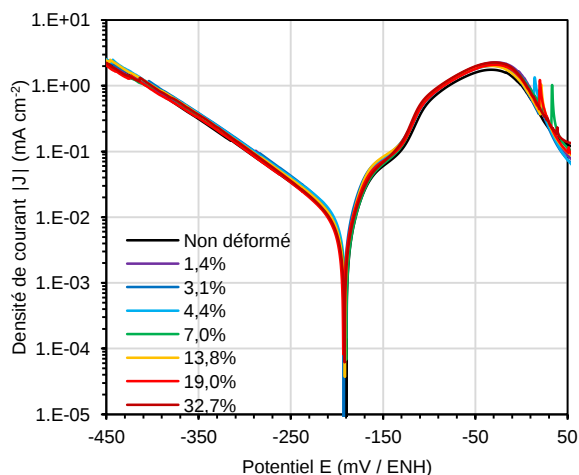
(a) Monophasé ferritique – Sans marche



(b) Monophasé ferritique – Avec marches



(c) Monophasé austénitique – Sans marche



(d) Monophasé austénitique – Avec marches

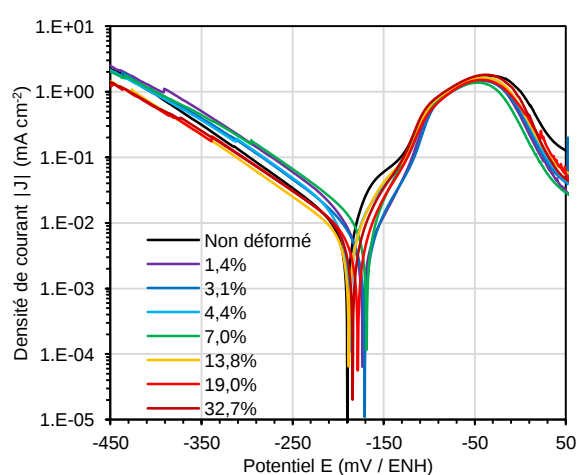


Figure 3.10 : Exemples de courbes de polarisation semi-logarithmiques des aciers monophasés à composition chimique proche de chacune des phases du lean duplex S32304 pour différents niveaux de déformation par traction en milieu H_2SO_4 0,07M + NaCl 200 g/L désaéré après maintien potentiostatique à -360 mV/ENH pendant 5 mn puis balayage à + 20 mV/mn à 23°C : (a) acier monophasé ferritique sans présence de marches de glissement ; (b) acier monophasé ferritique avec marches de glissement ; (c) acier monophasé austénitique sans marches de glissement ; (d) acier monophasé austénitique avec marches de glissement

Afin de pouvoir mieux étudier l'éventuel impact de la déformation sur la corrosion de ces matériaux, les paramètres caractéristiques des courbes seront évalués parallèlement à ceux de l'acier inoxydable lean duplex par la suite.

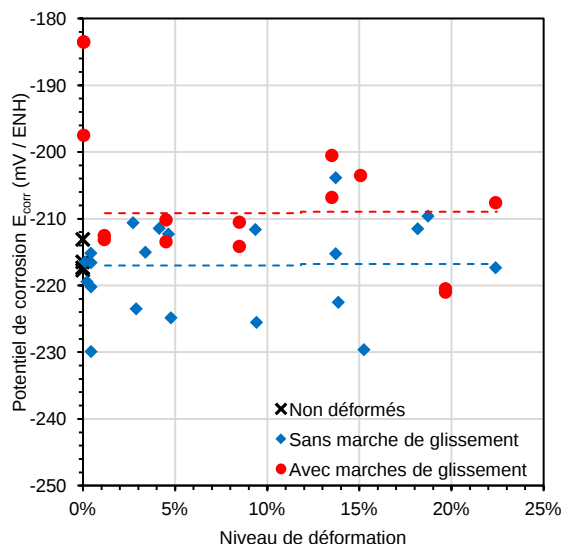
3.3. INFLUENCE DE LA DEFORMATION PLASTIQUE SUR LA RESISTANCE A LA CORROSION

Afin d'évaluer l'impact de la déformation plastique sur la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable lean duplex S32304 ainsi que sur celle des aciers monophasés, les paramètres caractéristiques des courbes de polarisation seront étudiés. Dans la partie qui suit, le potentiel de corrosion et la densité de courant de corrosion seront analysés.

3.3.1. CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE LEAN DUPLEX S32304

Le potentiel et la densité du courant de corrosion ont été déterminés pour toutes les courbes de polarisation tracées sur l'acier inoxydable lean duplex (**Figure 3.11**). Le potentiel E_{corr} a été pris à l'endroit où la courbe présente une valeur de densité de courant global nulle, et la densité de courant de corrosion J_{corr} a été déterminée à partir de la droite de Tafel de la branche cathodique.

(a) E_{corr} – Potentiel de corrosion



(b) J_{corr} – Densité de courant de corrosion

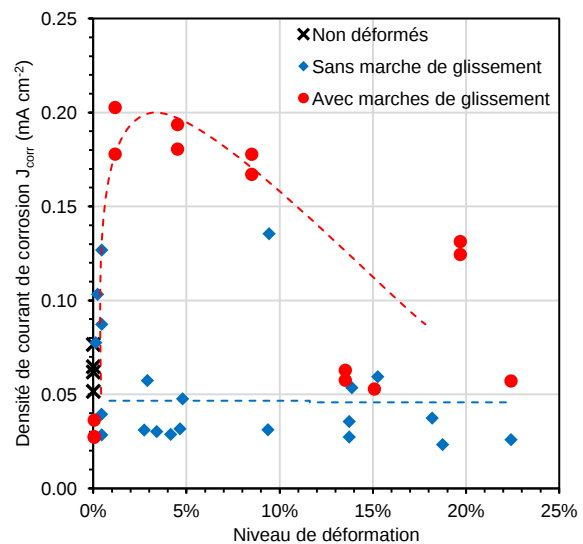


Figure 3.11 : Evolution des paramètres de corrosion de l'acier inoxydable lean duplex S32304 en milieu H_2SO_4 0,07 M + NaCl 200 g/L à 23°C en fonction du niveau de déformation avec et sans l'impact de l'émergence de marches de glissement en surface : (a) Potentiel de corrosion E_{corr} ; (b) Densité de courant de corrosion J_{corr}

Malgré des variations locales en fonction du niveau de déformation, le potentiel de corrosion ne montre pas d'évolution globale particulière au sein de chacun des groupes d'échantillons (avec ou sans marches de glissement). Une différence nette est cependant observée entre les échantillons avec ou sans la présence de marches en surface. D'une manière globale, les échantillons pour lesquels les marches ayant émergé lors de la déformation ont été conservées présentent un potentiel de corrosion plus élevé et peuvent donc être considérés comme étant légèrement plus nobles que les échantillons sans marche. De plus, les échantillons sans marche semblent avoir un potentiel de corrosion plus proche de celui de l'état non déformé. Cela signifie que les marches de glissement ennobliraient légèrement le matériau.

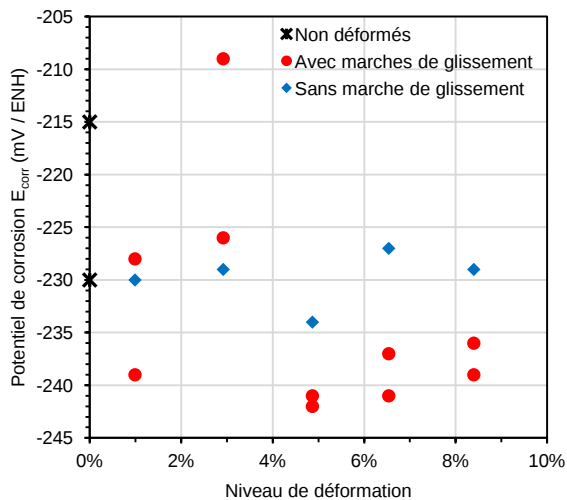
Les densités de courant de corrosion révèlent néanmoins une influence négative de l'émergence des marches de glissement sur la vitesse de corrosion du lean duplex S32304. Alors que l'augmentation du niveau de déformation ne semble pas impacter les vitesses de corrosion du

matériau lorsque les marches ont été supprimées, les échantillons avec marches de glissement voient leur vitesse de dégradation accrue. Ainsi, la densité de courant de corrosion des échantillons avec marches augmente très rapidement avec la déformation plastique jusqu'à un niveau d'environ 3% (vitesse de corrosion multipliée par un facteur d'environ 4 par rapport à l'état non déformé), puis diminue pour se rapprocher de la valeur de l'acier non déformé.

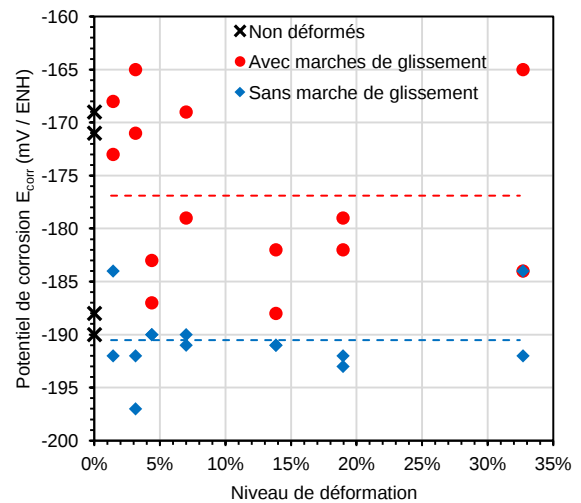
3.3.2. CORROSION DES ACIERS MONOPHASES FERRITIQUE ET AUSTENITIQUE

Les valeurs des paramètres de corrosion des aciers monophasés apparaissent en **Figure 3.12**.

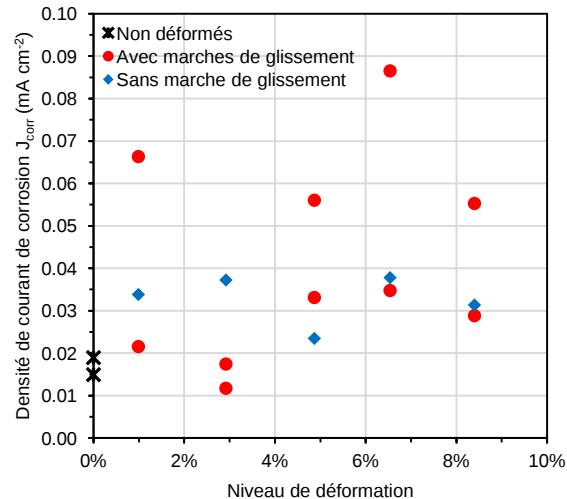
(a) E_{corr} - Monophasé ferritique



(b) E_{corr} - Monophasé austénitique



(c) J_{corr} - Monophasé ferritique



(d) J_{corr} - Monophasé austénitique

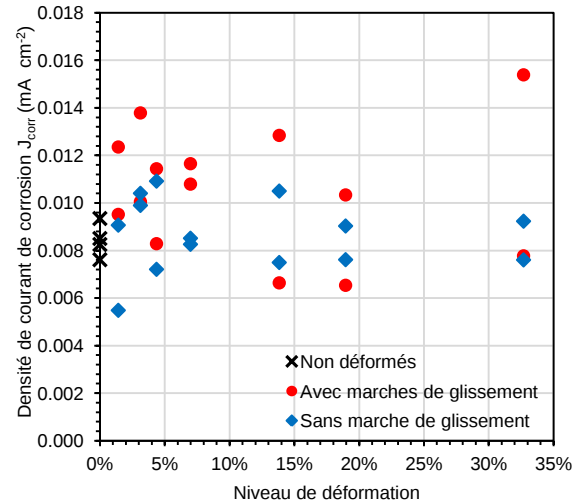


Figure 3.12 : Evolution des paramètres de corrosion des aciers monophasés à composition chimique proche de chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304 en milieu H_2SO_4 0,07 M + NaCl 200 g/L à 23°C en fonction du niveau de déformation avec et sans l'impact de l'émergence de marches de glissement en surface : (a) Potentiel de corrosion E_{corr} pour l'acier ferritique ; (b) Potentiel de corrosion E_{corr} pour l'acier austénitique ; (c) Densité de courant de corrosion J_{corr} pour l'acier ferritique ; (d) Densité de courant de corrosion J_{corr} pour l'acier austénitique

Malgré le fait qu'il soit difficile de dégager des tendances à partir des résultats sur les aciers monophasés (**Figure 3.12**), l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier austénitique rappelle le comportement observé sur l'acier inoxydable lean duplex. Effectivement, le potentiel de corrosion est en moyenne plus élevé pour les échantillons avec présence de marches de glissement que sans marche. En outre, l'écart est légèrement supérieur à celui observé sur l'acier biphasé. Les valeurs de E_{corr} pour l'acier monophasé ferritique, ainsi que celles de J_{corr} pour les nuances ferritique et austénitique sont dispersées et aucune conclusion ne peut en être faite.

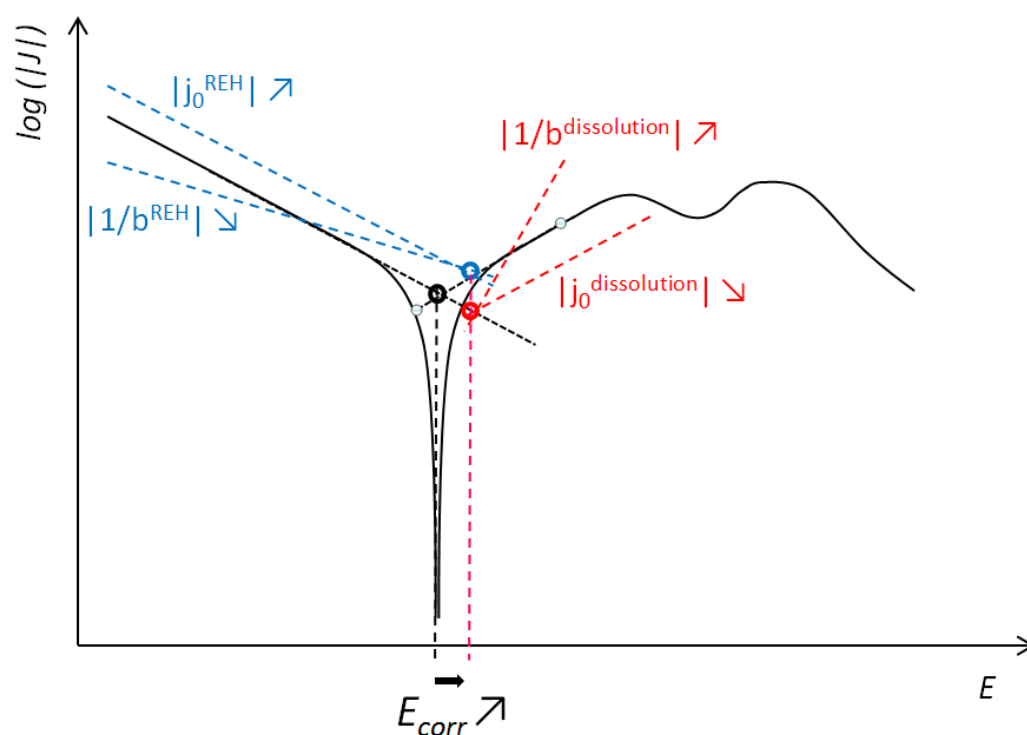
3.3.3. RESUME SUR L'INFLUENCE DE LA DEFORMATION SUR LA CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE LEAN DUPLEX ET CONTRIBUTIONS POSSIBLES DES REACTIONS ANODIQUE ET CATHODIQUE

Malgré la forte ressemblance des courbes de polarisation de l'acier inoxydable lean duplex S32304 pour les différentes conditions, et des valeurs de paramètres caractéristiques des courbes parfois très dispersées, un impact de la déformation sur la corrosion de l'acier a été observé. Ainsi, le potentiel de corrosion de l'acier déformé présentant des marches de glissement en surface s'est avéré légèrement plus élevé (environ 10 mV en moyenne) que pour les états déformé sans marche et non déformé, sans qu'il n'y ait pour autant d'évolution remarquable en fonction du niveau de déformation.

Parallèlement à ce léger ennoblissement engendré par les marches de glissement, une augmentation des vitesses de corrosion pour les mêmes conditions a été observée. En effet, les valeurs de densité de courant de corrosion du lean duplex S32304 montrent une évolution non monotone de la vitesse de corrosion pour les échantillons avec marches. Pour les faibles déformations (jusqu'à environ 3%), la vitesse de corrosion augmente rapidement (multiplication par un facteur d'environ 4), puis diminue pour les niveaux de déformation supérieurs et se rapproche des valeurs de l'état non déformé. Ces évolutions sont représentées sur le schéma de la **Figure 3.13**.

Une remarque mérite d'être faite sur l'évolution de la surface projetée des échantillons présentant des marches de glissement. Effectivement, l'émergence de marches transforme une surface qui était au départ plane, en une surface rugueuse et avec une aire totale développée plus importante. Cependant, l'hypothèse qui consisterait à dire que l'évolution observée des densités de courant de corrosion serait due à cette augmentation de surface peut rapidement être infirmée par l'analyse des images AFM. Le calcul de la surface développée pour les échantillons pour lesquels le maximum de courant a été observé (environ 3% de déformation) a été réalisé. Les résultats indiquent une augmentation de surface inférieure à 1% pour toutes les images. Pour l'exemple montré en **Figure 3.14**, une aire développée de 25,0463 μm^2 a été mesurée. Cela signifie une augmentation de 0,2% de la surface par rapport aux 25 μm^2 de l'aire de l'image projetée. Etant donné que les valeurs de densités de courant pour ce niveau de déformation ont été multipliées par un facteur d'environ 4, la surface développée n'explique pas les résultats obtenus.

(a) Augmentation de E_{corr} :



(b) Augmentation de J_{corr} :

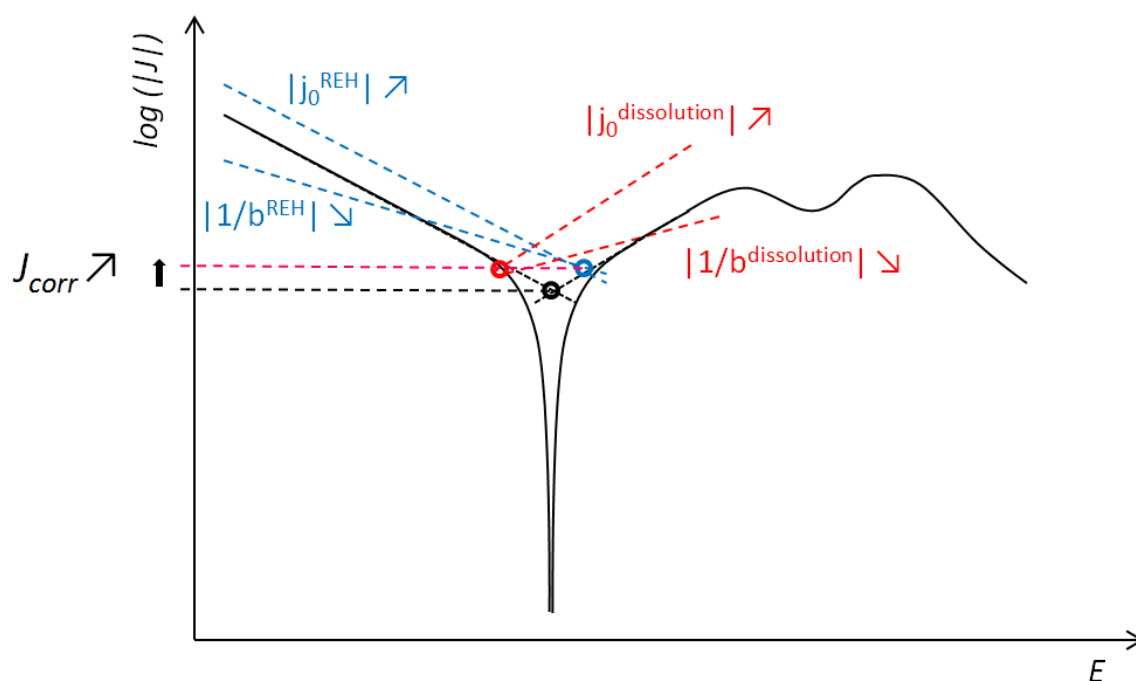


Figure 3.13 : Schéma des changements dans les cinétiques cathodique et anodique pouvant entraîner une augmentation de (a) E_{corr} et de (b) J_{corr} de l'acier inoxydable lean duplex présentant des marches de glissement après déformation plastique

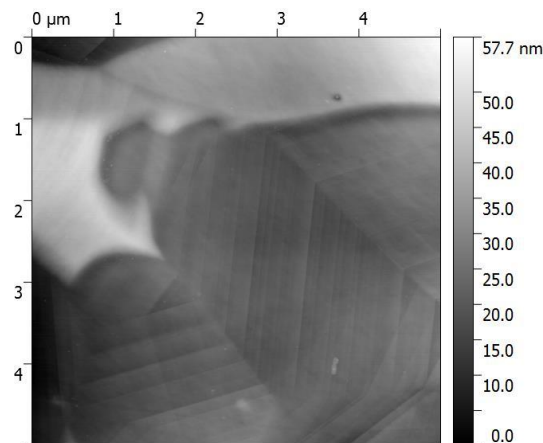


Figure 3.14 : Image AFM de l'acier inoxydable lean duplex S32304 poli puis déformé à 3,2% pour laquelle une augmentation de la surface de 0,2% due à l'émergence des marches de glissement a été mesurée

Dans le but d'évaluer comment les réactions cathodique et anodique auraient pu générer ces comportements, des variations hypothétiques de la cinétique de la REH via les paramètres b et j_0 sont représentées par des lignes pointillées (sans prendre en compte les différentes étapes de la réaction). Cela a également été fait pour la cinétique de dissolution du métal, même si ces paramètres ne peuvent pas être déterminés dans le cas des présents travaux. Il apparaît que les changements qui permettraient d'obtenir à la fois une augmentation de E_{corr} et de J_{corr} sont de nature cathodique. En effet, des évolutions opposées des paramètres anodiques seraient nécessaires pour observer les mêmes résultats. Cela signifie que, dans l'hypothèse où les variations observées des paramètres de corrosion seraient le résultat de l'impact des marches de glissement sur une seule des composantes du système, cette composante serait la réaction cathodique. Il est important de souligner que, néanmoins, les changements de E_{corr} et J_{corr} peuvent également être le résultat d'effets concomitants sur les cinétiques cathodique et anodique, ce qui n'est pas représenté sur le schéma. De plus, le schéma simplifie l'évolution de J_{corr} , qui est en réalité de nature non monotone comme vu plus haut.

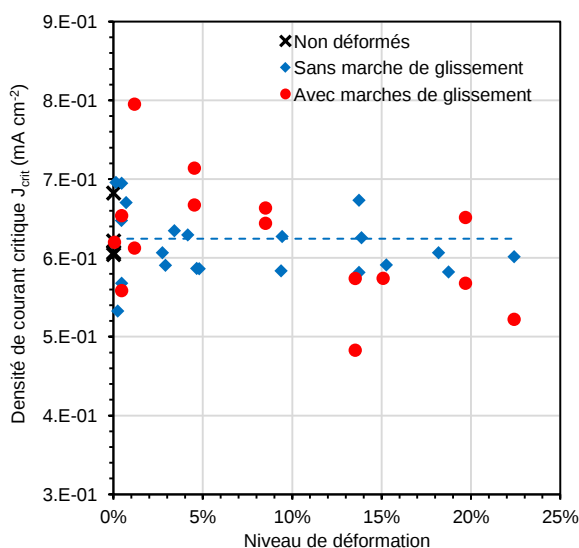
Malgré une dispersion importante des valeurs de E_{corr} et J_{corr} pour les aciers monophasés, des valeurs de E_{corr} plus élevées sur les échantillons déformés avec marches de glissement ont également été observées sur l'acier austénitique. Étant donné que cette variation va dans le même sens que les variations de E_{corr} sur le duplex, cela mène à penser que les résultats sur l'acier biphasé pourraient être liés à un impact des marches sur sa phase austénitique. De plus, étant donné que pour le lean duplex les paramètres E_{corr} et J_{corr} sont faiblement dépendants de la dissolution de la phase austénitique (domaine de dissolution de l'austénite à potentiels nettement supérieurs à E_{corr} – pic d'activité le plus anodique), cela laisse présager que, si la différence de E_{corr} était effectivement due uniquement à la phase austénitique, elle serait probablement une conséquence d'un impact sur la réaction cathodique à sa surface. En outre, ces évolutions seraient en accord avec l'explication avancée plus haut, selon laquelle les augmentations simultanées de E_{corr} et de J_{corr} seraient dues à la réaction cathodique, dans l'hypothèse où une seule des réactions anodique ou cathodique était impactée par les marches de glissement.

Les deux parties qui suivent permettront de mettre en évidence les évolutions des domaines anodique et cathodique des courbes de polarisation, et viendront infirmer ou confirmer les interprétations qui viennent d'être formulées.

3.4. REACTION ANODIQUE – ROLE DE LA CINETIQUE DE DISSOLUTION VIA J_{crit}

Les valeurs des densités de courant critique déterminées à partir des courbes de polarisation sur l'acier inoxydable lean duplex S32304 sont données en **Figure 3.15**. Ces valeurs correspondent au courant maximum de chacun des deux pics d'activités de la courbe anodique obtenue après soustraction de la contribution cathodique pour chacune des courbes de polarisation.

(a) J_{crit} – Ferrite lean duplex S32304



(b) J_{crit} – Austenite lean duplex S32304

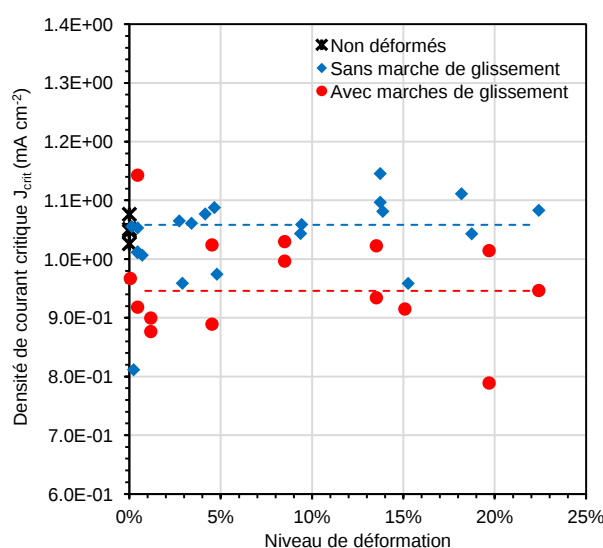
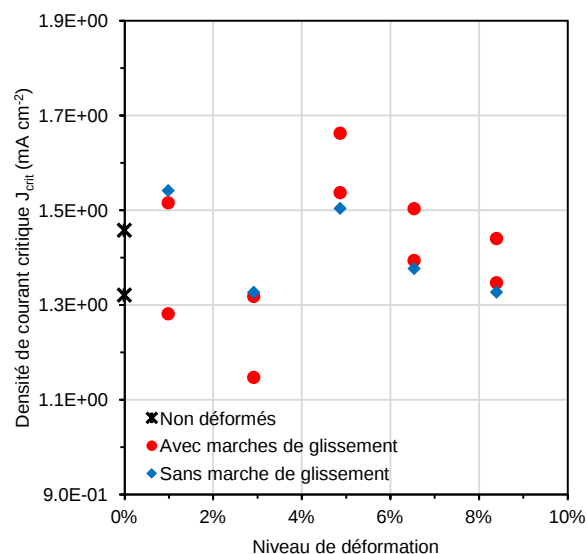


Figure 3.15 : Evolution de la densité de courant critique J_{crit} de chacun des pics d'activité de l'acier inoxydable lean duplex S32304 en milieu H_2SO_4 0,07 M + NaCl 200 g/L à 23°C en fonction du niveau de déformation avec et sans l'impact de l'émergence de marches de glissement en surface : (a) J_{crit} du pic d'activité correspondant à la phase ferritique ; (b) J_{crit} du pic d'activité correspondant à la phase austénitique

Mise à part les valeurs pour la phase ferritique des échantillons avec marches de glissement, pour lesquelles il est difficile de conclure, la densité du courant critique semble ne pas évoluer en fonction du niveau de déformation. Dans le cas de la phase austénitique, les valeurs sont globalement moins élevées sur les échantillons avec marches de glissement que sans marche. Les valeurs des échantillons sans marche sont d'ailleurs proches de celles des échantillons non déformés.

Pour les aciers monophasés, les résultats sont similaires à ceux obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier inoxydable lean duplex. En effet, alors qu'aucune tendance évidente n'est observée pour l'acier ferritique, l'acier austénitique présente des valeurs de J_{crit} supérieures lorsqu'il est déformé et que les marches de glissement sont supprimées, sans qu'il n'y ait pour autant une évolution en fonction du niveau de déformation dans ce cas. Pour les échantillons avec marches, avec l'augmentation du niveau de déformation, les valeurs de J_{crit} se rapprochent légèrement de celles des échantillons sans marche. L'écart entre les valeurs des échantillons avec et sans marche de glissement est plus marqué que celui observé sur l'acier inoxydable lean duplex. En effet, dans le cas de l'acier biphasé, la densité de courant critique de l'austénite était en moyenne inférieure d'environ 10% pour les échantillons avec marches par rapport aux échantillons sans marche, tandis que pour l'acier monophasé austénitique cet écart est d'environ 25%.

(a) J_{crit} – Monophasé ferritique



(b) J_{crit} – Monophasé austénitique

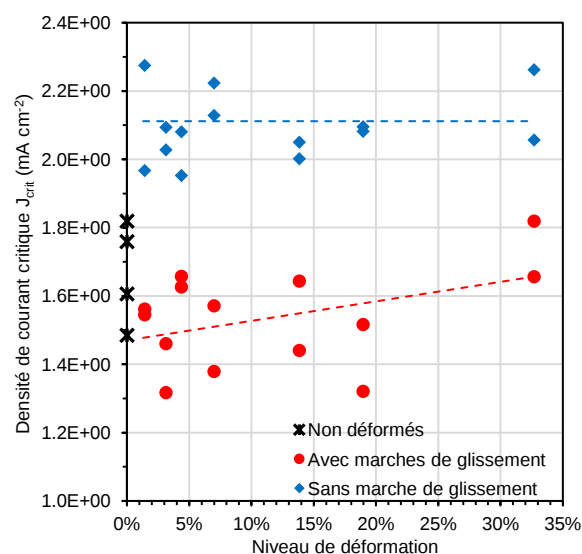


Figure 3.16 : Evolution de la densité de courant critique J_{crit} des aciers monophasés à compositions chimiques proches de celles de chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304 en milieu H_2SO_4 0,07 M + NaCl 200 g/L à 23°C en fonction du niveau de déformation avec et sans l'impact de l'émergence de marches de glissement en surface : (a) J_{crit} de l'acier monophasé ferritique ; (b) J_{crit} de l'acier monophasé austénitique

3.4.1.1. Impact de la déformation sur la cinétique de dissolution et lien avec la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable lean duplex S32304

Les résultats des évaluations de J_{crit} n'infirment pas les interprétations faites à partir des évolutions des paramètres E_{corr} et J_{corr} et présentées précédemment. En effet, aucune évolution de J_{crit} n'a été observée ni pour la phase ferritique de l'acier inoxydable lean duplex, ni pour l'acier monophasé ferritique. Etant donné le lien entre la densité de courant critique J_{crit} et la cinétique de dissolution du métal (partie 3.1), il est ainsi peu probable qu'il y ait une évolution significative de la cinétique de dissolution de la phase ferritique en fonction de la déformation dans le cas présent. Si la cinétique de dissolution n'évolue pas, alors les variations de E_{corr} et J_{corr} ne sont pas expliquées par l'oxydation du métal. Cet argument rejoint l'analyse sur la contribution des réactions anodique et cathodique sur les paramètres de corrosion présentés sur le schéma de la **Figure 3.13**, et renforce l'idée du rôle de la réaction cathodique (REH) sur les valeurs de E_{corr} et J_{corr} .

Malgré les différences de J_{crit} observées ici entre les échantillons avec et sans marches de glissement pour la phase austénitique de l'acier inoxydable lean duplex, le lien entre la dissolution de la phase austénitique et les paramètres E_{corr} et J_{corr} du duplex est probablement très limité. La **Figure 3.17** illustre ces propos, et montre que le domaine de dissolution de l'austénite ne peut que très faiblement influencer la résistance globale à la corrosion de l'acier biphasé. Ainsi, la réaction anodique de cette phase n'intervient probablement pas dans la variation de E_{corr} et J_{corr} , et ne remet donc pas en cause les interprétations faites jusqu'ici.

En revanche, en ce qui concerne l'acier monophasé austénitique, pour lequel cette différence de J_{crit} entre les états avec et sans marches de glissement a également été observée, le lien entre la dissolution et l'aspect global de la corrosion n'est pas forcément négligeable au vu des courbes de polarisation. Même si aucune évolution de J_{corr} n'a été observée pour cet acier, E_{corr} s'était montré

plus élevé sur les échantillons avec marches de glissement. Cela ne serait pas incompatible avec une diminution de J_{crit} , si cette diminution était la conséquence d'un ralentissement de la cinétique anodique via une diminution de la valeur absolue du facteur pré-exponentiel de l'expression de la densité de courant. Il est cependant important de rappeler que, d'après le résumé de la littérature, une accélération de la cinétique anodique est attendue avec la présence de marches de glissement. Ce résultat n'est donc pas en accord avec la théorie. Cela peut être dû au fait que, comme déjà expliqué, le J_{crit} ne dépend pas uniquement de la cinétique de dissolution. Etant donné que ce paramètre est également lié à la passivation anodique du métal, il est possible que celle-ci ait été impactée par la présence des marches. Une autre explication à cette divergence pourrait être une éventuelle influence de la formation de dihydrogène en début de polarisation sur la réaction anodique, analysée après la réaction cathodique. Cette éventuelle interaction ne sera pas développée davantage ici.

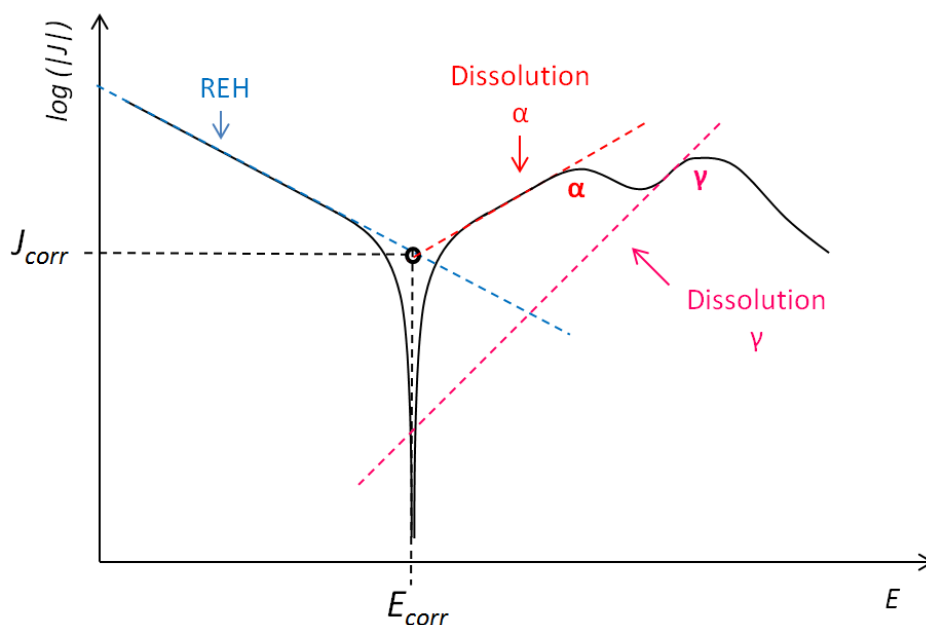


Figure 3.17 : Schéma des contributions de la réaction cathodique (REH) et des réactions anodiques (dissolution de la ferrite α et de l'austénite γ) sur la densité de courant de corrosion J_{corr} et le potentiel de corrosion E_{corr}

Les hypothèses avancées pour expliquer l'évolution des J_{crit} de l'acier monophasé austénitique sont également valables pour la phase austénitique du lean duplex. En effet, ses valeurs de J_{crit} sont légèrement inférieures pour les échantillons avec marches que pour ceux sans marche de glissement. Cependant, malgré l'importance de la réaction d'oxydation du métal dans son comportement en corrosion, ces suppositions ne seront pas vérifiées dans le cadre de cette thèse. Néanmoins, l'effort consistant à essayer d'expliquer l'origine des évolutions observées en termes de résistance à la corrosion est renouvelé dans la partie qui suit, avec l'étude de la réaction cathodique.

3.5. REACTION CATHODIQUE – EVOLUTION DE L’HYDROGENE

Une augmentation du potentiel de corrosion et des densités de courants de corrosion de l’acier inoxydable lean duplex S32304 a été observée après déformation plastique lorsque des marches de glissement sont présentes à la surface du matériau. Il a été expliqué que ces variations peuvent être le résultat d’une action des marches sur la cinétique de la réaction cathodique (REH), plutôt que sur la réaction d’oxydation du métal. De plus, malgré le fait que l’étude de cette réaction d’oxydation n’ait pas pu aboutir à des conclusions définitives, il ne semble pas qu’un impact des marches de glissement sur la dissolution du métal soit à l’origine des variations des paramètres de corrosion.

Les résultats et l’analyse présentés dans cette partie ont pour but de vérifier si la déformation plastique impacte la cinétique de la réaction cathodique de réduction du proton et, le cas échéant, d’établir un lien avec l’évolution des paramètres de corrosion.

3.5.1. IMPACT DE LA DEFORMATION SUR LES COURANTS CATHODIQUES

- ACIER INOXYDABLE LEAN DUPLEX ET ACIERS MONOPHASES

Dans un premier temps, les courants cathodiques des courbes de polarisation ont été comparés pour un potentiel de -300 mV/ENH. La **Figure 3.18** montre le résultat pour l’acier inoxydable lean duplex en fonction du niveau de déformation et pour les conditions avec et sans marche de glissement. Le graphe présente une évolution non monotone des courants pour les échantillons avec marches de glissement, alors qu’aucune variation globale n’est détectée pour la condition sans marche.

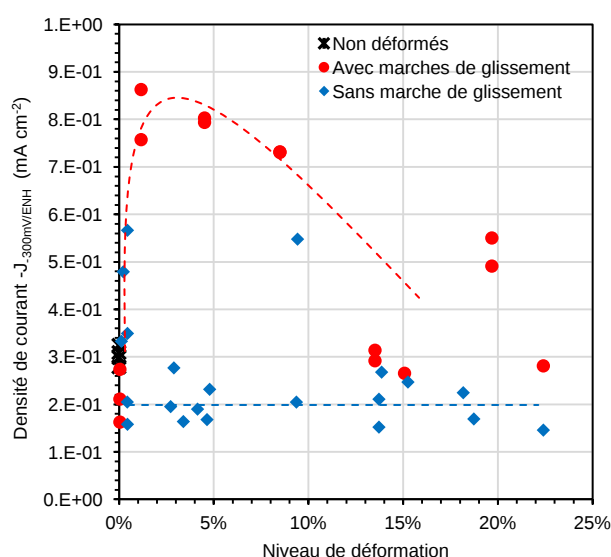
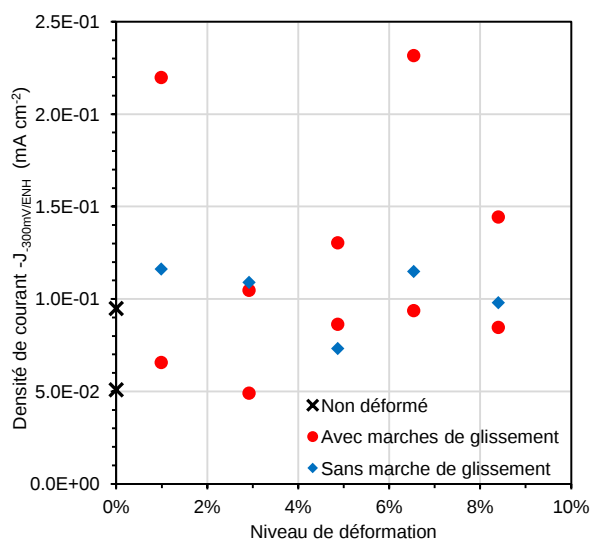


Figure 3.18 : Valeurs de densité de courant cathodique à -300 mV /ENH sur les courbes de polarisation de l’acier inoxydable lean duplex S32304 en milieu H₂SO₄ 0,07 M + NaCl 200 g/L à 23°C en fonction du niveau de déformation avec et sans l’impact de l’émergence de marches de glissement en surface

En ce qui concerne les aciers monophasés (**Figure 3.19**), il est plus difficile de conclure sur une éventuelle évolution des courants cathodiques. Pour l'acier austénitique, il semblerait que les courants pour les échantillons avec marches de glissement soient plus élevés que pour ceux sans marche, notamment à faible déformation. Néanmoins, les points sont trop dispersés pour que cela puisse être affirmé.

(a) $J_{-300 \text{ mV/ENH}}$ – Monophasé ferritique



(b) $J_{-300 \text{ mV/ENH}}$ – Monophasé austénitique

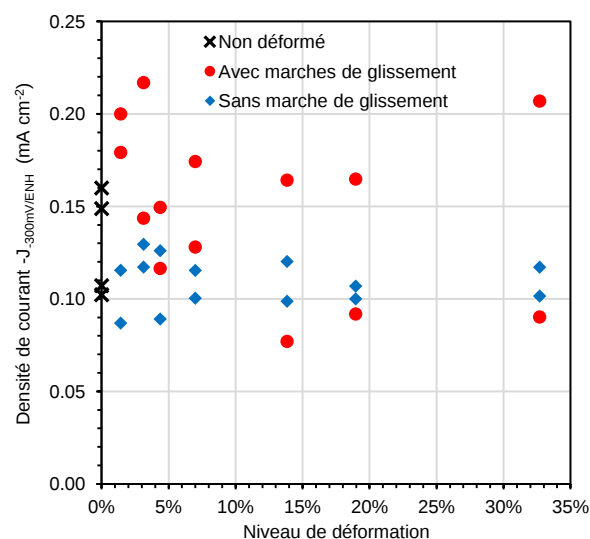


Figure 3.19 : Evolution de la densité de courant cathodique à -300 mV/ENH des courbes de polarisation des aciers monophasés à compositions chimiques proches de celles de chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304 en milieu H_2SO_4 0,07 M + NaCl 200 g/L à 23°C en fonction du niveau de déformation avec et sans l'impact de l'émergence de marches de glissement en surface : (a) $J_{-300 \text{ mV/ENH}}$ de l'acier monophasé ferritique ; (b) $J_{-300 \text{ mV/ENH}}$ de l'acier monophasé austénitique

3.5.1.1. Lien entre les courants cathodiques et la résistance à la corrosion

Les résultats de la **Figure 3.18** pour le lean duplex S32304 montrent des évolutions en fonction de la déformation qui sont analogues à celles de J_{corr} (**Figure 3.11**). En effet, alors que la densité du courant de corrosion n'avait pas montré d'évolution pour l'état sans marche de glissement, l'état avec marches présentait une variation non monotone. Une augmentation de J_{corr} de jusqu'à environ 4 fois avait été détectée pour les faibles déformations. L'ordre de grandeur de l'augmentation des courants cathodiques est très semblable, d'environ 3 fois au maximum. De plus, le niveau de déformation pour lequel ces maxima sont observés est également très proche dans les deux cas, à environ 3% de déformation.

Au vu de ces comportements, et étant donné qu'aucune évolution anodique susceptible d'interférer sur les paramètres de corrosion n'a été détectée, la réaction cathodique est fortement suspectée d'être à l'origine des évolutions observées pour J_{corr} , notamment dans le cas des échantillons présentant des marches de glissement. Effectivement, l'accélération puis ralentissement de la REH pourrait expliquer la même variation pour le courant de corrosion. Ainsi, dans la présente étude et en présence de marches de glissement, la cinétique cathodique déterminerait la cinétique de corrosion.

Afin d'approfondir l'analyse, les paramètres j_0 et b de l'expression de courant de la REH en fonction du potentiel seront évalués par la suite.

3.5.2. EVOLUTION DE LA CINETIQUE DE LA REH AVEC LA DEFORMATION PLASTIQUE

Les paramètres de l'expression du courant en fonction du potentiel seront étudiés pour la Réaction d'Evolution de l'Hydrogène (REH), afin d'en établir le lien avec les évolutions observées en termes de résistance à la corrosion et de microstructure.

D'abord, une analyse rapide du domaine cathodique des courbes de polarisation permettra de connaître quelle est l'étape de la REH concernée par l'étude dans le cadre des présents travaux. Ensuite, les paramètres j_0 et b de l'étape en question seront évalués. Enfin, une étude sur l'évolution des marches de glissement avec la déformation sera présentée, et sera confrontée aux paramètres de la REH.

3.5.2.1. Détermination de l'étape de la REH étudiée

La **Figure 3.20** montre le domaine cathodique de la courbe de polarisation en échelle semi-logarithmique pour différentes conditions de déformation de l'acier inoxydable lean duplex, ainsi que sa dérivée.

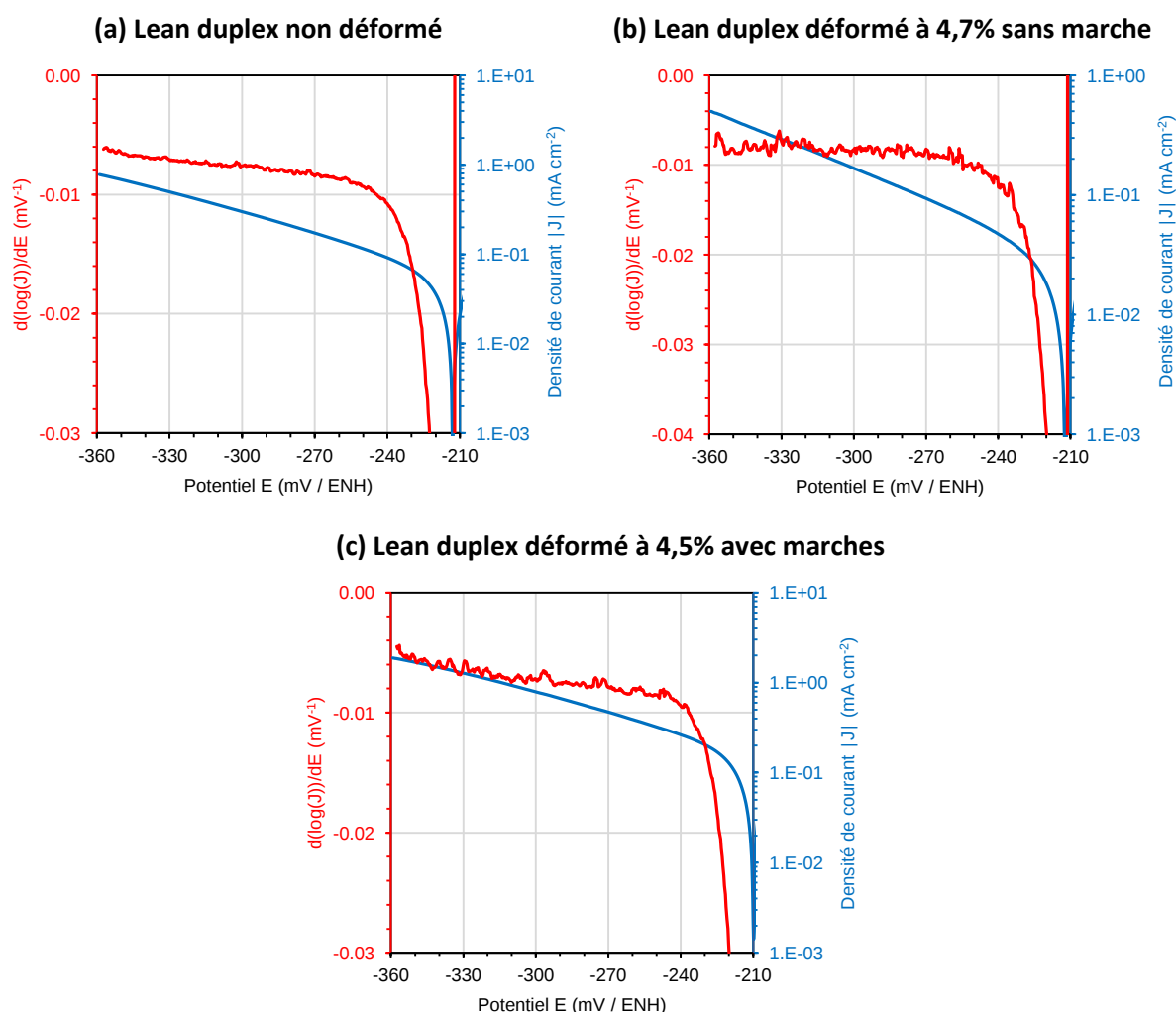


Figure 3.20 : Domaine cathodique et dérivée de la courbe de polarisation du lean duplex S32304 en milieu H_2SO_4 0,07 M + NaCl 200 g/L à 23°C pour trois conditions : (a) état non déformé ; (b) déformé à 4,7% sans présence de marches de glissement ; (c) déformé à 4,5% avec présence de marches de glissement

Ces graphiques montrent que, pour toute la gamme de potentiels cathodiques balayée, l'évolution du courant est linéaire en échelle logarithmique indépendamment du taux de déformation de l'acier étudié. De plus, la dérivée étant relativement constante, elle confirme l'existence d'une seule pente sur tout le domaine étudié (il est à noter que les graphes relatifs aux aciers monophasés donnent lieu aux mêmes constatations). Cela indique que l'expression du courant en fonction du potentiel est de type exponentiel, et que, avec les hypothèses qui ont été formulées précédemment (partie 3.1.2), l'un des trois cas de figure suivants se présente : 1- étape de Volmer (adsorption) cinétiquement déterminante ; 2- étape de Heyrovsky (désorption électrochimique) cinétiquement déterminante ; ou 3- des paramètres b de l'expression $J(E)$ strictement égaux pour les deux étapes.

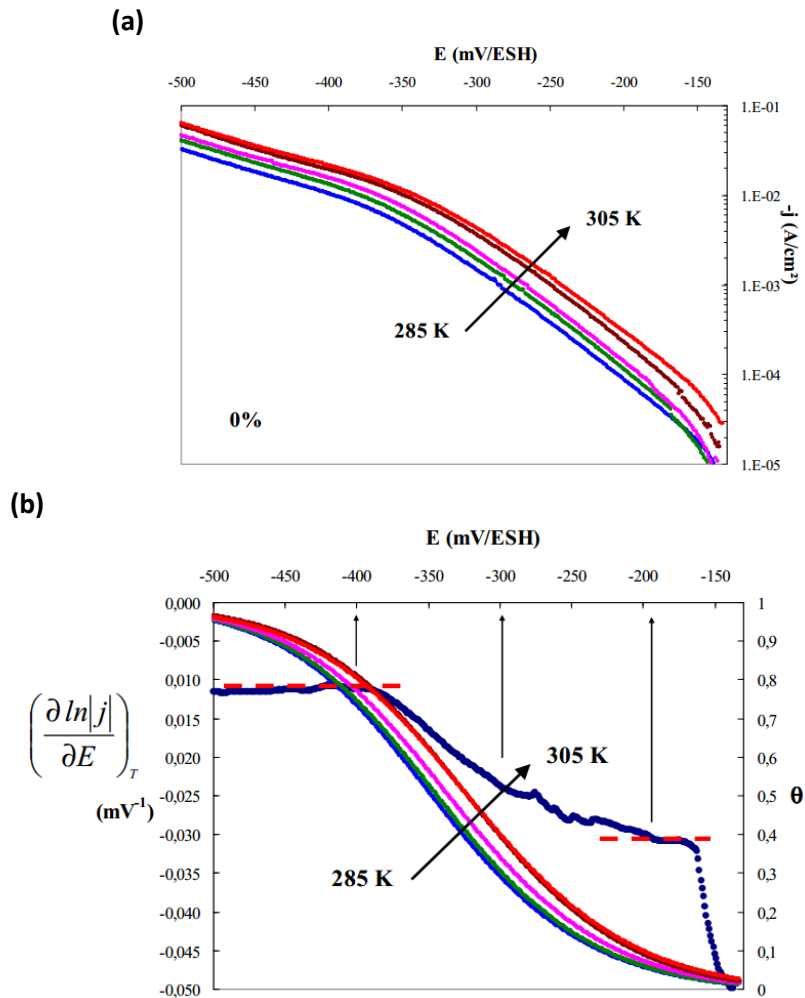


Figure 3.21 : Réaction d'Evolution de l'Hydrogène sur le nickel polycristallin non déformé, de taille de grain 168 μm , à différentes températures : (a) Evolution de la densité de courant cathodique j en fonction du potentiel E ; (b) Evolution du taux de recouvrement θ de l'hydrogène et de la pente de la courbe de polarisation $d\ln(j)/dE$ [4]

Dans les travaux de thèse de El Alami [4], qui avait étudié l'évolution de l'hydrogène sur le nickel pur, le domaine cathodique avait présenté deux domaines linéaires (**Figure 3.21**). La dérivée des courbes en échelle semi-logarithmique avait confirmé cela, avec la présence de deux paliers distincts, mettant en évidence une cinétique contrôlée par deux étapes différentes de la REH en fonction du potentiel. A partir de la détermination du taux de recouvrement dans chacun de ses

domaines, El Alami a pu démontrer que le domaine à hauts potentiels correspondait à l'étape de Volmer, tandis que le domaine linéaire à bas potentiels correspondait à l'étape de Heyrovsky.

Etant donné que dans le cas des présents travaux une seule pente est observée, et compte tenu des résultats sur le nickel, il est probable que ce soit l'étape de Volmer qui soit cinétiquement déterminante sur toute la gamme de potentiels étudiée ici. En effet, même si la REH ne se déroule pas nécessairement de la même façon sur le nickel et sur un acier inoxydable et que les conditions d'essai n'aient pas été les mêmes, le domaine de potentiels analysé ici (-210 à -360 mV/ENH) est en grande partie compris dans celui pour lequel l'étape d'adsorption était déterminante dans le cas du nickel (-150 à -350 mV/ENH). De plus, comme discuté dans les travaux de Conway et Jerkiewicz [134], une relation entre la cinétique de la REH et la nature du substrat métallique est reconnue dans le domaine de l'électrocatalyse, et elle indique que l'étape de Volmer est cinétiquement déterminante pour les métaux comme le nickel et le fer à faible surtensions.

Effectivement, une évolution en forme de « volcan » existe entre la cinétique de la REH et l'énergie de liaison métal-hydrogène (M-H) (**Figure 3.22**). Avec l'augmentation de cette énergie, il y aurait donc une accélération de la cinétique de la REH puis un ralentissement. Des données sur les réactions pour des métaux à faible énergie de liaison M-H (moitié gauche de l'évolution) indiqueraient que l'étape d'adsorption (Volmer) serait cinétiquement déterminante pour la REH. Pour les métaux à haute énergie de liaison M-H (moitié droite de l'évolution), ce serait l'étape de désorption qui serait déterminante [134]. Cela semble logique, étant donné que, lorsque l'hydrogène est faiblement lié au métal, l'adsorption est difficile et constitue l'étape lente. L'inverse se produit lorsque l'hydrogène est fortement lié, faisant que la désorption devient limitante.

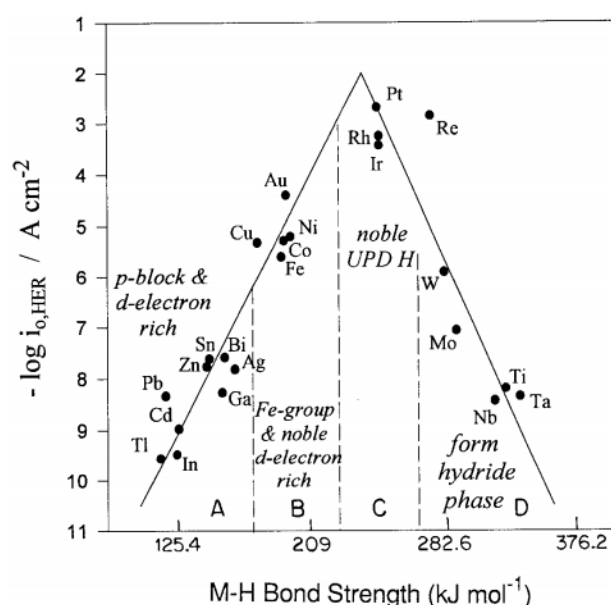


Figure 3.22 : Evolution « Volcan » pour des valeurs de $\log(i_0)$ de la REH en fonction de l'énergie de liaison métal-hydrogène (M-H) ([134] d'après [135], [136])

Malgré le fait que le chrome ne soit pas présent dans l'évolution de la **Figure 3.22**, les positions du fer et du nickel mènent à penser que dans le cas de l'acier inoxydable lean duplex

étudié, où ces deux éléments totalisent environ 75% de la masse de l'alliage, la REH serait limitée par l'étape de Volmer à faibles surtensions.

Par la suite, il sera donc considéré que l'évolution du courant global dépend de celle de l'étape d'adsorption de Volmer. D'après l'expression 3-13 (page 150), la densité de courant correspondant à cette étape sera égale à la moitié de la densité de courant global mesuré, et les paramètres b_V^{REH} et j_{0V}^{REH} qui y sont associés pourront donc être déterminés à partir des courbes cathodiques à l'aide de l'expression suivante :

$$J = 2j_{0V}^{REH} \exp\left(\frac{E}{b_V^{REH}}\right) \quad 3-14$$

Ou encore, pour des courbes en échelle semi-logarithmique :

$$\log(J) = \log(2j_{0V}^{REH}) + \frac{E}{2,3b_V^{REH}} \quad 3-15$$

Ces paramètres sont calculés pour chaque condition par la suite. Le potentiel standard E_{H^+/H_2}^0 étant par convention nul pour toutes les températures, E sera pris comme étant le potentiel par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène (ENH). Afin d'être en adéquation avec la terminologie habituellement employée dans la littérature et de simplifier la notation, ils seront présentés sous les formes suivantes :

$$b = 2,3b_V^{REH} \quad 3-16$$

$$j_0 = 2j_{0V}^{REH} \quad 3-17$$

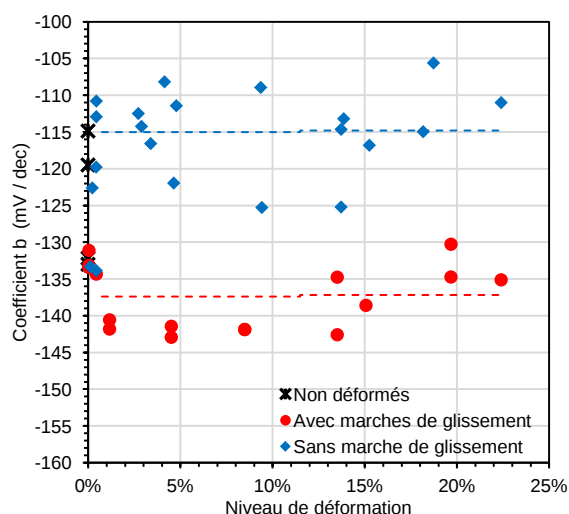
Le coefficient b correspond donc à l'inverse de la pente de la partie cathodique de la courbe de polarisation en échelle $\log$, et son unité sera le mV / décade. j_0 est le facteur pré-exponentiel global de l'évolution de la densité de courant cathodique avec le potentiel. Il vaut le double du facteur pré-exponentiel du terme correspondant à l'étape de Volmer dans l'équation 3-13, et son unité sera mA cm^{-2} .

3.5.2.2. Impact de la déformation sur les paramètres b et j_0 de la REH

Les valeurs du coefficient b et du facteur pré-exponentiel j_0 pour la REH sur les différentes conditions du lean duplex S32304 dans le milieu étudié sont données en **Figure 3.23**. Malgré le fait qu'il n'y ait pas d'évolution importante de b en fonction du niveau de déformation, une différence nette est observée entre les échantillons avec présence de marches de glissement en surface et les échantillons sans marche. Ainsi, alors que pour les échantillons sans marche les valeurs se situent autour de -115 mV / décade, les échantillons avec marche affichent des valeurs autour de -137 mV / décade. Etant donné que les résultats pour les échantillons non déformés sont similaires à ceux des échantillons sans marche, cette différence d'environ 20 mV / décade met en évidence un

impact des marches de glissement sur la cinétique de la REH. Cet impact modifie les valeurs du coefficient b dans le sens d'un ralentissement de la réaction.

(a) Coefficient b



(b) Facteur pré-exponentiel j_0

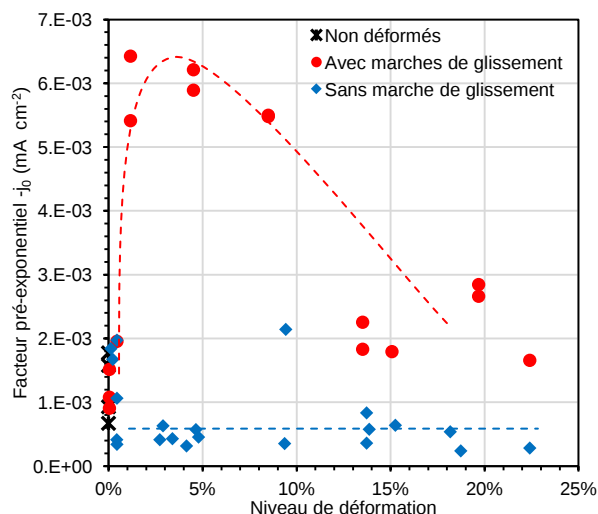
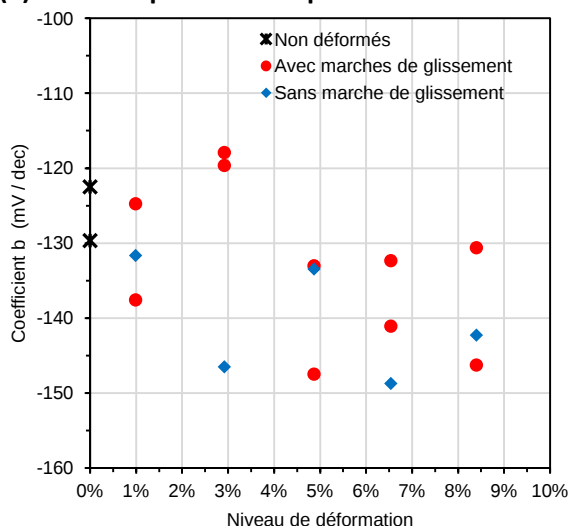


Figure 3.23 : Valeurs des paramètres cinétiques de la REH à partir du domaine cathodique des courbes de polarisation de l'acier inoxydable lean duplex S32304 en milieu H₂SO₄ 0,07 M + NaCl 200 g/L à 23°C en fonction du niveau de déformation avec et sans l'impact de l'émergence de marches de glissement en surface : (a) Coefficient b ; (b) Facteur pré-exponentiel j_0

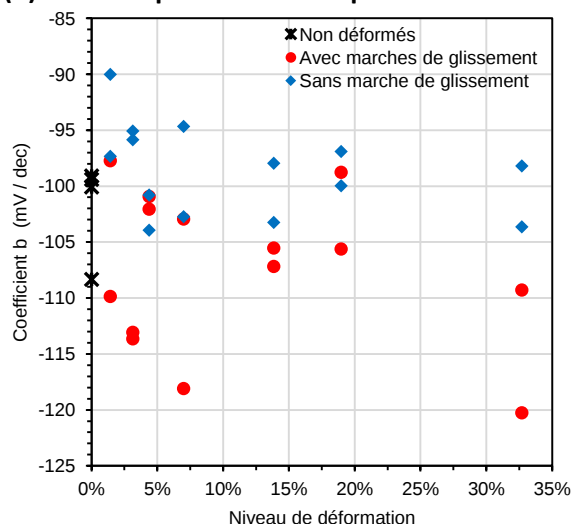
En ce qui concerne le facteur pré-exponentiel j_0 , les résultats de la **Figure 3.23** montrent que, pour l'acier inoxydable lean duplex déformé et sans marche de glissement, aucune évolution globale de ce paramètre n'a lieu en fonction du niveau de déformation, et que les valeurs sont proches de celles de l'acier non déformé. Néanmoins, pour l'acier déformé avec marches de glissement, une évolution non monotone est observée. Effectivement, la valeur absolue de j_0 pour cette condition croît rapidement pour les faibles niveaux de déformation. Vers 3% de déformation, elle se voit multipliée par un facteur d'environ 6 par rapport à l'état non déformé. Ensuite, pour des niveaux de déformation plus importants, la valeur absolue de j_0 diminue pour se rapprocher des valeurs des échantillons déformés mais qui n'ont pas de marche de glissement en surface. L'impact de la déformation sur j_0 via la présence de marches de glissement observé ici va dans le sens d'une accélération de la cinétique de la REH pour les faibles déformations, puis d'un ralentissement pour les niveaux de déformation élevés.

Les paramètres b et j_0 ont également été déterminés pour les aciers monophasés (**Figure 3.24**). Malgré le fait que les valeurs obtenues soient globalement très dispersées, le facteur pré-exponentiel j_0 déterminé sur les échantillons d'acier austénitique semble évoluer de façon similaire à celui du lean duplex en fonction de la déformation. En effet, alors qu'aucune variation n'est constatée avec la déformation pour les échantillons déformés sans marche de glissement, une évolution non monotone semble exister avec présence de marches. Ainsi, tout comme pour l'acier inoxydable lean duplex, l'évolution de j_0 avec présence de marches de glissement sur l'acier austénitique contribue à une accélération puis ralentissement de la cinétique de la REH.

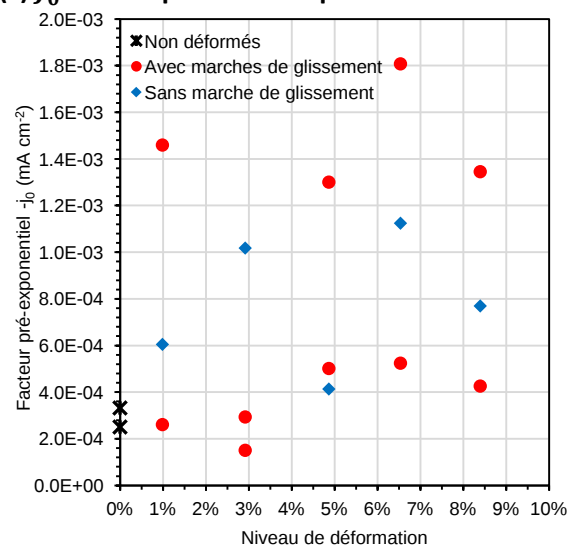
(a) b - Monophasé ferritique



(b) b - Monophasé austénitique



(c) j_0 - Monophasé ferritique



(d) j_0 - Monophasé austénitique

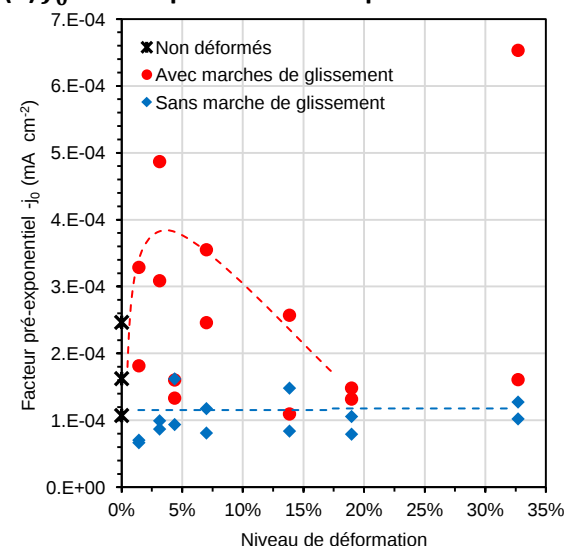


Figure 3.24 : Valeurs des paramètres cinétiques de la REH à partir du domaine cathodique des courbes de polarisation des aciers monophasés à compositions chimiques proches de celles de chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304 en milieu H_2SO_4 0,07 M + NaCl 200 g/L à 23°C en fonction du niveau de déformation avec et sans l'impact de l'émergence de marches de glissement en surface : (a) Coefficient b pour l'acier monophasé ferritique ; (b) Coefficient b pour l'acier monophasé austénitique ; (c) Facteur pré-exponentiel j_0 pour l'acier monophasé ferritique ; (d) Facteur pré-exponentiel j_0 pour l'acier monophasé austénitique

3.5.3. LIENS ENTRE L'ÉVOLUTION DE LA CINÉTIQUE CATHODIQUE ET LA DÉFORMATION

- RÔLE DU DÉVELOPPEMENT DES MARCHES DE GLISSEMENT SUR j_0

Une influence de la déformation sur la cinétique de la REH sur l'acier inoxydable lean duplex a été observée avec la présence des marches de glissement engendrées par cette déformation. Néanmoins, aucun impact significatif de la déformation n'a été détecté lorsque ces marches ont été supprimées. Étant donné que, dans le cas présent, la cinétique de réaction est déterminée par l'étape de Volmer, cela signifie que les changements que la déformation génère dans la microstructure du métal n'ont pas présenté d'effet sur cette étape de la REH (étape d'adsorption).

D'après la littérature, la déformation du point de vue du « bulk » du matériau peut engendrer des changements dans la cinétique de l'évolution de l'hydrogène via des modifications en termes de sites d'adsorption pour la réaction. Dans le cas du nickel [4], [63], [64], il avait été démontré que, dans le cas d'une limitation par l'adsorption, la cinétique était augmentée avec l'augmentation de la densité de dislocations. Un comportement non monotone avait aussi été observé (accélération puis ralentissement), et il avait été expliqué par le développement de cellules de dislocations. Dans le cas présent, aucune évolution non monotone n'était attendue étant donné l'absence de développement de substructures de cellules de dislocations (Chapitre 2). Néanmoins, la simple augmentation de la densité de dislocations avec la déformation aurait pu entraîner l'accélération de l'évolution de l'hydrogène, ce qui n'a pas été le cas. Ainsi, d'une manière globale, la déformation n'entraîne donc pas d'un point de vue du volume du matériau des changements dans la cinétique de la REH sur l'acier inoxydable lean duplex dans les conditions de cette étude, ou alors ils ne sont pas suffisamment importants pour être détectés.

Pour les échantillons déformés et présentant des marches de glissement en surface, les changements constatés dans la cinétique de la REH se traduisent à la fois par des modifications du coefficient b et du facteur pré-exponentiel j_0 de l'expression de la densité de courant en fonction du potentiel. Comme expliqué dans la partie 3.1.2.1 (page 149) de ce chapitre, le coefficient b dépend du facteur de symétrie de la réaction, qui à son tour dépend d'une composante enthalpique et d'une composante entropique liées à l'activation du processus électrochimique sous l'action d'un potentiel. La diminution observée du coefficient b avec la présence de marches de glissement signifie donc que les marches impactent une de ces composantes, ou les deux. Malgré l'observation de ces changements, les relations entre la cinétique de la REH et le coefficient b ne seront pas traitées davantage ici. En effet, étant donné la forme de son évolution, ce paramètre n'explique pas celle des courants cathodiques, et donc par extension celle des densités de courant de corrosion. Néanmoins, le facteur pré-exponentiel j_0 peut les expliquer.

L'évolution de j_0 pour les échantillons de lean duplex avec marches de glissement est de caractère non monotone, tout comme celles observées pour les courants cathodiques (**Figure 3.18**, page 168) et pour la densité de courant de corrosion (**Figure 3.11**, page 160). De plus, ces trois évolutions sont très similaires, et j_0 présente une augmentation d'un facteur d'environ 4 pour un niveau de déformation d'approximativement 3%, ce qui correspond tout à fait à ce qui a été observé pour les courants cathodiques et pour J_{corr} . L'évolution des courants cathodiques, qui avaient été supposées expliquer celle de la vitesse de corrosion, peut donc à son tour être expliquée par celle du facteur pré-exponentiel lié à l'étape d'adsorption de la REH. j_0 mérite donc d'être scruté.

3.5.3.1. Influence des marches de glissement sur le facteur pré-exponentiel j_0 de la REH

Dans le cadre de cette analyse, le facteur pré-exponentiel de l'expression de la densité de courant en fonction du potentiel est lié, en plus de certaines constantes, à la température T , à l'activité a_{H^+} des ions H^+ , au taux de recouvrement θ , au nombre de sites actifs Γ_V et à l'énergie d'activation chimique ΔG_V^* de l'étape d'adsorption de Volmer (équation 3-9). En prenant en compte les conditions dans lesquelles les essais de cette étude ont été réalisés, cela signifie que j_0 peut évoluer avec les marches de glissement suite à des variations de ΔG_V^* , Γ_V et θ . Malgré le fait que ces paramètres ne peuvent pas être déterminés séparément ici, ils peuvent tous être associés à la facilité dont le transfert électronique entre le substrat métallique et le proton s'opère. En effet, l'énergie

nécessaire à l'activation de la réaction d'un point de vue chimique prend en compte ce transfert pour le système lorsqu'il n'est pas soumis à l'action d'une surtension. De même, le nombre de sites où l'adsorption (et donc le transfert électronique) peut avoir lieu et leur taux d'occupation sont également directement impactés par le niveau de difficulté avec lequel les électrons sont échangés localement. Cette « difficulté » de transfert est connue sous le nom de travail de sortie Φ (aussi appelé EWF – *Electron Work Function*), et, de façon simplifiée, est définie comme étant l'énergie minimale à fournir pour extraire un électron du métal [137]–[139]. Par ailleurs, le lien entre Φ et le j_0 de la REH est reconnu, et a été démontré pour certains métaux (**Figure 3.25**) [140].

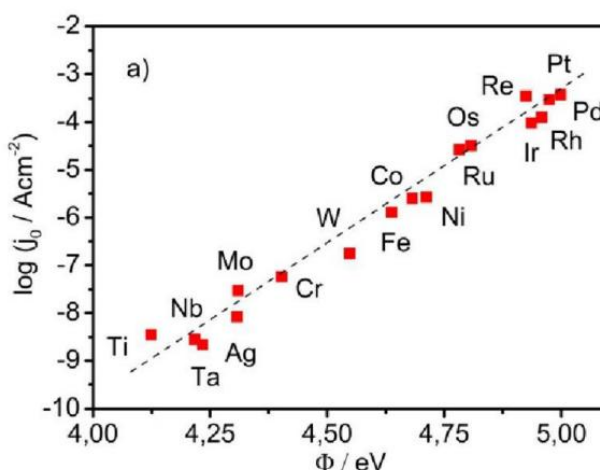


Figure 3.25 : Relation entre la densité de courant d'échange j_0 (facteur pré-exponentiel) de la Réaction d'Evolution de l'Hydrogène et le travail de sortie (Φ) sur des métaux de transition ([140] d'après [135])

Afin de comprendre comment les marches de glissement impactent le facteur pré-exponentiel j_0 , une simulation a été réalisée dans le but de visualiser de façon qualitative l'évolution de l'EWF avec l'apparition et la croissance d'une marche de glissement. Par la suite, cette simulation sera présentée et ses résultats confrontés aux évolutions de j_0 et de l'évolution de la hauteur des marches avec la déformation dans la phase austénitique du lean duplex (résultats du Chapitre 2). Il faut noter que cette analyse sera biaisée dû au fait que les marches de glissement de la phase ferritique ne seront pas prises en compte en raison de la difficulté de leur mesure. Cependant, elle est tout de même considérée comme étant pertinente, étant donné que l'acier monphasé austénitique a présenté une évolution de j_0 similaire à celle de l'acier inoxydable lean duplex, ce qui pourrait indiquer un rôle prépondérant de la phase austénitique sur le comportement cathodique de l'acier biphasé. Cela rejoint l'interprétation des valeurs de E_{corr} des aciers monphasés (partie 3.3.2, page 161), où la phase austénitique était avancée comme étant probablement responsable de l'impact de la déformation sur la réaction cathodique. De plus, comme expliqué lors de la caractérisation des marches dans le chapitre précédent, ces marches sont nettement plus prononcées dans la phase austénitique que dans la phase ferritique, et leur impact sur le travail de sortie est donc probablement plus important.

Une fois les résultats de la simulation du travail de sortie confrontés avec l'évolution de la hauteur des marches et celle du j_0 de l'acier inoxydable lean duplex, une analyse sur l'influence de la densité des marches sera également proposée.

Impact de la hauteur des marches de glissement sur le travail de sortie Φ

Le travail de sortie (Φ) ou EWF (*Electron Work Function*) aux abords d'une marche de glissement a été simulé à l'aide d'un logiciel qui permet la représentation graphique des réseaux cristallins. Ainsi, un réseau CFC de fer a été représenté (phase austénitique), et Φ a été calculée pour chaque atome en prenant en compte l'attraction entre un électron situé au voisinage immédiat de cet atome et les noyaux voisins (jusqu'au septième voisin) suivant l'expression ci-dessous, inspirée de la littérature [141] :

$$\Phi = \sum_{i=1}^7 \frac{26e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad 3-18$$

où e est la charge de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C), ϵ_0 est la constante de permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-12}$ A² s⁴ kg⁻¹ m⁻³) et r_i la distance entre l'électron et le $i^{\text{ème}}$ noyau voisin. Dans cette approximation, les répulsions électron-électron sont négligées. Le nombre de voisins choisis (7) est un compromis entre les durées de calcul et l'évolution observée des résultats lorsque ce nombre augmente.

La **Figure 3.26** donne la représentation en coupe du réseau atomique non déformé, ainsi que du réseau après le passage de une et de plusieurs dislocations coin engendrant une marche de glissement. Il est à noter que ce réseau possède une orientation de type « Goss » ($\{011\} \langle 100 \rangle$), car il s'agit d'une des orientations préférentielles de la phase austénitique du lean duplex S32304, mise en évidence lors des mesures en diffraction des rayons-X. Les résultats montrent une nette diminution du travail de sortie après l'émergence d'une dislocation au niveau de l'arrête formée. Cela signifie que, d'un point de vue électrochimique, l'arrête constituera un endroit préférentiel pour la localisation des sites d'adsorption de l'évolution de l'hydrogène. La figure montre également qu'après le passage de plusieurs dislocations, le travail de sortie de l'arête (se trouvant désormais en haut de la marche de glissement) n'évolue pas de façon significative. En revanche, il est possible de distinguer une différence de couleur entre la terrasse (111) ayant émergée avec la marche, et la surface de départ avant déformation. En effet, les plans (111) dans lesquels les dislocations se déplacent, présentent un travail de sortie élevé dû à leur haute densité atomique [65]. Ainsi, cela rend ces plans moins favorables à l'adsorption de l'hydrogène.

Afin de vérifier si l'évolution du travail de sortie Φ avec la hauteur des marches de glissement peut expliquer les variations du facteur pré-exponentiel j_0 de la REH, Φ est représenté en fonction de la hauteur de marche (**Figure 3.27**). Le graphique montre que le travail de sortie de l'arête diminue rapidement avec l'augmentation de la hauteur de marche pour les faibles hauteurs, puis stagne. En effet, au-delà d'environ 0,2 nm Φ n'évolue pas, et sa valeur est inférieure d'un dixième à celle de la surface d'origine. Cela signifie qu'après l'émergence de deux dislocations, le travail de sortie de l'arête de la marche n'évolue pas. Étant donné les hauteurs de marches mesurées à l'aide de l'AFM sur la phase austénitique de l'acier inoxydable lean duplex après déformation (toutes supérieures à 1 nm) (Chapitre 2), l'évolution de la hauteur des marches n'explique pas les variations du facteur pré-exponentiel de la REH. Faire intervenir la quantité de marches ayant émergé à chaque niveau de déformation serait probablement plus judicieux. Cela sera réalisé par la suite.

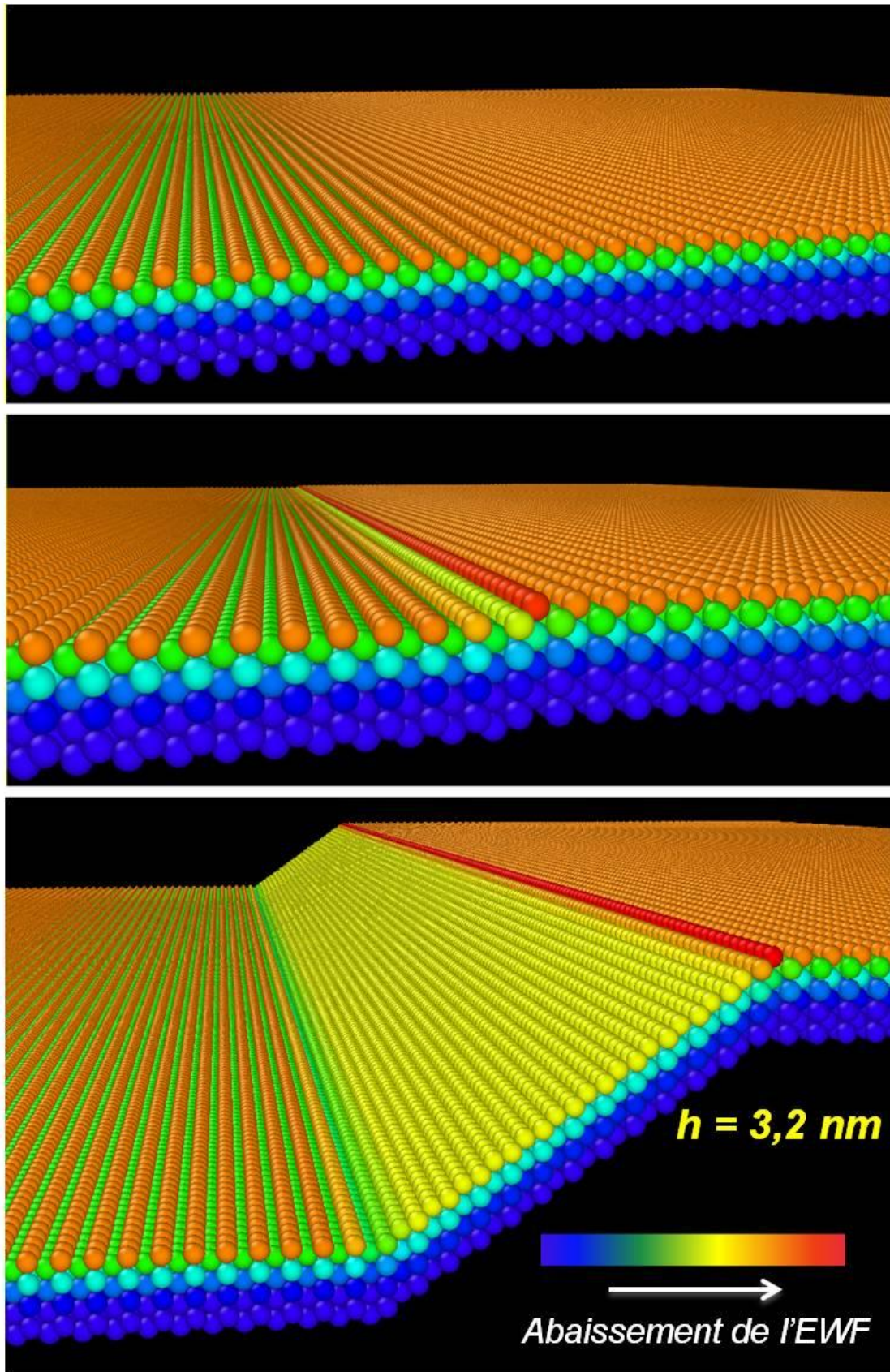


Figure 3.26 : Représentation graphique du travail de sortie Φ (EWF) relatif pour un réseau CFC de fer orienté $\{011\} \langle 100 \rangle$: (a) surface plane non déformée ; (b) surface après l'émergence d'une dislocation coin dans un plan de glissement ; (c) surface après l'émergence de plusieurs dislocations coin engendrant une marche de glissement de 3,2 nm de hauteur et exposant une terrasse de plan dense (111)

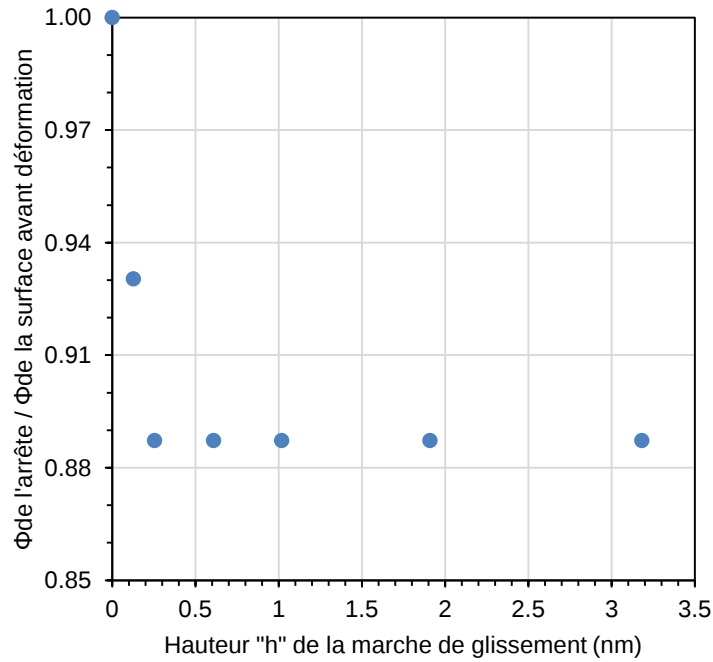


Figure 3.27 : Ratio du travail de sortie de l'arête d'une marche de glissement par rapport au travail de sortie de la surface du réseau CFC de fer orienté {011}<100> en fonction de la hauteur de marche

Rôle de la densité de marches de glissement sur la cinétique de la REH

A partir des distances entre marches de glissement (Chapitre 2), il a été possible de déterminer l'évolution de la densité de lignes de glissement (arêtes de marches) en fonction du niveau de déformation (**Figure 3.28**). Le graphique montre que la densité d'arêtes augmente rapidement pour les faibles niveaux de déformation. Pour les niveaux de déformation élevés, une augmentation est également observée, malgré le fait qu'elle soit un peu moins importante qu'en début d'évolution.

Sachant que ces arêtes de marches présentent des valeurs de travail de sortie moins élevées que la moyenne de la surface, l'augmentation rapide de leur densité pour les faibles niveaux de déformation pourrait expliquer l'augmentation de j_0 jusqu'à un niveau de déformation d'environ 3%. Néanmoins, le fait que cette densité continue d'augmenter pour les niveaux de déformation élevés n'explique pas la désactivation de la cinétique d'adsorption observée à partir de 3% de déformation (diminution de j_0).

Des hypothèses pouvant expliquer cette désactivation sont énoncées ci-après.

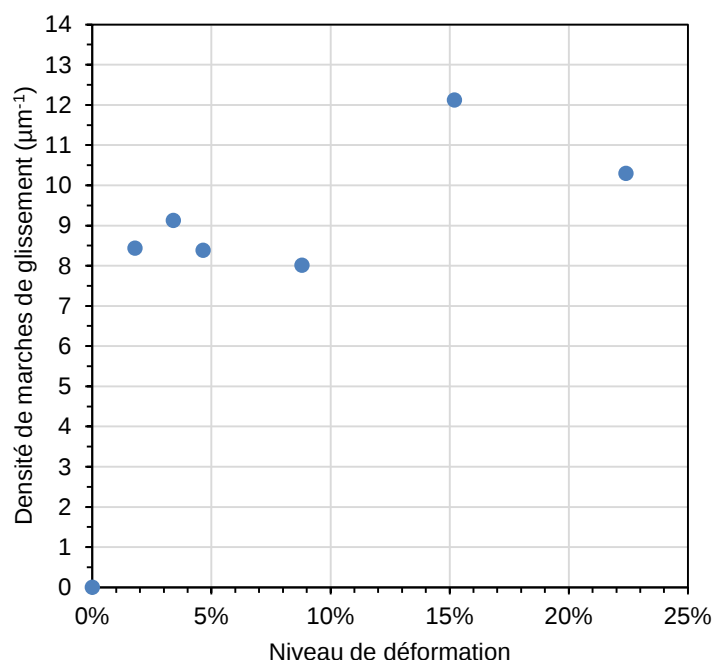


Figure 3.28 : Densité de lignes de glissement (longueur de ligne de glissement par unité de surface) de la phase austénitique de l'acier inoxydable lean duplex S32304 en fonction du niveau de déformation

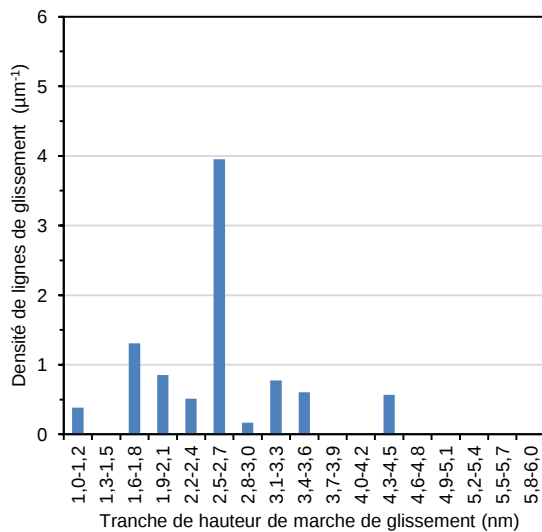
Origines possibles de la désactivation cinétique aux niveaux de déformation élevés

Deux phénomènes principaux pourraient expliquer le ralentissement de la cinétique cathodique aux fortes déformations. Le premier est lié à l'émergence, avec les marches de glissement, des plans denses (111). Comme montré à partir de la simulation de la **Figure 3.26**, ces plans présentent un travail de sortie moins élevé que les surfaces constituées par les autres plans du réseau atomique. Cela entraînerait une diminution du travail de sortie moyen de la surface, expliquant la désactivation. Ce phénomène a été observé dans les travaux évoqués précédemment sur le nickel monocristallin [5], et ce quel que soit le niveau de déformation. Il est possible que dans le cas présent la désactivation pour les faibles déformations ne soit pas suffisamment importante au point d'annuler l'effet activant lié à l'augmentation du nombre de marches. Cela peut être dû aux petites dimensions des terrasses (111) face au nombre de marches ayant émergé. En effet, dans le cas du nickel monocristallin, les marches de glissement présentaient une hauteur de l'ordre de la centaine de nanomètres, contrairement à quelques nanomètres dans cette étude.

La deuxième explication possible au phénomène de désactivation pourrait être une diminution du nombre de très petites marches de glissement aux fortes déformations, dû à une réorganisation de la surface. Même si des hauteurs de marche inférieures à 1 nm n'étaient pas détectables avec les moyens de mesure utilisés dans ces travaux, les distributions (**Figure 3.29**) suggèrent que leur nombre est plus important sur des échantillons à faibles niveaux de déformation. Ainsi, la densité d'arrêtes de marches pour les faibles niveaux serait en réalité supérieure aux valeurs mesurées, et supérieures également aux densités des forts niveaux de déformation. Etant donné que pour toutes les marches de glissement à hauteur supérieure à 0,2 nm leurs valeurs de travail de sortie sont très proches, les marches comprises entre 0,2 et 1,0 nm contribueraient au phénomène

d'activation, tout en ayant une désactivation liée aux plans (111) très limitée de par leurs petites dimensions.

(a) 3,4%



(b) 15,2%

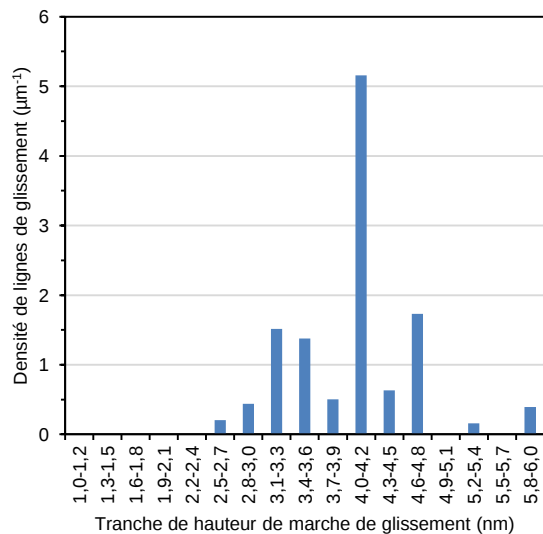


Figure 3.29 : Distribution des densités de lignes de glissement (arêtes des marches de glissement) en fonction de la hauteur des marches dans la phase austénitique de l'acier inoxydable lean duplex S32304 : (a) échantillon déformé à 3,4% ; (b) échantillon déformé à 15,2%

Outre les deux hypothèses qui viennent d'être évoquées, il est important de rappeler que les marches de glissement de la phase ferritique du lean duplex n'ont pas été considérées. Malgré les indices présentés dans les parties précédentes de ce chapitre qui pourraient mener à penser que la cinétique cathodique serait influencée en particulier par la phase austénitique, des données sur la ferrite devraient être en toute rigueur également récoltées. Ainsi, l'analyse consistant à confronter les paramètres de la cinétique de la REH avec les seules caractéristiques liées aux marches de glissement de la phase austénitique est incomplète.

Il est également important de rappeler qu'un effet de maclage a été observé dans la phase austénitique à partir d'environ 5% de déformation. Malgré le fait qu'il soit difficile de relier cette composante à la désactivation de la cinétique cathodique sans une étude complémentaire, elle pourrait l'impacter. Un tel impact pourrait avoir un lien avec les hypothèses de désactivation déjà évoquées (plan denses et très petites marches).

3.5.4. CONCLUSIONS SUR LA DEFORMATION PLASTIQUE ET LA CINETIQUE CATHODIQUE

– IMPACT DES MARCHES DE GLISSEMENT SUR L'ADSORPTION DE L'HYDROGENE

A partir de l'analyse du domaine cathodique des courbes de polarisation, il a été observé que les densités de courant de l'évolution de l'hydrogène sur l'acier inoxydable lean duplex UNS 32304 présentent la même forme d'évolution que les densités de courant de corrosion en fonction du niveau de déformation plastique. Ainsi, une évolution non monotone des courants cathodiques a été constatée pour les échantillons pour lesquels les marches de glissement générées par la déformation

ont été conservées. L'impact de la déformation sur les densités de courants de corrosion est donc dû à l'effet des marches de glissement sur la réaction cathodique, comme il avait été supposé.

L'analyse du domaine cathodique a permis de mettre en évidence l'impact de la présence des marches de glissement sur les paramètres de l'expression de courant de la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) en fonction du potentiel. Après une analyse des dérivées des courbes de polarisation et une confrontation avec des résultats de la littérature, il a été possible d'établir un lien entre les courants cathodiques et le facteur pré-exponentiel j_0 relatif à l'étape d'adsorption. Enfin, l'influence de la présence et du développement des marches de glissement sur le facteur pré-exponentiel lié à l'adsorption des H^+ a été étudié en termes de travail de sortie électronique. L'impact d'une diminution de ce travail de sortie au niveau des arrêtes créées par l'émergence des marches est donc fortement suspecté d'être à l'origine des variations de j_0 , et donc des courants cathodiques et par extension des densités de courant de corrosion du lean duplex. En outre, les observations en microscopie à force atomique et l'étude des paramètres cinétiques sur les aciers monophasés mènent à supposer que cette influence de la déformation est surtout due aux marches de glissement de la phase austénitique de l'acier biphasé.

Par ailleurs, des hypothèses sur la désactivation de la REH liée au développement des marches de glissement pour des niveaux de déformation supérieurs à environ 3% ont été formulées. Il est possible que, au-delà d'un certain niveau de déformation, une réaugmentation du travail de sortie moyen de la surface due à la croissance des marches et au développement des plans denses (111) ait lieu, et annule graduellement l'effet activant des arêtes. Il est également possible que, pour des niveaux de déformation élevés, le nombre de très petites marches soit inférieur à celui à faible déformation, dû à une réorganisation de la surface. Le phénomène de maillage, observé à partir de 5% de déformation, pourrait à son tour aussi avoir un impact.

3.6. RESUME DE L'INFLUENCE DE LA DEFORMATION PLASTIQUE SUR LA CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE LEAN DUPLEX UNS 32304 – ETUDE PAR ELECTROCHIMIE MACROSCOPIQUE

D'une manière générale, contrairement à ce qui était attendu à partir du bilan du Chapitre 2, la microstructure déformée sans présence de marches n'a pas présenté d'influence sur le comportement en corrosion de l'acier inoxydable lean duplex. Cependant, la présence de marches de glissement a, quant à elle, présenté un effet net et non monotone, en accord avec ce même bilan.

La **Figure 3.30** résume les résultats obtenus à partir des essais électrochimiques macroscopiques réalisés. L'exploitation des courbes de polarisation en milieu H_2SO_4 0,07 M + NaCl 200 g/L ont mis en évidence l'impact des marches de glissement sur le potentiel de corrosion E_{corr} et sur la densité du courant de corrosion J_{corr} de l'acier inoxydable lean duplex UNS 32304. Les valeurs de E_{corr} se sont avérées constantes au sein de chacun des groupes étudiés (avec et sans marches) en fonction du niveau de déformation. Cependant, les échantillons avec marches ont présenté un potentiel de corrosion d'environ 10 mV supérieur aux échantillons sans marche. Alors que la densité du courant de corrosion n'a pas évolué pour les échantillons sans marche de glissement et est restée au même niveau que pour l'état non déformé, les échantillons avec marches ont montré une évolution de caractère non monotone, avec une augmentation d'un facteur d'environ 4 pour les faibles niveaux de déformation, puis une diminution pour les niveaux élevés. Le maximum de J_{corr} a été observé pour un niveau de déformation d'environ 3%.

L'analyse détaillée des domaines anodique et cathodique de courbes de polarisation a montré que l'impact des marches de glissement sur le comportement en corrosion est dû à l'influence des marches sur la cinétique de la réaction cathodique (réaction d'évolution de l'hydrogène - REH). Alors que le domaine anodique n'a pas montré d'évolution, les courants cathodiques ont affiché une évolution très similaire à celle de J_{corr} . En étudiant les paramètres de l'expression du courant cathodique en fonction du potentiel, il a été possible de mettre en évidence un impact des marches sur le facteur pré-exponentiel j_0 de l'étape d'adsorption de la REH. Le lien avec l'étude des marches de glissement de la phase austénitique par microscopie à force atomique (AFM) a permis d'évoquer une explication possible pour l'évolution cinétique observée en termes d'impact des marches sur le travail de sortie électronique de la surface. L'hypothèse que les évolutions observées pour l'acier inoxydable duplex soient dues à l'impact des marches sur la phase austénitique de l'acier a été renforcée par les observations sur l'acier monphasé austénitique. En effet, alors que les paramètres électrochimiques pour l'acier ferritique n'ont présenté aucune évolution, l'austénite a affiché un comportement similaire à celui de l'acier inoxydable lean duplex pour certains paramètres. Cependant, ces aciers monphasés ne présentent pas une microstructure identique à celle de chacune des phases de l'acier biphasé.

Afin de confirmer ou d'infirmer le rôle de la déformation de la phase austénitique de l'acier inoxydable lean duplex sur son comportement en corrosion, des essais électrochimiques locaux ont été menés séparément sur chacune des phases et feront objet du quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit.

Param. Électroch. Condition		Corrosion		Anodique	Cathodique		
		E_{corr}	J_{corr}	J_{crit}	$J_{\text{cathodique}}$	Adsorption :	
						b	j_0
Duplex							
Monoph.	α						
	γ						

→ Pas d'évolution détectée / Paramètre constant en fonction du niveau de déformation

AM – Avec marches de glissement

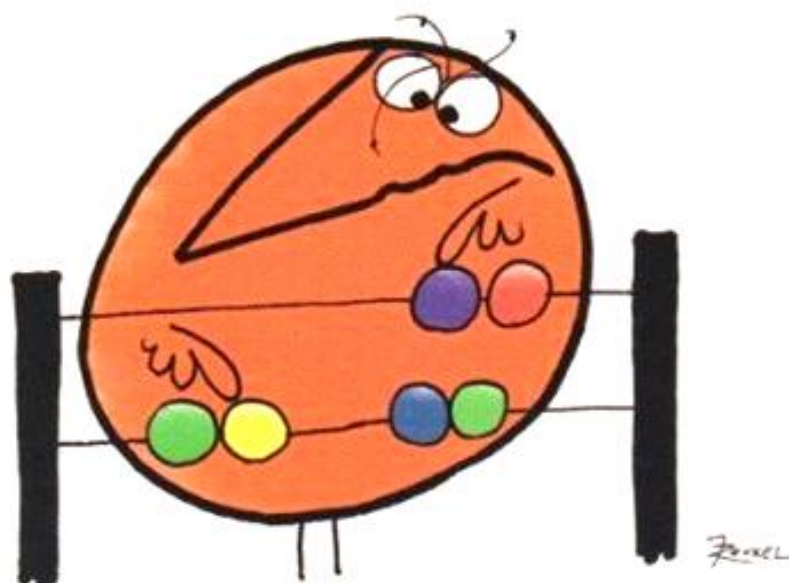
SM – Sans marche de glissement

α - Ferrite

γ - Austénite

Figure 3.30 : Résumé de l'impact de la déformation sur différents paramètres électrochimiques macroscopiques pour l'acier inoxydable lean duplex UNS 32304 ainsi que pour les aciers monophasés ferritique et austénitique à compositions proches de chacune de ses phases

CHAPITRE 4



CE N'EST PAS PARCE QU'UN ET UN FONT DEUX
QUE DEUX ET DEUX ONT LE DROIT DE FAIRE QUATRE

CHAPITRE 4

ETUDE ELECTROCHIMIQUE VIA UNE TECHNIQUE LOCALE

– COMPORTEMENT A L'ECHELLE MICROMETRIQUE

Le travail présenté dans ce chapitre a eu pour but initial de vérifier l'influence des marches de glissement engendrées par la déformation plastique de la phase austénitique sur le comportement en corrosion de l'acier inoxydable lean duplex S32304. Parallèlement à cela, il a été souhaité d'étudier l'influence de la déformation plastique avec et sans marches de glissement sur chacune des phases du lean duplex prises séparément, de façon à mettre en évidence des évolutions qui n'auraient pas été observées lors des essais électrochimiques macroscopiques.

Dans un premier temps, la technique d'électrochimie locale basée sur l'utilisation de microcapillaires et son protocole expérimental seront présentés. Des essais préliminaires sur chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex et une comparaison avec les essais macroscopiques mettront en évidence l'impact de la configuration en microcellule (microcapillaires) sur les courbes de polarisation. Ensuite, les courbes de polarisation réalisées pour différents niveaux de déformation avec et sans présence de marches de glissement seront montrées. Les paramètres liés au comportement en corrosion (potentiel et densité de courant de corrosion) seront analysés. Suivant la même démarche que celle entreprise pour les essais macroscopiques, la réaction cathodique (réaction d'évolution de l'hydrogène – REH) sera étudiée. En partant de l'hypothèse que le comportement en corrosion est contrôlé par la réaction cathodique, les courants et les paramètres cinétiques de la REH seront évalués, de façon à expliquer les évolutions observées.

En fin de chapitre, la démarche qui consiste à établir un lien entre les paramètres relatifs à la REH sur la phase austénitique d'un point de vue local et les résultats macroscopiques imposera une reconsidération mécanistique. Il sera ainsi question de discuter de la pertinence, sous certaines conditions, des essais en microcellule électrochimique vis-à-vis de l'étude de l'influence de la déformation sur la corrosion de l'acier inoxydable lean duplex. Parallèlement à cela, l'identification - grâce à la technique de la microcellule - d'une interaction entre les marches de glissement et une espèce chimique en solution pouvant ralentir la corrosion sera évoquée. Enfin, un bilan des résultats apportés par cette technique sera dressé.

Tous les essais en microcellule électrochimique dont les résultats sont présentés dans ce chapitre ont été réalisés et discutés au sein du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), dans le cadre d'un partenariat avec SATT Grand Est et Aperam.

4.1. GENERALITES SUR LA METHODE DE LA MICROCELLULE ELECTROCHIMIQUE ET METHODE EXPERIMENTALE

La méthode de la microcellule électrochimique consiste à utiliser des microcapillaires en verre qui, posés sur la surface de l'échantillon métallique à étudier, constituent un montage permettant l'analyse de régions précises de la surface du matériau. Une fois le microcapillaire de diamètre souhaité fabriqué, il est placé au-dessus de la zone à étudier à l'aide d'un microscope optique. Dans le cadre de l'étude présentée ici, des microcapillaires de 15 μm de diamètre ont été utilisés. Cette taille a été choisie car elle représente un bon compromis entre la surface des phases cristallines de l'acier inoxydable duplex à analyser, et les limitations de la technique de la microcellule électrochimique. L'étanchéité est assurée par du silicone et un fil en platine de 5 mm de longueur introduit dans l'extrémité du microcapillaire fait office de contre-électrode. Une électrode de référence Ag/AgCl (3M KCl) est également reliée par le côté du capillaire opposé à l'échantillon. L'ensemble est relié à un potentiostat et fonctionne à partir du même principe qu'une cellule macroscopique classique à trois électrodes. Un montage similaire à celui utilisé dans cette étude est montré en **Figure 4.1**. Les fondamentaux de cette technique sont détaillés dans plusieurs publications [142]–[151], et constituent un savoir-faire développé par l'équipe du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) à Dijon, au sein duquel ces essais ont été réalisés par Paulina Erasmus-Vignal.

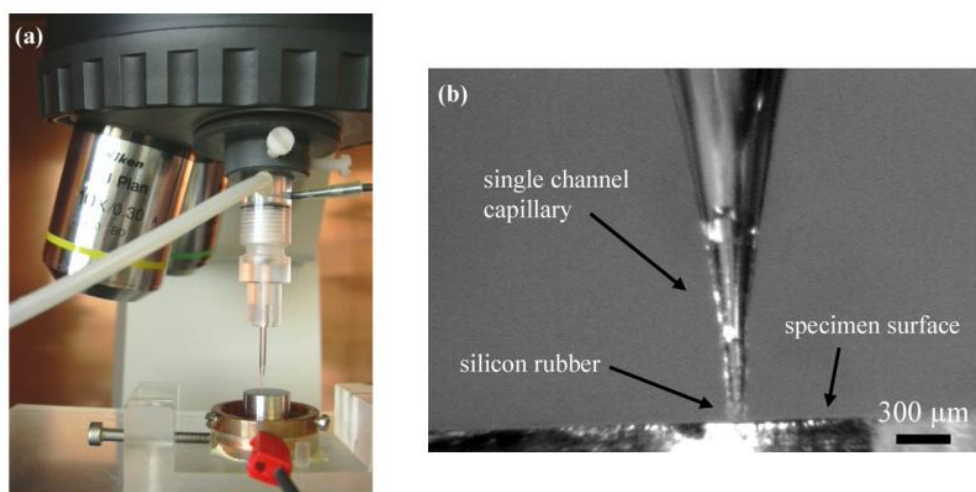


Figure 4.1 : (a) Montage de la microcellule électrochimique et (b) zoom de la pointe du microcapillaire en contact avec un échantillon (d'après [143])

Les échantillons analysés ont été fabriqués à partir des mêmes méthodes que ceux utilisés lors des essais électrochimiques macroscopiques (préparation décrite dans le Chapitre 2). Des échantillons déformés à différents niveaux avec et sans marches de glissement ont ainsi été étudiés. Le milieu utilisé lors des essais en microcellule électrochimique était composé de NaCl 29 g/L (0,5 M), et avait un pH de 1 (ajusté par H_2SO_4). La concentration en NaCl est inférieure à celle des essais macroscopiques (200 g/L) pour éviter le phénomène de cristallisation du sel en extrémité de microcapillaire. Quant au pH, il est supérieur (1 au lieu de 0,5 lors des essais macroscopiques), afin de ne pas abîmer le silicone qui assure l'étanchéité du montage.

A partir des méthodes utilisées pour les essais macroscopiques présentés dans le chapitre précédent, le protocole a été modifié et adapté à la technique de la microcellule. En effet, la réalisation des courbes de polarisations locales a été précédée d'une première étape potentiostatique (pré-polarisation) à potentiels cathodiques globale (en macrocellule, sur l'intégralité de l'échantillon, en utilisant une électrode au calomel saturée comme référence), afin de fragiliser la couche passive. Les échantillons ont ainsi été soumis à un potentiel de -600 mV/ECS (-360 mV/ENH) pendant 1 minute. La procédure a été complétée par une deuxième étape potentiostatique une fois le microcapillaire posé. Plutôt que de procéder en fixant une durée de polarisation, il a été choisi d'imposer un potentiel de -600 mV/Ag,AgCl jusqu'à ce qu'une densité de courant de 11,3 mA/cm² soit atteinte. En effet, des essais préliminaires qui ont consisté à fixer une durée de pré-polarisation (**Figure 4.2**) ont montré que la durée nécessaire pour supprimer la couche passive (ou du moins la fragiliser fortement) afin d'obtenir une réponse active du métal dans le domaine anodique (pic d'activité) pouvait varier. Il a ainsi été décidé de maintenir la pré-polarisation dans le microcapillaire jusqu'à ce que la même densité de courant soit atteinte pour tous les échantillons. La valeur retenue correspond en outre à une intensité de courant de 20 nA pour le diamètre de capillaire utilisé. Après l'étape de dépassivation, les courbes de polarisation ont été tracées par un balayage à partir de -500 mV/Ag,AgCl (-300 mV/ENH) vers les potentiels anodiques à une vitesse de 5 mV/s.

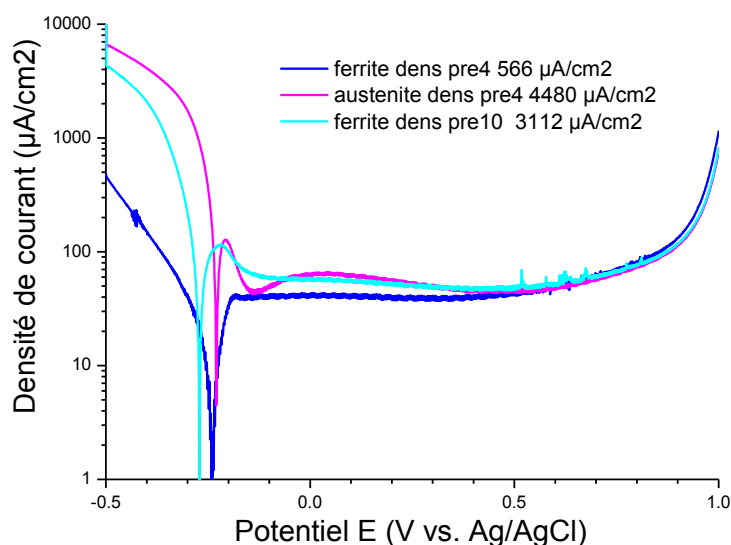


Figure 4.2 : Courbes de polarisation en microcellule électrochimique (capillaires de 15 µm de diamètre) en milieu NaCl 29 g/L, pH 1 (H₂SO₄) à 5 mV/s après une première pré-polarisation à -600 mV/ECS (-360 mV/ENH) puis des pré-polarisations à -600 mV/Ag,AgCl (-400 mV/ENH) pendant 4 minutes pour l'austénite et 4 et 10 minutes pour la ferrite

4.1.1. COMPARAISON PRELIMINAIRE AVEC LA METHODE ELECTROCHIMIQUE MACROSCOPIQUE

Les courbes de polarisation tracées suivant le protocole ci-dessus sur chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304 non déformé sont comparées aux courbes macroscopiques obtenues à partir des aciers monophasés (**Figure 4.3**). La comparaison avec les courbes macroscopiques tracées en milieu pH 0,5 + NaCl 200 g/L (**Figure 4.3a**) montre un écart considérable de E_{corr} entre les deux conditions. Les courbes locales présentent des valeurs supérieures d'environ

150 mV aux essais classiques, aussi bien pour la ferrite que pour l'austénite. Dans le domaine anodique, malgré le fait que les courbes macroscopiques aient été arrêtées à des potentiels relativement bas et que la confrontation ne puisse donc pas être faite pour le domaine passif, des écarts pour les courants aux pics d'activité ont été observés. Ainsi, les essais macroscopiques présentent des densités de courant supérieures d'environ un ordre de grandeur lorsque comparés aux essais locaux. En ce qui concerne le domaine cathodique, ces écarts sont encore plus importants, et leur sens est inversé par rapport à ceux dans le domaine anodique. En effet, pour un même potentiel, les essais locaux présentent des densités de courants cathodiques d'environ deux ordres de grandeur supérieurs.

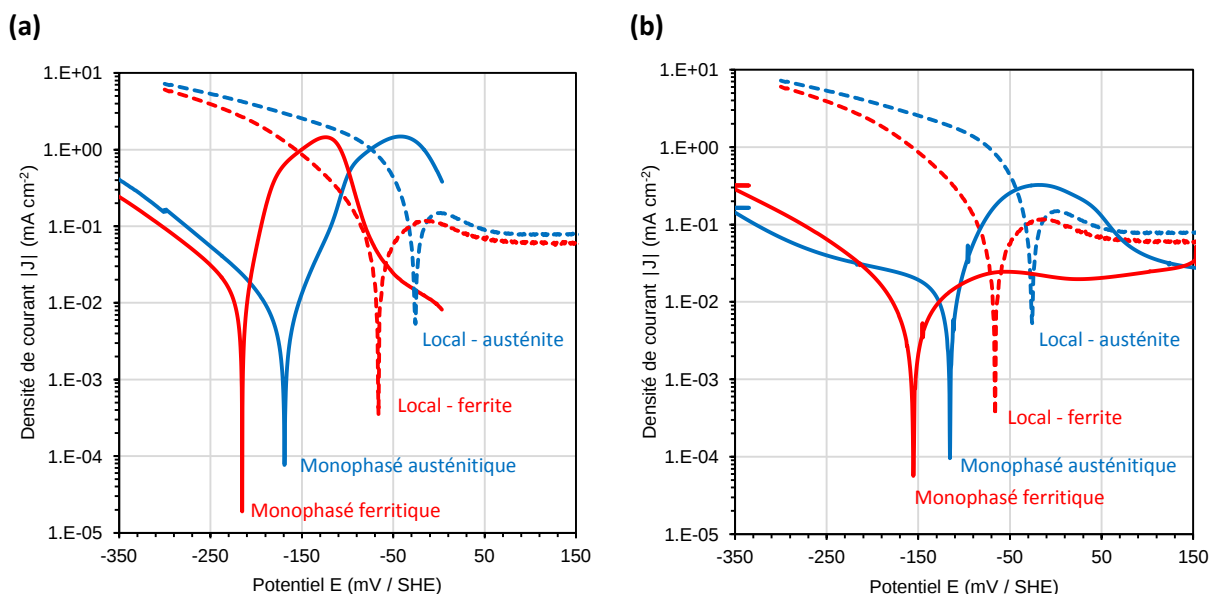


Figure 4.3 : Courbes de polarisation en microcellule électrochimique sur chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304 avec un microcapillaire de 15 μm de diamètre en milieu H_2SO_4 , pH 1, 29 g/L NaCl et courbes en électrochimie macroscopique sur aciers monophasés austénitique et ferritique dans deux milieux différents : (a) H_2SO_4 , pH 0,5, 200 g/L NaCl et (b) H_2SO_4 , pH 1, 29 g/L NaCl

Des courbes de polarisation macroscopiques ont également été tracées dans le même milieu que celui utilisé pour les essais locaux (**Figure 4.3b**). Malgré des courants anodiques moins élevés et un écart de E_{corr} moins important avec les courbes locales que pour les essais macroscopiques à pH 0,5, la différence en termes de courants cathodiques reste très importante. Ces différences sont probablement dues à une accélération de la cinétique cathodique en lien avec une accélération du flux de diffusion des H^+ . En effet, il a par ailleurs été démontré par Krawiec et al. [142], [143] que dans la configuration en microcellule la cinétique de réduction du proton est accélérée avec la diminution de la taille de microcapillaire (augmentation de l'angle d'inclinaison de la paroi du microcapillaire au voisinage immédiat de la zone de contact avec l'échantillon et augmentation de la hauteur relative à la zone de plus petit diamètre) (**Figure 4.4**). Cela est lié à l'effet de la géométrie de la cellule sur le gradient de concentration et le flux diffusif des protons en solution, qui peut être très élevé dans le cas des petits microcapillaires dans lesquels le fluide est statique par rapport à des essais d'électrochimie classique (**Figure 4.5**). Dans le cadre de leur étude sur un acier inoxydable austénitique 316L en milieu NaCl 1,7 M, pH 3, une différence très importante du courant cathodique a ainsi été observée entre les essais en microcellule et en cellule électrochimique classique (à -1,0 V / ECS, -1,5 A/m² en cellule classique contre -8,0 A/m² dans un microcapillaire de 50 μm de diamètre).

Compte tenu de ces informations, les différences observées entre les courbes de polarisation macroscopiques et les courbes en électrochimie locale sont donc justifiées.

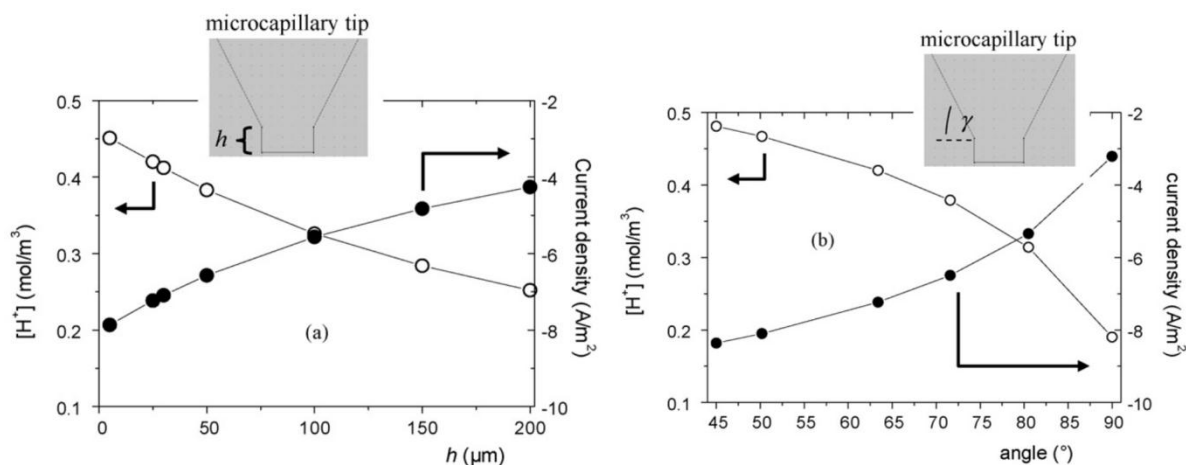


Figure 4.4 : Effet de la géométrie des microcapillaires utilisés dans la technique de la microcellule électrochimique sur la cinétique de la réaction cathodique : (a) Influence de la hauteur de la zone de plus petit diamètre et (b) influence de l'angle d'inclinaison de la paroi du capillaire au voisinage immédiat de la zone de contact avec l'échantillon (d'après [143])

Malgré le fait que ces écarts de comportement liés à la technique peuvent constituer une barrière au moment d'établir des liens entre les résultats de ce chapitre et du chapitre précédent, cela n'empêchera pas qu'au moins une analyse indépendante de l'impact de la déformation sur le comportement électrochimique local soit réalisée.

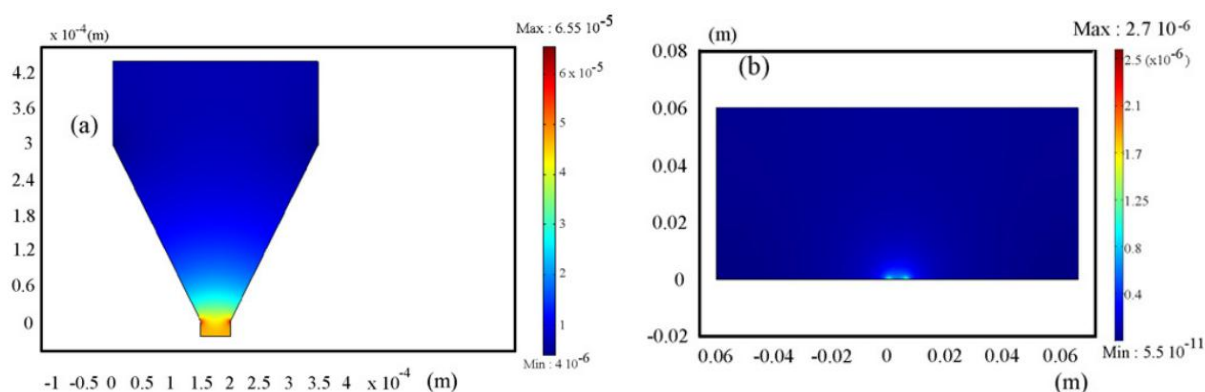


Figure 4.5 : Flux diffusif des protons pour un potentiel de -940 mV/ECS (-700 mV/ENH) dans : (a) Microcapillaire de 50 μm de diamètre et (b) Cellule électrochimique macroscopique

4.2. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE LOCAL DE CHACUNE DES PHASES DE L'ACIER INOXYDABLE LEAN DUPLEX S32304 ET INFLUENCE DE LA DEFORMATION PLASTIQUE

Des courbes de polarisation ont été tracées avec la technique de la microcellule électrochimique et suivant le protocole décrit ci-dessus pour différents niveaux de déformation de l'acier inoxydable lean duplex S32304. Le comportement global en corrosion est analysé dans cette partie, puis l'analyse est approfondie pour la cinétique cathodique.

4.2.1. COURBES DE POLARISATION

Quelques exemples de courbes de polarisation sont donnés en **Figure 4.6** pour chacune des phases et séparément pour les échantillons avec et sans présence de marches de glissement.

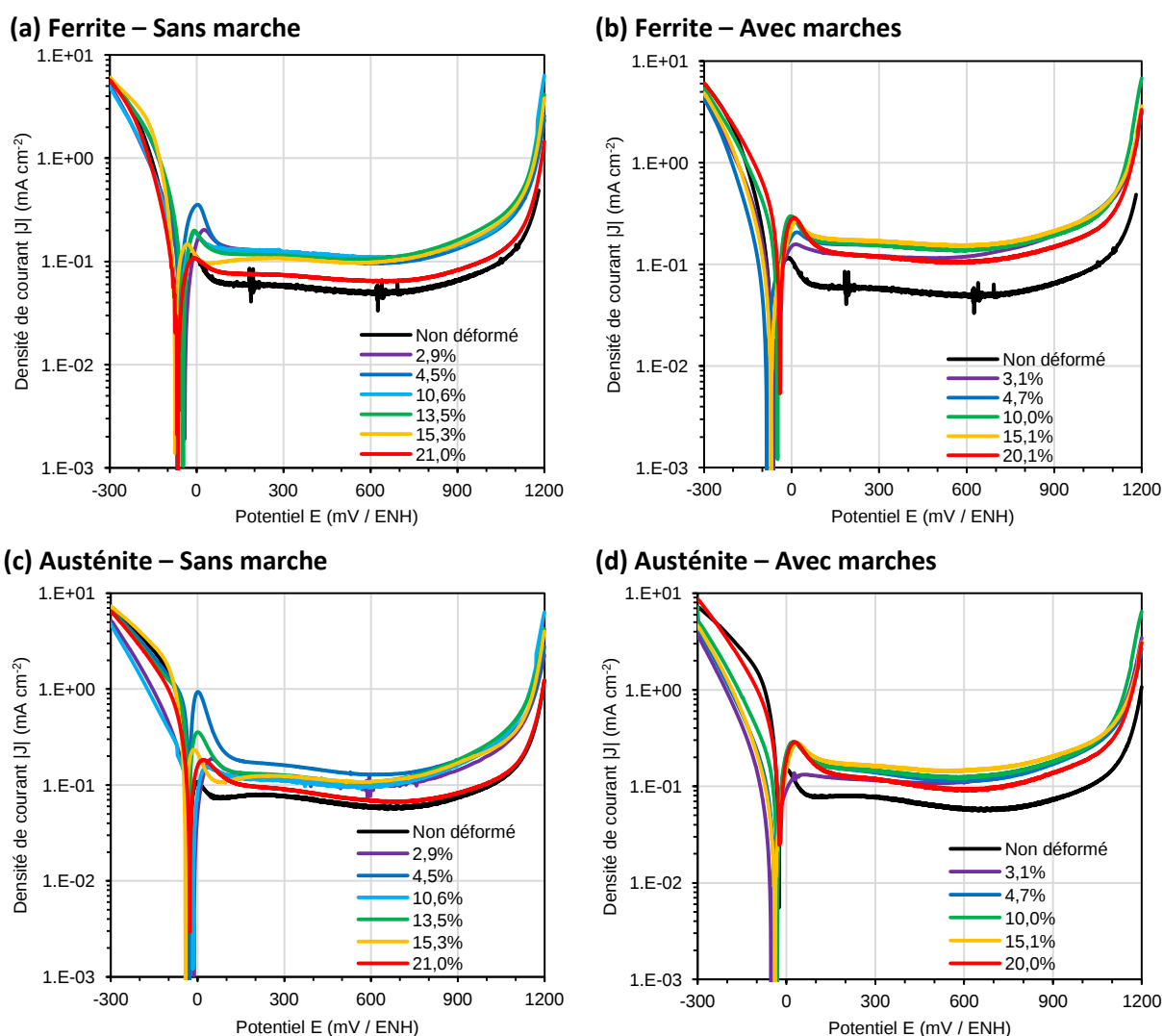


Figure 4.6 : Courbes de polarisation en microcellule électrochimique sur chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304 avec un microcapillaire de 15 μm de diamètre en milieu H_2SO_4 , pH 1,0, 29 g/L NaCl, pour différents niveaux de déformation avec et sans présence de marches de glissement : (a) Ferrite - échantillons sans marches ; (b) Ferrite - échantillons avec marches ; (c) Austénite - échantillons sans marche ; (d) Austénite - échantillons avec marches

D'une manière générale, les courbes sont similaires lorsque le seul paramètre qui évolue est le niveau de déformation pour une même phase cristalline au sein du même groupe d'échantillons (avec ou sans marches). Une des différences qui ressort à partir de ces courbes est la variation des courants anodiques en fonction du niveau de déformation pour la ferrite et pour l'austénite. Pour l'austénite, il semble également y avoir deux populations en ce qui concerne la forme des branches cathodiques. Il est cependant difficile à partir de la simple analyse visuelle des courbes d'en dégager une tendance.

4.2.2. APPROCHE GLOBALE DU COMPORTEMENT EN CORROSION

Les paramètres liés au comportement électrochimique global ont été extraits des courbes de polarisation tracées localement et sont donnés en **Figure 4.7**. Concernant les densités de courant de corrosion, seules celles de la phase austénitique sont données. Comme il sera montré ultérieurement, le traitement de la branche cathodique de la phase ferritique n'a pas pu être réalisé.

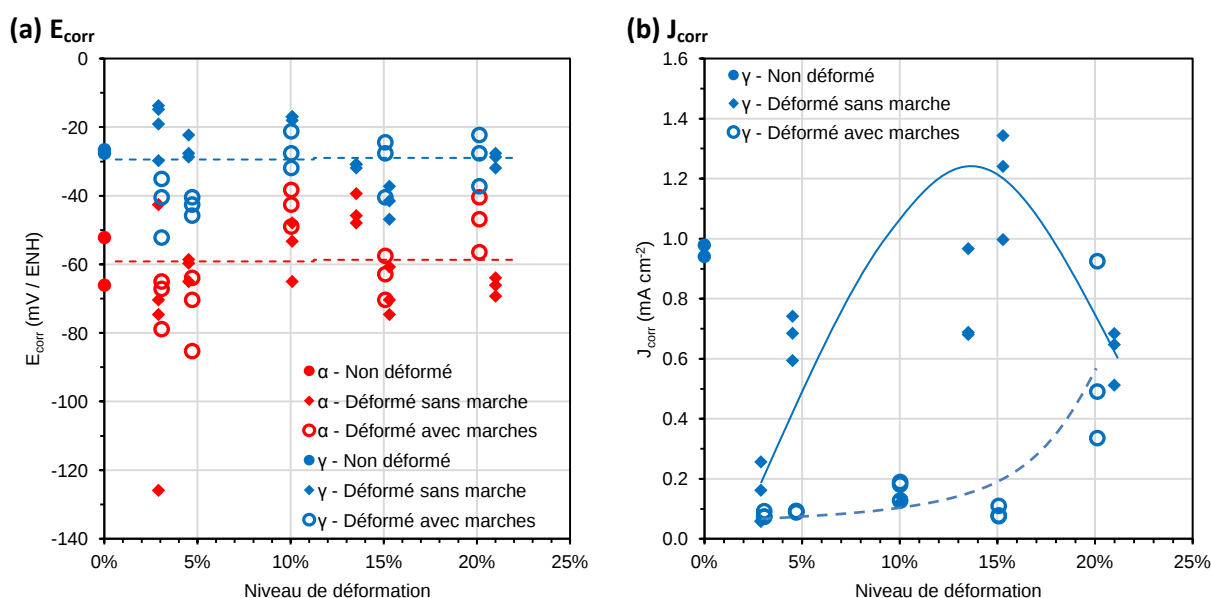


Figure 4.7 : Evolution des paramètres de corrosion pour chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304 obtenus par la technique de la microcellule électrochimique en milieu NaCl 29 g/L + H₂SO₄ pH 1, en fonction du niveau de déformation avec et sans l'impact de l'émergence de marches de glissement en surface : (a) Potentiel de corrosion E_{corr} ; (b) Densité de courant de corrosion J_{corr}

Aucune évolution de E_{corr} n'a été observée ni en fonction du niveau de déformation, ni en fonction de la présence ou non de marches de glissement. Néanmoins, une différence nette existe entre les deux phases cristallines. En effet, comme il était attendu et tout comme pour les essais classiques sur les aciers monophasés, l'austénite présente des valeurs de E_{corr} supérieures à la ferrite dû à sa composition chimique. La différence ici est d'environ 30 mV en moyenne entre les deux phases.

La densité du courant de corrosion J_{corr} de la phase austénitique présente des évolutions en fonction du niveau de déformation. Aussi bien pour les échantillons avec que sans marches de glissement, la valeur de J_{corr} diminue entre le niveau non déformé et les premiers niveaux de déformation plastique. Ensuite, pour les échantillons sans présence de marches, ces valeurs évoluent

d'une façon non monotone, avec globalement une augmentation de la densité de courant jusqu'à environ 15% de déformation, puis une diminution. Pour les échantillons avec présence de marches, la valeur de J_{corr} est constante jusqu'à environ 15% de déformation, puis augmente pour un niveau de 20%. Il est également à noter que, dans l'ensemble, la densité du courant de corrosion est soit similaire, soit plus faible pour les échantillons avec marches de glissement en comparaison avec les échantillons sans marche.

Dans le but de comprendre davantage ces évolutions, et à partir de l'hypothèse que les vitesses de corrosion sont contrôlées par la cinétique cathodique (basée sur les résultats macroscopiques), une étude plus approfondie de la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) sera présentée par la suite. Malgré le fait que des variations des intensités de courant au pic d'activité soient visibles sur les courbes de polarisation, la densité de courant critique J_{crit} n'est délibérément pas étudiée ici.

4.2.3. REACTION CATHODIQUE

Les courants cathodiques extraits des courbes de polarisation locales sur chacune des deux phases cristallines de l'acier inoxydable lean duplex S32304 sont présentés. Le cas de l'austénite permettant une approche plus approfondie, la cinétique de la REH sur cette phase est analysée en détail.

4.2.3.1. Courants cathodiques

Les valeurs de densité de courant cathodiques ont été relevées au potentiel de -140 mV / ENH pour toutes les courbes de polarisation locales et sont données en **Figure 4.8**.

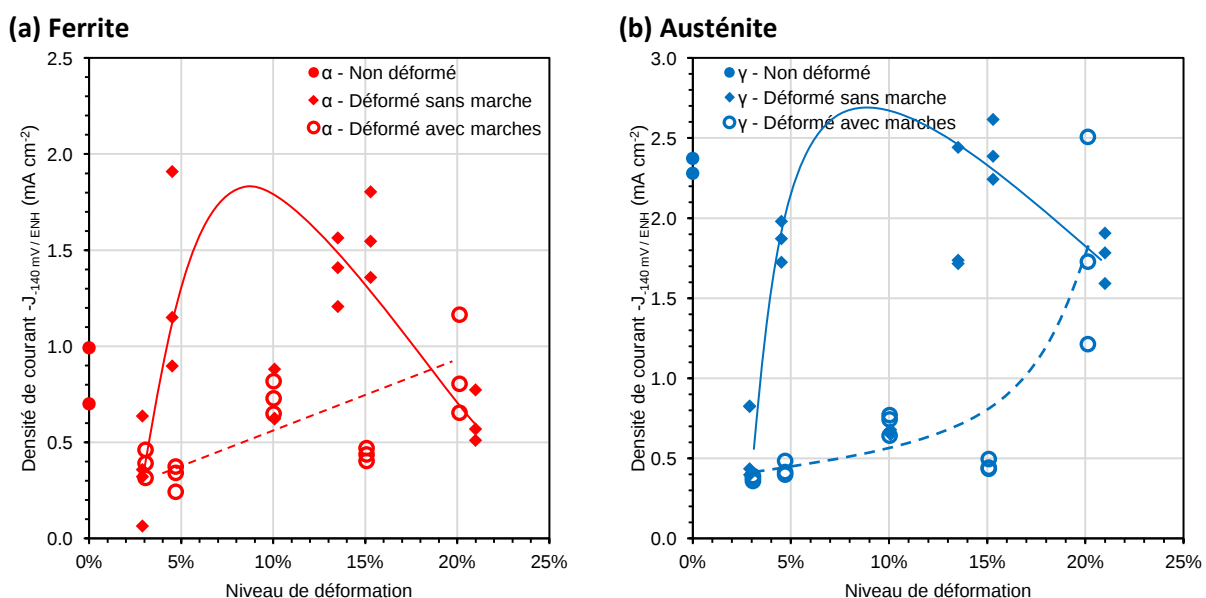


Figure 4.8 : Valeurs de densité de courant cathodique à -140 mV / ENH sur les courbes de polarisation en microcellule électrochimique sur chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304 en milieu NaCl 29 g/L + H₂SO₄ pH 1, en fonction du niveau de déformation avec et sans l'impact de l'émergence de marches de glissement en surface : (a) Ferrite et (b) austénite

Aussi bien pour la ferrite que pour l'austénite, des évolutions sont observées en fonction du niveau de déformation et elles sont très similaires pour les deux phases. De plus, la forme d'évolution ressemble fortement à celle observée pour la densité de courant de corrosion J_{corr} de l'austénite. Il est donc possible de conclure que les vitesses de corrosion, au moins de la phase austénitique, sont contrôlées par la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH), confirmant l'hypothèse formulée plus haut. Par la suite, les branches cathodiques des courbes de polarisation locales seront scrutées dans le but d'approfondir l'analyse et de comprendre les origines cinétiques de ces évolutions.

4.2.3.2. Cinétique cathodique – Cas de l'austénite

La **Figure 4.9** montre quelques exemples de courbes de polarisation locales centrées sur les domaines cathodiques pour les phases ferritique et austénitique. Dans les deux cas, des courbes sur échantillons avec et sans présence de marches de glissement pour des niveaux de déformation d'environ 5% et 15% sont montrées, ainsi que pour l'état non déformé. Les courbes de la phase ferritique ne permettent de dégager aucune évolution ou tendance en fonction du niveau de déformation ou de la présence ou non de marches. De plus, la plupart de ces courbes semi-logarithmiques présentent des domaines cathodiques avec une faible linéarité pour la gamme de potentiels analysée, ce qui indique que la REH ne peut pas être assimilée à une loi de type exponentielle cinétiquement déterminée par l'étape de Volmer ou de Heyrovsky. L'analyse des courbes sur la ferrite ne peut être davantage poursuivie.

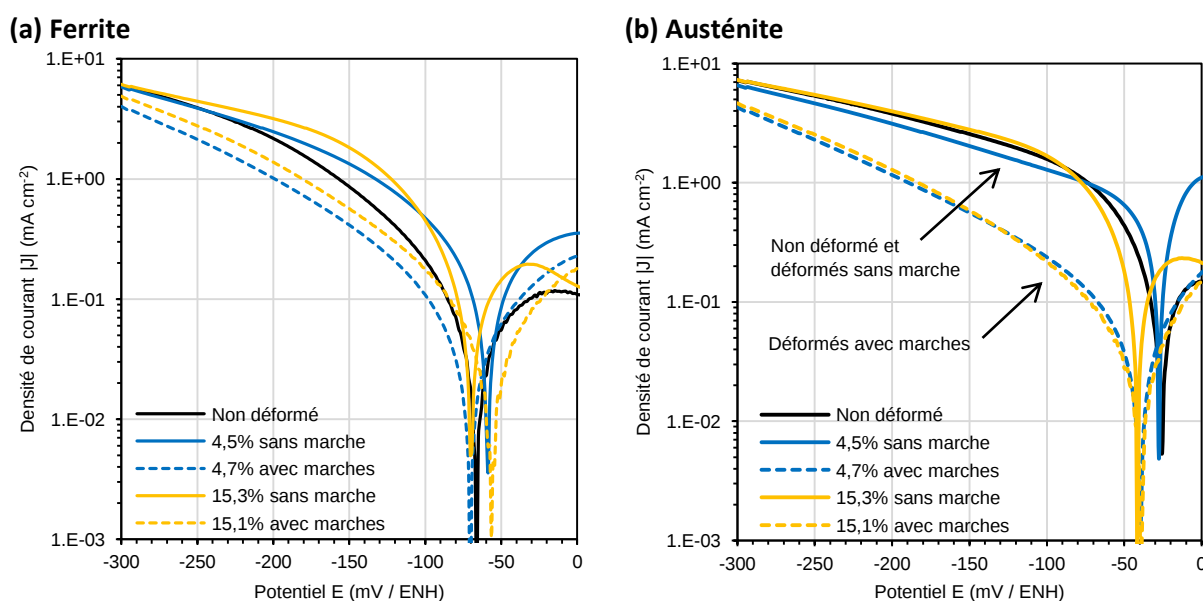
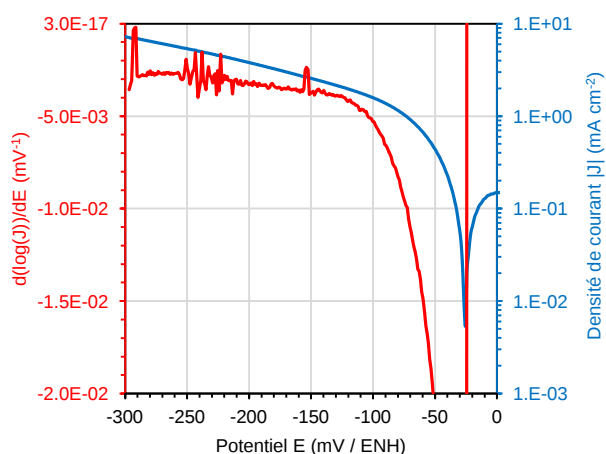


Figure 4.9 : Exemples du domaine cathodique de courbes de polarisation en microcellule électrochimique sur chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304 en milieu NaCl 29 g/L + H₂SO₄ pH 1 pour différents niveaux de déformation avec et sans marches de glissement : (a) Ferrite et (b) austénite

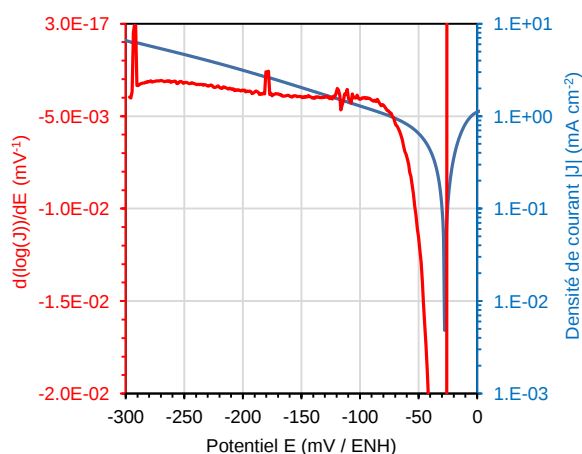
Les courbes de polarisation locales de la phase austénitique permettent l'observation d'une différence entre certains échantillons avec et sans présence de marches de glissement. Cela est illustré sur la **Figure 4.9** par les exemples choisis. En effet, une différence de pente de courbe est observée entre les échantillons avec présence de marches et les échantillons sans marche accompagnés de l'état non déformé. De plus, sur toute la gamme de potentiels cathodiques étudiés et pour les niveaux de déformation montrés ici, les échantillons avec marches de glissement

présentent des densités de courants de REH moins importantes que les échantillons sans marche et que l'état non déformé.

(a) Non déformé - Austénite



(b) Déf. à 4,5% sans marche - Austénite



(c) Déf. à 4,7% avec marches - Austénite

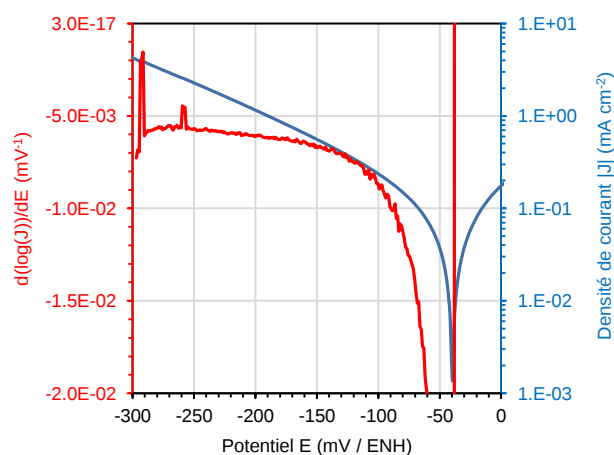


Figure 4.10 : Domaine cathodique et dérivées des courbes de polarisation en microcellule électrochimique sur la phase austénitique de l'acier inoxydable lean duplex S32304 en milieu NaCl 29 g/L + H₂SO₄ pH 1, pour trois conditions : (a) état non déformé ; (b) déformé à 4,5% sans présence de marches de glissement ; (c) déformé à 4,7% avec présence de marches de glissement

Dans le but de préparer l'évaluation des paramètres cinétiques de la REH à partir des courbes de la phase austénitique, les dérivées des courbes semi-logarithmiques sont données en **Figure 4.10** pour l'état non déformé et déformé à environ 5% avec et sans marches de glissement. Pour le domaine de potentiels étudiés, les dérivées confirment la présence d'une seule pente et donc de la possibilité de décrire la densité de courant de la REH en fonction du potentiel par une loi de type exponentielle à une seule valeur de coefficient b . L'analyse des paramètres cinétiques de toutes les courbes de polarisation tracées sur la phase austénitique à partir d'une modélisation par une loi exponentielle de même nature que celle réalisée dans le Chapitre 3 permettra d'appréhender l'influence de la déformation sur la REH. Néanmoins, contrairement à ce qui a été fait dans le cas des essais électrochimiques macroscopiques, aucune référence à une étape cinétiquement déterminante ne sera faite ici avant l'étude de ces paramètres (étape d'adsorption de Volmer dans le cas des essais

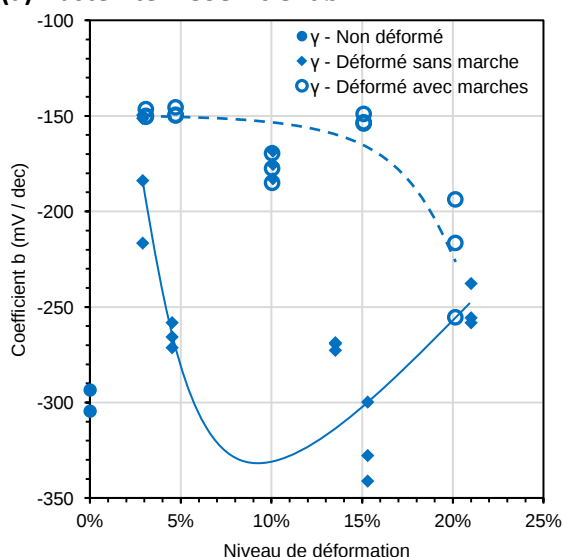
en cellule électrochimique classique). En effet, l'analyse détaillée de la cinétique mettra en évidence des changements mécanistiques importants en fonction des conditions étudiées.

Evolution des paramètres liés à la cinétique cathodique avec la déformation

En procédant de la même manière que pour les essais macroscopiques (Chapitre 3, partie 3.5.2), les paramètres b et j_0 ont été déterminés à partir des branches cathodiques des courbes de polarisation locales sur la phase austénitique (**Figure 4.11**). Le coefficient b présente des évolutions de forme inverse par rapport à celles des courants cathodiques et de J_{corr} . Effectivement, pour les échantillons sans marches de glissement, b évolue de façon non monotone pour les états déformés, avec d'abord une diminution puis une augmentation. Cela va dans le sens d'un ralentissement puis d'une accélération de la REH, ce qui n'explique donc pas les comportements observés en termes de densités de courant cathodique. Cela est également vrai pour les échantillons avec présence de marches. Il est à noter que l'amplitude de variation du coefficient b entre les différents états déformés est très importante, pouvant signifier des changements mécanistiques majeurs en fonction du niveau de déformation et de l'état de surface.

En ce qui concerne le facteur pré-exponentiel j_0 , les évolutions sont très similaires à celles des densités de courant cathodique et des vitesses de corrosion. Il peut donc être conclu que, tout comme il a été observé à partir des essais électrochimiques classiques dans le Chapitre 3, les vitesses de corrosion de la phase austénitique évoluent selon la cinétique d'évolution de l'hydrogène, et plus précisément selon le facteur pré-exponentiel de l'expression décrivant l'évolution du courant de la REH en fonction du potentiel. Le rôle des paramètres de microstructures pouvant être à l'origine des comportements observés ici ainsi que le lien avec les résultats des essais par méthode électrochimique classique sont traités dans la partie qui suit.

(a) Austénite – Coefficient b



(b) Austénite – Facteur pré-exponentiel j_0

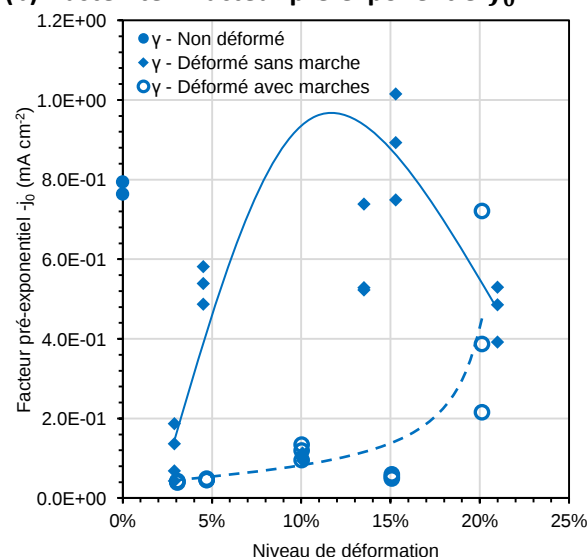


Figure 4.11 : Valeurs des paramètres cinétiques de la REH à partir du domaine cathodique des courbes de polarisation en microcellule électrochimique sur la phase austénitique de l'acier inoxydable lean duplex S32304 en milieu NaCl 29 g/L + H₂SO₄ pH 1, en fonction du niveau de déformation avec et sans l'impact de la présence de marches de glissement : (a) Coefficient b ; (b) Facteur pré-exponentiel j_0

4.2.3.3. Influence de la déformation plastique sur les paramètres cinétiques obtenus par la technique de la microcellule électrochimique

Malgré le fait que la corrosion en microcellule électrochimique soit également contrôlée par la cinétique de la REH, la forme des évolutions observées avec la déformation pour l'austénite ne correspond pas à ce qui a été observé par la méthode d'électrochimie macroscopique. La technique classique n'avait pas permis d'observer d'impact de la déformation sans présence de marches sur la corrosion, alors qu'une évolution non monotone est observée ici. De plus, l'évolution observée en présence de marches pour les essais macroscopiques n'est pas retrouvée lors des essais locaux. Même si le comportement macroscopique n'est probablement pas régi uniquement par la phase austénitique, au vu des écarts il semblerait qu'il y ait une incompatibilité entre ces deux approches (macroscopique et en microcellule) dans les conditions utilisées.

Pour le comportement en absence de marches, il pourrait s'agir d'une évolution trop fine pour pouvoir être détecté par les techniques macroscopiques, et qui serait visible par électrochimie locale. D'après l'étude de la bibliographie présentée dans le Chapitre 1 de ce manuscrit et d'après les caractérisations du matériau après déformation, la déformation plastique dans le volume pourrait intervenir sur la cinétique de la REH en termes de nombre de sites d'adsorption liés à la densité et à la distribution des dislocations. Cela est vrai lorsque l'étape cinétiquement déterminante est l'adsorption électrochimique de Volmer. Une telle influence résulterait dans une accélération de la cinétique de la REH avec l'augmentation de la densité de dislocations, et une diminution avec la concentration des dislocations dans les parois des cellules. Etant donné que la densité de dislocations ne fait qu'augmenter avec la déformation et que la formation de cellules n'a pas été observée après déformation de l'acier inoxydable lean duplex, l'évolution de j_0 en absence de marches n'est pas comprise.

En ce qui concerne l'évolution du facteur pré-exponentiel en présence de marches, la forme de l'évolution est inversée par rapport à ce qui a été observé lors des essais macroscopiques et est donc également difficilement explicable à partir des bases posées lors des interprétations précédentes. Afin de pouvoir élucider l'origine de tels écarts entre les résultats issus de la technique macroscopique et de la technique de la microcellule, les différents résultats sont confrontés ci-après.

Comparaison avec les paramètres cinétiques obtenus par électrochimie macroscopique

La **Figure 4.12** compare les valeurs des coefficients b issus des essais électrochimiques classiques et des essais par la technique de la microcellule. Alors que toutes les valeurs issues de la technique classique sont comprises entre -100 et -150 mV/dec, les essais locaux donnent des coefficients b pouvant varier entre -150 et -350 mV/dec. Cette dernière plage, très large, indique que la variation du potentiel présente un impact très différent sur la cinétique de la REH en fonction des niveaux de déformation et/ou état de surface analysés. Ainsi, il est probable que, pour les essais menant à des valeurs de b faibles et très distinctes de celles obtenues lors des essais macroscopiques, la REH ne soit pas limitée par l'étape d'adsorption de Volmer.

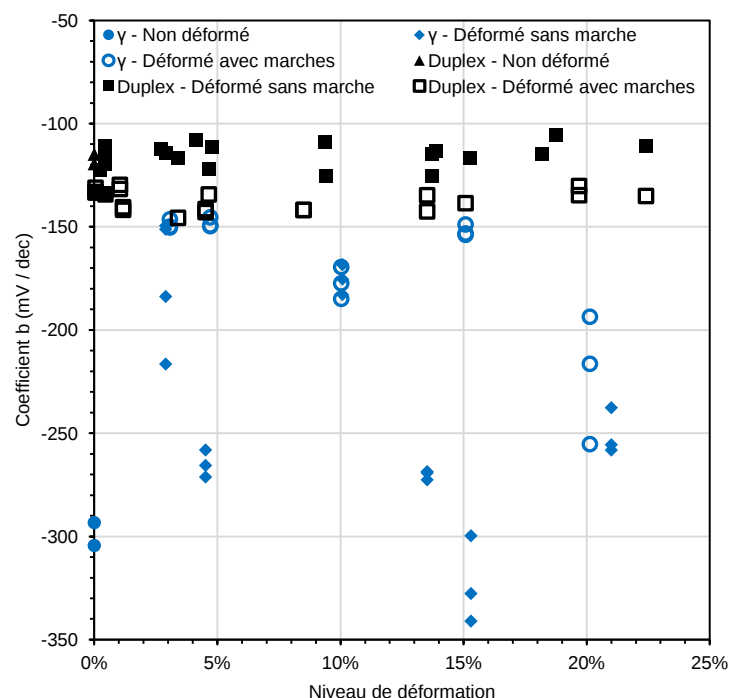


Figure 4.12 : Comparaison des évolutions en fonction du niveau de déformation du coefficient b de l'expression du courant en fonction du potentiel pour la REH sur le lean duplex S32304 en milieu H_2SO_4 0,07 M + NaCl 200 g/L (électrochimie macroscopique) et de sa phase austénitique en milieu NaCl 29 g/L + H_2SO_4 pH 1, (technique de la microcellule électrochimique) – échantillons avec et sans marches de glissement

Les travaux généraux de Fletcher [152] sur les pentes des courbes de polarisation pour les réactions à étapes multiples permettent d'anticiper la valeur du coefficient b en fonction de la nature des étapes du mécanisme des réactions ayant lieu à la surface d'une électrode. Ils donnent notamment les valeurs approximatives de b pour différentes combinaisons d'étapes chimiques et électrochimiques en fonction de l'étape cinétiquement déterminante. Il en ressort que, lorsque ces principes sont appliqués au cas de la REH et à ses trois étapes (Volmer, Heyrovsky et Tafel), les valeurs approximatives suivantes devraient être obtenues pour b (**Tableau 4.1**) :

Tableau 4.1 : Valeurs approximatives du coefficient b pour la REH en fonction de l'étape cinétiquement déterminante (d'après [152])

Etape cinétiquement déterminante	Valeur approximative du coefficient b
Volmer	-120 mV / dec
Heyrovsky	-40 mV / dec
Tafel	-60 mV / dec

Cela renforce l'idée que dans le cas des essais macroscopiques l'étape cinétiquement déterminante est celle de Volmer. Cependant, pour les essais en électrochimie locale, ces valeurs montrent que, si l'étape cinétiquement déterminante change lors des essais en microcellule, elle ne peut pas être déterminée uniquement à partir des valeurs de b . Effectivement, aussi bien dans le cas d'une limitation par l'étape de Heyrovsky que par l'étape de Tafel, la valeur de b devrait augmenter par rapport à celle d'une limitation par Volmer, et non diminuer. Les très faibles valeurs de b ne correspondent donc en réalité à aucun des trois cas. Etant donné que les échantillons présentant de

très faibles b lors des essais locaux présentent également les courants cathodiques les plus importants, il semblerait qu'en réalité la REH sur ceux-ci suive un mécanisme plus rapide, mais qu'elle aurait son courant cathodique global bloqué lorsque le potentiel s'éloignerait de E_{corr} dans la direction cathodique dû à l'interférence d'un autre facteur. Ce facteur pourrait être, par exemple, la formation de nanobulles de dihydrogène. Cela a déjà été évoqué dans une étude précédente dans le cas des microcellules électrochimiques [142]. Si tel était le cas, les très faibles valeurs de b pourraient donc être expliquées par le fait que, malgré un mécanisme de la REH en théorie plus rapide sur ces échantillons, la vitesse de réaction élevée entraînerait la formation d'une quantité importante de nanobulles qui bloqueraient l'augmentation du courant pour les potentiels très cathodiques, entraînant une pente très faible de la branche cathodique (et donc un coefficient b faible). Néanmoins, ces suppositions n'expliquent pas l'origine des phénomènes observés d'un point de vue microstructurale ou de surface.

Origines microstructurales et de surface des évolutions des paramètres cinétiques de la REH en microcellule électrochimique

Il semblerait que, d'une manière globale, les échantillons déformés avec marches de glissement présentent des valeurs de coefficient b proches de celles des courbes d'essais macroscopiques (entre -100 et -150 mV/dec), alors que les échantillons à surface plane présentent des valeurs de b nettement inférieures à celles observées en électrochimie classique. Cela signifie que la plupart des échantillons avec marches n'ont pas eu leur cinétique suffisamment accélérée pour que le facteur bloquant (possiblement les nanobulles) ait pu avoir un impact sur la pente de la courbe. Etant donné que d'un point de vue microstructural (hors topologie) les échantillons avec et sans marches sont équivalents, c'est la présence des marches qui empêche l'accélération. Malgré le fait qu'aucune affirmation sur un changement d'étape cinétiquement déterminante pour les échantillons ne présentant pas des valeurs de b proches de -120 mV/dec puisse être faite, une des explications possibles aux phénomènes observés consisterait à dire que les échantillons ayant des valeurs de b faibles ne suivent pas un mécanisme limité par l'étape de Volmer. Effectivement, comme expliqué dans la partie 4.1.1, le flux diffusif des protons dans la configuration en microcellule est très important, ce qui pourrait faciliter leur adsorption à la surface du métal, même lorsque celle-ci ne présente pas ou peu de sites où le travail de sortie des électrons est faible. La quantité d'hydrogènes adsorbés étant abondante, l'étape d'adsorption ne serait plus limitante et le mécanisme serait accéléré et deviendrait limité par la désorption, qui pourrait être de nature chimique ou électrochimique.

Lorsque des marches de glissement seraient introduites dans une telle surface, le fait d'avoir introduit des endroits à très faible travail de sortie favoriserait l'adsorption d'autres espèces chimiques, qui ne seraient pas adsorbées en temps normal sur une surface plane. Simplement, le fait d'occuper des sites d'adsorption empêcherait l'adsorption du proton à ces endroits, et pourrait également, en fonction de la taille de l'espèce, entraîner un encombrement rendant encore plus difficile l'adsorption du proton. Pour la REH, l'adsorption deviendrait ainsi cinétiquement limitante malgré le flux diffusif important du proton dans la configuration en microcellule. La **Figure 4.13** illustre l'impact d'une adsorption préférentielle d'une espèce chimique sur le mécanisme de la REH et la différence hypothétique de mécanisme entre un échantillon avec et un échantillon sans marche de glissement en microcellule électrochimique. Afin d'améliorer la compréhension de ces

changements mécanistiques et cinétiques, le cas de la REH en cellule électrochimique macroscopique y figure également.

Des analyses XPS ont été effectuées après essai électrochimique en microcellule sur des échantillons avec et sans présence de marche de glissement. Elles ont montré un enrichissement en une espèce chimique de façon récurrente dans les zones soumises aux essais électrochimiques par rapport aux zones extérieures à la microcellule. Cela a donc confirmé le rôle des marches de glissement sur l'adsorption d'une espèce autre que le proton, ce qui étaye l'explication avancée plus haut. Il a été choisi de ne pas révéler ni les spectres XPS ni les valeurs des teneurs mesurées pour cette espèce pour des raisons de confidentialité.

Il est à noter que ces observations n'expliquent pas les formes des évolutions des paramètres cinétiques de la REH en fonction du niveau de déformation, mais uniquement en fonction de la présence ou non de marches. Etant donné la dispersion importante des valeurs obtenues, il a été préféré de ne pas poursuivre davantage leur interprétation.

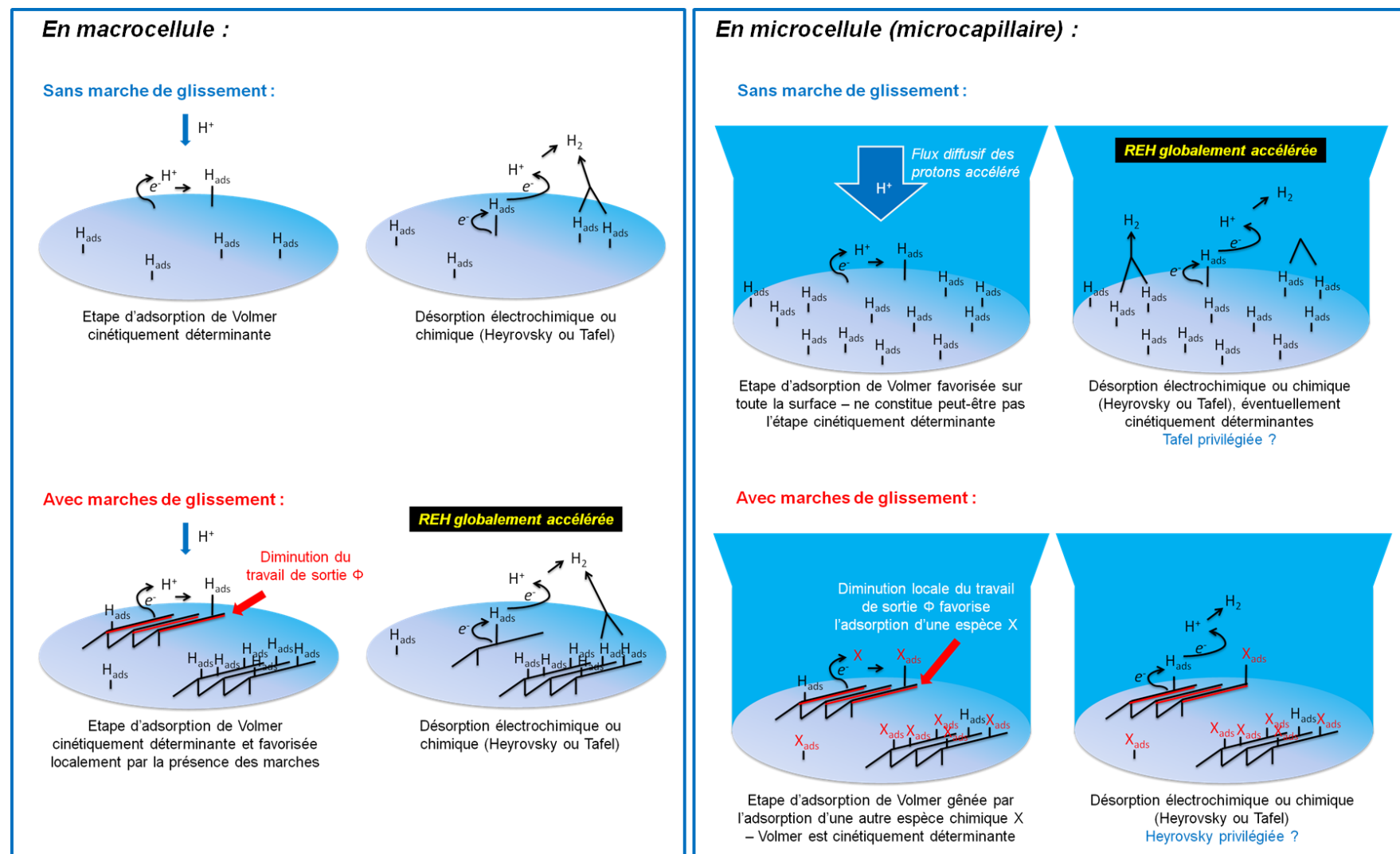


Figure 4.13 : Schéma qui résume les conditions cinétiques probables du mécanisme de la REH lors des essais en cellule électrochimique macroscopique et en microcellule avec et sans présence de marches de glissement

4.3. RESUME SUR LA CONTRIBUTION DE LA METHODE DE LA MICROCELLULE

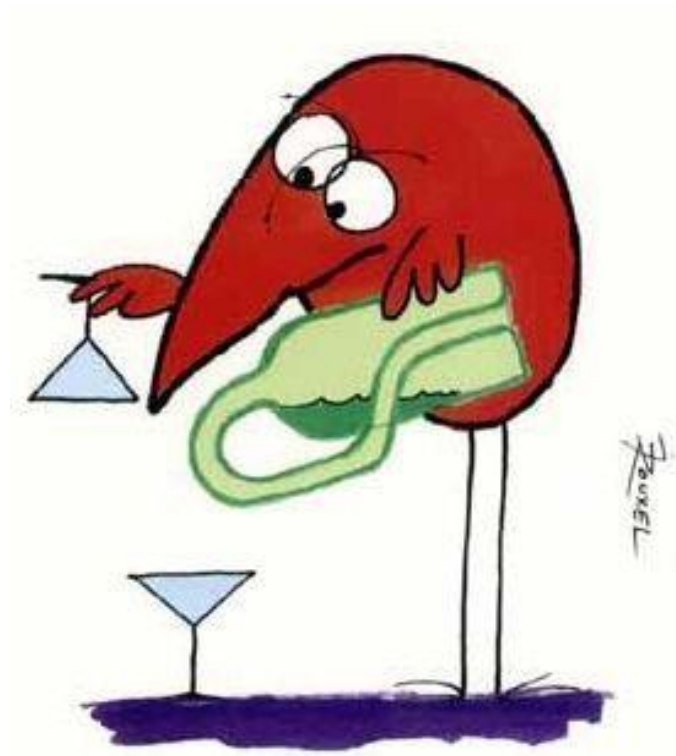
ELECTROCHIMIQUE A L'ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DEFORMATION SUR LA CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE LEAN DUPLEX S32304

Les essais électrochimiques utilisant la méthode des microcellules ont permis d'évaluer les paramètres caractéristiques du comportement en corrosion de chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex S32304 séparément. Ainsi, il a été observé que, dans un milieu NaCl 29 g/L + H₂SO₄, pH 1, la phase austénitique présente des potentiels de corrosion E_{corr} supérieurs d'environ 30 mV à la phase ferritique indépendamment du niveau de déformation. Cela est donc cohérent avec les résultats obtenus à partir des aciers monophasés en macrocellule. En ce qui concerne les vitesses de corrosion, la densité du courant de corrosion J_{corr} a présenté, malgré une dispersion importante, une différence nette entre les échantillons avec et sans marches de glissement pour la phase austénitique. Cependant, contrairement aux résultats obtenus par électrochimie macroscopique, les échantillons avec marches ont présenté des valeurs de J_{corr} inférieures aux échantillons sans marche.

L'analyse des courants cathodiques a montré des évolutions très similaires à celles de J_{corr} , et a donc confirmé que, tout comme lors des essais macroscopiques, la réaction cathodique (REH) contrôle les vitesses de corrosion de l'austénite dans ces conditions. De plus, l'analyse des paramètres cinétiques a mis en évidence que le facteur pré-exponentiel j_0 suit également les mêmes évolutions. Néanmoins, ces évolutions de la REH (avec ou sans marches) sont également inversées par rapport aux essais macroscopiques. Malgré le fait que ces observations concernent uniquement la phase austénitique et qu'elles ne peuvent donc pas expliquer à elles seules le comportement de l'acier inoxydable lean duplex d'une façon globale, il est fortement probable que ces disparités soient dues à des changements mécanistiques entre les configurations en macro et microcellules plutôt qu'à un éventuel rôle de la ferrite. En effet, l'analyse des valeurs de coefficient b mène à supposer que sur une surface plane en microcellule, la REH n'est pas cinétiquement limitée par l'étape d'adsorption de Volmer, contrairement aux essais macroscopiques. Cette supposition est étayée par le fait que le flux diffusif des protons est augmenté dans la configuration en microcellule, facilitant l'adsorption. Néanmoins, lorsque des marches de glissement sont présentes à la surface de l'échantillon, le mécanisme devient limité par l'étape de Volmer comme en électrochimie macroscopique. Il est probable que ce changement dans la cinétique du mécanisme de la REH soit dû à l'adsorption d'une espèce chimique présente en solution lors des essais en microcellule et qui s'adsorberait à la place de certains protons sur des sites à faible travail de sortie électronique (arrêtes des marches). Ce faisant, cette espèce générerait l'étape d'adsorption de Volmer pour le proton, qui deviendrait donc limitante malgré un flux protonique important en microcellule.

Bien que les essais en microcellule sur chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex n'aient pas abouti à une confirmation du rôle exact des marches de glissement de la phase austénitique sur la corrosion (objectif à l'issue de l'étude macroscopique – Chapitre 3), les résultats n'en sont pas moins intéressants. Tout comme lors des essais macroscopiques, une différence a été observée entre le groupe avec et le groupe sans marche de glissement. Ainsi, même si la même évolution n'a pas pu être retrouvée étant donné les aspects liés à la cinétique des étapes du mécanisme, il a été confirmé que la présence de marches a un impact important sur la corrosion lorsque celle-ci est contrôlée par la REH.

CONCLUSION



*S'IL N'Y A PAS DE SOLUTION,
C'EST QU'IL N'Y A PAS DE PROBLEME*

CONCLUSION

Dans le but d'améliorer les propriétés de résistance à la corrosion des aciers inoxydables lean duplex, deux objectifs ont été fixés :

- *Déterminer les paramètres de microstructure pouvant impacter le comportement en corrosion, et plus précisément les réactions d'oxydation du métal et d'évolution de l'hydrogène, et évaluer cet impact via la déformation plastique d'un acier inoxydable lean duplex ;*
- *Etudier l'influence de l'émergence des marches de glissement dans les phénomènes et distinguer les rôles de chacune des phases cristallographiques du matériau (austénite - γ et ferrite - α).*

A partir de la revue de la littérature (Chapitre 1), la nature des paramètres touchés par la déformation plastique et pouvant impacter la corrosion a été mise en évidence. Un programme d'étude complexe a ainsi été établi. Les résultats des Chapitres 2 et 3 ont permis d'évaluer l'influence de ces paramètres dans le cas spécifique de l'acier inoxydable lean duplex S32304. Les synthèses de ces chapitres apparaissent pages 138 et 184 et ne sont pas rappelées en détail ici.

La première conclusion importante consiste à dire que, en absence de marches de glissement, la déformation plastique de l'acier inoxydable lean duplex étudié n'a pas d'effet détectable sur sa résistance à la corrosion en milieu très acide et chloruré. D'un point de vue pratique, des pièces fabriquées à partir de ce matériau et pour lesquelles la rugosité créée par la déformation aurait été supprimée avant utilisation, l'étape de propagation lors de la corrosion caverneuse ou par piqûres ne serait donc pas impactée.

La deuxième conclusion importante est liée aux marches de glissement : ces marches, générées à la surface du matériau pendant la déformation plastique, impactent fortement les vitesses de corrosion en milieu très acide et chloruré. Cela est lié à une modification de la cinétique cathodique d'évolution de l'hydrogène. Pour les faibles niveaux de déformation (jusqu'à environ 3%), les vitesses de corrosion ainsi que la cinétique d'évolution de l'hydrogène augmentent fortement (facteur d'environ 4), puis diminuent pour atteindre des valeurs proches de celles de l'état de référence vers 10% de déformation. Sans que ce soit démontré de façon définitive, le recoupement d'une simulation avec des données tirées de la littérature pointe fortement vers une explication faisant intervenir le travail de sortie des électrons de la surface de la phase austénitique. En effet, l'augmentation des cinétiques serait liée à un abaissement du travail de sortie électronique moyen de la surface. Concernant la désactivation observée pour les niveaux de déformation plus élevés, elle pourrait être due à une augmentation du travail de sortie moyen par la présence des plans denses (111). Une réorganisation de la surface faisant intervenir les très petites marches pourrait aussi expliquer le phénomène. Enfin, l'effet du maillage de la phase austénitique serait également susceptible de jouer un rôle dans cette désactivation.

Il a été souhaité, dans le Chapitre 4, d'approfondir l'étude de la contribution de chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex sur son comportement en corrosion. Malgré le fait que les évolutions soient différentes de celles observées lors des essais en électrochimie macroscopique

(Chapitre 3), les résultats confirment un rôle particulier joué par la présence de marches de glissement. Les résultats sont synthétisés page 205.

L'origine des objectifs rappelés ci-dessus était la volonté d'Aperam d'améliorer les performances des aciers concernés en les étudiant et en comprenant l'impact de la déformation. Les résultats ont montré que la déformation plastique dans le volume, c'est-à-dire une fois que les modifications de surface ont été enlevées, n'a pas d'effet sur la vitesse de corrosion en milieu très acide et chloruré de l'acier inoxydable lean duplex. Ce résultat est rassurant, car il ne devrait donc pas y avoir d'écart en termes de propagation de la corrosion entre un acier déformé ou non par mise en forme ou par une autre méthode. Cependant, la rugosité de surface créée pour les faibles taux de déformation a un impact très important sur la vitesse de corrosion pour les faibles niveaux de déformation. Cet impact est nettement moins important pour les fortes déformations, où les vitesses de corrosion s'apparentent à celles de l'état non déformé. Cela signifie que, dans le cas où l'acier inoxydable lean duplex aurait été déformé et que les marches de glissement n'aurait pas été supprimées, il faudrait veiller à ce que le niveau de cette déformation soit suffisamment élevé pour que la vitesse de corrosion n'en soit pas changée. Il est important de souligner ici que cela n'est vrai que si les marches de glissement sur une surface industrielle présentent le même impact que sur les surfaces préparées et polies comme était le cas dans ces travaux.

Concernant la différence entre le rôle des marches de glissement sur une surface préparée et polie comme lors de ces travaux, et une surface industrielle rugueuse, une continuation de l'étude pourrait être envisagée. En effet, il serait important de vérifier les résultats électrochimiques sur la surface telle qu'elle est au moment de son utilisation. Dans un tel cas, la morphologie des marches peut être différente, mais la nature des phénomènes électrochimiques peut l'être également. Enfin, il faut également avoir à l'esprit que, lors de la propagation dans une piqure ou dans une caverne, la durée pendant laquelle les marches de glissement accéléreraient la corrosion ne serait pas indéfinie. Bien au contraire, étant donné la taille de ces marches, il se peut que le phénomène d'accélération disparaisse très rapidement. Cet aspect est également digne d'être étudié.

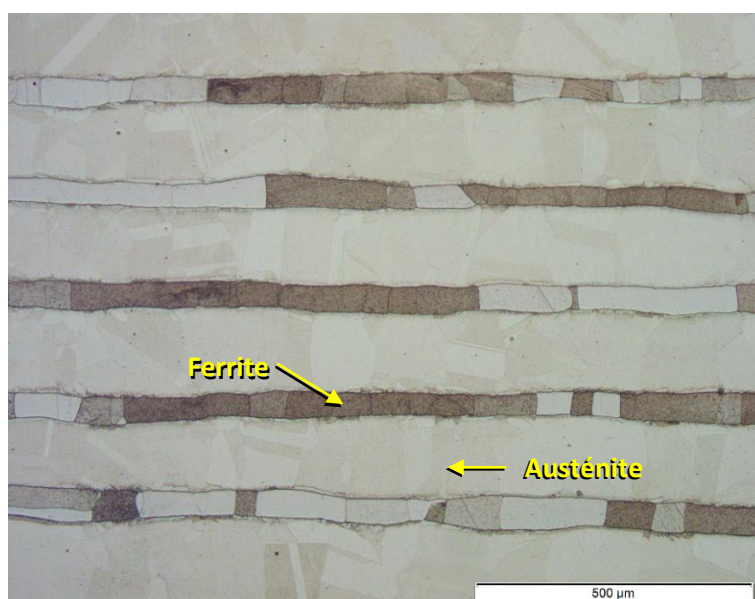


Figure 5.1 : Exemple de microstructure duplex obtenue par colaminage d'aciers austénitiques et ferritiques et pouvant servir à l'étude des interactions microstructure-corrosion des aciers inoxydables duplex [153]

Le matériau employé lors de la préparation de cette thèse présentait une microstructure particulière. Il était biphasé et avait une microstructure très fine et difficilement reproductible sur des aciers monophasés. La présence des deux phases cristallographiques a rendu la distinction des comportements difficile et a imposé l'utilisation de milieux très agressifs (séparation des pics d'activité anodique lors des essais électrochimiques macroscopiques). Si ce type d'étude devait être poursuivi pour apporter des éléments de compréhension plus généraux, il serait judicieux de travailler avec un matériau modèle (taille de grain contrôlée, absence de contraintes internes, ...). Ce matériau pourrait être monophasé (un acier 100% austénitique ou ferritique), mais aussi biphasé si la morphologie des phases était parfaitement contrôlée. Ce genre de microstructure est développé dans le cadre de travaux de recherche sur la métallurgie des aciers inoxydables duplex menés dans le cadre d'un partenariat entre Aperam et le laboratoire SIMaP (**Figure 5.1**).

RÉFÉRENCES

- [1] J. Charles, *Duplex stainless steel international conference & exhibition, 13-15 October 2010, Beaune, France*. Les Ulis: EDP Sciences, 2011.
- [2] J. Charles, « Duplex families and applications: A review Part 3: The lean duplex grades », présenté à Stainless Steel World 2015, 2015.
- [3] R. N. Gunn, *Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications*. Abington Publishing, 1997.
- [4] H. El Alami, « Influence de la déformation plastique sur la réactivité du nickel dans la Réaction d'Evolution de l'Hydrogène en milieu acide : approche cinétique et thermodynamique », Université de La Rochelle, La Rochelle, 2007.
- [5] C. Lekbir, « Effet de la déformation plastique du nickel monocristallin sur l'état d'équilibre de l'hydrogène en surface et subsurface », Université de La Rochelle, 2012.
- [6] D. Large, « Influence d'un champ mécanique sur la réactivité anodique du nickel polycristallin en milieu H₂SO₄ : une démarche in situ », Université de La Rochelle, La Rochelle, 2007.
- [7] M. Sahal, « Influence d'une pré-déformation plastique sur la réactivité anodique du nickel polycristallin dans le milieu acide sulfurique », Université de La Rochelle, La Rochelle, 2006.
- [8] E. M. Gutman, *Mechanochemistry of solid surfaces*. Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 1994.
- [9] C. David, F. Ruel, F. Krajcarz, S. Saedlou, et V. Vignal, « Effect of grain size on the corrosion resistance of lean duplex UNS 32202 austenitic-ferritic stainless steel », *Corrosion*, Under submission.
- [10] C. Lekbir, J. Creus, R. Sabot, et X. Feaugas, « Influence of plastic strain on the hydrogen evolution reaction on nickel (100) single crystal surfaces to improve hydrogen embrittlement », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 578, p. 24-34, août 2013.
- [11] W. D. Callister, *Materials science and engineering: an introduction*, 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [12] « Norme internationale AFNOR Matériaux métalliques - essai de traction », ISO 6892-1:2016, juill-2016.
- [13] P. Kelly, « Engineering solid mechanics », in *Solid mechanics, continuum mechanics and finite elements*, Auckland: Dept. of Engineering, University of Auckland, 2017.
- [14] W. Soboyejo, *Mechanical properties of engineered materials*, Marcel Dekker. New York, 2003.
- [15] A.-F. Gourgues-Lorenzon, « Introduction, structure, défauts », in *Matériaux pour l'ingénieur*, Paris: ENS Mines de Paris, 2008, p. 236.
- [16] Y. Chastel, « Mécanismes physiques de la déformation », in *Matériaux pour l'ingénieur*, Paris: ENS Mines de Paris, 2008, p. 236.
- [17] F. R. N. Nabarro et J. P. Hirth, *Dislocations in solids*, Elsevier., vol. 12. Amsterdam, 2004.
- [18] J.-L. Collet, « Les mécanismes de déformation d'un acier TWIP FeMnC: une étude par diffraction des rayons X », Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2009.
- [19] H. Föll, *Defects in crystals*. Kiel: University of Kiel, 2015.
- [20] N. Meyer, « Etude de la recristallisation d'un acier inoxydable ferritique au niobium. Conséquences sur les propriétés magnétiques en régime statique et dynamique. », Institut Polytechnique de Grenoble, 2008.
- [21] E. Rauch, *Etude de l'écrouissage des métaux - Aspects microstructuraux et lois de comportement*. Grenoble: Institut Polytechnique de Grenoble, 1993.

- [22] G. B. Olson et M. Cohen, « A mechanism for the strain-induced nucleation of martensitic transformations* », *Journal of the less-common metals*, p. 107-118, 1972.
- [23] J. A. Venables, « On dislocation pole models for twinning », *Philosophical magazine*, p. 1165-1169, 2006.
- [24] H. Idrissi, L. Ryelandt, M. Véron, D. Schryvers, et P. J. Jacques, « Is there a relationship between the stacking fault character and the activated mode of plasticity of Fe-Mn-based austenitic steels? », *Scripta Materialia*, p. 941-944, 2009.
- [25] A. Guillotin, « Etude de la rugosité de surface induite par la déformation plastique de tôles minces en alliage d'aluminium AA6016 », ENS Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne, 2010.
- [26] K. Osakada et M. Oyane, « On the roughening of free surface in deformation process », *Bulletin of JSME*, p. 171-177, 1971.
- [27] W. Long, L. G. Hector, H. Weiland, et L. F. Wieserman, « In-situ surface characterization of a binary aluminum alloy during tensile deformation », *Scr. Mater.*, vol. 36, n° 11, p. 1339-1344, 1997.
- [28] Y. S. Choi, H. R. Piehler, et A. D. Rollett, « Introduction and application of modified surface roughness parameters based on the topographical distributions of peaks and valleys », *Mater. Charact.*, vol. 58, n° 10, p. 901-908, oct. 2007.
- [29] P. S. Lee, H. R. Piehler, B. L. Adams, G. Jarvis, H. Hampel, et A. D. Rollett, « Influence of surface texture on orange peel in aluminum », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 80, p. 315-319, 1998.
- [30] C. Guangnan, S. Huan, H. Shiguang, et B. Baudalet, « Roughening of the free surfaces of metallic sheets during stretch forming », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 128, n° 1, p. 33-38, 1990.
- [31] Y. Choi, « Surface roughening of 6022-T4 Aluminum sheets deformed in plane strain tension », Carnegie Mellon University, 2001.
- [32] H. R. Piehler et G. W. Jarvis, « Distributed lineal localizations in mechanically textured aluminum alloy sheets subjected to biaxial straining », présenté à Proceedings of plasticity, Cancun, 1999, p. 827-830.
- [33] P. S. Lee, G. W. Jarvis, A. D. Rollett, H. R. Piehler, et B. L. Adams, « Observation of through-thickness deformation bands in an aluminum 6111 alloy deformed in plane strain tension », *The Minerals, Metals and Materials Society*, p. 161-169, 2000.
- [34] K. Yamaguchi et P. B. Mellor, « Thickness and grain size dependence of limit strains in sheet metal stretching », *Int. J. Mech. Sci.*, vol. 18, n° 2, p. 85-90, 1976.
- [35] N. Kawai, T. Nakamura, et Y. Ukai, « Surface roughening mechanism of polycrystalline metal sheet during plastic deformation », *Bulletin of JSME*, p. 1337-1343, 1986.
- [36] W. R. D. Wilson et W. Lee, « Mechanics of Surface Roughening in Metal Forming Processes », *J. Manuf. Sci. Eng.*, vol. 123, n° 2, p. 279, 2001.
- [37] F. P. Chiang, « On the mechanism of plastic deformation induced surface roughness », *J. Eng. Mater. Technol.*, vol. 114, p. 433, 1992.
- [38] M. R. Stoudt et R. E. Ricker, « The relationship between grain size and the surface roughening behavior of Al-Mg alloys », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 33, n° 9, p. 2883-2889, 2002.
- [39] L. Delannay, M. A. Melchior, J. W. Signorelli, J.-F. Remacle, et T. Kuwabara, « Influence of grain shape on the planar anisotropy of rolled steel sheets – evaluation of three models », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 45, n° 3, p. 739-743, mai 2009.
- [40] W. B. Hutchinson, K. Ushioda, et G. Runnsjö, « Anisotropy of tensile behaviour in a duplex stainless steel sheet », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 1, n° 9, p. 728-736, sept. 1985.
- [41] W. B. Hutchinson, U. V. Schlippenbach, et J. Jonsson, « Textures and anisotropy in duplex stainless steel SS 2377 », présenté à Duplex Stainless Steel, The Netherlands, 1986, p. 326-330.

- [42] A. Ul-Haq, H. Weiland, et H.-J. Bunge, « Textures and microstructures in duplex stainless steel », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 10, n° 4, p. 289–298, 1994.
- [43] A. Mateo, « Anisotropy effects on the fatigue behaviour of rolled duplex stainless steels », *Int. J. Fatigue*, vol. 25, n° 6, p. 481–488, juin 2003.
- [44] G. Fargas, N. Akdut, M. Anglada, et A. Mateo, « Microstructural evolution during industrial rolling of a duplex stainless steel », *ISIJ Int.*, vol. 48, n° 11, p. 1596–1602, 2008.
- [45] S. Wroński, J. Tarasiuk, B. Bacroix, A. Baczmański, et C. Braham, « Investigation of plastic deformation heterogeneities in duplex steel by EBSD », *Mater. Charact.*, vol. 73, p. 52–60, nov. 2012.
- [46] S. Fréchal, F. Martin, C. Clément, et J. Cousty, « AFM and EBSD combined studies of plastic deformation in a duplex stainless steel », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 418, n° 1–2, p. 312–319, févr. 2006.
- [47] N. Tsuchida, T. Kawahata, E. Ishimaru, A. Takahashi, H. Suzuki, et T. Shobu, « Static Tensile Deformation Behavior of a Lean Duplex Stainless Steel Studied by In Situ Neutron Diffraction and Synchrotron Radiation White X-rays », *ISIJ Int.*, vol. 53, n° 7, p. 1260–1267, 2013.
- [48] A. El Bartali *et al.*, « Strain heterogeneities between phases in a duplex stainless steel. Comparison between measures and simulation », *Procedia Eng.*, vol. 2, n° 1, p. 2229–2237, avr. 2010.
- [49] J. Ryś et A. Zielińska-Lipiec, « Structural Aspects of Ferrite and Austenite Co-Deformation in Duplex Stainless Steel », *Solid State Phenom.*, vol. 203–204, p. 28–33, juin 2013.
- [50] J. Y. Choi, J. H. Ji, S. W. Hwang, et K.-T. Park, « Strain induced martensitic transformation of Fe–20Cr–5Mn–0.2Ni duplex stainless steel during cold rolling: Effects of nitrogen addition », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, n° 18, p. 6012–6019, juill. 2011.
- [51] S. Harjo *et al.*, « In situ neutron diffraction study of α - γ Fe–Cr–Ni alloys under tensile deformation », *Acta Mater.*, vol. 49, n° 13, p. 2471–2479, 2001.
- [52] W. Zieliński, W. Świątnicki, M. Barstch, et U. Messerschmidt, « Non-uniform distribution of plastic strain in duplex steel during TEM in situ deformation », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 81, n° 2–3, p. 476–479, août 2003.
- [53] S. Hashimoto, S. Kato, T. Mimaki, et S. Miura, « Formation of the (γ/α)-interphase boundaries in FeCrNi alloys by a diffusion bonding method », *J. Phys. Colloq.*, vol. 51, n° C1, p. C1–831, 1990.
- [54] J. J. Moverare et M. Odén, « Deformation behaviour of a prestrained duplex stainless steel », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 337, n° 1, p. 25–38, 2002.
- [55] I. Serre, D. Salazar, et J.-B. Vogt, « Atomic force microscopy investigation of surface relief in individual phases of deformed duplex stainless steel », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 492, n° 1–2, p. 428–433, sept. 2008.
- [56] P. Marcus, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, 3^e éd. CRC Press, 2016.
- [57] B. Baroux, *La corrosion des métaux - Passivité et corrosion localisée*. Dunod, 2014.
- [58] B. Normand, R. Oltra, et N. Pébère, *Mesure de la corrosion: De la conceptualisation à la méthodologie*. PPUR, 2016.
- [59] C. Gabrielli et H. Takenouti, *Methodes Electrochimiques Appliquees a la Corrosion*. Ed. Techniques Ingénieur, 2010.
- [60] M. Sahal, J. Creus, R. Sabot, et X. Feaugas, « Consequences of plastic strain on the dissolution process of polycrystalline nickel in H₂SO₄ solution », *Scr. Mater.*, vol. 51, n° 9, p. 869–873, nov. 2004.
- [61] M. Sahal, J. Creus, R. Sabot, et X. Feaugas, « The effects of dislocation patterns on the dissolution process of polycrystalline nickel », *Acta Mater.*, vol. 54, n° 8, p. 2157–2167, mai 2006.

- [62] D. Large, R. Sabot, et X. Feaugas, « Influence of stress-strain field on the dissolution process of polycrystalline nickel in H₂SO₄ solution: An original in situ method », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 27, p. 7746-7753, oct. 2007.
- [63] H. El Alami, J. Creus, et X. Feaugas, « Influence of the plastic strain on the hydrogen evolution reaction on polycrystalline nickel electrodes in H₂SO₄ », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 22, p. 4716-4727, juin 2006.
- [64] H. El Alami, J. Creus, et X. Feaugas, « Thermodynamic parameters evolution versus plastic strain during HER on nickel in sulphuric acid », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 12, p. 4004-4014, mars 2007.
- [65] G. Kresse et J. Hafner, « First-principles study of the adsorption of atomic H on Ni (111),(100) and (110) », *Surf. Sci.*, vol. 459, n° 3, p. 287-302, 2000.
- [66] D. A. Baranov, M. A. Lunichkina, et A. I. Nesterova, « The effect of rolling on the corrosion resistance of high-strength cast iron », *Prot. Met.*, vol. 39, n° 4, p. 377-380, 2003.
- [67] D. A. Baranov, I. V. Leirikh, et E. S. Myznikova, « Corrosion resistance of strained, high-strength cast iron in aqueous media », *Prot. Met.*, vol. 40, n° 3, p. 254-256, 2004.
- [68] D. A. Baranov, « On the mechanism of the effect of plastic deformation on the corrosion resistance of high-strength cast iron », *Prot. Met.*, vol. 43, n° 1, p. 50-53, févr. 2007.
- [69] H. W. Choi, K.-R. Lee, S. J. Park, R. Wang, J.-G. Kim, et K. H. Oh, « Effects of plastic strain of diamond-like carbon coated stainless steel on the corrosion behavior in simulated body fluid environment », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n° 12, p. 2632-2637, mars 2008.
- [70] S. Yamazaki, Z. Lu, Y. Ito, Y. Takeda, et T. Shoji, « The effect of prior deformation on stress corrosion cracking growth rates of Alloy 600 materials in a simulated pressurized water reactor primary water », *Corros. Sci.*, vol. 50, n° 3, p. 835-846, mars 2008.
- [71] G. A. Zhang et Y. F. Cheng, « Micro-electrochemical characterization of corrosion of pre-cracked X70 pipeline steel in a concentrated carbonate/bicarbonate solution », *Corros. Sci.*, vol. 52, n° 3, p. 960-968, mars 2010.
- [72] L. Y. Xu et Y. F. Cheng, « An experimental investigation of corrosion of X100 pipeline steel under uniaxial elastic stress in a near-neutral pH solution », *Corros. Sci.*, vol. 59, p. 103-109, juin 2012.
- [73] L. Y. Xu et Y. F. Cheng, « Corrosion of X100 pipeline steel under plastic strain in a neutral pH bicarbonate solution », *Corros. Sci.*, vol. 64, p. 145-152, nov. 2012.
- [74] H. Krawiec, V. Vignal, J. Loch, et P. Erazmus-Vignal, « Influence of plastic deformation on the microstructure and corrosion behaviour of Ti-10Mo-4Zr and Ti-6Al-4V alloys in the Ringer's solution at 37°C », *Corros. Sci.*, vol. 96, p. 160-170, juill. 2015.
- [75] H. Krawiec, Z. Szklarz, et V. Vignal, « Influence of applied strain on the microstructural corrosion of AlMg2 as-cast aluminium alloy in sodium chloride solution », *Corros. Sci.*, vol. 65, p. 387-396, déc. 2012.
- [76] H. Krawiec, V. Vignal, E. Schwarzenboeck, et J. Banas, « Role of plastic deformation and microstructure in the micro-electrochemical behaviour of Ti-6Al-4V in sodium chloride solution », *Electrochimica Acta*, vol. 104, p. 400-406, août 2013.
- [77] B. Mazza *et al.*, « Relationship between the electrochemical and corrosion behavior and the structure of stainless steels subjected to cold plastic deformation », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, n° 8, p. 1157-1163, 1976.
- [78] B. Mazza, P. Pedferri, D. Sinigaglia, A. Cigada, G. Fumagalli, et G. Re, « Electrochemical and corrosion behaviour of work-hardened commercial austenitic stainless steels in acid solutions », *Corros. Sci.*, vol. 19, n° 7, p. 907-921, 1979.
- [79] P. Sadler, N. C. Pruitt, T. S. Sudarshan, et M. R. Louthan, « Importance of microstructure in determining environmental susceptibility of stainless steels », *J. Mater. Eng.*, vol. 9, n° 2, p. 151-156, 1987.

- [80] K. M. Kim, J. H. Park, H. S. Kim, J. H. Kim, Y. Y. Lee, et K. Y. Kim, « Effect of plastic deformation on the corrosion resistance of ferritic stainless steel as a bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cells », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, n° 10, p. 8459-8464, mai 2012.
- [81] T. Balusamy, T. S. N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, I. S. Park, et M. H. Lee, « Influence of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on the corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel », *Corros. Sci.*, vol. 74, p. 332-344, sept. 2013.
- [82] X. Feng, X. Lu, Y. Zuo, et D. Chen, « The passive behaviour of 304 stainless steels in saturated calcium hydroxide solution under different deformation », *Corros. Sci.*, vol. 82, p. 347-355, mai 2014.
- [83] A. A. Ahmed, M. Mhaede, M. Wollmann, et L. Wagner, « Effect of surface and bulk plastic deformations on the corrosion resistance and corrosion fatigue performance of AISI 316L », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 259, p. 448-455, nov. 2014.
- [84] L. Peguet, B. Malki, et B. Baroux, « Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steels », *Corros. Sci.*, vol. 49, n° 4, p. 1933-1948, avr. 2007.
- [85] L. Peguet, « Influence d'un écrouissage sur la résistance à la corrosion par piqûres d'aciers inoxydables », Grenoble INPG, Grenoble, 2005.
- [86] W. Y. Lai, W. Z. Zhao, Z. F. Yin, et J. Zhang, « Electrochemical and XPS studies on corrosion behaviours of AISI 304 and AISI 316 stainless steels under plastic deformation in sulphuric acid solution: Corrosion behaviours of stainless steels under plastic deformation », *Surf. Interface Anal.*, vol. 44, n° 5, p. 505-512, mai 2012.
- [87] Y. Huang, F.-Z. Xuan, S.-T. Tu, et T. Itoh, « Effects of hydrogen and surface dislocation on active dissolution of deformed 304 austenitic stainless steel in acid chloride solution », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, n° 3, p. 1882-1888, janv. 2011.
- [88] J. Yang, Q. Wang, et K. Guan, « Effect of stress and strain on corrosion resistance of duplex stainless steel », *Int. J. Press. Vessels Pip.*, vol. 110, p. 72-76, oct. 2013.
- [89] N. C. Renton, A. M. Elhoud, et W. F. Deans, « Effect of Plastic Deformation on the Corrosion Behavior of a Super-Duplex Stainless Steel », *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 20, n° 3, p. 436-444, avr. 2011.
- [90] A. M. Elhoud, N. C. Renton, et W. F. Deans, « The effect of manufacturing variables on the corrosion resistance of a super duplex stainless steel », *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 52, n° 5-8, p. 451-461, févr. 2011.
- [91] G. Martin, « Hot workability of duplex stainless steels », Université Grenoble Alpes, 2011.
- [92] J. Johansson, *Residual stresses and fatigue in a duplex stainless steel*. Linköping: Univ., 1999.
- [93] A. Lechartier, « Influence de la transformation martensitique induite par la déformation sur le comportement mécanique d'aciers inoxydables duplex », Université Grenoble Alpes, 2015.
- [94] A. Di Schino, M. Barteri, et J. M. Kenny, « Grain size dependence of mechanical, corrosion and tribological properties of high nitrogen stainless steels », *J. Mater. Sci.*, vol. 38, n° 15, p. 3257-3262, 2003.
- [95] A. Di Schino, M. Barteri, et J. M. Kenny, « Effects of grain size on the properties of a low nickel austenitic stainless steel », *J. Mater. Sci.*, vol. 38, n° 23, p. 4725-4733, 2003.
- [96] A. Di Schino et J. M. Kenny, « Effects of the grain size on the corrosion behavior of refined AISI 304 austenitic stainless steels », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 21, n° 20, p. 1631-1634, 2002.
- [97] M. Yeganeh, M. Eskandari, et S. R. Alavi-Zaree, « A Comparison Between Corrosion Behaviors of Fine-Grained and Coarse-Grained Structures of High-Mn Steel in NaCl Solution », *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 26, n° 6, p. 2484-2490, juin 2017.

- [98] School of Control Engineering, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China et H. Wang, « Effect of Grain Size on Corrosion Properties of Low Alloy Steel under H₂S/CO₂ Environment », *Int. J. Electrochem. Sci.*, p. 4327-4340, mai 2017.
- [99] Y. L. Wang, Q. Wang, H. J. Liu, et C. L. Zeng, « Effect of grain refinement on the corrosion of Ni-Cr alloys in molten (Li,Na,K)F », *Corros. Sci.*, vol. 109, p. 43-49, août 2016.
- [100] M. Guérin *et al.*, « Identification of the metallurgical parameters explaining the corrosion susceptibility in a 2050 aluminium alloy », *Corros. Sci.*, vol. 102, p. 291-300, janv. 2016.
- [101] Y. Lu, A. R. Bradshaw, Y. L. Chiu, et I. P. Jones, « Effects of secondary phase and grain size on the corrosion of biodegradable Mg-Zn-Ca alloys », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 48, p. 480-486, mars 2015.
- [102] Y. Liu, D. Liu, C. You, et M. Chen, « Effects of grain size on the corrosion resistance of pure magnesium by cooling rate-controlled solidification », *Front. Mater. Sci.*, vol. 9, n° 3, p. 247-253, sept. 2015.
- [103] J. Liao et M. Hotta, « Atmospheric corrosion behavior of field-exposed magnesium alloys: Influences of chemical composition and microstructure », *Corros. Sci.*, vol. 100, p. 353-364, nov. 2015.
- [104] M. I. Abd El Aal et M. M. Sadawy, « Influence of ECAP as grain refinement technique on microstructure evolution, mechanical properties and corrosion behavior of pure aluminum », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 25, n° 12, p. 3865-3876, déc. 2015.
- [105] G. R. Argade, S. K. Panigrahi, et R. S. Mishra, « Effects of grain size on the corrosion resistance of wrought magnesium alloys containing neodymium », *Corros. Sci.*, vol. 58, p. 145-151, mai 2012.
- [106] M. Hoseini, A. Shahryari, S. Omanovic, et J. A. Szpunar, « Comparative effect of grain size and texture on the corrosion behaviour of commercially pure titanium processed by equal channel angular pressing », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 12, p. 3064-3067, déc. 2009.
- [107] K. D. Ralston et N. Birbilis, « Effect of grain size on corrosion: a review », *Corrosion*, vol. 66, n° 7, p. 075005-075005, 2010.
- [108] K. D. Ralston, N. Birbilis, et C. H. J. Davies, « Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals », *Scr. Mater.*, vol. 63, n° 12, p. 1201-1204, déc. 2010.
- [109] L. Jinlong, L. Tongxiang, W. Chen, et D. Limin, « Effect of ultrafine grain on tensile behaviour and corrosion resistance of the duplex stainless steel », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 62, p. 558-563, mai 2016.
- [110] E. Martinez-Lombardia *et al.*, « Scanning electrochemical microscopy to study the effect of crystallographic orientation on the electrochemical activity of pure copper », *Electrochimica Acta*, vol. 116, p. 89-96, janv. 2014.
- [111] A. Schreiber, C. Rosenkranz, et M. M. Lohrengel, « Grain-dependent anodic dissolution of iron », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 27, p. 7738-7745, oct. 2007.
- [112] A. Schreiber, J. W. Schultze, M. M. Lohrengel, F. Kármán, et E. Kálmán, « Grain dependent electrochemical investigations on pure iron in acetate buffer pH 6.0 », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 13, p. 2625-2630, mars 2006.
- [113] G.-L. Song et Z. Xu, « Crystal orientation and electrochemical corrosion of polycrystalline Mg », *Corros. Sci.*, vol. 63, p. 100-112, oct. 2012.
- [114] B. J. Wang, D. K. Xu, J. H. Dong, et W. Ke, « Effect of the crystallographic orientation and twinning on the corrosion resistance of an as-extruded Mg-3Al-1Zn (wt.%) bar », *Scr. Mater.*, vol. 88, p. 5-8, oct. 2014.
- [115] Y. Estrin et H. Mecking, « A unified phenomenological description of work hardening and creep based on one-parameter models », *Acta Metallurgica*, p. 57-70, 1984.
- [116] J.-C. RIVOAL et C. Frétiigny, « Microscopie à force atomique (AFM) », *Tech. Ing. Mes. Contrô*, n° R1394, 2005.

- [117] M. Hélie, *Corrosion des matériaux métalliques*. Ellipses, 2015.
- [118] P.-J. Cunat, « Aciers inoxydables - Propriétés. Résistance à la corrosion », *Techniques de l'ingénieur*. Editions T.I., 2000.
- [119] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, et M. Wery, *Prévention et lutte contre la corrosion - Une approche scientifique et technique*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), 2004.
- [120] D. Landolt, *Corrosion and surface chemistry of metals*, 1. ed. Lausanne: EPFL Press, 2007.
- [121] L. Gao et B. E. Conway, « Absorption and desorption of H in the H₂ evolution reaction and the effects of the co-adsorbed poisons », *Electrochimica Acta*, p. 1681-1693, 1994.
- [122] D. A. Harrington et B. E. Conway, « Kinetic theory of the open-circuit potential decay method for evaluation of behaviour of adsorbed intermediates: Analysis for the case of the H₂ evolution reaction », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 221, n° 1-2, p. 1-21, 1987.
- [123] J. P. Popić et D. M. Dražić, « Electrochemistry of active chromium », *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 27, p. 4877-4891, oct. 2004.
- [124] V. I. Vigdorovich, T. P. D'yachkova, O. L. Pupkova, et L. E. Tsygankova, « Interrelation between kinetics of the hydrogen ion reduction on iron and the hydrogen diffusion flux into carbon steel in acidic solutions », *Russ. J. Electrochem.*, vol. 37, n° 12, p. 1249-1257, 2001.
- [125] A. N. Correia et S. A. S. Machado, « Hydrogen evolution on electrodeposited Ni and Hg ultramicroelectrodes », *Electrochimica Acta*, p. 367-373, 1998.
- [126] J. G. Highfield, E. Claude, et K. Oguro, « Electrocatalytic synergism in Ni/Mo cathodes for hydrogen evolution in acid medium: a new model », *Electrochimica Acta*, p. 2805-2814, 1999.
- [127] J. P. Popic et D. M. Drazic, « Electrochemistry of active chromium. Part III. Effects of temperature », *J. Serb. Chem. Soc.*, p. 871-881, 2003.
- [128] M. C. Tavares, S. A. S. Machado, et L. H. Mazo, « Study of hydrogen evolution reaction in acid medium on Pt microelectrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 46, n° 28, p. 4359-4369, 2001.
- [129] L. M. Vračar et D. M. Dražić, « Anomalous temperature dependence of the hydrogen evolution reaction on iron », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 265, n° 1-2, p. 171-178, 1989.
- [130] X. Cheng, H. Ma, S. Chen, X. Chen, et Z. Yao, « Corrosion of nickel in acid solutions with hydrogen sulphide », *Corrosion Science*, p. 299-311, 2000.
- [131] M. C. Petit, A. Casanova, et A. Jouanneau, « Rôle et influence des ions HSO₄⁻ sur la corrosion du nickel en milieu sulfurique », *Materials Chemistry*, p. 67-86, 1979.
- [132] F. Ruel, « Contribution électrochimique à l'étude de la corrosion sous contrainte des aciers inoxydables lean duplex en milieu purement chloruré et sous présence de sulfure d'hydrogène », Ecole des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne, 2014.
- [133] F. Ruel, D. Tite, A. Gaugain, S. Saedlou, et K. Wolski, « On the Depassivation Mechanism of Lean Duplex Stainless Steels and the Influence of the Partitioning of the Alloying Elements », *Corrosion*, vol. 70, n° 6, p. 636-642, juin 2014.
- [134] B. E. Conway et G. Jerkiewicz, « Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the 'volcano curve' for cathodic H₂ evolution kinetics », *Electrochimica Acta*, vol. 45, n° 25, p. 4075-4083, 2000.
- [135] S. Trasatti, « Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions », *Electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, p. 163-184, 1972.
- [136] O. A. Petrii et G. A. Tsirlina, « Electrocatalytic activity prediction for hydrogen electrode reaction: intuition, art, science », *Electrochimica Acta*, vol. 39, n° 11-12, p. 1739-1747, 1994.

- [137] C. Marliere, « Structure, propriétés électriques et travail de sortie de couches doubles indium/or. », Université Paris Sud-Paris XI, 1985.
- [138] E. P. Wigner et J. Bardeen, « Theory of the Work Functions », *Part Phys. Chem. Part II Solid State Phys.*, vol. 48, p. 398, 2013.
- [139] J. Bardeen, « Theory of the work function. II. The surface double layer », *Phys. Rev.*, vol. 49, n° 9, p. 653, 1936.
- [140] A. R. Zeradjanin, J.-P. Grote, G. Polymeros, et K. J. J. Mayrhofer, « A Critical Review on Hydrogen Evolution Electrocatalysis: Re-exploring the Volcano-relationship », *Electroanalysis*, vol. 28, n° 10, p. 2256-2269, oct. 2016.
- [141] W. Li et D. Y. Li, « Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior », *Acta Mater.*, vol. 54, n° 2, p. 445-452, janv. 2006.
- [142] H. Krawiec, V. Vignal, et R. Akid, « Numerical modelling of the electrochemical behaviour of 316 stainless steel based upon static and dynamic experimental microcapillary-based techniques: effect of electrolyte flow and capillary size », *Surf. Interface Anal.*, vol. 40, n° 3-4, p. 315-319, mars 2008.
- [143] H. Krawiec, V. Vignal, et R. Akid, « Numerical modelling of the electrochemical behaviour of 316L stainless steel based upon static and dynamic experimental microcapillary-based techniques », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 16, p. 5252-5259, juin 2008.
- [144] H. Krawiec, V. Vignal, et R. Oltra, « Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions », *Electrochem. Commun.*, vol. 6, n° 7, p. 655-660, juill. 2004.
- [145] N. Mary, V. Vignal, R. Oltra, et L. Coudreuse, « Advances in local mechanoelectrochemistry for detecting pitting corrosion in duplex steels », *J. Mater. Res.*, vol. 19, n° 12, p. 3688-3694, déc. 2004.
- [146] V. Rault, V. Vignal, H. Krawiec, et F. Dufour, « Quantitative assessment of local misorientations and pitting corrosion behaviour of pearlitic steel using electron backscattered diffraction and microcapillary techniques », *Corros. Sci.*, vol. 100, p. 667-671, nov. 2015.
- [147] V. Vignal, H. Krawiec, O. Heintz, et R. Oltra, « The use of local electrochemical probes and surface analysis methods to study the electrochemical behaviour and pitting corrosion of stainless steels », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 15, p. 4994-5001, avr. 2007.
- [148] P. Erasmus-Vignal, V. Vignal, S. Saedlou, et F. Krajcarz, « Corrosion behaviour of sites containing (Cr, Fe)2N particles in thermally aged duplex stainless steel studied using capillary techniques, atomic force microscopy and potentiostatic pulse testing method », *Corros. Sci.*, vol. 99, p. 194-204, oct. 2015.
- [149] H. Krawiec, V. Vignal, et J. Banas, « Local electrochemical impedance measurements on inclusion-containing stainless steels using microcapillary-based techniques », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 25, p. 6070-6074, oct. 2009.
- [150] H. Krawiec, V. Vignal, et Z. Szklarz, « Local electrochemical studies of the microstructural corrosion of AlCu4Mg1 as-cast aluminium alloy and influence of applied strain », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 13, n° 8, p. 1181-1191, août 2009.
- [151] V. Vignal, H. Krawiec, O. Heintz, et D. Mainy, « Passive properties of lean duplex stainless steels after long-term ageing in air studied using EBSD, AES, XPS and local electrochemical impedance spectroscopy », *Corros. Sci.*, vol. 67, p. 109-117, févr. 2013.
- [152] S. Fletcher, « Tafel slopes from first principles », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 13, n° 4, p. 537-549, avr. 2009.
- [153] M. Saied, « Experimental and numerical modeling of the dissolution of delta ferrite in the Fe-Cr-Ni system: application to the austenitic stainless steels », PhD Thesis, Université Grenoble Alpes, 2016.

ANNEXES

ANNEXE 1

ATTAQUE CHIMIQUE « BERAHA »

L'attaque chimique de type Beraha permet de révéler la microstructure biphasée des aciers duplex. Après attaque, la phase ferritique présente une coloration foncée, alors que la phase austénitique est de couleur claire. Afin que l'attaque soit de bonne qualité, il est fortement conseillé qu'un polissage miroir (1 μm) de la surface à attaquer soit réalisé au maximum quelques heures avant.

La composition de la solution d'attaque est la suivante :

- 0,3 g de bisulfite de potassium HKSO_3
- 20 mL d'acide chlorydrique HCl
- 100 mL d'eau déionisée H_2O

La procédure d'attaque consiste à placer la solution dans un bécher et, avec une pince, venir tremper la surface à révéler quelques secondes. La durée d'attaque est très variable, même pour un même type d'échantillon. Il est important d'observer attentivement et la surface de l'échantillon dès lors que celui-ci est immergé. La fin de l'attaque est marquée par un changement de couleur de la surface, qui devient très légèrement jaunâtre. Il est conseillé de toujours préparer plusieurs échantillons pour l'attaque, et de réaliser des tests en observant la surface au microscope optique immédiatement après attaque, et d'ajuster la durée en conséquence.

DETERMINATION DE LARGEUR DE « BANDES » DANS L'ÉPAISSEUR DE L'ACIER DUPLEX

Afin de déterminer l'épaisseur des régions monophasées alternées de ferrite et austénite dans l'épaisseur de l'acier duplex, une méthode basée sur l'attaque de type Beraha puis analyse d'image en microscopie optique a été employée.

Après l'attaque Beraha réalisée sur la tranche (plan DL-DN de la tôle), six images sont acquises en microscopie optique : deux proches de la surface, deux à cœur de la tôle, et deux à quart d'épaisseur. Ensuite, une analyse par différence de niveaux de gris à l'aide du logiciel Stream Essentials d'Olympus est réalisée. En traçant des droites traversant les images acquises, la moyenne de largeur de bandes de ferrite et d'austénite est calculée.

Cette méthode fait partie d'un savoir-faire en termes de caractérisations du centre de recherche d'Aperam. Pour davantage de détails, elle peut être demandée auprès de l'auteur.

ATTAQUES ELECTROLYTIQUES

Afin de révéler la microstructure biphasée mais aussi les joints de grains de l'acier duplex à plat (plan DL-DT), deux attaques électrolytiques sont réalisées. Le protocole est donné ci-dessus :

- *L'échantillon doit être poli au 1- μm*
- *Les joints de grains et la ferrite doivent être révélés avec le protocole d'attaque suivant :*
 - o *Electro-nitrique, HNO_3 40%, 60 mA, puis ;*
 - o *Electro-soude, NaOH 40%, 60 mA*
- *Les temps d'immersion sont fonction de l'épaisseur de tôle. A titre d'exemple, pour la nuance lean duplex UNS 32202, les durées d'immersion sont données en fonction des dimensions de l'échantillon et de son épaisseur :*

Stade de fabrication	Dimension à plat	Epaisseur	Durée d'immersion	
			Electro-nitrique	Electro-soude
Laminé à chaud, recuit, décapé	15 X 15 mm	6 mm	2mn30s	0mn30s
Laminé à froid, recuit, décapé	15 X 15 mm	1,2 mm	2mn00s	0mn22s

- *L'attaque à l'électro-soude servant à obscurcir la phase ferritique, cette étape doit être effectuée avec précaution, car une phase ferritique trop foncée empêcherait de détecter les joints de grains dans celle ci.*

ANNEXE 2

TEXTURE CRISTALLOGRAPHIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS-X A PLAT (PLAN DT-DL) DE L'ACIER INOXYDABLE LEAN DUPLEX APRES DEFORMATION

Ferrite – Lean duplex S32304 déformé à 20%

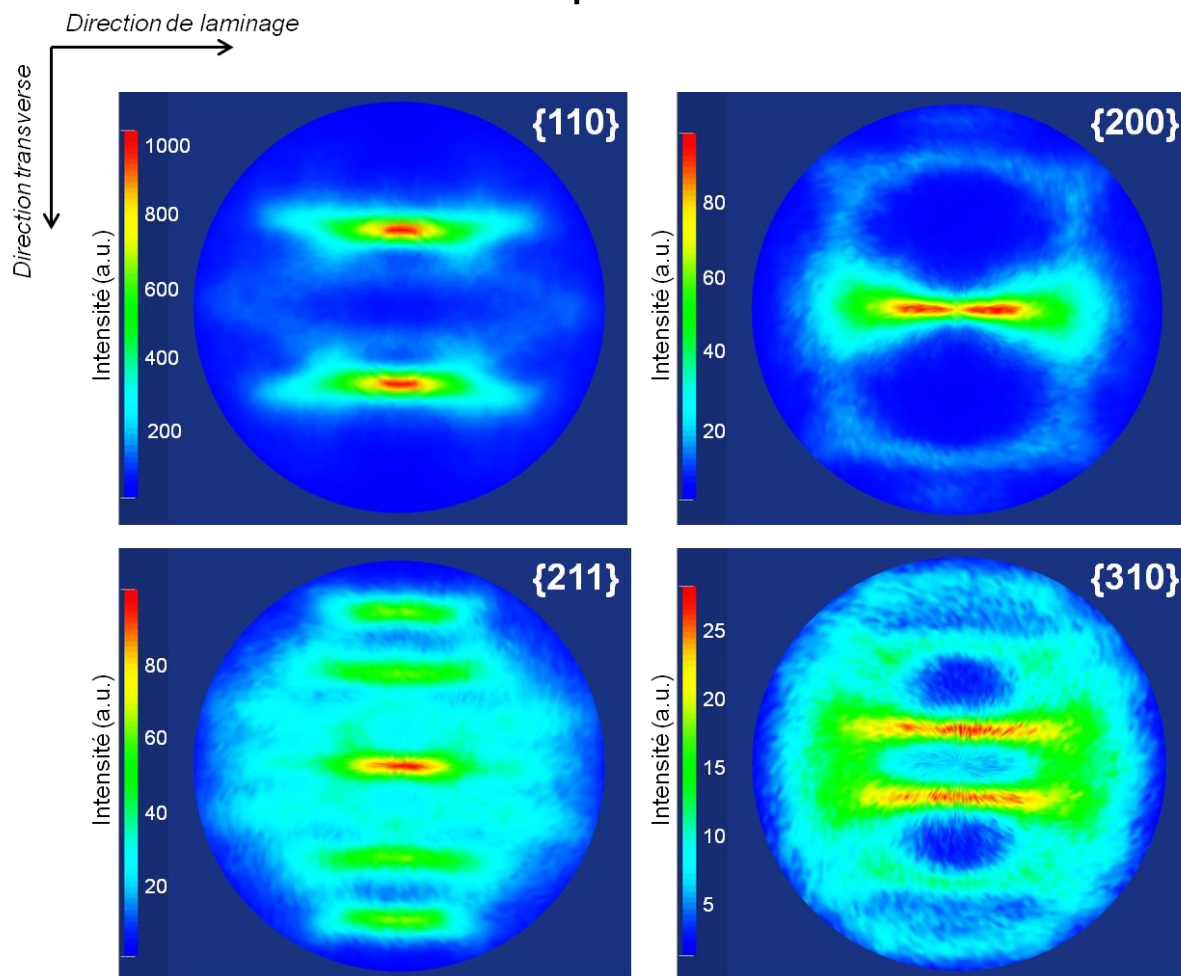


Figure A.2.1 : Figures de pôle pour quatre familles de plans analysées par diffraction des rayons-X montrant les orientations cristallines pour la ferrite de l'acier lean duplex S32304 déformé à 20%

Austénite – Lean duplex S32304 déformé à 20%

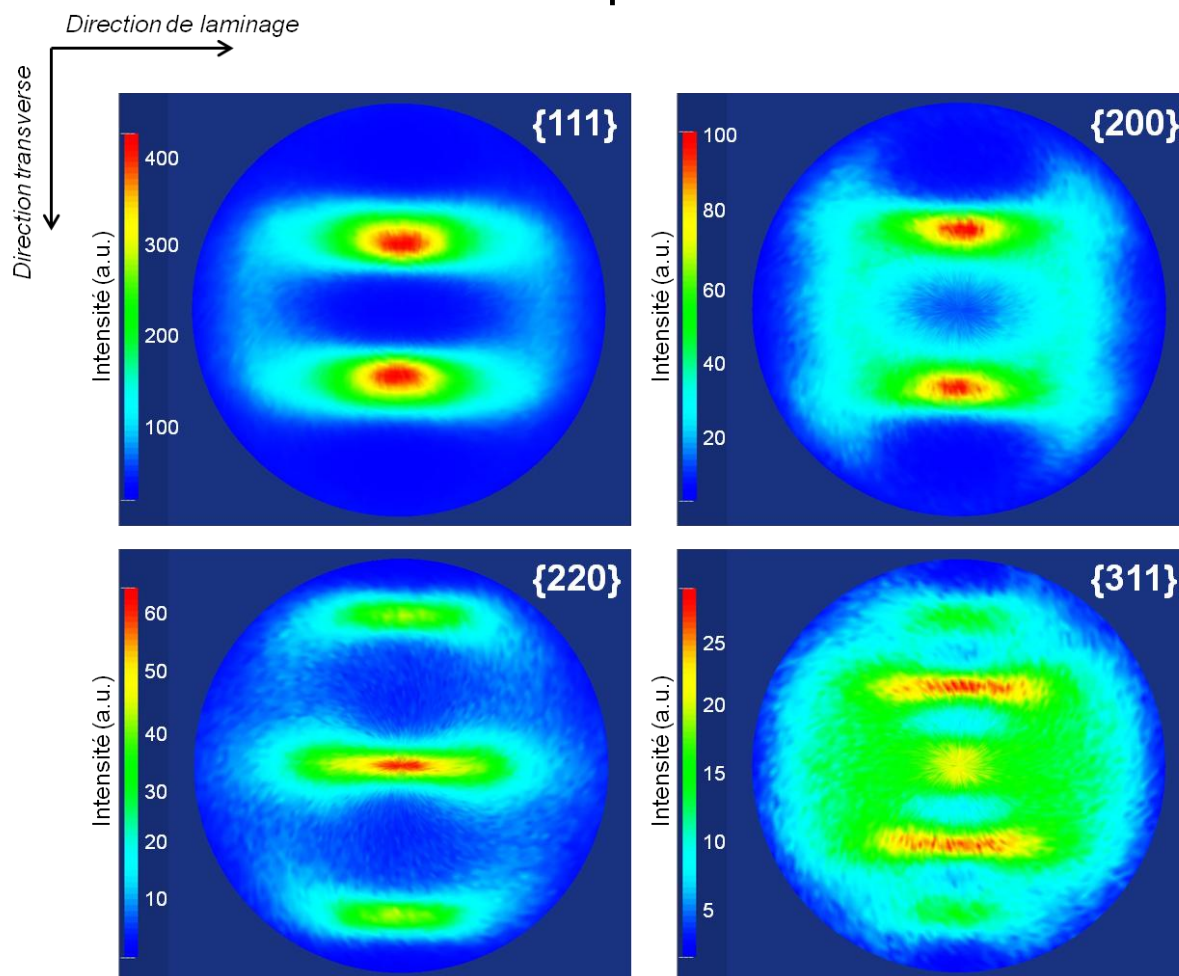


Figure A.2.2 : Figures de pôle pour quatre familles de plans analysées par diffraction des rayons-X montrant les orientations cristallines pour la austénite de l'acier lean duplex S32304 déformé à 20%

ANNEXE 3

PROTOCOLE DE PREPARATION DES LAMES MINCES POUR LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)

Les lames minces pour analyse au Microscope Electronique en Transmission (MET) sont des disques de 3 mm de diamètre et 80-100 μm d'épaisseur amincies en leur centre jusqu'à perçage. C'est sur les bords du trou que l'analyse MET est réalisée, car ils présentent des épaisseurs suffisamment faibles pour que le faisceau d'électrons puissent traverser la matière.

La préparation des lames minces a consisté dans un premier temps à polir mécaniquement des échantillons (1,1 mm d'épaisseur au départ) sur les deux faces parallèles au plan de la tôle de façon à l'amincir jusqu'à obtenir des lames d'au maximum 100 μm d'épaisseur. L'épaisseur enlevée par chaque papier de polissage (papiers allant de P180 à P2400) a été choisie de manière à éviter un écrouissage dû à la préparation sur la lame finale. Il a été considéré que la profondeur écrouie par le polissage mécanique était d'environ trois fois la taille du grain du papier abrasif. Ainsi, l'épaisseur enlevée par chaque papier était ciblée et contrôlée à l'aide d'un micromètre de paillasse, pour qu'à la fin du processus seule la couche écrouie due au papier P2400 subsiste (**Figure A.3.1**).

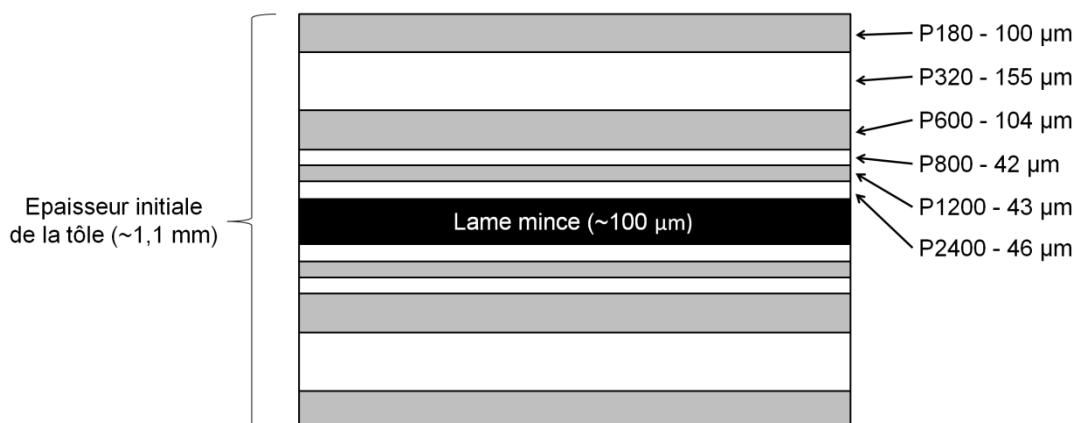


Figure A.3.1 : Schéma montrant l'épaisseur enlevée par polissage par chaque papier (P80 à P2400) sur les deux faces de la tôle pour l'obtention des lames minces

Les lames ont ensuite été poinçonnées afin d'obtenir des disques de 3 mm de diamètre. Ces disques ont subi un électropolissage afin d'effectuer un nouvel amincissement et créer le trou situé généralement au centre du disque. Cela a été réalisé dans une solution chimique composée de 50mL d'acide perchlorique, de 100mL de méthanol et de 950mL d'éther monobutylique de l'éthylène-glycol refroidie à 15°C dans un dispositif TenuPol-5 du fabricant Struers. Une tension de 25V a été projetée en double-jet sur la surface du disque. Seule une partie des échantillons ainsi produits a été retenue. En effet, certains disques présentaient des trous trop importants, dû à un déchirement mécanique engendré par l'action du jet de solution. Ces échantillons n'ont pas pu être utilisés car présentaient souvent des épaisseurs en bordure de trou trop importantes et étaient par ailleurs probablement écrouis dû à la déformation. Ce protocole a été basé sur la thèse d'Audrey Lechartier¹, réalisée au sein du laboratoire SIMaP, à Grenoble.

ANNEXE 4

MESURE DES CONTRAINTES INTERNES PAR DIFFRACTIONS DES RAYONS-X

Les mesures ainsi que le traitement des résultats pour détermination des contraintes internes ont été réalisées dans les locaux et par les équipes du laboratoire LEM3 du campus Arts et Métiers ParisTech de Metz (Moselle).

Les contraintes ont été déterminées par diffraction des rayons-X en s'appuyant sur la méthode des « $\sin^2\Psi$ », décrite dans la norme NF EN 15305.

Principe de la méthode (fourni par le laboratoire LEM3)

La méthode d'essai est basée sur la détermination du déplacement du pic de diffraction des rayons-X (angle de Bragg θ) qui est en relation directe avec la déformation élastique du réseau cristallin (variations de distances entre atomes).

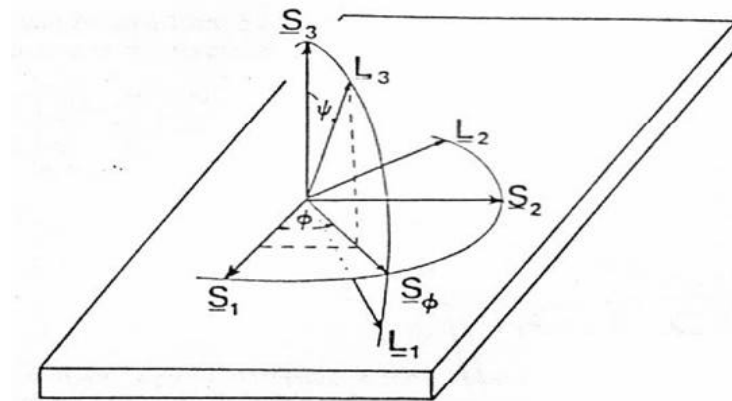


Figure A.4.1 : Systèmes de coordonnées orthogonales correspondant à la détermination de la contrainte par DRX

Légende

S_1, S_2	Axes dans le plan de l'éprouvette ; l'axe S_1 est définie par l'opérateur ;
S_3	Axe normal à la surface de l'éprouvette ;
L_1, L_2, L_3	Système de coordonnées du laboratoire ; L_3 est perpendiculaire aux plans réticulaires de diffraction $\{hkl\}$ et c'est la bissectrice des faisceaux incident et diffracté ;
Φ	Angle entre une direction fixe dans le plan de l'éprouvette et la projection sur ce plan de la perpendiculaire aux plans réticulaires de diffraction ;
Ψ	Angle entre la normale à l'éprouvette et la normale aux plans réticulaires de diffraction ;
S_ϕ	Direction selon laquelle les contraintes σ_ϕ et τ_ϕ sont mesurées.

Sur la base de la théorie de l'élasticité appliquée à un matériau cristallin macroscopiquement isotrope, la formule qui exprime la déformation dans la direction définie par l'angle Φ et Ψ d'une représentation avec des systèmes de coordonnées orthogonales (**Figure A.4.1**) est la suivante :

Équation (1)

$$\varepsilon_{\phi\psi} = S_1[\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}] + \frac{1}{2}S_2\sigma_{33}\cos^2\psi + \frac{1}{2}S_2[\sigma_{11}\cos^2\phi + \sigma_{22}\sin^2\phi + \tau_{12}\sin 2\phi]\sin^2\psi + \frac{1}{2}S_2[\tau_{13}\cos\phi + \tau_{23}\sin\phi]\sin 2\psi$$

Dans le cas où l'état de contraintes est biaxial ($\tau_{13} = \tau_{23} = \sigma_{33} = 0$), il résulte de l'équation (1) que la relation de $\varepsilon_{\phi\psi}$ avec $\sin^2\psi$ est linéaire :

Équation (2)

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1}{2}S_2\sigma_{\phi}\sin^2\psi + S_1(\sigma_{11} + \sigma_{22})$$

Mode opératoire

5. APPAREILLAGE :

un appareillage de type PROTO iXRD a été utilisé dont l'ensemble est composé de :

- un générateur à rayons X
- un micro-ordinateur qui pilote et traite les données
- une tête goniométrique équipée de deux détecteurs « grandes ouvertures » à fibres optiques
- un logiciel d'analyse des contraintes « XRD win »

6. CONDITIONS DE DIFFRACTION :

Pour la ferrite :

- Rayonnement $K\alpha$ du chrome ($\lambda = 2,29 \text{ \AA}$) sous 20 kV, 4 mA
- Sans filtres arrière
- Les pics de diffraction des plans {211} ($2\theta_0 = 156,33^\circ$) du fer α ont été utilisés pour l'analyse des contraintes
- Montage d'acquisition : oméga
- Collimateur de diamètre 2 mm

Pour l'austénite :

- Rayonnement $K\alpha$ du manganèse ($\lambda = 2,10 \text{ \AA}$) sous 20 kV, 4 mA
- Sans filtres arrière
- Les pics de diffraction des plans {311} ($2\theta_0 = 152,33^\circ$) du fer γ ont été utilisés pour l'analyse des contraintes
- Montage d'acquisition : oméga
- Collimateur de diamètre 2 mm

7. VERIFICATION DE L'APPAREILLAGE

Les différentes vérifications obligatoires selon le standard NF EN 15305 ont été effectuées et sont conformes aux attentes. Il s'agit d'une mesure sur une poudre ($\sigma = 0$ MPa) et sur un étalon ferritique ($\sigma = -350$ MPa). Cette vérification a eu lieu au début des mesures et en cours de mesure.

8. CONDITIONS D'ACQUISITION :

- Utilisation de 7 angles β variant de -30° à $+30^\circ$ (soit 13 angles ψ de -42° à $+42^\circ$)
- Oscillations de 2° autour de chaque position angulaire ψ
- Temps d'acquisition : 30 secondes par pic de diffraction (moyenne de 10 analyses de 3 secondes)

9. CONDITIONS DE TRAITEMENT DES RAIES :

La position des pics de diffraction est déterminée à l'aide d'algorithmes numériques. La méthode utilisée pour définir la position angulaire en 2θ est celle du milieu de corde à 40 % de la hauteur nette de la raie de diffraction. La correction LPA (Lorentz Polarisation Absorption) a été utilisée, ainsi qu'une correction de gain (P/G).

10. CALCUL DES CONTRAINTES :

La méthode d'évaluation a été basée sur un traitement elliptique (méthode des $\sin^2 \psi$).
Constantes d'élasticité radiocristallographiques utilisées dans le calcul :

$$\begin{aligned}\text{Fer } \alpha : \frac{1}{2} S_2 \{211\} &= 5,92 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1} ; S_1 \{211\} = -1,28 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1} \\ \text{Fer } \gamma : \frac{1}{2} S_2 \{311\} &= 7,18 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1} ; S_1 \{311\} = -1,20 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}\end{aligned}$$

11. DETERMINATION DES INCERTITUDES DE MESURES :

Pour les contraintes, les écarts à la linéarité apparaissant dans les tableaux de mesures représentent un test de la validité de l'application de la méthode, avec un intervalle de confiance au sens de Student de 95%. Les incertitudes de mesures sont égales à une fois l'écart type.

Les aciers inoxydables lean duplex sont des alliages de fer, de chrome et de nickel dans lesquels coexistent deux phases cristallographiques (austénite - γ et ferrite - α). Ces aciers présentent de très bonnes propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion, et trouvent leurs principales applications dans les domaines de l'exploration pétrolière *offshore* et du dessalement de l'eau de mer. Malgré ces excellentes propriétés, l'influence de la déformation plastique induite par les procédés de mise en forme sur la résistance à la corrosion de ces matériaux est encore peu comprise, et peut constituer un levier d'amélioration de ces alliages. Ainsi, cette étude a eu pour but de déterminer les paramètres de microstructure liés à la déformation plastique et pouvant impacter les réactions d'oxydation du métal et d'évolution de l'hydrogène, souvent liées aux phénomènes de corrosion des métaux en milieux acides. Le rôle de l'émergence des marches de glissement, conséquence en surface du glissement des dislocations dans le métal lors de la déformation plastique, a également été étudié. Des éprouvettes d'acier inoxydable lean duplex UNS S32304 ont été déformées en traction uniaxiale à des niveaux allant de 0% à environ 20%. Un groupe d'échantillons avec et un deuxième groupe sans présence de marches de glissement ont été préparés. Une étude des mécanismes de plasticité de l'acier inoxydable lean duplex distinguant chacune des phases et faisant intervenir notamment des caractérisations des structures de dislocations, des contraintes internes et des marches de glissement a été réalisée. Les vitesses de corrosion (oxydation) du métal et la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) ayant lieu à sa surface ont été étudiées par voie électrochimique en milieu acide chloruré. Il a été démontré que, en absence de marches de glissement, la déformation plastique de l'acier inoxydable lean duplex n'a pas d'effet détectable sur sa résistance à la corrosion dans les conditions de l'étude. Néanmoins, les marches de glissement générées à la surface du matériau pendant la déformation plastique impactent fortement les vitesses de corrosion. Cela est lié à une modification de la cinétique de la REH. Pour les faibles niveaux de déformation (jusqu'à environ 3%), les vitesses de corrosion ainsi que la cinétique d'évolution de l'hydrogène augmentent fortement (facteur d'environ 4), puis diminuent pour atteindre des valeurs proches de celles de l'état de référence vers 10% de déformation. Des essais sur des aciers monophasés à composition chimique proche de chacune des phases de l'acier inoxydable lean duplex ainsi qu'une technique électrochimique locale basée sur l'utilisation de microcapillaires ont confirmé le rôle joué par les marches. Après recoupement avec une simulation à partir de données tirées de la littérature, l'analyse pointe fortement vers une explication faisant intervenir la variation du travail de sortie des électrons de la surface en présence de marches et le rôle de l'émergence des plans denses (111).

Lean duplex stainless steels are alloys basically composed of iron, chromium and nickel in which two cristallographic phases coexist (austenite - γ and ferrite - α). These steels present high mechanical properties and corrosion resistance, and find their main applications in the offshore oil exploration and water desalinization sectors. Despite the excellent properties, the effect of plastic strain induced by forming on the corrosion resistance of these materials is yet to be understood, and may represent an improvement lever for these alloys. This study had thereby the aim of determining the microstructure parameters related to plastic strain and that might have an impact on the oxidation reaction of the metal and on the hydrogen evolution reaction (HER), which are often connected to corrosion phenomena of metals in acidic environments. The role of the emergence of slip steps, which are the result at the surface of the sliding of dislocations inside the metal while it deforms plastically, were also studied. Specimens for tensile testing made from UNS S32304 lean duplex stainless steel were strained by interrupted uniaxial tensile testing at different levels ranging from 0% to approximately 20%. A group of specimens with and another group without presence of slip steps on the surface were produced. A study of the plasticity mechanisms of the lean duplex stainless steel was carried out. It mainly involved characterizations of structures of dislocations, internal stresses and slip steps. It distinguished the ferritic and austenitic phases. Corrosion rates (oxidation) of the metal and HER taking place at its surface were studied by electrochemical technique in acidic chloride medium. It was demonstrated that, in the absence of slip steps, plastic strain has no detectable effect on its corrosion resistance in the conditions of the study. Nevertheless, slip steps have shown a strong impact on corrosion rates. That was related to a modification of HER kinetics. For low stain levels (up to approximately 3%), corrosion rates as well as HER kinetics strongly increased (up to 4 times), and then decreased and reached values similar to the ones of the unstrained state at approximately 10% of strain. Tests on monophasic steels having chemical compositions similar to those of each phase of the lean duplex stainless steel have confirmed this important role played by steps. The same has been observed by a local electrochemical technique based on microcapillaries. After confrontation with a simulation based on literature, the analysis points to an explanation involving the electron work function of the surface presenting slip steps and to the role played by the emergence of (111) plans.