



**HAL**  
open science

# 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

Fiona Ruel

► **To cite this version:**

Fiona 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. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2014. Français. NNT : 2014EMSE0743 . tel-02152033

**HAL Id: tel-02152033**

**<https://theses.hal.science/tel-02152033>**

Submitted on 11 Jun 2019

**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.

NNT : 2014 EMSE 0743

## THÈSE

présentée par

Fiona RUEL

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

### CONTRIBUTION ELECTROCHIMIQUE A L'ETUDE DE LA CORROSION SOUS CONTRAINTE DES ACIERS INOXYDABLES LEAN DUPLEX EN MILIEU PUREMENT CHLORURE ET SOUS PRESENCE DE SULFURE D'HYDROGENE

soutenue à Saint-Étienne, le 10 juin 2014

#### Membres du jury

Président :	Ricardo NOGUEIRA	Professeur, INP, Grenoble
Rapporteurs :	Bernard NORMAND	Professeur, INSA, Lyon
	Vincent VIGNAL	Directeur de recherche au CNRS, Université de Bourgogne, Dijon
Examineurs :	Jacques CHARLES	Docteur, Aperam Stainless France, Saint-Denis
	Sandra LE MANCHET	Docteur, ArcelorMittal Industeel, Le Creusot
	Claude DURET THUAL	Docteur, Institut de la corrosion, Firminy
	Jérôme PEULTIER	Docteur, Vallourec Valtimet, Venarey-les-Laumes
Directeur de thèse :	Krzysztof WOLSKI	Directeur de recherche, EN SM.SE, Saint-Étienne

**Spécialités doctorales : SCIENCES ET  
GENIE DES MATERIAUX MECANIQUE  
ET INGENIERIE  
GENIE DES PROCEDES  
SCIENCES DE LA TERRE  
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
MATHEMATIQUES APPLIQUEES  
INFORMATIQUE  
IMAGE, VISION, SIGNAL  
GENIE INDUSTRIEL  
MICROELECTRONIQUE**

**Responsables :**  
K. Wolski Directeur de recherche  
S. Drapier, professeur  
F. Gruy, Maître de recherche  
B. Guy, Directeur de recherche D.  
Grailot, Directeur de recherche O.  
Roustant, Maître-assistant  
O. Boissier, Professeur  
J.C. Pinoli, Professeur  
A. Dolgui, Professeur  
S. Dauzere Peres, Professeur

**EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

ABSI	Nabil	CR			CMP
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie		CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement		FAYOL
BERGER DOUCE	Sandrine	PR2			FAYOL
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés		CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés		SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre		SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique		FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux		SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel		FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement		FAYOL
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel		FAYOL
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés		DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux		SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel		CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS DELAFOSSE	David
	PR1		Sciences et génie des matériaux		SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie		SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel		FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie		SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel		CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux		SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés		SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux		CIS
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux		SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement		SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés		SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés		SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre		SPIN
HAN	Woo-Suck	CR	Mécanique et ingénierie	SMS HERRI	Jean
		Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie		SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux		SMS
LAFORREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement		FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie		FAYOL
LI	Jean-Michel				CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique		CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie		CIS
MONTHELLET	Frank	DR			SMS
MOUTTE	Jacques	CR			SPIN
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre				CMP
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN PIJOLAT	Michèle
			PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal		CIS
POURCHEZ	Jérémy	CR	Génie des Procédés		CIS
ROBISSON	Bruno				CMP
ROUSSY	Agnès	MA(MDC)			CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)			FAYOL
ROUX	Christian	PR			CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux		SMS
TRIA	Assia		Microélectronique		CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux		SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés		SPIN
WOLSKI	Krzystof	DR	Sciences et génie des matériaux		SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Génie industriel		CIS
YUGMA	Gallian	CR			CMP

**ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie		ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés		ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie		ENISE
FEULVARCH	Eric	MCF	Mécanique et Ingénierie		ENISE
FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux		ENISE
GUSSAROV	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés		ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie		ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie		ENISE
RECH	Joël	PU	Mécanique et Ingénierie		ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie		ENISE
TOSCANO	Rosario	PU	Mécanique et Ingénierie		ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie		ENISE

PR 0	Professeur classe exceptionnelle	Ing.	Ingénieur
PR 1	Professeur 1 <sup>ère</sup> classe	MCF	Maître de conférences
PR 2	Professeur 2 <sup>ème</sup> classe	MR (DR2)	Maître de recherche
PU	Professeur des Universités	CR	Chargé de recherche
MA (MDC)	Maître assistant	EC	Enseignant-chercheur
DR	Directeur de recherche	IGM	Ingénieur général des mines

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures	SPIN
	Sciences des Processus Industriels et Naturels	
FAYOL	Institut Henri Fayol	
CMP	Centre de Microélectronique de Provence	
CIS	Centre Ingénierie et Santé	

## *Remerciements*

---

Je tiens à remercier en premier lieu Jean-Michel Damasse et Lionel Peguet qui à la suite de mon stage de 2<sup>ème</sup> année d'école d'ingénieur m'ont proposé l'opportunité d'une thèse CIFRE financée par Aperam.

Je souhaite adresser mon profond respect à Saghi Saedlou, pour la confiance qu'elle m'apporte au quotidien et pour m'avoir offert une place dans son équipe lorsqu'un poste s'est libéré. Mon respect est aussi destiné à Krzysztof Wolski, mon directeur de thèse, pour la confiance envers les orientations que j'ai apportées à cette thèse, et pour sa persévérance à comprendre ma vision de corrosionniste et non pas de mécanicienne dans les phénomènes de fissuration sous contrainte, une première pour lui.

Je remercie mes rapporteurs Vincent Vignal et Bernard Normand d'avoir lu et jugé ce travail, ainsi que Ricardo Nogueira d'avoir accepté de faire partie du jury. Je remercie également, Jacques Charles pour apporter son expertise sur les duplex à ce jury ainsi que Jérôme Peultier, membre du projet initial, qui a accepté de revenir pour examiner ce travail. Un grand merci à Sandra Le Manchet pour son encadrement à Industeel et pour toute la bibliographie qu'elle m'a envoyée au cours de cette thèse. Je remercie également, Claude Duret Thual pour l'intérêt qu'elle a manifesté dans mon travail et pour les possibilités proposées de compléter cette étude à l'Institut de la Corrosion.

Merci à toutes les personnes qui ont pris part à cette étude et qui se sont impliquées dans ce projet. Harold Evin pour m'avoir suivi lors de ma première année de thèse, Brahim Malki pour les calculs atomistiques qui complètent et supportent remarquablement les résultats expérimentaux sur l'incorporation des cations dans le film passif, Stéphan Bencteux pour avoir réalisé les films passifs en milieux bouillants, Thomas Kulinski pour les cartographies EDX des éprouvettes interrompues, Alain Gaugain pour m'avoir formée en électrochimie lors de mon stage et pour avoir réalisé les essais de traction lente à potentiel imposé lors de ma thèse, et Christian Lojewski pour toute la formation aux essais de traction lente sous présence d'H<sub>2</sub>S, sans son expertise et sa pédagogie cette thèse n'aurait pu voir le jour. Je remercie également les deux stagiaires que j'ai dirigés lors de cette thèse, Diana Tite pour l'étude de la dépassivation des lean duplex, et El-Kouraïchi Mohamed pour les mesures AFM.

De même je remercie le personnel de l'EMSE, Gilles Chauve pour l'usinage de toutes les éprouvettes de traction, Gilles Blanc pour tenir de manière aussi impeccable son laboratoire métallographique, Yoann Garnier pour l'accompagnement général des quelques essais réalisés aux Mines ainsi que Mathieu Lenci et Vincent Barnier pour leur soutien et leur écoute.

Une pensée s'adresse à Jean-Marie Gras, Jean-Denis Mithieux et Florent Krajcarz pour leur support scientifique, à l'ensemble du personnel du CRI et à mon équipe Sandrine Deprieck, Thomas Kulinski et Amaury Vigneron pour la qualité de leur accueil en janvier dernier, et pour leur autonomie durant



## *Remerciements*

---

les premiers mois de mon embauche, ce qui m'a permis de finir de rédiger cette thèse plus sereinement.

Une autre pensée est destinée au couloir K4 pour les diverses soirées sur Saint Etienne, et en particulier à Alix, Flavien, Vincent, Frédéric, Grégoire et Natalia pour la semaine passée en Normandie à l'occasion de mon mariage.

Et pour finir mon remerciement le plus fort va à Cédric, mon mari, pour son soutien sans faille durant ce périple qu'est la thèse, pour tout ce que l'on partage et pour ne pas avoir hésité à me suivre à St Etienne puis dans le grand Nord où nous sommes en train de construire notre vie future. Je lui dédie cette thèse.

---

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
1 Introduction, contexte historique et commercial .....	3
1.1 Le développement des aciers inoxydables duplex au cours du siècle .....	3
1.2 Les duplex sur le marché d'aujourd'hui et de demain .....	5
2 Objet de l'étude .....	7
2.1 Présentation des matériaux .....	7
2.2 Présentation de la démarche .....	8
3 Bibliographie .....	10
<b>Chapitre 1</b> .....	<b>11</b>
<b>Influence de la nature du milieu chloruré sur la résistance à la corrosion sous contrainte des aciers inoxydables. Effet singulier du magnésium.</b>	
1 Etude bibliographique sur l'influence de l'électrolyte .....	13
1.1 Influence de la concentration en chlorure et de la température .....	14
1.2 Le rôle du cation sur le pH du milieu .....	16
1.3 Influence du cation sur le classement de la résistance à la CSC des duplex .....	18
2 Expériences .....	21
2.1 Préparation des échantillons .....	21
2.2 Solutions utilisées .....	21
2.3 Mesures électrochimiques .....	21
2.4 Analyses des films passifs .....	22
3 Résultats électrochimiques .....	22
4 Analyses des films passifs formés dans les sels .....	26
5 Simulation de l'incorporation du cation .....	28
6 Influence de la nuance sur l'incorporation du magnésium dans le film passif .....	32
7 Discussion .....	34
8 Conclusion .....	36
9 Bibliographie .....	37
<b>Chapitre 2</b> .....	<b>39</b>
<b>Etude de la dépassivation des lean duplex.</b>	
1 Etude bibliographique .....	41
1.1 Amorçage de la CSC .....	41
1.2 CSC et dissolution sélective .....	42
2 Expériences .....	45
2.1 Préparation des échantillons .....	45

## Table des matières

---

2.2 Solutions utilisées .....	46
2.3 Montage expérimental .....	46
3 Etude de la dépassivation de la nuance S32304 .....	47
4 Comparaison avec les nuances S32202 et S32101 .....	53
5 Discussion sur le rôle des éléments d'alliages .....	53
5.1 Influence sur l'amorçage de la corrosion .....	54
5.2 Influence sur la propagation de la corrosion .....	58
5.2.1 Effet du nickel et du chrome .....	58
5.2.2 Effet de l'azote .....	59
6 Conclusions .....	61
7 Bibliographie .....	62

### **Chapitre 3 .....**

#### **Etude de la corrosion sous contrainte en milieu chloruré.**

1 Etude bibliographique .....	69
1.1 Les modes de sollicitation mécanique .....	69
1.2 Influence du sens de prélèvement des éprouvettes .....	70
1.3 Influence de la vitesse de déformation .....	71
1.4 Les essais à potentiel imposé .....	73
2 Expérience .....	77
2.1 Eprouvettes .....	77
2.2 Montage expérimental .....	77
2.3 Milieu utilisé .....	77
2.4 Procédures .....	78
3 Résultats .....	78
3.1 Etude détaillée de la nuance S32304 .....	78
3.2 Choix des potentiels pour étudier les trois nuances lean duplex .....	83
4 Comparaison des trois nuances lean duplex .....	84
5 Discussion sur le mode d'endommagement .....	88
6 Conclusion .....	90
7 Bibliographie .....	91

### **Chapitre 4 .....**

#### **Etude de la fissuration assistée par l'environnement en présence de sulfure d'hydrogène.**

1 Etude bibliographique .....	95
1.1 L'entrée de l'hydrogène dans le métal .....	95

*Table des matières*

---

1.1.1 Le chargement cathodique .....	95
1.1.2 Le transfert direct de proton .....	96
1.1.3 Influence de la présence de sulfure d'hydrogène .....	97
1.2 Le comportement de l'hydrogène dans le métal .....	98
1.2.1 Etats et localisations .....	98
1.2.2 Interactions hydrogène-plasticité .....	100
1.3 Caractérisation des milieux pétroliers .....	100
1.3.1 Influence de la teneur en H <sub>2</sub> S .....	102
1.3.2 Influence de la teneur en chlorure .....	105
1.3.3 Influence de la température .....	106
1.3.4 Influence du pH .....	107
1.4 Conditions de fissuration et modes de ruptures .....	109
2 Expériences .....	111
2.1 Eprouvettes .....	111
2.2 Montage expérimental .....	111
2.3 Milieux étudiés .....	112
2.4 Procédures .....	112
3 Influence de la température et du pH sur la sensibilité à l'EAC de la nuance S32304 .....	114
3.1 Résultats des essais de traction lente .....	114
3.2 Observation du mode de propagation, la transition entre SSC et CSC .....	116
3.2.1 20 °C .....	117
3.2.2 50 °C .....	120
3.2.3 90 °C .....	122
3.2.4 Synthèse des résultats .....	123
3.3 Résultats des essais électrochimiques sur la nuance S32304 et discussion .....	123
4 Comparaison de la résistance des trois nuances lean duplex .....	126
4.1 pH = 2,8 .....	128
4.2 pH = 4,5 .....	129
4.3 pH = 3,5 .....	130
5 Conclusion .....	132
6 Bibliographie .....	133

**Chapitre 5 .....** **137**  
**Etude de l'amorçage de la corrosion sous contrainte des lean duplex par émergence en surface d'un défaut mécanique.**

1 Etude bibliographique .....	139
1.1 Etat de l'art sur le mécanisme de CSC des duplex en présence d'H <sub>2</sub> S .....	139

*Table des matières*

---

1.2 Rôle de la dissolution .....	144
2 Observation des amorces .....	145
3 Etude de l'amorçage de la CSC en présence de sulfure d'hydrogène .....	147
3.1 Dépassivation mécanique de la nuance S32304 .....	147
3.2 Essais de traction lente interrompus dans la solution NACE à 50 °C .....	151
3.3 Observations MEB des faciès de rupture .....	153
3.4 Observations MEB et analyses EDX du plat des éprouvettes .....	156
3.4.1 Examen de l'éprouvette déformée jusqu'à 0,80 Rp <sub>0,2</sub> .....	156
3.4.2 Examen de l'éprouvette déformée jusqu'à 1,00 Rp <sub>0,2</sub> .....	159
3.4.3 Examen de l'éprouvette déformée jusqu'à 1,02 Rp <sub>0,2</sub> .....	161
3.4.4 Examen de l'éprouvette déformée jusqu'à 1,09 Rp <sub>0,2</sub> .....	163
3.5 Comparaison avec d'autres conditions de formation du dépôt .....	165
3.5.1 Examen de l'éprouvette de la nuance S32304 .....	165
3.5.2 Examen de l'éprouvette de la nuance S32101 .....	167
4 Discussion .....	169
5 Conclusion, proposition d'un mécanisme de fissuration .....	172
6 Bibliographie .....	174
<b>Conclusions générales et perspectives .....</b>	<b>175</b>

# INTRODUCTION GENERALE

## Table des matières

1	Introduction, contexte historique et commercial .....	3
1.1	Le développement des aciers inoxydables duplex au cours du siècle .....	3
1.2	Les duplex sur le marché d'aujourd'hui et de demain.....	5
2	Objet de l'étude .....	7
2.1	Présentation des matériaux .....	7
2.2	Présentation de la démarche .....	8
3	Bibliographie .....	10



## **1 Introduction, contexte historique et commercial**

### **1.1 Le développement des aciers inoxydables duplex au cours du siècle**

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques, dits duplex, sont définis comme étant des alliages à base de fer, chrome, nickel dans lesquels coexistent les deux phases ferritique et austénitique en quantité significative, à savoir entre 30 et 70 % [1]. La première référence à de tels alliages date de 1927 avec la publication par Bain and Griffith d'un diagramme de phase ternaire Fe-Cr-Ni présentant l'aire de prédominance biphasée ferrite-austénite [2]. Après leur découverte, les premiers aciers inoxydables duplex industriels furent produits, parfois de manière fortuite, en Suède et en France dans les années 1930. L'intérêt initial de ce type d'aciers résidait dans leur excellente résistance à la corrosion intergranulaire combinée à une résistance mécanique supérieure à celles des aciers inoxydables austénitiques [3].

Dans les années 1950, la pénurie de nickel provoquée par la guerre de Corée (1950-51) entraîna de nouvelles recherches sur les aciers inoxydables duplex à teneur en nickel relativement faible comparée à celle des nuances austénitiques [1]. Il apparut alors que la microstructure biphasée austénite-ferrite apporte une meilleure résistance à la corrosion sous contrainte en milieu chloruré qu'une microstructure purement austénitique. Cette nouvelle propriété fut depuis lors, le principal intérêt d'exploitation des duplex à la place des aciers inoxydables austénitiques de type 18-10 [1]. Cependant, malgré leurs bonnes caractéristiques mécaniques et tenues à la corrosion, la première génération des duplex, basée sur des alliages Fe-Cr-Ni-Mo à l'instar de la nuance française Uranus 50<sup>TM</sup> avec 20-35 % de ferrite (UNS S32404), vit leur utilisation limitée à un commerce de niche [1] [3]. En effet, leur perte de ductilité dans les zones thermiquement affectées (ZAT) due à l'augmentation locale du taux de ferrite, restreint ces nuances à des applications spécifiques sans soudage [3].

Les duplex regagnèrent de l'intérêt dès la fin des années 1960, marquées par une période de forte hausse du prix du nickel et par conséquent des nuances austénitiques [3]. La révolution dans le procédé de fabrication avec l'arrivée dans les années 1970 du convertisseur AOD (Argon Oxygen Decarburization) suivie du procédé de coulée continue, améliora considérablement le contrôle de la composition chimique des aciers en plus de diminuer leur coût de production. La maîtrise de faibles teneurs en carbone, oxygène, soufre et azote [1] permit le développement de nouvelles nuances d'aciers duplex à excellente résistance à la corrosion sous contrainte, cependant la soudabilité de ces aciers restait encore faible.



Depuis les années 1990, une nouvelle génération de duplex enrichis en azote est apparue. Ces duplex à hautes teneurs en azote se présentent comme une alternative aux nuances austénitiques au molybdène et fortement alliées en nickel, deux éléments d'alliages onéreux [3]. La tenue soudabilité ayant été considérablement améliorée grâce à l'ajout de l'azote qui stabilise la phase austénitique dans la ZAT, les duplex peuvent maintenant investir tout type de marché. Tout comme les aciers austénitiques, ceux-ci ont alors été subdivisés en différentes séries selon leurs propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion (Figure 1 et Tableau 1) [4] :

- les lean duplex, ne contenant pas de molybdène, à l'instar de la nuance S32304,
- les duplex standard, à l'instar de la nuance S32205, occupant plus de 80 % du marché actuel des duplex,
- les superduplex (PREN 40 – 45), plus fortement alliés en en Mo et N que la famille à 25 % de chrome,
- les hyperduplex, définis comme des duplex fortement alliés avec un PREN supérieur à 45.

\*PREN = Pitting Resistance Equivalent Number = %Cr + 3,3 %Mo + 16 %N

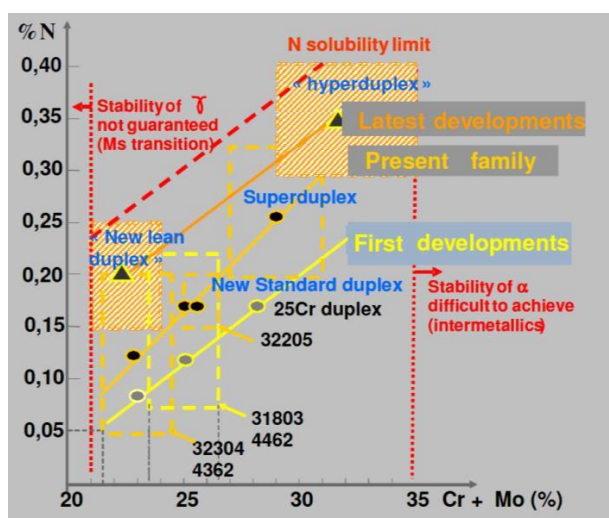


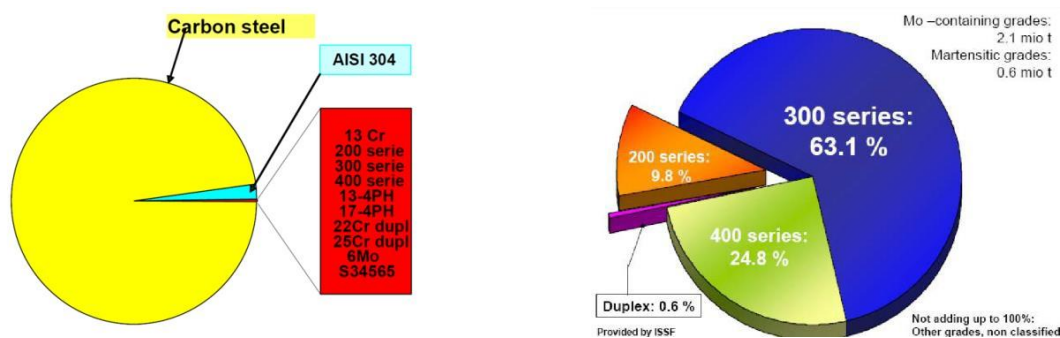
Figure 1 - Les familles d'aciers inoxydables duplex, évolution de la composition chimique avec le temps [3].

Tableau 1 – Composition en pourcentage massique et caractéristique minimum des familles de duplex [4].

Série	Nuance	Cr	Ni	Mo	N	Rp <sub>0,2</sub> / MPa	Rm / MPa	A %
Lean duplex	S32304	21,5 – 24,5	3,0 – 5,5	0,05 – 0,6	0,05 – 0,20	400	630	25
Duplex standard	S32205	22,0 – 23,0	4,5 – 6,5	3,0 – 3,5	0,14 – 0,20	460	640	25
Superduplex	S32507	24,0 – 26,0	6,0 – 8,0	3,0 – 5,0	0,24 – 0,32	530	730	20
Hyperduplex	S32707	26,0 – 29,0	6,0 – 9,0	3,0 – 5,0	0,30 – 0,50	700	920	25

## 1.2 Les duplex sur le marché d'aujourd'hui et de demain

Les aciers inoxydables, toutes familles confondues, n'occupent qu'un petit marché en comparaison de celui des alliages à base de fer. La part de production des aciers inoxydables dans le monde est inférieure à 2 % de celle des aciers au carbone. De plus, la famille des duplex ne comptabilise que 0,6 % des aciers inoxydables produits, révélant ainsi le marché de niche auquel appartiennent les duplex (Figure 2) [3].



Cependant, depuis ces dix dernières années les duplex sont en plein essor, leur production connaît un accroissement moyen de 100 % tous les 4 ans, passant ainsi d'environ 60 000 tonnes en 2000 à environ 120 000 tonnes en 2004 (Figure 3) et à plus de 200 000 tonnes en 2008 [3]. En effet, grâce à leurs caractéristiques mécaniques et leur résistance à la corrosion plus élevées que les aciers austénitiques Fe-Cr-Ni correspondants (série 300), les duplex commencent à remplacer ces aciers inoxydables dans diverses applications.

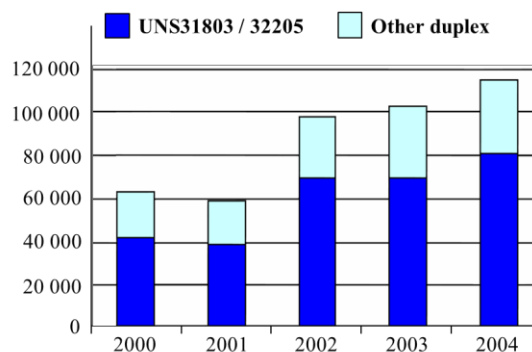


Figure 3 - Production brute mondiale d'aciers inoxydables duplex (tonne) [5].

Dans cet envol des aciers inoxydables duplex, la série des lean duplex a un intérêt tout particulier. En effet, alors que les prix du nickel et du molybdène sont significativement élevés et d'une grande volatilité (Figure 4) [6], le développement des lean duplex à teneur élevée en azote et à faibles teneurs en nickel et molybdène permet d'obtenir des nuances à faible coût (d'où cette appellation), dont le prix est prédictible à long terme [7].

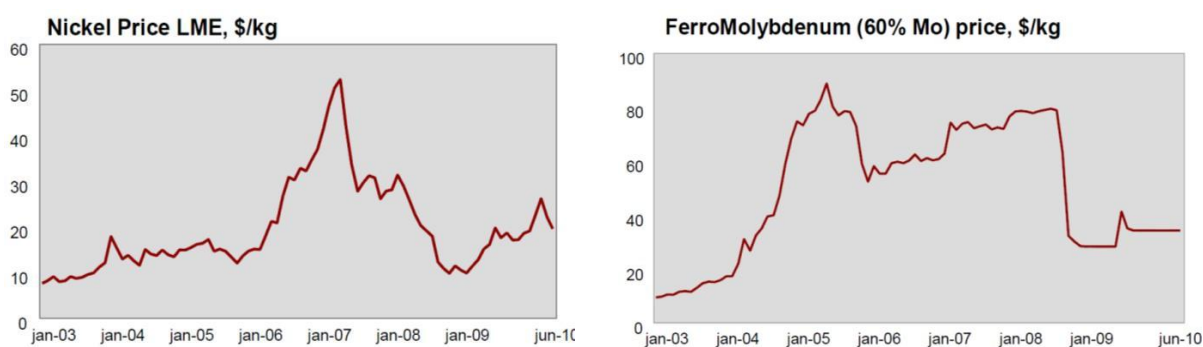


Figure 4 - Volatilité du prix du nickel et du molybdène au cours des année 2003 – 2009 [6].

Le second moteur de développement des nuances lean duplex est la fabrication de matériaux de construction de poids réduit. Cette série se veut être une option pour toutes les applications nécessitant les propriétés mécaniques des duplex standards 2205 (80 % du marché actuel des duplex) mais ne requérant pas leur haute résistance à la corrosion, tout en restant appropriée pour la majorité des conditions d'environnements corrosifs modérés [7]. Ainsi, les principales applications des nuances lean duplex sont actuellement [7]:

- le génie civil, notamment dans la construction de ponts,
- les réservoirs pour eaux chaudes et produits chimiques (entreposage et transport),
- les conduites flexibles pour l'industrie pétrolière,
- les conduites tubulaires (pipelines),

- les usines de dessalement.

Dans le futur, les duplex devraient continuer à se développer rapidement. En effet, bien qu'ils constituent la famille d'aciers inoxydables qui connaît la plus forte croissance, ceux-ci ne se composent que de très peu de nuances en comparaison des aciers inoxydables ferritiques et austénitiques. L'extension de l'utilisation des duplex dans diverses applications devraient amener au développement de nouvelles nuances et au perfectionnement des nuances existantes et ainsi continuer à faire progresser le marché, notamment celui des lean duplex.

## 2 Objet de l'étude

Comme il l'a été mentionné au paragraphe précédent, les produits pour l'industrie pétrolière et pour les usines de dessalement figurent parmi les principales applications des lean duplex. Celles-ci ont pour particularités d'être exposées à des milieux très agressifs dont la présence de chlorure, de sulfure d'hydrogène, de hautes températures ou encore d'acides peut provoquer des phénomènes de fissuration sous contrainte. Par conséquent, l'objet de cette thèse est d'évaluer la résistance à l'endommagement sous environnement agressif de type corrosion sous contrainte, fragilisation par l'hydrogène ou fragilisation par le sulfure d'hydrogène des nouvelles nuances lean duplex et d'améliorer la compréhension de leurs mécanismes d'endommagement et de fissuration.

### 2.1 Présentation des matériaux

Les nuances utilisées dans cette étude sont la nuance lean duplex historique S32304, ainsi que deux nouvelles nuances lean duplex, à savoir la S32202 enrichie en azote, et la S32101 enrichie en azote et en manganèse. Les matériaux se présentent sous forme de tôles laminées à froid de 1,9 mm d'épaisseur pour la nuance S32304, 1,2 mm pour la S32202 et 1,5 mm pour la S32101. Leur structure biphasée présente une orientation préférentielle au laminage, avec une largeur moyenne des plages lamellaires d'environ 1 à 2  $\mu\text{m}$  (Figure 5).

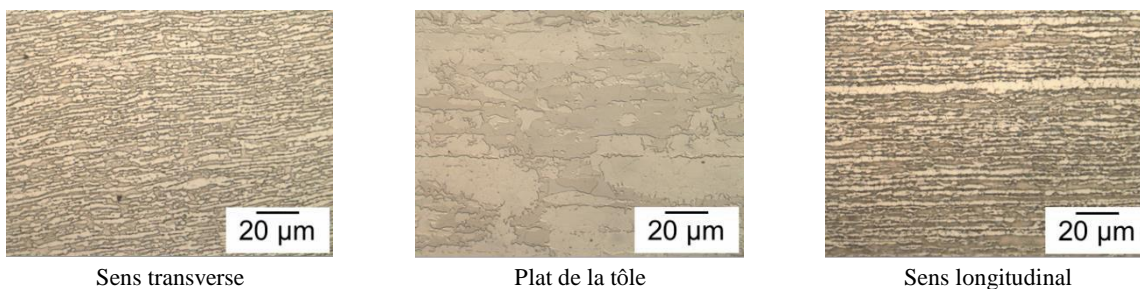


Figure 5 – Microstructure de la nuance S32304 composée d'un réseau de ferrite en foncée) entourant des îlots d'austénite (en claire).

La teneur en ferrite et les compositions chimiques des trois nuances ainsi que de leurs phases respectives sont données dans le Tableau 2.

**Tableau 2 – Composition des trois nuances en pourcentage massique.**

Nuance	Phase	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	N
S32304	Duplex (b)	Bal.	23,20	4,87	1,49	0,46	0,40	0,100
52,1 % de ferrite (a)	α (c)	68,0	26,0	3,5	1,45	0,60	0,41	-
	γ (c)	70,4	21,1	6,1	1,70	0,35	0,35	-
S32202	Duplex (b)	Bal.	23,16	2,64	1,29	0,23	0,41	0,209
54,9 % de ferrite (a)	α (c)	70,4	25,1	2,1	1,28	0,28	0,47	-
	γ (c)	71,4	22,6	3,3	1,45	0,18	0,39	-
S32101	Duplex (b)	Bal.	21,39	1,46	5,04	0,30	0,71	0,229
46,5 % de ferrite (a)	α (c)	69,6	23,5	1,3	4,63	0,40	0,74	-
	γ (c)	70,4	21,4	1,9	5,34	0,24	0,59	-

(a) : biphasage obtenue par sigmamètre

(b) : composition globale du duplex obtenue par fluorescence des rayons X

(c) : composition des phases constituant le duplex par EDS pour le Fe, Cr et Mn ; et par WDS pour le Mo et Si

L'étude de ces trois nuances permet d'appréhender l'influence de la substitution du nickel par l'azote et le manganèse sur la résistance à la corrosion sous contrainte.

## 2.2 Présentation de la démarche

Dans ce rapport, l'étude de la résistance à la fissuration assisté par l'environnement (EAC) des nuances lean duplex est effectuée en deux temps avec une première partie consacrée aux milieux purement chlorurés et une deuxième partie consacrée aux milieux contenant du sulfure d'hydrogène.

La première partie se divise en trois chapitres et débute par une étude sur le choix des milieux pour réaliser des essais de corrosion sous contrainte en laboratoire et revient notamment sur l'utilisation controversée des milieux bouillants.

Dans un deuxième temps, les mécanismes de dépassivation et de corrosion des lean duplex sont étudiés afin d'expliquer les phénomènes de dissolution sélective qui sont associés à la corrosion sous contrainte des duplex.

Dans un troisième temps, une étude exploratrice sur la possibilité de provoquer sur les lean duplex de la corrosion sous contrainte à température ambiante à l'aide d'essais de traction lente à potentiel imposé est présentée.

La deuxième partie concerne l'étude de la fissuration sous contrainte des lean duplex en milieu pétrolier et se divise en deux chapitres. Le premier est axé sur les différents types d'amorçage observés en présence de sulfure d'hydrogène en fonction de la température et du pH. Celui-ci donne notamment des précisions sur la transition entre le phénomène de fragilisation par le sulfure d'hydrogène (SSC) et la corrosion sous contrainte assistée par le sulfure d'hydrogène (CSC).

Pour finir, le cinquième chapitre se concentre sur le phénomène de corrosion sous contrainte assistée par le sulfure d'hydrogène et amorcée par dépassivation mécanique. A l'aide d'essais interrompus et d'analyses de surface un mécanisme de fissuration des lean duplex à l'échelle de la microstructure est proposé.

### 3 Bibliographie

- [1] R. N. Gunn. « Developments, grades and specifications », in *Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications*, Woodhead Publishing Ltd, pp. 1-13, 1997.
- [2] E. C. Bain, W. E. Griffiths. « Introduction to the Iron-Chromium-Nickel alloys » in *Transactions American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, vol. 75, p. 166-213, 1927.
- [3] J. Charles, P. Chemelle. « The history of duplex developments, nowadays DSS properties and duplex market future trends », presented at the *Duplex World Conference 2010*, Beaune, France, 2010.
- [4] International Molybdenum Association (IMOA), « Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels », 2009.
- [5] J. Charles. « Duplex stainless steels, a review after DSS '07 held in GRADO », *La Revue de Métallurgie*, Vol. 105, no 3, pp. 155-171, 2008.
- [6] M. Genet, C. Orban. « Steel, Alloys and Stainless », presented at the *Duplex World Conference 2010*, Beaune, France, 2010.
- [7] E. Alfonsson. « Lean duplex - the first decade of service experience », presented at the *Duplex World Conference 2010*, Beaune, France, 2010.

# CHAPITRE 1

Influence de la nature du milieu chloruré sur la résistance à la corrosion sous contrainte des aciers inoxydables. Effet singulier du magnésium.

## Table des matières

1	Etude bibliographique sur l'influence de l'électrolyte .....	13
1.1	Influence de la concentration en chlorure et de la température .....	14
1.2	Le rôle du cation sur le pH du milieu .....	16
1.3	Influence du cation sur le classement de la résistance à la CSC des duplex .....	18
2	Expériences .....	21
2.1	Préparation des échantillons .....	21
2.2	Solutions utilisées .....	21
2.3	Mesures électrochimiques .....	21
2.4	Analyses des films passifs .....	22
3	Résultats électrochimiques .....	22
4	Analyses des films passifs formés dans les sels .....	26
5	Simulation de l'incorporation du cation .....	28
6	Influence de la nuance sur l'incorporation du magnésium dans le film passif .....	32
7	Discussion .....	34
8	Conclusion .....	36
9	Bibliographie .....	37





## 1 Etude bibliographique sur l'influence de l'électrolyte

D'après Desjardins et al. [1] la corrosion sous contrainte (CSC) désigne tout phénomène conduisant des matériaux ductiles à subir une fissuration macroscopiquement fragile résultant de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique de traction et d'un milieu corrosif généralement aqueux. En d'autres termes, si la contrainte était appliquée sans le milieu ou inversement, aucune fissuration du matériau ne serait observée. Ce type de détérioration affecte notamment les aciers inoxydables exposés à des milieux chlorurés et peut apparaître en service. Ces environnements corrosifs sont rencontrés particulièrement dans l'industrie pétrolière et dans les usines de dessalement, domaines d'application des nouveaux aciers inoxydables lean duplex. L'étude de la résistance à la CSC de ces nouvelles nuances est nécessaire pour déterminer leur limite d'utilisation en service.

Les milieux chlorurés sont réputés pour leur capacité à déstabiliser le film passif des aciers inoxydables en formant notamment des piqûres de corrosion. La concentration en ion chlorure, le pH, la température sont autant de paramètres caractérisant l'agressivité de ces milieux. Le choix de l'électrolyte pour étudier la résistance à la CSC des aciers inoxydables duplex est donc primordial pour comprendre les mécanismes de cette dégradation et classer les différentes nuances entre elles afin de rédiger des guides d'utilisation.

De manière générale, il n'est pas aisé de reproduire au laboratoire les conditions de service des matériaux (pression, pH, teneur en oxygène dissous...) ; de ce fait, les données concernant les milieux d'intérêt pratique sont rares et souvent peu précises. Les milieux chlorurés, qui sont généralement utilisés pour les études de CSC des aciers inoxydables en laboratoire, permettent une expérimentation rapide et relativement aisée, mais sont d'une importance pratique limitée. De plus, les propriétés physico-chimiques de ces milieux sont complexes, ce qui peut rendre l'interprétation des résultats délicate. Les milieux chlorurés neutres ou légèrement acides utilisés pour les essais de CSC en conditions atmosphériques sont généralement les suivants :

- les solutions de chlorure de sodium dont l'utilisation est restreinte à la limite de solubilité de ce sel dans l'eau et à la température d'ébullition associée. Ainsi, dans de telles conditions il n'est pas possible d'obtenir une solution de concentration supérieure à 26 % NaCl pour une température d'ébullition de 100°C,
- les solutions de chlorure de calcium,  $\text{CaCl}_2$  ou de chlorure de magnésium,  $\text{MgCl}_2$ , qui permettent d'obtenir à pression atmosphérique des solutions plus concentrées avec des températures plus élevées, comme le montre les diagrammes de solubilités de la Figure 1.

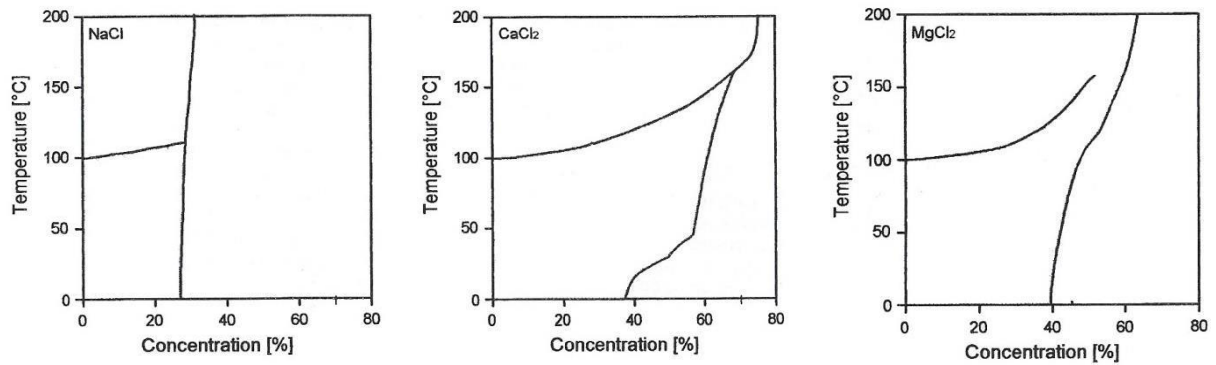


Figure 1 – Limites de solubilité (traits inférieurs) et points d'ébullition (traits supérieurs) des solutions chlorurées [2].

## 1.1 Influence de la concentration en chlorure et de la température

La teneur en chlorure est un des paramètres avec le pH, la nature du cation et la température qui influencent le comportement du matériau. Cependant, tous ces paramètres étant interdépendants, il est difficile d'extraire une loi sur l'influence seule d'une grandeur vis-à-vis de la résistance à la CSC du matériau. Néanmoins les chlorures sont connus pour avoir une action déterminante sur l'agressivité d'un milieu électrolytique. Leur action sur le film passif des duplex est thermo-activée et se traduit par une baisse du potentiel de piqûre lorsque leur concentration augmente (Figure 2) [3].

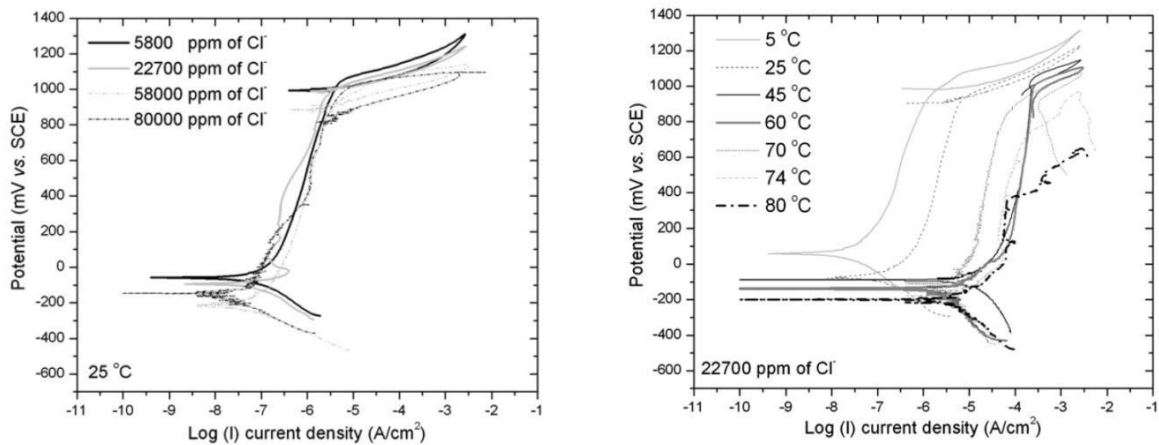


Figure 2 - Influence de la concentration en chlorure et de la température sur les courbes de polarisation d'un acier inoxydable superduplex avec une vitesse de balayage de 0,5 mV s<sup>-1</sup> [3].

Une augmentation de la concentration en chlorure permet donc d'accroître la dissolution anodique et ainsi de diminuer le temps d'amorçage à la corrosion sous contrainte du matériau comme le montre la Figure 3 [4].

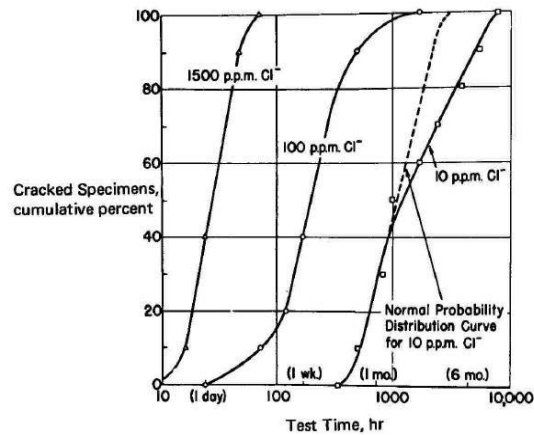


Figure 3 – Effet de la concentration en chlorure sur la résistance à la CSC de l’acier inoxydable 304 à 100 °C [4].

Pratiquement, il est d’usage de représenter les conditions limites d’utilisation des aciers inoxydables vis-à-vis de la CSC dans un diagramme température – concentration en chlorure faisant apparaître la frontière de rupture – non rupture (Figure 4).

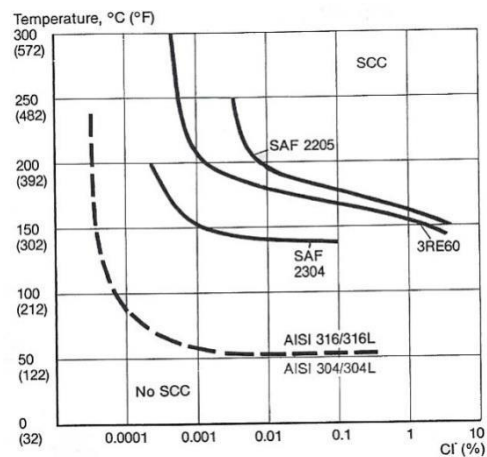


Figure 4 – Compilation de résultats observés en service et en laboratoire sur divers aciers inoxydables dans des environnements neutres, aérés et chlorurés [5].

En réalité, ce genre de diagramme ne peut traduire en totalité le comportement en CSC d’un matériau. En effet, celui-ci est bien plus complexe et fait intervenir l’association de nombreux facteurs comme la présence ou non d’inhibiteur de corrosion et d’espèces oxydantes telles que l’oxygène et les ions  $Fe^{3+}$ , et notamment le pH de l’électrolyte et le choix du cation utilisé pour les expériences en laboratoire.

## 1.2 Le rôle du cation sur le pH du milieu

L'astuce chimique de remplacer la chlorure de sodium par le chlorure de calcium ou de magnésium afin d'effectuer plus aisément des tests en laboratoire n'est pas anodine. En effet, si le rôle du cation dans le phénomène de CSC reste mal connu il est couramment admis que les électrolytes à base de magnésium sont plus sévères que ceux à base de calcium qui sont eux-mêmes plus sévères que ceux à base de sodium comme le montre la Figure 5.

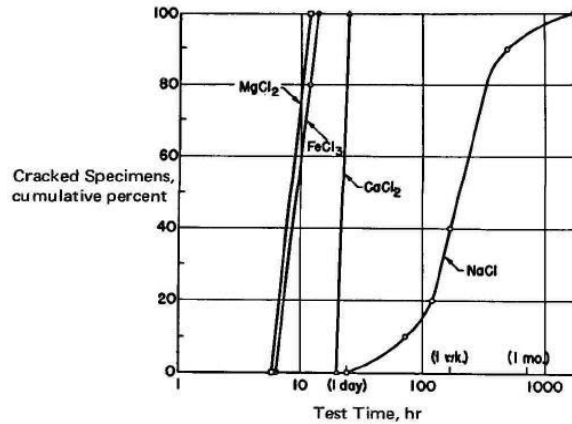


Figure 5 – Effet du cation sur la résistance à la CSC de l'acier inoxydable 304 à 100 °C [4].

Une des hypothèses expliquant l'influence du cation repose sur la nature même de celui-ci. En solution aqueuse le cation métallique se trouve sous forme solvaté peut s'hydrolyser pour assurer l'équilibre des électronégativités de l'ensemble des espèces en solution (Eq. 1).



avec M représentant Ca ou Mg et n égal à 1 ou 2.

Le cation solvaté se comporte donc comme une espèce acido-basique et par conséquent modifie le pH de l'électrolyte selon sa concentration et sa faculté à libérer des protons, c'est-à-dire sa constante d'acidité. Celle-ci dépend de l'électronégativité propre du cation : plus le cation est électronégatif, plus celui-ci est un acide dur selon le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) de Pearson et par conséquent plus la constante d'acidité du cation solvaté est élevée (Figure 6) [6].

Ainsi les solutions de  $MgCl_2$  sont plus acides que celles de  $CaCl_2$  qui sont elles-mêmes plus acides que les solutions de  $NaCl$ . Cette baisse de pH rend le milieu plus sévère pour le phénomène de CSC. L'acidité de l'électrolyte augmente la dissolution anodique des aciers inoxydables et diminue ainsi leur temps à la rupture lorsqu'ils sont sujets à la CSC (Figure 7).

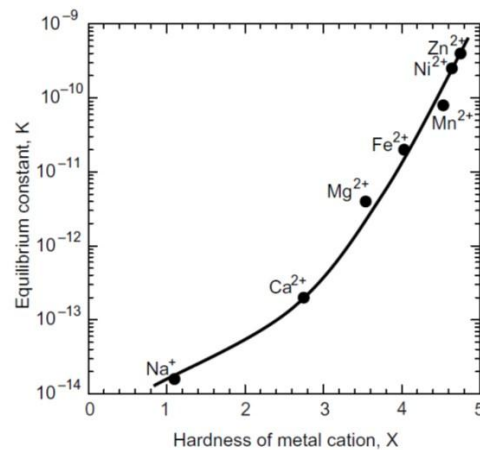


Figure 6 – Relation entre la dureté du cation métallique et la constante d'équilibre de sa réaction d'hydrolyse [6].

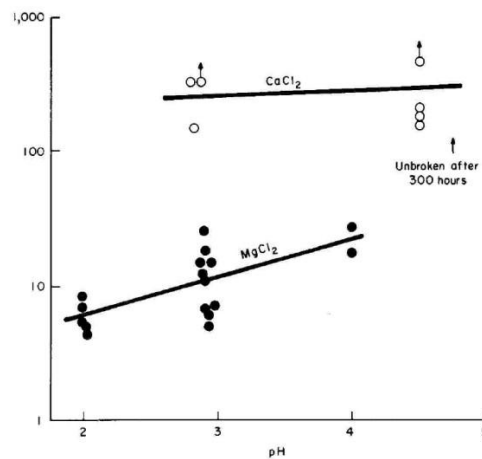


Figure 7 – Effet du pH sur la résistance à CSC de l'acier inoxydable 304 dans  $MgCl_2$  et  $CaCl_2$  bouillant à 125 °C [4].

Le pH du milieu est donc un facteur prédominant lors de l'étude de la sensibilité des matériaux à la CSC, qui, en plus d'être affecté par le cation métallique choisi, est aussi dépendant de la température du milieu. La constante d'acidité est activée par la température selon la relation suivante (Eq. 2) :

$$K = \exp(-\Delta rG^\circ/RT) \quad (\text{Eq. 2})$$

avec  $\Delta rG^\circ$  l'enthalpie libre de réaction, R la constante des gaz parfait et T la température.

Une élévation de la température déplace donc l'équilibre de réaction d'hydrolyse dans le sens direct ce qui induit une augmentation de la concentration en ion  $H^+$  dans le milieu soit une diminution du pH. Ainsi même l'eau pure s'acidifie avec la température passant d'un pH égal à 7 à température ambiante à un pH de 6,3 à 100 °C et de 5,7 à 150 °C (Figure 8).

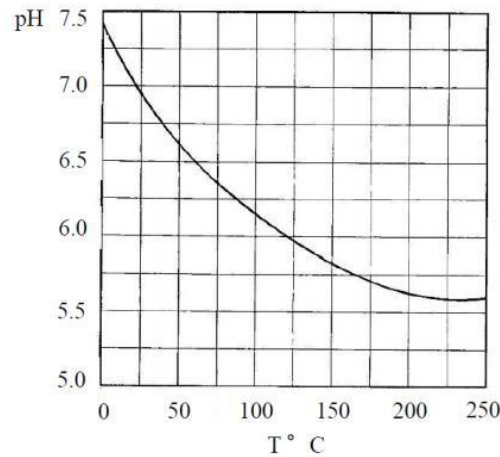


Figure 8 – Evolution du pH de l'eau pure avec la température [7].

Toutes ces évolutions de pH d'un milieu à l'autre sont difficilement quantifiables, en raison de la mauvaise réponse des électrodes de verre à température élevée et en milieu concentré, qui rend toute mesure de pH dans de tels milieux invalide. Ainsi la notion même de pH dans de telles conditions doit être discutée et semble manquer de signification du fait du manque d'état standard de l'activité protonique.

Dans toutes les précédentes études, le pH réel des milieux étudiés n'est jamais donné et lorsque certaines valeurs sont avancées, celles-ci correspondent à d'anciennes évaluations du pH faites d'après des mesures, dont la méthode n'est pas précisée, effectuées à température ambiante [8] ou à 80 °C [4]. Néanmoins, il est parfois évoqué un pH de 1,5 pour 44 % MgCl<sub>2</sub> à 154 °C [5] [8] ; 3 pour 27 % MgCl<sub>2</sub> à 100 °C [4]; 4,4 pour 27 % CaCl<sub>2</sub> à 100 °C [4]. La valeur de 6,5 pour 40 % CaCl<sub>2</sub> à 100 °C est aussi rencontrée [9][5] mais elle n'est pas cohérente avec la valeur précédente à 27 % et le papier historique de S. Bernhardsson [8] fait état d'un ajustement du pH initial, mesuré à température ambiante, à 6,5 avec ajout de HCl pour une solution à 40 % CaCl<sub>2</sub> à 100 °C.

### 1.3 Influence du cation sur le classement de la résistance à la CSC des duplex

Toutes ces difficultés à déterminer le pH peuvent expliquer les différences de résultats existant entre la résistance des matériaux en service et celle testée dans différents électrolytes en laboratoire. En effet en laboratoire, le problème avec le choix de l'électrolyte réside essentiellement dans l'interprétation des résultats avec les véritables résistances à la CSC des matériaux en service. M. Puiggali et al. [10] ont ainsi observé que le classement de matériaux selon leur résistance à la CSC dans une solution de MgCl<sub>2</sub> concentrée à 44 % à 154 °C n'est pas forcément le même que dans une

solution de  $MgCl_2$  à 30 % et 117 °C. De même alors que la nuance duplex standard S31803 (nuance correspondant au duplex S32205 avec moins d'azote, i.e. 22 %Cr – 5 %Ni – 3 %Mo) est connue pour être plus résistante à la corrosion en service que la nuance lean duplex S32304, il apparaît que le classement obtenu par des essais de traction lente réalisés à 100 °C est inversé dans  $MgCl_2$  à 40 %, alors qu'il reste dans l'ordre attendu dans NaCl à 25 % et  $CaCl_2$  à 40 % (Figure 9).

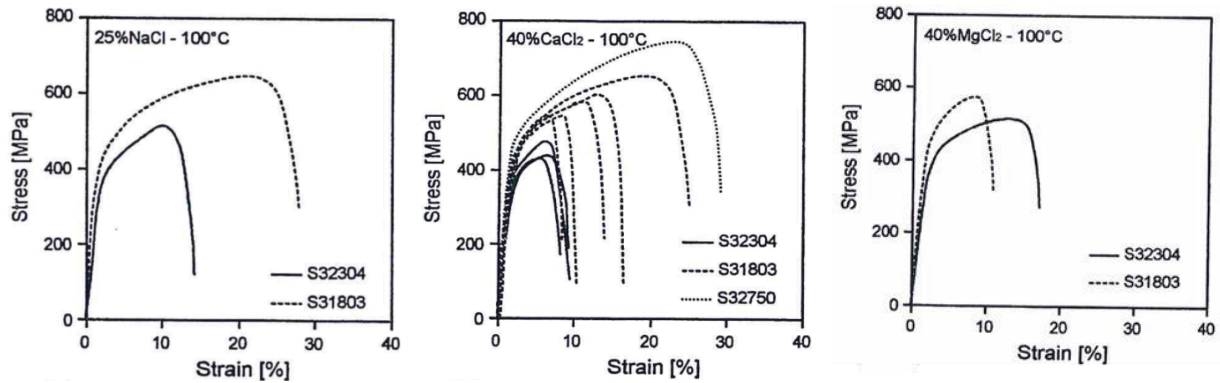


Figure 9 – Comparaison de la résistance à la CSC à 100 °C des nuances S32304 et S31803 sollicitées par traction lente dans 25 % NaCl, 40 %  $CaCl_2$  et 40 %  $MgCl_2$  à une vitesse de  $10^{-6} s^{-1}$  [2].

$MgCl_2$  n'est cependant pas le seul milieu dont l'analogie avec les milieux chlorurés d'intérêt pratique est problématique, en effet l'usage de  $CaCl_2$  à forte concentration est aussi remis en cause comme le montrent des résultats d'essais à charge constante dans des milieux bouillants à 150 °C.

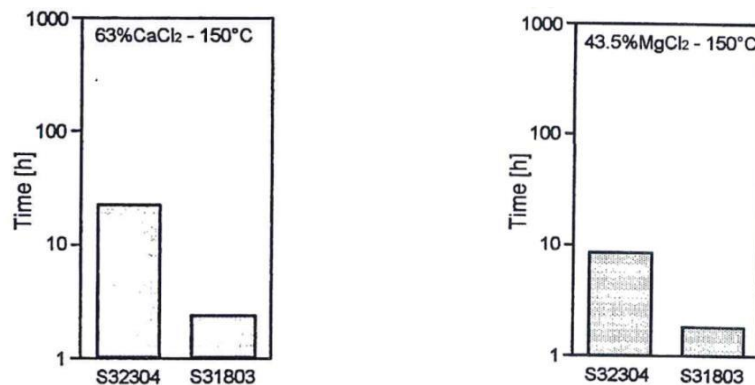


Figure 10 – Comparaison de la résistance à la CSC à 150 °C des nuances S32304 et S31803 sollicitées par charge constante dans 63 %  $CaCl_2$  et 43,5 %  $MgCl_2$  [2].

Dans tous ces cas, des différences de pH existent entre les milieux utilisant des cations différents et les milieux de concentrations différentes. P. Gustafsen et al. [5] ont exploré cette piste du pH sur les nuances S32304 et S32205 dont on sait que cette dernière nuance est moins sensible en service (Figure 4). Ils ont ainsi trouvé qu'en acidifiant les solutions de  $CaCl_2$  à 40 % et 100 °C, la même inversion de résistance que dans  $MgCl_2$  à 45 % et 150 °C peut être obtenue (Figure 11). Les mauvais résultats du



duplex S32205 vis-à-vis du S32304 dans les milieux plus sévères peuvent être mis en relation avec la constatation de S. Bernhardsson [8] comme quoi le molybdène aurait un effet très négatif sur la résistance à la CSC dans  $MgCl_2$  à 45 % bouillant, milieu qui n'est pas rencontré en pratique. Cet effet néfaste du molybdène pourrait être alors généralisé au milieu  $CaCl_2$  acidifié ou concentré à 63 %, montrant ainsi que le cation n'interviendrait pas dans le mécanisme de corrosion sous contrainte et que les différences de résistance seraient uniquement dues à l'acidité du milieu associé.

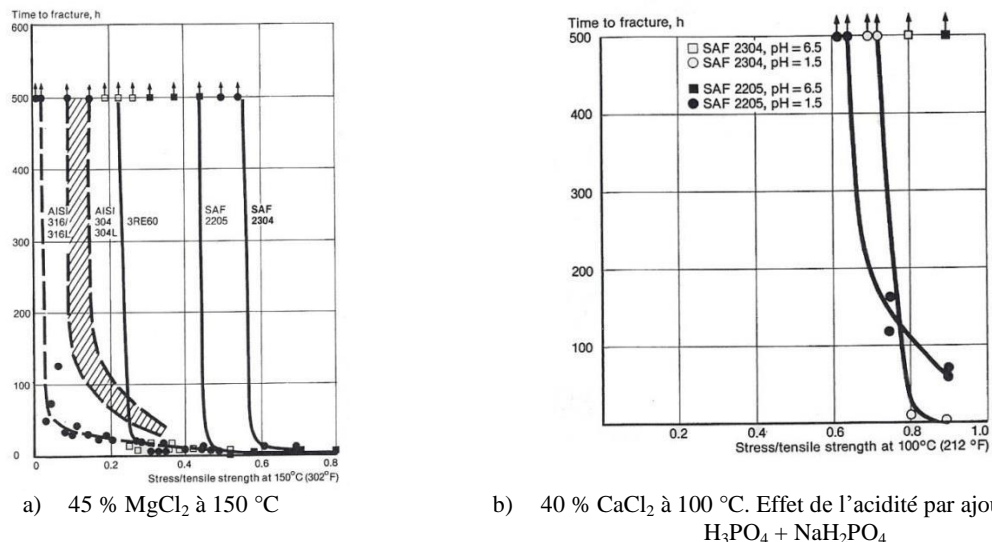


Figure 11 – Essais de CSC à charges constantes dans  $MgCl_2$  et  $CaCl_2$  bouillants. Comparaison de la résistance à la CSC des aciers inoxydables duplex 2304 et 2205 [5].

Cependant, certains auteurs, tels que J.M. Gras et al. [11], observent la présence de magnésium en extrême surface des films formés sur les aciers inoxydables dans les solutions de  $MgCl_2$ . Plus récemment, S. Zhang et al. [6] ont montré dans leurs travaux sur l'incorporation des cations métalliques dans les films passifs de l'acier inoxydable S32304 formés dans  $10^{-2}$  M  $MSO_4$  à 95 °C ( $M = Ca, Mg, Mn$  et  $Zn$ ) que plus le cation est dur, plus celui-ci s'incorpore facilement dans la surface hydratée du film passif par affinité avec  $H_2O$  et  $HO^-$ . De plus, cette incorporation améliorerait la stabilité du film passif et par conséquent inhiberait la croissance de celui-ci laissant les cations métalliques en extrême surface (Figure 12).

L'existence d'un processus de stabilisation du film passif par les cations métalliques affecterait les propriétés de dépassivation et de repassivation des aciers inoxydables et jouerait donc un rôle sur la sensibilité à la CSC des aciers inoxydables. Ainsi la sévérité d'un milieu chloruré pourrait résulter aussi bien d'un effet du pH induit par l'hydrolyse du cation solvaté que du cation métallique lui-même.

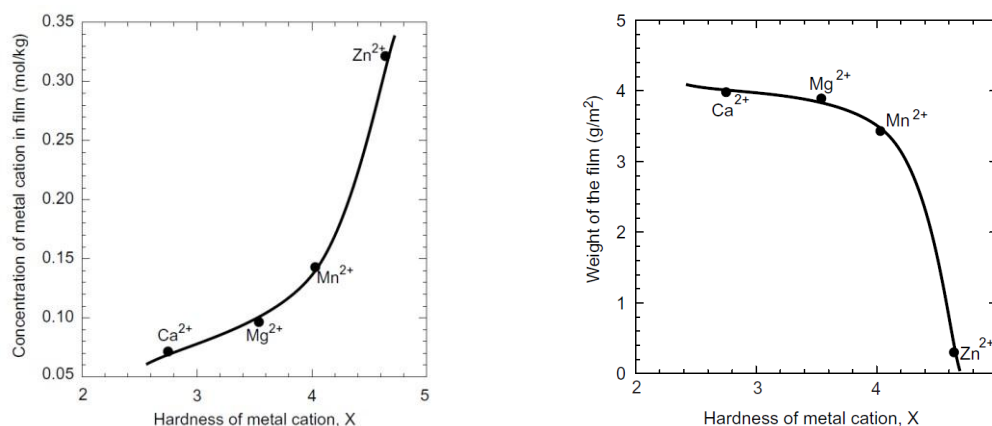


Figure 12 – Effet de la dureté du cation métallique sur son incorporation dans le film passif : concentration du cation métallique dans le film et poids du film [6].

## 2 Expériences

Afin de vérifier l'influence de la nature du cation métallique sur la stabilité des films passifs des lean duplex, des essais de polarisation ainsi que des analyses de films passifs ont été effectuées.

### 2.1 Préparation des échantillons

Des pastilles de 32 mm de diamètre ont été prélevées dans la tôle laminée de la nuance S32304, pour réaliser les essais électrochimiques sur le plat de la tôle ainsi que des rectangles de 20 x 30 mm<sup>2</sup> pour réaliser des analyses de films passifs. Tous les échantillons sont polis à la pâte diamantée jusqu'à 1 µm (état poli-miroir), dégraissés à l'acétone et à l'éthanol, séchés puis vieillis 24 h à l'air.

### 2.2 Solutions utilisées

Les trois électrolytes utilisés sont préparés en dissolvant respectivement 250 g de NaCl, 243 g de CaCl<sub>2</sub> et 205 g de MgCl<sub>2</sub> dans 1 L d'eau permutée de manière à ce que chaque solution ait une concentration en ion chlorure de 4,3 M et une température d'ébullition de 98 °C. Les solutions sont acidifiées à l'aide d'acide chlorhydrique concentré à 37 % et les pH sont contrôlés à l'aide d'indicateurs colorés à température ambiante. Toutes les solutions sont portées à ébullition et dégazées 1 h à l'azote au début de chaque expérience.

### 2.3 Mesures électrochimiques

Les essais ont été réalisés dans une cellule électrochimique en pyrex, conçue dans le cadre de la thèse, munie d'une double paroi et dotée d'une contre électrode en platine de 32 mm de diamètre

(Figure 13). L'électrode au calomel saturé (ECS) est utilisée comme référence et est reliée à la cellule de travail à l'aide d'un vase communicant et d'un pont salin. Tous les échantillons sont immergés au potentiel libre dans la solution qui est alors dégazée à l'azote et portée à ébullition à l'aide de la double paroi. Au bout d'une heure, une polarisation avec une vitesse de balayage de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  est appliquée à partir de  $-500 \text{ mV}$ . Tous les résultats ont été répétés pour s'assurer de la reproductibilité des mesures.



**Figure 13 – Cellule électrochimique en température.**

## **2.4 Analyses des films passifs**

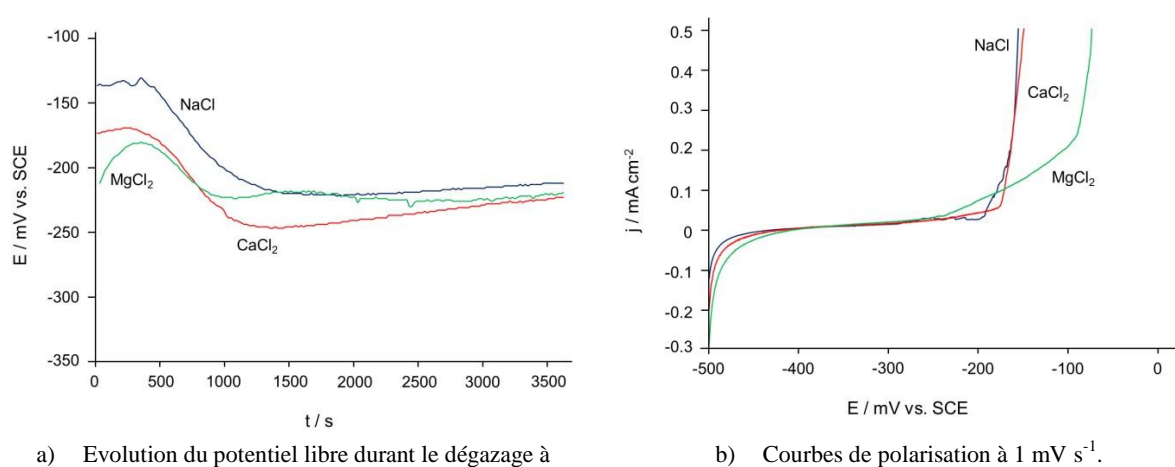
Des analyses SDL (Spectrométrie de Décharge Luminescente) de films passifs ont été effectuées sur des échantillons de la nuance S32304 passivés 24 h à l'air avant d'être immergés durant 2 h dans respectivement NaCl 25 %,  $\text{CaCl}_2$  24,3 % et  $\text{MgCl}_2$  20,5 % bouillant à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . De même, les films passifs des trois nuances lean duplex, S32101, S32202 et S32304, ainsi que celui de la nuance standard S32205 (contenant 3 % de Mo) ont été analysés après 24 h de passivation à l'air puis 2 h d'immersion dans une solution de  $\text{MgCl}_2$  bouillant à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Toutes les analyses SDL ont été réalisées au laboratoire d'Aperam Gueugnon sur deux échantillons différents pour s'assurer de la reproductibilité. Tous les échantillons sont abondamment nettoyés à l'eau déionisée puis à l'éthanol avant d'être analysés.

## **3 Résultats électrochimiques**

L'influence de l'espèce cationique sur la réactivité de la nuance S32304 dans les milieux bouillants a été étudiée à travers son comportement électrochimique dans trois solutions respectivement à base de NaCl,  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{MgCl}_2$ . Afin de séparer le rôle du cation des autres paramètres, les électrolytes ont été

préparés de manière à avoir la même température d'ébullition (98 °C) et la même concentration en chlorure (4,3 M). L'évolution des potentiels libres dans les trois milieux est montrée en Figure 14a. Il apparaît que les potentiels libres évoluent de la même manière au cours du dégazage et du chauffage pour se stabiliser au bout d'une heure à environ -210 mV. Cependant des différences se dévoilent lors de la polarisation (Figure 14b). Une évolution lente du courant avant la piqûration est repérée sur la courbe en présence de  $MgCl_2$  alors que les courbes dans  $NaCl$  et  $CaCl_2$  ont une allure classique. De plus la position des courants cathodiques montre que les trois solutions n'ont pas la même acidité, ce qui confirme la relation entre la dureté du cation et sa constante d'hydrolyse [6]. Ainsi il ne peut être dissocié le rôle de l'acidité ou de la nature du cation sur l'allure singulière de la courbe de polarisation dans  $MgCl_2$ .

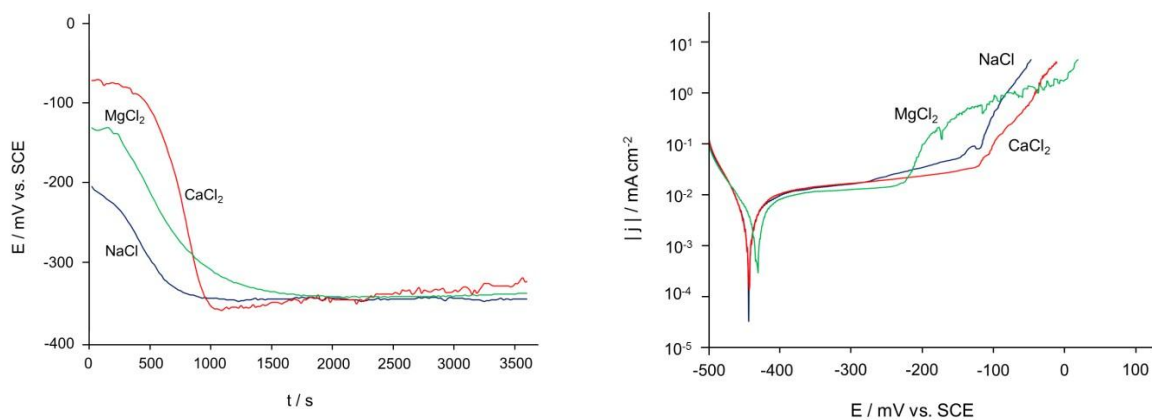


**Figure 14 – Comportement électrochimique de la nuance S32304 dans  $NaCl$  25,0 %,  $CaCl_2$  24,3 % et  $MgCl_2$  20,5 % bouillants.**

Afin d'extraire le rôle du cation de l'influence de l'acidité du milieu, les trois solutions ont été acidifiées à température ambiante à l'aide d'acide chlorhydrique concentré à pH 4 et pH 1,3. A pH 4, l'évolution des potentiels libres présente, après une période transitoire correspondant au dégazage et au chauffage de la solution, une stabilisation des trois potentiels vers -330 mV (Figure 15a). Cependant, si les densités de courant cathodiques sont bien superposées, traduisant de fait la même acidité des milieux, une fois de plus lors de la polarisation une élévation de la densité de courant avant la piqûration, combinée avec des événements pseudo-métastables est observée pour  $MgCl_2$  (Figure 15b).

Une étude rigoureuse de ce phénomène demanderait, comme toute étude de la piqûration, les moyens de renouveler l'expérience de manière statistique. Néanmoins l'allure des densités de courant avant le potentiel de piqûration n'est pas l'unique phénomène observable. En effet, il peut être noté

que la densité de courant de passivité est deux fois plus faible dans  $MgCl_2$  que dans les deux autres sels, suggérant une plus grande stabilité du film passif dans ce milieu.

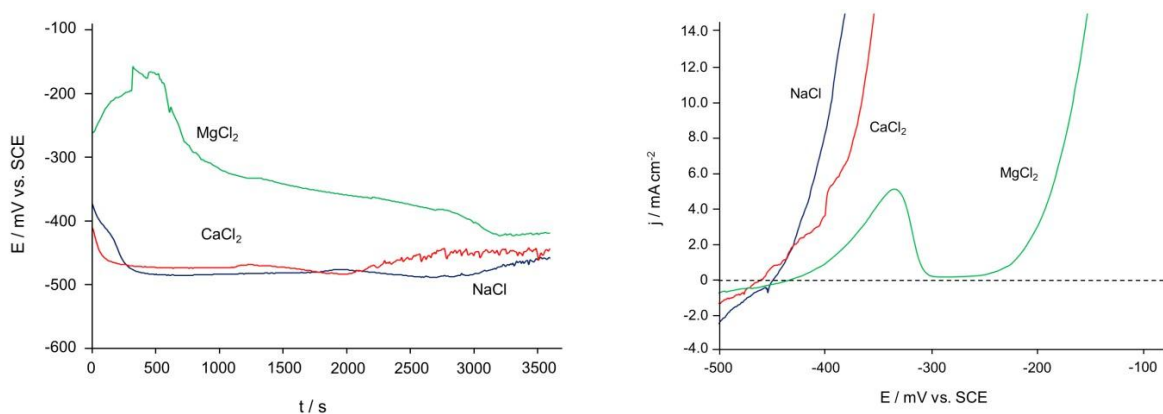


a) Evolution du potentiel libre durant le dégazage à l'azote et le chauffage à pH 4.

b) Courbes de polarisation à 1 mV s<sup>-1</sup> à pH 4.

**Figure 15 - Comportement électrochimique de la nuance S32304 dans NaCl 25,0 %,  $CaCl_2$  24,3 % et  $MgCl_2$  20,5 % bouillants, pH 4 à température ambiante.**

A pH 1,3, tandis que les potentiels libres dans NaCl et  $CaCl_2$  atteignent directement la gamme des potentiels de corrosion, le potentiel libre dans  $MgCl_2$  correspond à un état passif à température ambiante au début de l'essai et devient progressivement actif au cours du dégazage couplé au chauffage de la solution. Tous les potentiels se stabilisent à environ -450 mV (Figure 16a). Sur les courbes de polarisation, alors que seul un mur de courant anodique est trouvé dans NaCl et  $CaCl_2$ , un pic de corrosion suivi d'un palier pseudo passif et d'un potentiel de piqûration vers -200 mV est observé dans  $MgCl_2$  (Figure 16b).



a) Evolution du potentiel libre durant le dégazage à l'azote et le chauffage à pH 1,3.

b) Courbes de polarisation à 1 mV s<sup>-1</sup> à pH 1,3.

**Figure 16 - Comportement électrochimique de la nuance S32304 dans NaCl 25,0 %,  $CaCl_2$  24,3 % et  $MgCl_2$  20,5 % bouillants, pH 1,3 à température ambiante.**

Ces résultats électrochimiques prouvent que la nature du cation a une influence sur la stabilité du film passif de la nuance S32304, et en particulier le magnésium qui le stabilise. Cependant, ces courbes ne permettent pas de conclure si les différences observées sont dues à l'incorporation du cation dans le film passif ou aux propriétés particulières qu'ils assurent aux électrolytes.

En effet, si la stabilité que procurent les solutions de  $MgCl_2$  aux films passifs des aciers inoxydables a déjà été remarquée dans la littérature, son interprétation reste débattue. Ainsi, dans leur étude sur l'amorçage de la CSC dans les solutions de  $MgCl_2$  bouillantes, E. G. Coleman et al. [12] ont suggéré la possibilité d'une réduction d'énergie de surface due à l'incorporation du magnésium. Plus récemment, S. Zhang et al. [6] ont proposé que, selon leur électronégativité, les cations métalliques pourraient s'incorporer dans le film passif et inhiber l'amorçage de la CSC sans en modifier les mécanismes de propagation. Le magnésium s'incorporerait en deux temps, avec une première étape à la cinétique rapide correspondant à la déprotonation du film passif, et la seconde étape cinétiquement déterminante permettant la formation d'un pont covalent qui stabiliserait la structure externe du film passif (Figure 17).

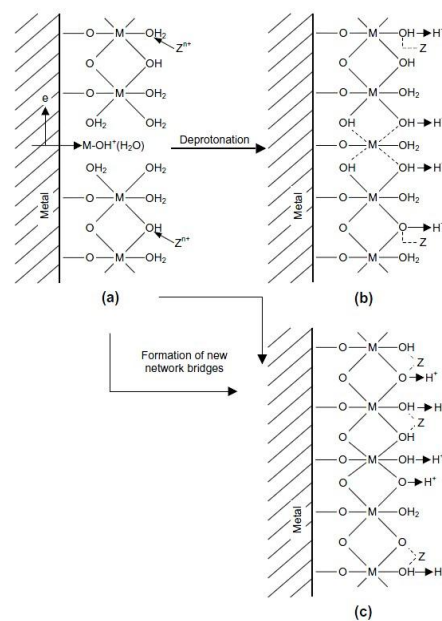


Figure 17 – Représentation schématique du mécanisme d'incorporation du cation dans le film passif, selon S. Zhang et al. [6]

En revanche, pour H. Amaya et al. [13], l'effet du cation sur la CSC serait essentiellement dû à la stabilité locale du pH dans les solutions bouillantes. Les pH des solutions à base de  $CaCl_2$  et  $MgCl_2$  seraient bien plus variables que celui des solutions à base de  $NaCl$  du fait de leur haut coefficient d'activité du proton (Figure 18a) et de leur faible pouvoir tampon (Figure 18b). Ainsi, ces deux

paramètres faciliteraient la consommation des protons par la réaction cathodique, ce qui aurait pour effet d'augmenter localement le pH à la surface de l'acier inoxydable et par conséquent d'améliorer la stabilité du film passif. De plus, aux sites anodiques, ces deux paramètres liés à l'hydrolyse du cation donneraient au pH la capacité de chuter brutalement dans les milieux confinés, ce qui expliquerait l'allure des courbes de piqûration dans  $\text{MgCl}_2$  à 20,5 % (Figure 14b et Figure 15b).

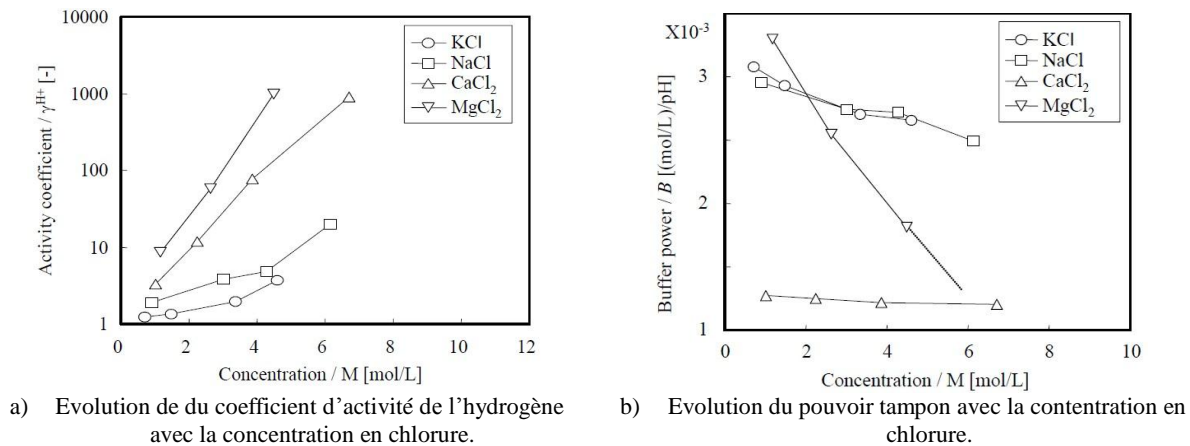


Figure 18 – Influence de la nature du cation et de la concentration en chlorure sur le coefficient d'activité du proton (a) et le pouvoir tampon (b) des solutions bouillantes [13].

## 4 Analyses des films passifs formés dans les sels

Afin de vérifier si le magnésium a la capacité de s'incorporer dans le film passif et de comparer l'influence des trois cations sur le film passif, des analyses SDL ont été effectuées sur des échantillons de la nuance S32304, passivés 24 h à l'air puis immergés durant 2 h dans les solutions à base de NaCl,  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{MgCl}_2$ .

Le spectromètre du laboratoire de Gueugnon n'étant pas calibré pour analyser le sodium, cet élément n'est pas présent sur les résultats bruts suivant (Figure 19). Les analyses de surface après immersion dans des solutions à base de NaCl et  $\text{CaCl}_2$ , ont la même allure que les courbes de l'échantillon de référence passivé à l'air, contrairement à celles de l'échantillon immergé dans la solution de  $\text{MgCl}_2$ . L'analyse de l'échantillon de référence ne contient ni Cl, ni Ca ni Mg contrairement aux trois autres échantillons. La présence de Ca dans les échantillons immergés dans NaCl et  $\text{MgCl}_2$ , ainsi que la présence de Mg dans l'échantillon immergé dans  $\text{CaCl}_2$  sont attribués à la pollution de ces éléments dans les sels commerciaux utilisés. De plus, les signaux de Mg et Ca ne suivent pas la même évolution que celui du Cl, démontrant que ces deux éléments ne sont pas sous la forme de  $\text{CaCl}_2$  ou  $\text{MgCl}_2$  accumulés en surface.



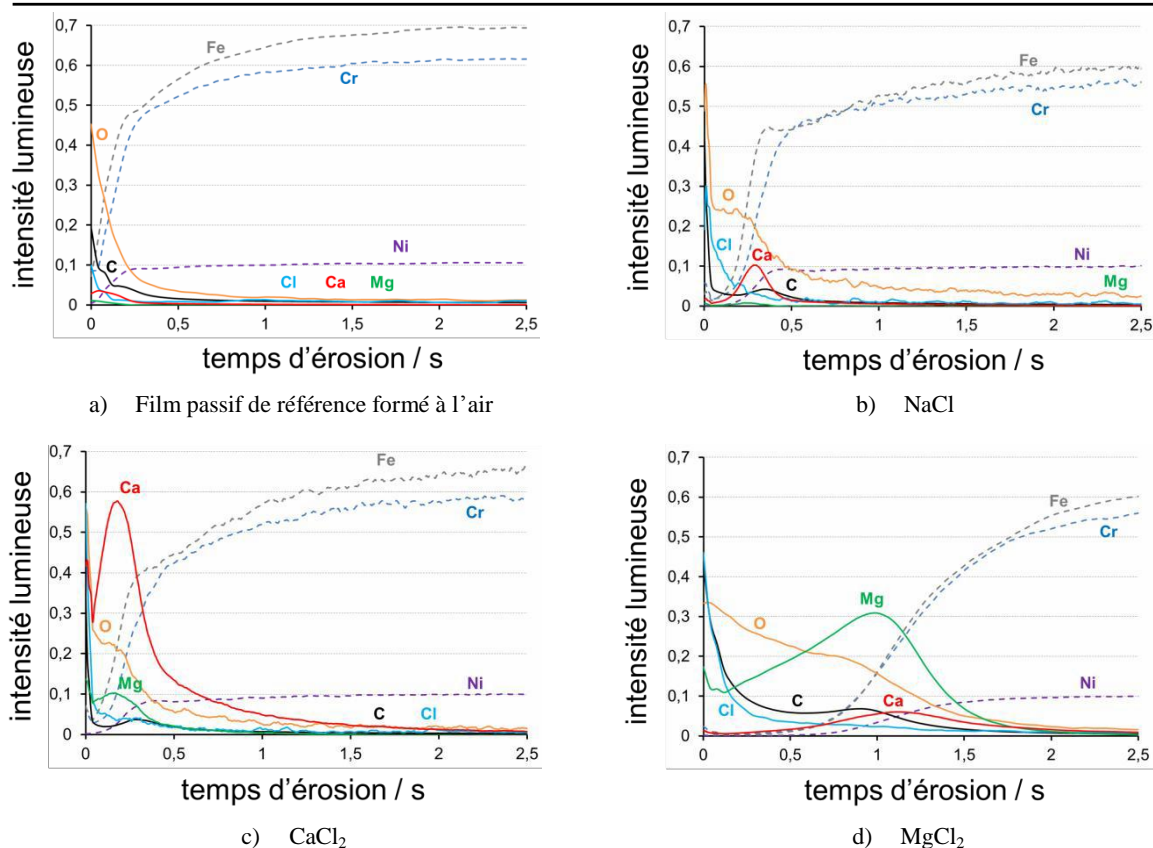


Figure 19 – Analyses SDL des films passifs formés à l'air puis immergés durant 2 h dans des solutions de NaCl, CaCl<sub>2</sub> et MgCl<sub>2</sub> à 100 °C.

Afin de faire apparaître les positions des films passifs sur les courbes SDL, et de repérer si le maximum du signal de Ca et du signal de Mg se situent aux niveaux de ceux-ci, les signaux de Fe, Cr et Ni ont été traités tout d'abord de manière quantitative à l'aide d'un facteur de proportionnalité. Ce dernier est calculé à l'aide de la valeur moyenne de l'intensité lumineuse de ces trois éléments en fin d'analyse (au bout de 30 s d'analyse) qui représente la teneur de ces éléments dans le duplex. Puis ces trois éléments ont été normalisés à 1 de manière à faire apparaître les zones enrichies en Cr vis-à-vis des deux autres éléments, soit le film passif (Figure 20).

Le film passif apparaît nettement sur les analyses de l'échantillon de référence, et de ceux immergés dans NaCl et CaCl<sub>2</sub> contrairement à celui immergé dans MgCl<sub>2</sub>. Le signal de Ca et Mg dans le cas du film analysé après immersion dans CaCl<sub>2</sub> se situe au niveau du film passif montrant que ces deux éléments peuvent s'incorporer dans celui-ci. Malgré la présence de Ca et Mg le film passif après immersion dans CaCl<sub>2</sub> se trouve au même temps d'érosion que celui après immersion dans NaCl et est étalé sur la même durée, démontrant que ces deux films ont certainement une épaisseur identique, ce qui justifie la similarité des courbes de polarisation dans ces deux sels (Figure 15 et Figure 16).



Les analyses SDL après immersion dans  $MgCl_2$  sont quant à elles complètement différentes, aucun film passif ne semble apparaître sur celle-ci, pourtant les courbes de polarisation dans ce milieu démontre la passivité de la surface du duplex (Figure 14 et Figure 15). Par conséquent il semblerait que le résultat coïncide avec l'étude de S. Zhang et al. [6] sur l'influence de la dureté du cation sur l'incorporation de ceux-ci dans le film passif, selon laquelle l'incorporation du magnésium inhibe la croissance du film passif le rendant plus fin et plus stable. Dans ce cas présent, le film passif serait tellement fin que celui-ci serait confondu lors de l'analyse SDL avec la rugosité de l'échantillon et par conséquent ne pourrait être détecté sur les courbes. Cependant ces résultats sur la présence du film passif restent à valider par des mesures XPS pouvant analyser de telles épaisseurs, de plus Na n'ayant pu être détecté par SDL, il est intéressant de compléter cette étude par des calculs thermodynamiques comparant la capacité des trois cations à s'incorporer dans le film passif.

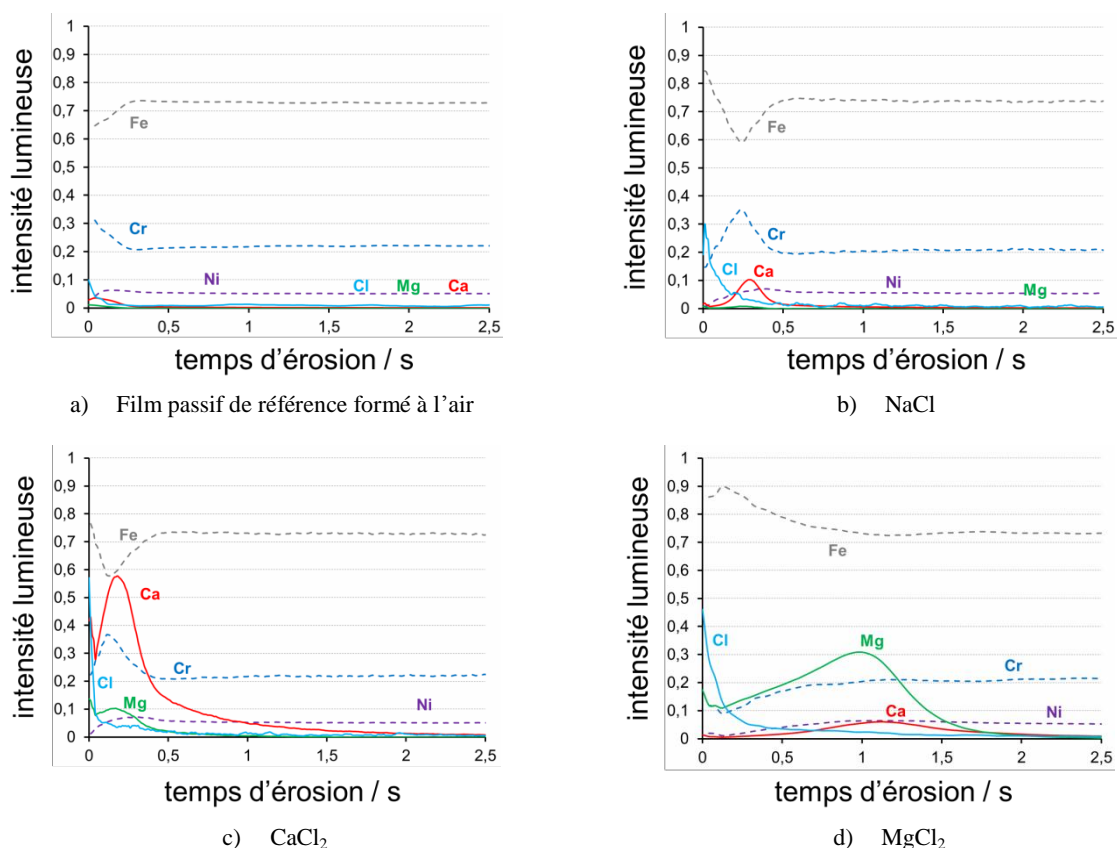


Figure 20 – Traitement des analyses SDL des films passifs formés à l'air puis immergés durant 2 h dans des solutions de NaCl,  $CaCl_2$  et  $MgCl_2$  à  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , les signaux du Fe, Cr, et Ni sont normalisés à 1.

## 5 Simulation de l'incorporation du cation

Le centre de recherche d'Aperam Isbergues et l'équipe de corrosion du SIMAP de Grenoble collaborent étroitement sur l'étude de la corrosion localisée des aciers inoxydables avec une double

approche : étude expérimentale des effets métallurgiques sur les différents modes de corrosion d'une part ; modélisation et simulation numérique d'autre part. L'ambition est de faire converger ces deux démarches, en liaison forte avec les préoccupations industrielles, avec pour enjeu technologique de développer un outil d'aide à la décision pour simuler l'influence des éléments d'alliage sur la stabilité des films passifs et par voie de conséquence sur leur résistance à la corrosion localisée.

Dans le cadre de cette collaboration, une nouvelle approche numérique a été développée par Brahim Malki dans laquelle le film passif est représenté par une super-cellule d'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formée de 120 atomes (Figure 21). Cette approche permet de calculer les énergies de substitution des éléments d'alliage (Fe, Ni, Mo,...) et d'analyser leur influence sur la stabilité thermodynamique des défauts ponctuels dans cette super-cellule d'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

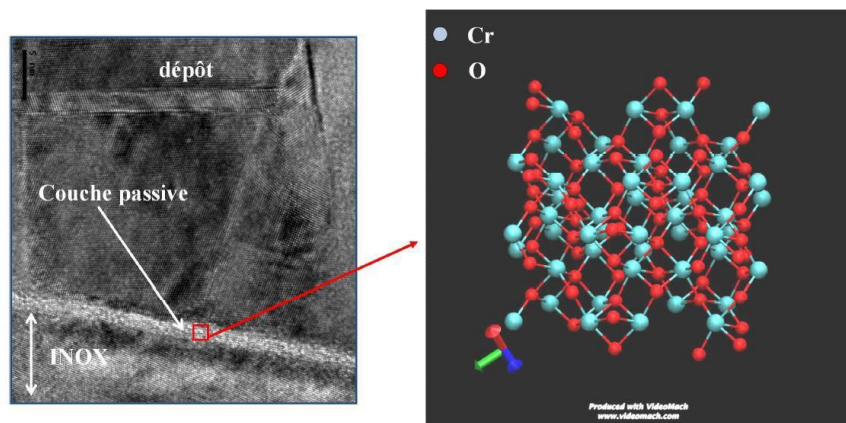


Figure 21 - A gauche, une micrographie haute résolution montrant le film passif de quelques nanomètres d'épaisseur (Aperam). A droite, la structure cristallographique de la super-cellule d'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  composée de 120 atomes.

De manière simplifiée, la modélisation repose sur le calcul des énergies de formation des défauts ponctuels par la méthode des super-cellules qui s'appuie pour fixer les potentiels chimiques sur des référentiels calculés par le même programme de calcul. Dans le cas de la corrosion aqueuse, le système de référence est attribué au potentiel chimique de l'hydrogène,  $\mu_{\text{H}}$ , à partir de son référencement à l'électrode standard à l'hydrogène (SHE). A savoir :

$$\mu_{\text{H}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^0 - 2,303 \text{ kT pH} - e U \quad (\text{Eq. 3})$$

où  $\mu_{\text{H}_2}^0$  est le potentiel chimique d'un gaz d'hydrogène dans des conditions standards,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $e$  la charge élémentaire et  $U$  (/SHE) représente le potentiel appliqué à l'interface oxyde/électrolyte.

Ainsi, connaissant ce potentiel chimique de référence il devient possible de déduire tous les autres potentiels chimiques. Par exemple celui de l'oxygène est déduit à partir de l'équilibre de l'eau  $2 \mu_{\text{H}} + \mu_{\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}$  et ainsi de suite. Par conséquent, en faisant fonctionner le jeu des paramètres importants en corrosion localisée (pH, U), il devient accessible une thermodynamique des défauts dans le film passif qui suit les conditions environnant le film passif, à savoir des conditions réductrices à l'interface substrat/film passif et oxydantes à l'interface film passif/électrolyte.

Dès lors, les énergies de substitution des éléments d'alliage dans le film passif au niveau de l'interface interne (Figure 22) et externe (Figure 23) peuvent être évaluées en calculant la variation d'énergie due au remplacement d'un atome de Cr par un autre élément d'alliage en fonction du potentiel et du pH.

Les premiers résultats de cette méthode ont porté sur les énergies de substitution des éléments Ni, Fe et Mo dans la super-cellule d'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Le tracé des courbes en condition réductrice (Figure 22) montre l'existence d'une barrière d'insertion pour Ni (énergie de substitution positive), tandis que l'incorporation de Mo est thermodynamiquement favorable (énergie de substitution négative) et dans une moindre mesure celle de Fe (énergie proche de 0 eV).

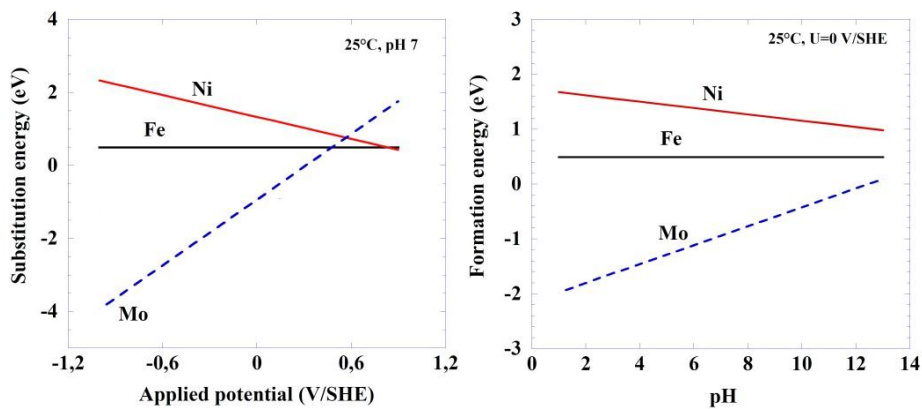


Figure 22 - Evolution des énergies de substitution des éléments Fe, Ni et Mo dans le film passif à l'interface substrat/film passif en fonction du pH et du potentiel appliqué (rapport de projet interne Aperam).

Le tracé des courbes en condition oxydante (Figure 23) montre qu'il y a une inversion des barrières énergétiques des éléments étudiés comparée aux courbes en condition réductrice. Ainsi il existe une barrière d'insertion pour Mo (énergie de substitution positive), tandis que l'incorporation de Ni et Fe est thermodynamiquement favorable (énergie de substitution négative).

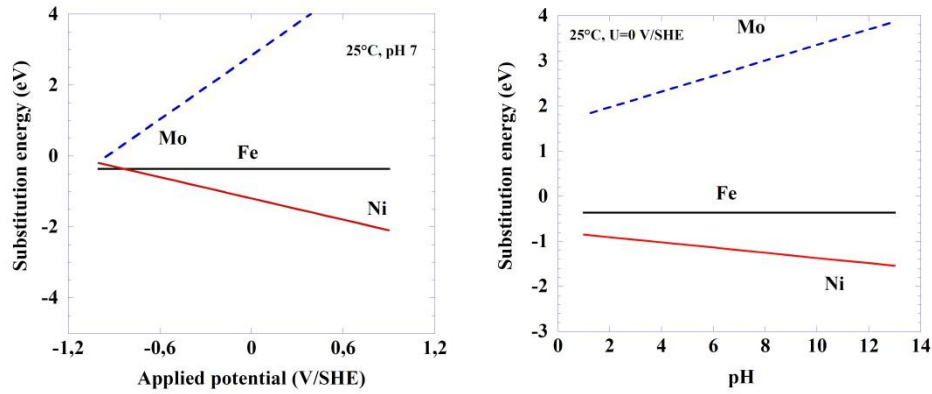


Figure 23 - Evolution des énergies de substitution des éléments (Fe, Ni et Mo) à l'interface externe film passif/électrolyte en fonction du pH et du potentiel appliqué (rapport de projet interne Aperam).

De part ces résultats, il est possible de reconstruire qualitativement une cartographie de présence des éléments d'alliage dans le film passif aux interfaces internes et externes (Figure 24). Mo ségrège à l'interface interne alors que Fe préfère l'interface externe et que Ni est quant à lui quasi inexistant dans le film. Ce résultat explique en partie la difficulté d'identifier par XPS la présence du Mo et du Ni dans les films passifs.

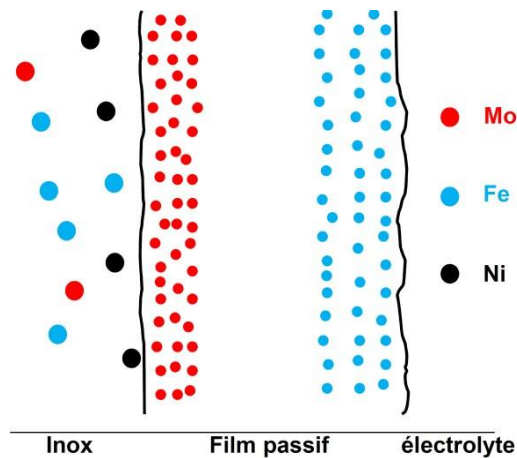


Figure 24 - Représentation schématique de la répartition des éléments Fe, Ni et Mo dans le film passif reconstruit à partir des énergies de substitution calculées (rapport de projet interne Aperam).

De la même manière, les énergies de substitution des éléments Na, Ca et Mg ont été calculées pour les interfaces interne et externe du film passif pour un pH neutre et un potentiel de 0 V vs. SHE (Figure 25).

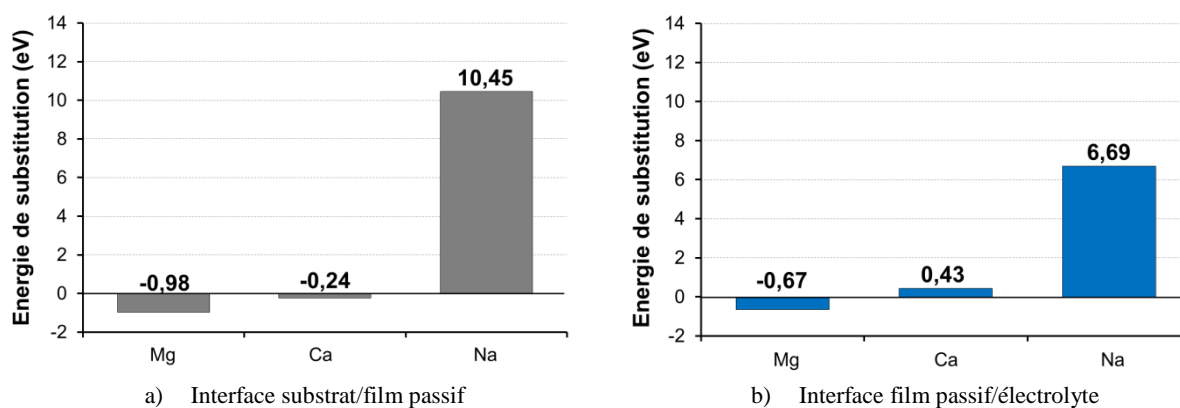


Figure 25 – Calcul des énergies de substitution des éléments Na, Ca et Mg pour les interfaces substrat/film passif (a) et film passif/électrolyte (b) pour un pH de 7 et un potentiel de 0 V vs. SHE (rapport de projet interne Aperam).

Il apparaît que depuis l'électrolyte, Mg peut thermodynamiquement s'incorporer dans le film passif avec une énergie de substitution de -0,67 eV, dans une moindre mesure Ca peut aussi s'incorporer avec une légère barrière énergétique inférieure à 0,43 eV tandis que Na ne peut s'insérer dans le film passif du fait de la présence d'une haute barrière énergétique de 6,69 eV. Par conséquent nos résultats expérimentaux sont validés et complétés par les calculs thermodynamiques.

## 6 Influence de la nuance sur l'incorporation du magnésium dans le film passif

L'incorporation de Mg dans le film passif et la stabilisation de celui-ci étant maintenant avérées, il reste à savoir si celles-ci peuvent être la cause de l'inversion de sensibilité des nuances duplex lors des essais de fissuration sous contrainte dans les solutions à base de  $MgCl_2$ . Pour cela, des films passivés 24 h à l'air puis immergés durant 2 h dans une solution de  $MgCl_2$  bouillant à 150 °C de quatre nuances duplex, S232101, S32202, S32304 et S32205, ont été analysés par SDL. La Figure 26 représente les analyses brutes et la Figure 27 représente les courbes après traitement du signal de Fe, Cr, Ni, Mo et Mn de manière quantitative puis normalisée à 1. Il apparaît que la nuance S32101 est plus affectée par Mg que la nuance S32202, elle-même plus affectée que la nuance S32304. Contrairement aux trois nuances précédentes, du magnésium n'est pas observé dans le film passif de la nuance duplex standard S32205 contenant du molybdène.

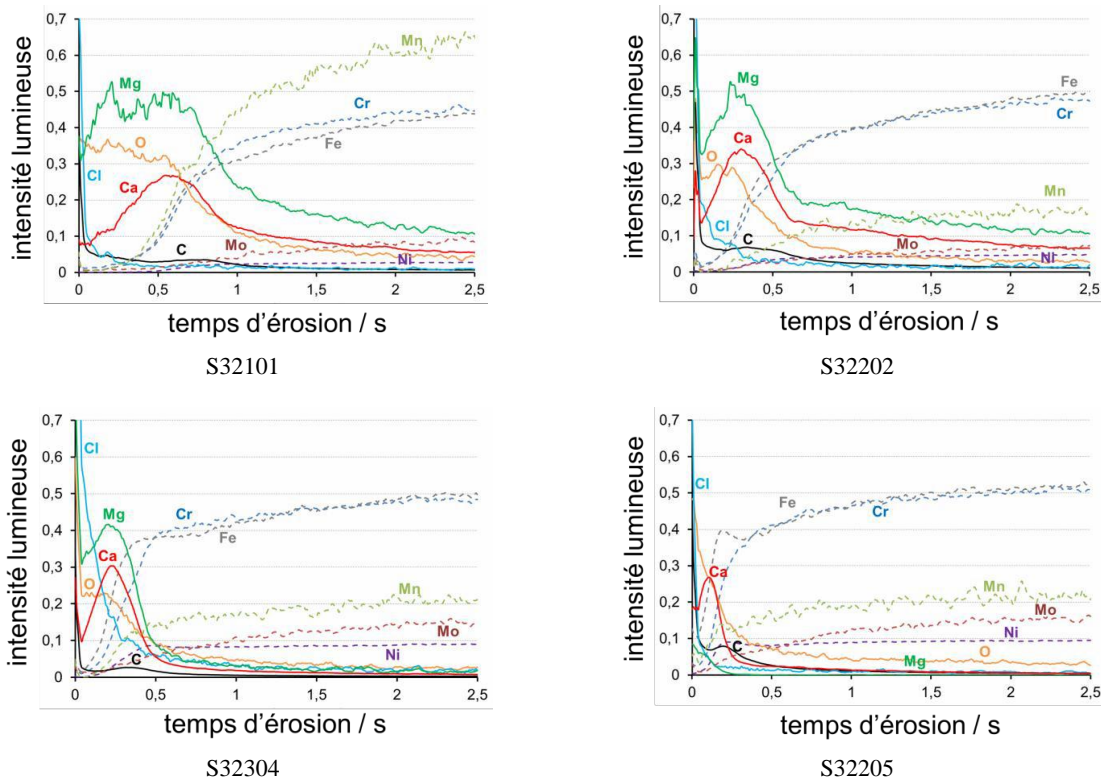


Figure 26 – Analyses SDL des films passifs des nuances S32101, S32202, S32304 et S32205, formés à l'air puis immergés durant 2 h dans une solution de  $MgCl_2$  à 150 °C.

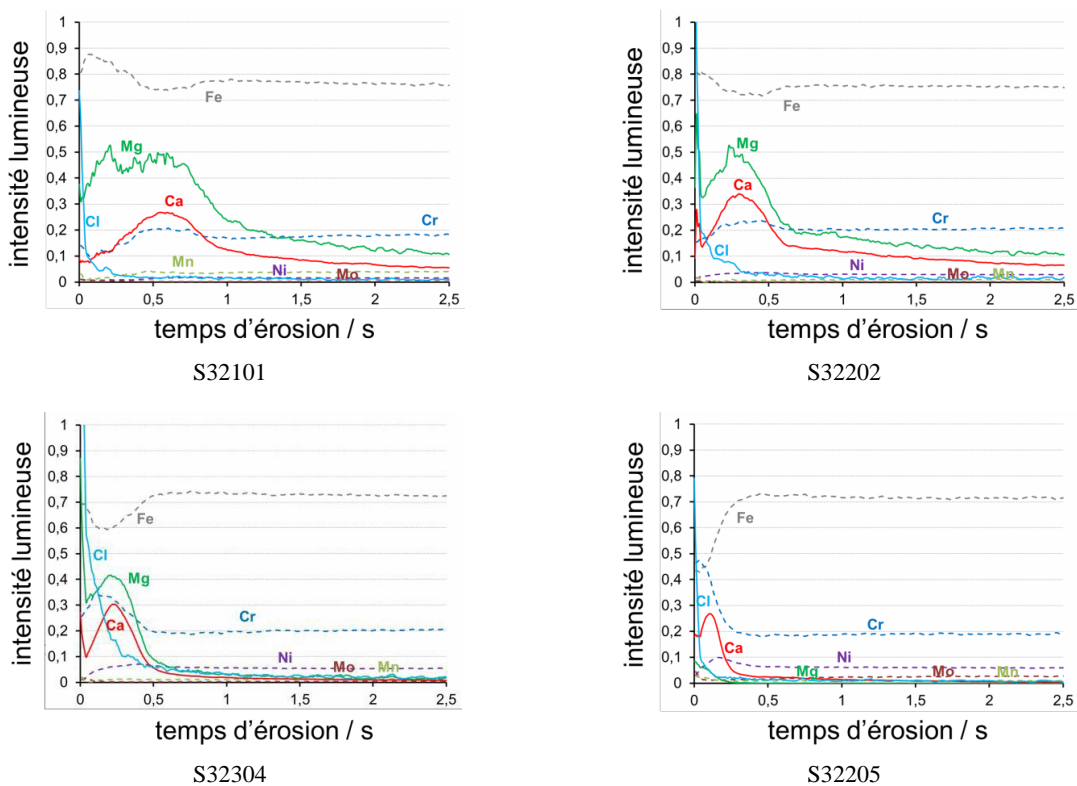


Figure 27 – Traitements des analyses SDL des films passifs des nuances S32101, S32202, S32304 et S32205, formés à l'air puis immergés durant 2 h dans une solution de  $MgCl_2$  à 150 °C. Les signaux du Fe, Cr, Ni, Mn et Mo sont normalisés à 1.



Afin de confronter ces résultats expérimentaux sur l'influence visible du Mo sur l'incorporation de Mg, des calculs thermodynamiques de co-dopage Mo – Mg dans le film passif ont été réalisés dans le cadre de la collaboration entre Aperam et l'équipe du SIMAP de Grenoble. Il a ainsi été évalué à plusieurs pH et sous plusieurs potentiels l'énergie de substitution du Mg dans une première supercellule d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et dans seconde dans laquelle un atome de Mo est déjà présent (Figure 28). Ces calculs démontrent ainsi que la présence de Mo dans le film passif rend défavorable l'incorporation de Mg avec une barrière énergétique aux alentours de 7 eV. Par conséquent les résultats expérimentaux sont validés par la thermodynamique et explique pourquoi Mg ne s'incorpore pas dans le film passif de la nuance S32205.

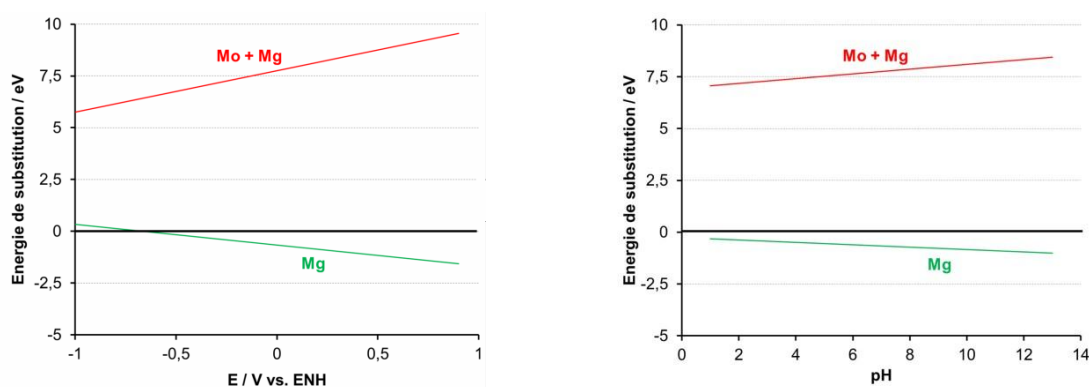


Figure 28 - Evolution des énergies de substitution du Mg et du co-dopage Mg – Mo à l'interface externe film passif/électrolyte en fonction du pH et du potentiel appliqué (rapport de projet interne Aperam).

## 7 Discussion

L'incorporation du magnésium dans le film passif pourrait expliquer les problèmes de classement rencontrés entre les nuances dans les milieux bouillants à base de chlorure de magnésium. Cependant, il est important de noter que l'incorporation du magnésium dans le film passif et l'augmentation du coefficient d'activité du proton combinée à la diminution du pouvoir tampon [13] dans les solutions de  $\text{MgCl}_2$  ne sont pas des phénomènes exclusifs. Ainsi, en comparant l'aspect des fissures obtenues lors d'essais en autoclaves reproduisant des conditions en service, et lors d'essais dans une solution de  $\text{MgCl}_2$  bouillante (Figure 29), il apparaît que les fissures dans le premier milieu sont accompagnées de dissolutions anodiques alors que dans  $\text{MgCl}_2$  aucune dissolution n'est observée.

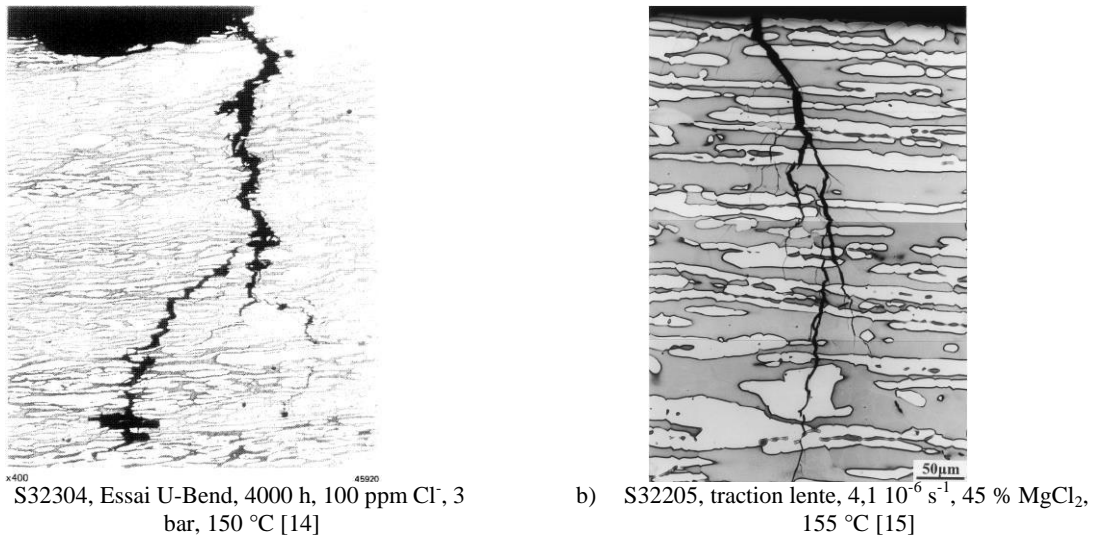


Figure 29 – Comparaison de l’allure des fissures sous contraintes lors d’un essai sous autoclave et dans MgCl<sub>2</sub>.

Cette absence de dissolution anodique dans MgCl<sub>2</sub>, couplée avec le coefficient d’activité du proton environ 500 fois plus élevé que dans une solution à base de NaCl (Figure 18), laisse présager que les aciers inoxydables se fissurent dans un mode différent dans MgCl<sub>2</sub> bouillant. En effet, la CSC étant liée à une réaction anodique, il a lieu de se demander si la fissuration dans ce milieu ne serait pas plutôt de la fragilisation par l’hydrogène liée à la pénétration de l’hydrogène dans le réseau cristallin due à la forte activité de ce dernier dans la solution de MgCl<sub>2</sub>. Ainsi, un des résultats de la thèse Jean-Philippe Tines [16] démontre que le mode de propagation dans ce milieu est bien de la fragilisation par l’hydrogène, expliquant ainsi la sévérité des milieux bouillants vis-à-vis de la fissuration sous contrainte.

Partant de ce constat et de nos résultats sur l’incorporation du magnésium dans le film passif, un modèle de fissuration expliquant l’inversion de classement entre les nuances dans MgCl<sub>2</sub> peut être avancé (Figure 30).

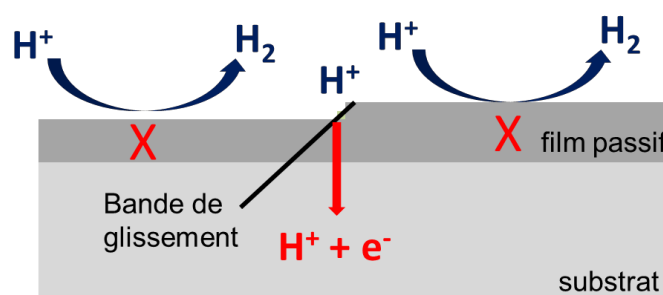


Figure 30 – Représentation schématique de l’entrée de l’hydrogène dans un acier inoxydable exposé à une solution de MgCl<sub>2</sub> bouillante.



Les solutions bouillantes de  $MgCl_2$  augmentent de manière drastique l'activité de l'hydrogène au sein de la solution, cependant le film passif des aciers inoxydables ralentit fortement la perméation de l'hydrogène dans les matériaux [17], [18]. L'application d'une contrainte extérieure provoque la dépassivation mécanique du film passif par émergence en surface de bandes de glissement, permettant ainsi l'entrée de l'hydrogène dans le métal et la fissuration rapide du matériau par fragilisation.

Par conséquent, l'entrée de l'hydrogène et donc le temps à rupture sont conditionnés par la capacité du film passif à se dépassiver et par sa vitesse de repassivation. Or, il a été vu que le magnésium s'incorpore dans le film passif et le stabilise, et que cette incorporation dépend du film passif initial formé à l'air, soit de la nuance. Ainsi, les nuances ne contenant pas de molybdène, pourront être stabilisées par l'incorporation du magnésium et avoir des temps à rupture retardés contrairement à celles qui en comportent. Par conséquent, à l'inverse des nuances duplex standard, les nuances lean duplex seront susceptibles d'être stabilisées dans  $MgCl_2$ , provoquant de la sorte une inversion de classement de la résistance à la fissuration sous contrainte dans ces milieux. Similairement, le même mécanisme est attendu dans les solutions de  $CaCl_2$  fortement concentrées (Figure 10), pour lesquelles l'activité de l'hydrogène est aussi élevée et le calcium peut aussi s'incorporer dans le film passif.

## **8 Conclusion**

Pour conclure, de par leurs spécificités les milieux concentrés bouillants à base de  $MgCl_2$  et, à degré moindre, de  $CaCl_2$  sont à proscrire pour l'étude de la résistance des duplex à la fissuration sous contrainte. En effet, si la distinction des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène et de CSC semble délicate, les ruptures précoces des duplex dans ces milieux semblent plutôt liées à des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène et non pas à de la dissolution anodique provoquant de la CSC. De plus, les temps à rupture dans les milieux bouillants sont influencés par la capacité des cations à s'incorporer dans les films passifs des différents duplex, provoquant des inversions de classement de résistance à rupture. Par la suite, il est donc essentiel de trouver une nouvelle méthodologie pour étudier la résistance à la CSC des lean duplex et pour classer ces nouvelles nuances de façon commode et rapide sans utilisation d'autoclave.

## 9 Bibliographie

- [1] D. Desjardins, R. Oltra. « Introduction à la corrosion sous contrainte » in *Corrosion sous contrainte: Phénoménologie et mécanismes*, EDP Sciences, 1992, pp. 1-17.
- [2] R. F. A. Jargelius-Pettersson, J. Linder, S. Hertzman. « Ranking the resistance of duplex stainless steels to chloride-induced stress corrosion cracking », presented at the *Duplex Stainless Steels 5th World Conference*, Maastricht, the Netherlands, 1997.
- [3] E. C. Souza, S. M. Rossitti, J. M. D. A. Rollo. « Influence of chloride ion concentration and temperature on the electrochemical properties of passive films formed on a superduplex stainless steel ». *Materials Characterization*, vol. 61, no 2, pp. 240-244, 2010.
- [4] R. M. Latanision. « Stress corrosion cracking of iron-nickel-chromium alloys », presented at the *Conference of Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Athens, Ohio, 1967, pp. 226-230.
- [5] P. Gustafsson. H. Eriksson, « Duplex stainless steels in chloride, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S containing media, corrosion properties », presented at the *Duplex stainless steel '86*, The Netherland, 1986.
- [6] S. Zhang, T. Shibata, T. Haruna. « Inhibition effect of metal cations to intergranular stress corrosion cracking of sensitized Type 304 stainless steel ». *Corrosion Science*, vol. 47, no 4, pp. 1049-1061, 2005.
- [7] R. Baboian, R. S. Treseder. *NACE Corrosion Engineer's Reference Book*, National Association of Corrosion Engineers, 1980.
- [8] S. Bernhardsson. « SCC resistance of stainless steels - Laboratory data vs practical experience », presented at the *Corrosion 84*, New Orleans, Louisiana, 1984.
- [9] H. Eriksson, S. Bernhardsson. « The applicability of Duplex Stainless Steel in sour environments ». *Corrosion*, vol. 47, no 9, pp. 719-727, 1991.
- [10] M. Puiggali, D. Desjardins, L. Ajana. « A critical study of stress corrosion cracking testing methods for stainless steels in hot chloride media ». *Corrosion Science*, vol. 27, no 6, pp. 585-594, 1987.
- [11] J. M. Gras, M. D. C. Belo. « Etude des films formes a la surface des aciers inoxydables dans les solutions de MgCl<sub>2</sub> ». *Corrosion Science*, vol. 15, no 6-12, pp. 455-468, 1975.
- [12] E. G. Coleman, D. Weinstein, W. Rostoker. « On a surface energy mechanism for stress-corrosion cracking ». *Acta Metallurgica*, vol. 9, no 5, pp. 491-496, 1961.
- [13] H. Amaya, M. Sagara, T. Kudo. « Effect of pH and activity coefficient of proton in high concentration brines on stress corrosion cracking of stainless steel », presented at the *Corrosion 2005*, Houston, Texas, 2005.

- [14] J. C. Charbonnier. « Comparaison des résultats d'essais de rupture sous contrainte en milieu salin et dans l'hydrogène gazeux de quelques aciers à caractéristiques mécaniques élevées ». *Revue de Métallurgie*, pp. 649-659, 1979.
- [15] P. Manolatos. « Etude critique de la perméation électrochimique de l'hydrogène dans les métaux ». Thesis, EMP, 1989.
- [16] J.-P. Tinnes. « Fragilisation et processus anodiques en corrosion sous contrainte : étude des paramètres micro-mécaniques influents ». Thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France, 2006.
- [17] J. M. Gras, F. Ternon. « Corrosion of duplex stainless steel in oxygenated chloride-containing water between 150 °C and 250 °C », Beaune, France, 1991.
- [18] C.-M. Tseng, W.-T. Tsai, H.-Y. Liou. « Effect of nitrogen content on the environmentally-assisted cracking susceptibility of duplex stainless », in *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 34, no 1, pp. 95-103, 2003.

# CHAPITRE 2

## Etude de la dépassivation des lean duplex

### Table des matières

1	Etude bibliographique .....	41
1.1	Amorçage de la CSC .....	41
1.2	CSC et dissolution sélective .....	42
2	Expériences .....	45
2.1	Préparation des échantillons .....	45
2.2	Solutions utilisées.....	46
2.3	Montage expérimental .....	46
3	Etude de la dépassivation de la nuance S32304 .....	47
4	Comparaison avec les nuances S32202 et S32101 .....	52
5	Discussion sur le rôle des éléments d'alliages.....	53
5.1	Influence sur l'amorçage de la corrosion .....	54
5.2	Influence sur la propagation de la corrosion .....	58
5.2.1	Effet du nickel et du chrome .....	58
5.2.2	Effet de l'azote .....	59
6	Conclusions .....	61
7	Bibliographie.....	62



## 1 Etude bibliographique

La CSC est associée à une réaction anodique issue de la dépassivation de l'acier inoxydable et pouvant amener la dissolution de l'alliage le long des fissures. Il est donc nécessaire d'étudier la dissolution anodique des lean duplex pour étudier leur résistance à la CSC.

### 1.1 Amorçage de la CSC

Il est communément admis que le phénomène de CSC est un mode d'endommagement des matériaux en deux étapes : l'amorçage et la propagation. Ainsi, l'étude de ce phénomène s'effectue généralement en deux temps, avec d'abord la formation d'un défaut, puis le suivi de sa propagation conduisant à la fissuration du matériau. La définition de l'amorçage étant sujet à débat, nous interpréterons dans le cadre de notre étude, l'amorçage comme étant le temps d'incubation nécessaire pour établir localement les conditions physico-chimiques et/ou mécaniques susceptibles de conduire au développement de fissures. Si les conditions locales de surface et de milieu sont réunies dès le départ, la fissuration est alors immédiate et se propage le long des chemins actifs préexistants, le temps d'amorçage apparent se réduira alors au seuil de détection de la fissure [1]. Dans le cas contraire le temps d'incubation peut être lié à plusieurs types de situations :

- Une évolution de milieu vers une composition chimique favorable et nécessaire au développement d'une fissure (condition de piqûration, condition de réduction de l'eau en fond de piqûres pour les mécanismes de fragilisation par d'hydrogène...) [2] [3].
- Des modifications de surface du matériau permettant l'amplification et la localisation des contraintes (modification de surface entraînant des cinétiques de dissolution différentes du film passif...) [4].
- Des changements dans la composition et / ou de structure du matériau (sensibilisation aux joints grains liés au taux de carbone, durcissement de la phase ferritique des duplex exposés à des températures de l'ordre de 300 °C....) [5][6].

Dans son modèle de la dissolution anodique, R. W. Staehle [7] propose qu'à la suite d'une rupture mécanique du film passif, la capacité à amorcer une fissure est déterminée par la cinétique de repassivation du film passif (Figure 1).

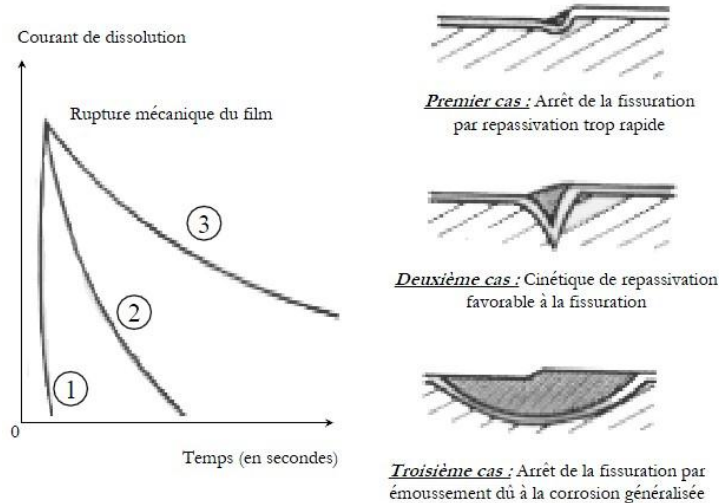


Figure 1 – Influence de la vitesse de repassivation sur la fissuration dans le cadre du modèle de dissolution proposé par Staehle [7].

Ainsi la compréhension des mécanismes de dépassivation et de dissolution des lean duplex est essentielle à l'étude de leur résistance à la CSC.

## 1.2 CSC et dissolution sélective

Les phénomènes de corrosion localisée, comme la piqûration ou encore la corrosion cavernueuse, entraînent pour les aciers inoxydables duplex la corrosion sélective d'une phase. Dans le cas de la CSC, les retours d'expériences en service et les essais en laboratoire ont montré que la fissuration des duplex est dans la majorité des cas couplée à la dissolution sélective de la phase ferritique (Figure 2) [8]–[10], [11].

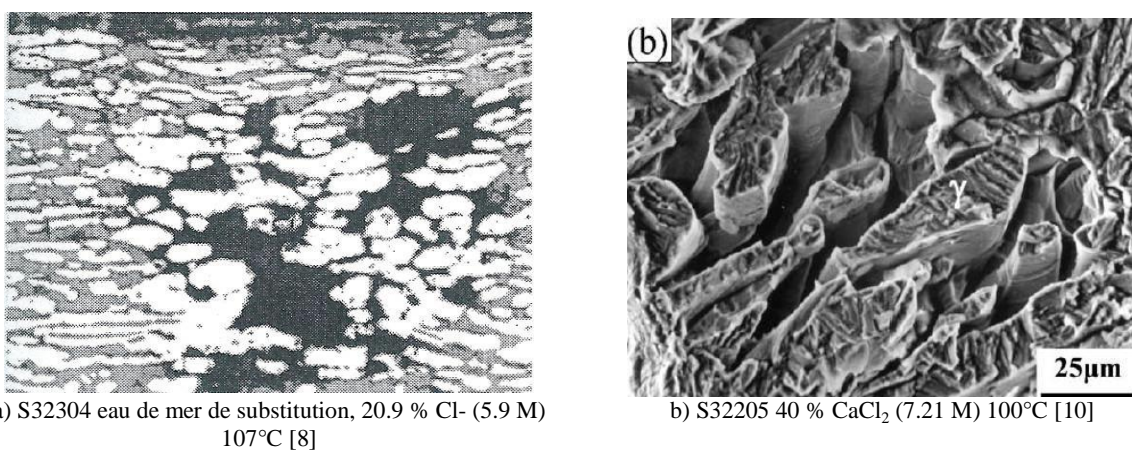


Figure 2 – Fissuration secondaire (a) et surface de rupture (b) résultant de la corrosion sélective de la ferrite pour deux duplex dans deux environnements différents.

Dans des solutions à base d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique, il a déjà été établi l'existence d'un dédoublement du pic d'activité sur les courbes de polarisation du duplex S32205 [12]. Suite aux différences de composition entre les deux phases constituant les duplex, ces dernières se corroderaient à des potentiels distincts expliquant ainsi l'existence de deux pics de corrosion [13]. La corrosion de la ferrite, plus cathodique, serait associée au premier pic d'activité des courbes de polarisation, tandis que celle de l'austénite, plus noble, correspondrait au second pic d'activité comme le montre la Figure 3 [14]. Par conséquent, lors de la corrosion libre des duplex, le potentiel de corrosion de la ferrite protégerait cathodiquement l'austénite et amènerait la dissolution sélective et accentuée de la ferrite [15].

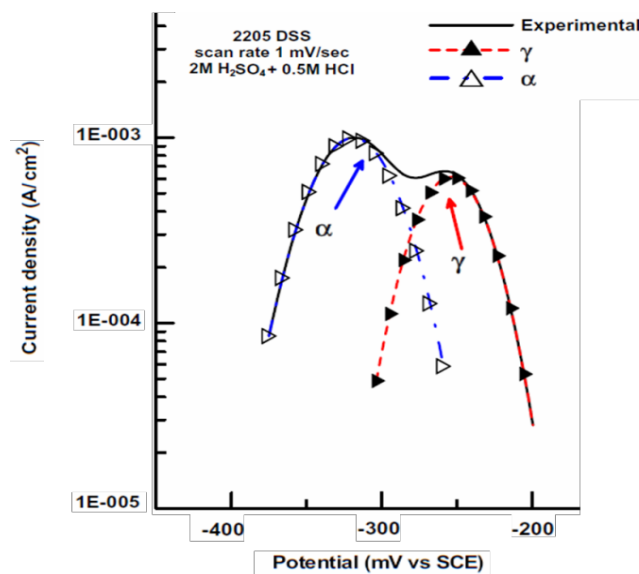


Figure 3 – Décomposition de la courbe de polarisation anodique du duplex S32205 dans 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M HCl à 1 mV s<sup>-1</sup> [14].

Néanmoins, dans d'autres milieux, une corrosion sélective de la phase austénitique est parfois observée le long des chemins de fissuration de CSC (Figure 4). De la même manière, la dissolution de l'austénite peut survenir dans des environnements aux pouvoirs oxydants plus élevés tel que l'acide nitrique [14].



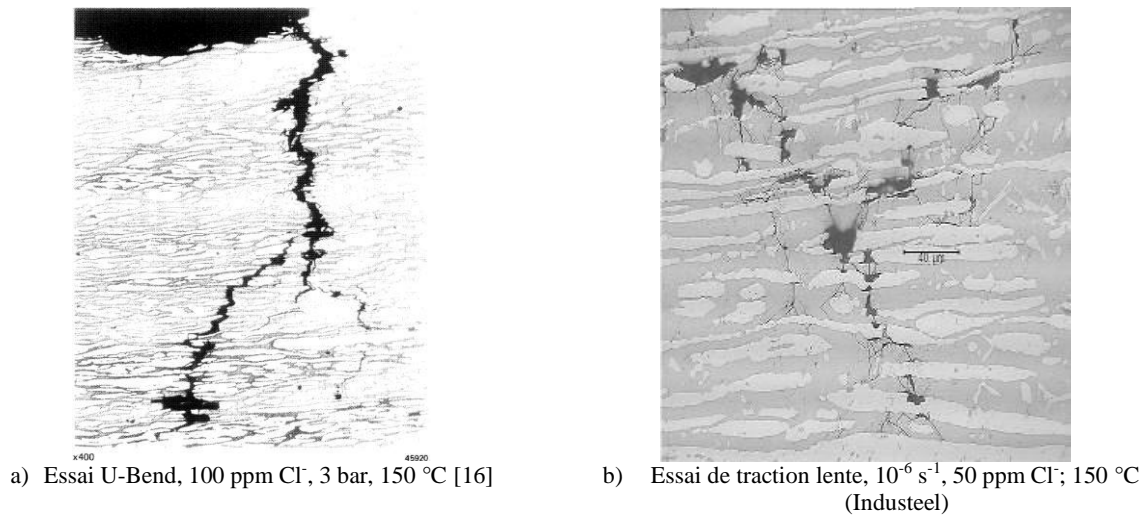


Figure 4 – Exemples de dissolution sélective de l'austénite le long des chemins de fissuration de CSC du duplex S32304.

De plus, N. Srihar et al. [17] ont observé que la corrosion sélective d'une phase ou l'autre dépendrait non seulement de l'environnement corrosif, mais aussi de la composition du duplex et notamment de la teneur en azote. Ainsi, la corrosion sélective de l'austénite se produirait dans tous les environnements pour les duplex à basse teneur en azote, tandis que pour les duplex à haute teneur en azote ce serait l'austénite qui se corroderait dans l'acide sulfurique et l'acide phosphorique, et ce serait la ferrite dans l'acide chlorhydrique (Figure 5 et Figure 6).

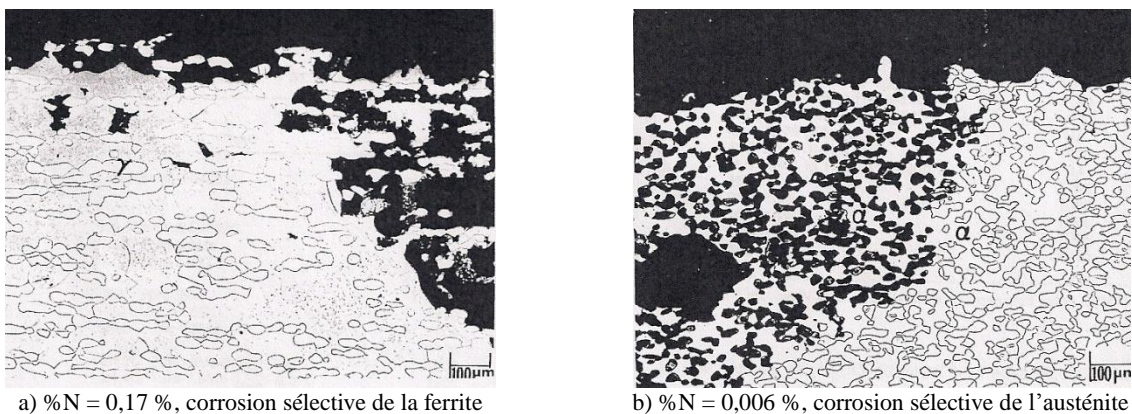


Figure 5 - Influence de la teneur en azote sur la corrosion sélective de du duplex 25 Cr - 5 Ni - 3 Mo dans une solution contenant 10 % de chlorure de fer à température ambiante [17].

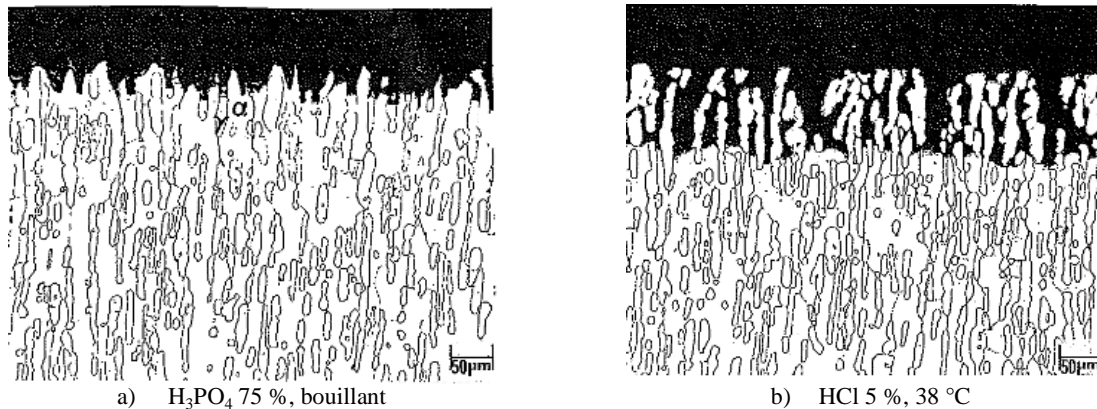


Figure 6 – Effet de l’environnement sur la corrosion sélective de du duplex 25 Cr - 5 Ni – 3 Mo [17].

Cependant, le pouvoir oxydant de l’environnement et la composition du duplex ne peuvent être les seuls paramètres influençant la corrosion sélective de la ferrite ou de l’austénite. En effet, lors d’essais de CSC, dans un milieu contenant du sulfure d’hydrogène, sur la même nuance d’acier inoxydable duplex, il a été observé à la fois la corrosion sélective de la ferrite et de l’austénite le long des chemins de fissuration [18], [19]. Par conséquent, la corrosion sélective ne dépend pas simplement de la nature de l’environnement et de la composition du duplex, c’est un phénomène plus complexe qui peut affecter les mécanismes de fissuration sous contrainte comme le soulignent A. Laitinen et al. [20]. Dans leurs études sur la CSC en milieux chlorurés, la corrosion sélective d’une phase ou l’autre est observée sur tous les duplex testés et semble contribuer à l’amorçage et à la propagation de la CSC.

Par conséquent, la corrosion sélective des duplex semble être un facteur prépondérant à la résistance à la CSC et doit être étudiée. La compréhension des mécanismes de dépassivation et de dissolution de nos trois lean duplex (S32304, S32202 et S32101) est donc primordiale à l’étude de leur résistance à la CSC.

## 2 Expériences

L’étude des mécanismes de dépassivation et de propagation de la corrosion localisée dans les lean duplex est réalisée à travers des essais de polarisation dans une solution graduellement acidifiée afin de simuler le processus d’acidification dans les milieux confinés.

### 2.1 Préparation des échantillons

Des pastilles de 15 mm de diamètre ont été prélevées dans les tôles laminées des nuances S32304, S32202 et S32101 pour réaliser les essais électrochimiques sur le plat des tôles. Afin d’effectuer des maintiens potentiostatiques, des échantillons carrés de 16 mm de côté ont été découpés puis enrobés

dans une résine époxy de manière à exposer la section transversale. L'enrobage est réalisé sous vide afin d'avoir la meilleure interface possible entre le métal et la résine. L'électrode de travail finale pour les maintiens potentiostatiques expose une surface de 16 mm x 1,9 ; 1,2 ou 1,5 mm selon la nuance. Tous les échantillons sont polis à la pâte diamantée jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  (état poli-miroir), dégraissés à l'acétone et l'éthanol, séchés puis vieillis 24 h à l'air.

## 2.2 Solutions utilisées

Les électrolytes utilisés sont saturés en chlorure de sodium, soit une concentration de  $260 \text{ g L}^{-1}$  ( $[\text{Cl}^-] = 4,5 \text{ M}$ ). Les solutions sont acidifiées à l'aide d'acide chlorhydrique concentré à 37 % et les pH sont contrôlés à l'aide d'une électrode en verre combinée. Les solutions sont testées toutes les 0,1 unité pH de pH 2 à pH 0,5. Toutes les solutions sont dégazées 2 h à l'azote avant chaque expérience. Et toutes les expériences sont réalisées à température ambiante.

## 2.3 Montage expérimental

Les essais ont été réalisés dans une cellule électrochimique en pyrex (Figure 7), composée d'une cellule de dégazage et d'une cellule de travail dotée d'une contre électrode en platine de 30 mm de diamètre. L'électrode au calomel saturé (ECS) est utilisée comme référence et est reliée à la cellule de travail à l'aide d'un vase communicant et d'un pont salin. Tous les échantillons sont immergés dans la solution durant 15 min au potentiel libre avant d'être polarisés avec une vitesse de balayage de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  jusqu'à ce que le courant atteigne une intensité de 0,5 mA. Le pH de dépassivation ( $\text{pH}_d$ ) est défini comme la valeur de pH à partir de laquelle une densité de courant anodique supérieure à  $10 \mu\text{A cm}^{-2}$  peut être mesurée. Tous les essais ont été répétés afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats.



a) Cellule électrochimique



b) Porte échantillon

**Figure 7 – Montage expérimental.**

### 3 Etude de la dépassivation de la nuance S32304

Les courbes de polarisation de la nuance S32304 sont représentées sur la Figure 8 en échelle logarithmique. Selon notre définition du  $pH_d$ , les courbes de polarisation présentent un premier pic d'activité à  $pH \approx 1,5$  avec une densité de courant maximale de  $0,015 \text{ mA cm}^{-2}$ . A partir de  $pH \approx 1,2$  un second pic de dissolution anodique apparaît à des potentiels plus cathodiques. Les densités de courant maximales de ces deux pics augmentent progressivement avec l'acidité. Pour finir, à  $pH \approx 0,5$ , les densités de courant maximales pour les deux pics de dissolution anodique sont approximativement de la même valeur, à savoir  $0,20 \text{ mA cm}^{-2}$ , et avec une différence de potentiel d'environ  $120 \text{ mV}$ . Si les deux pics d'activités correspondent vraisemblablement aux dissolutions des deux phases de l'acier duplex à des potentiels différents, la présence d'un unique pic d'activité au  $pH$  proche de la dépassivation n'est pas intuitive et ne peut être interprétée à ce stade.

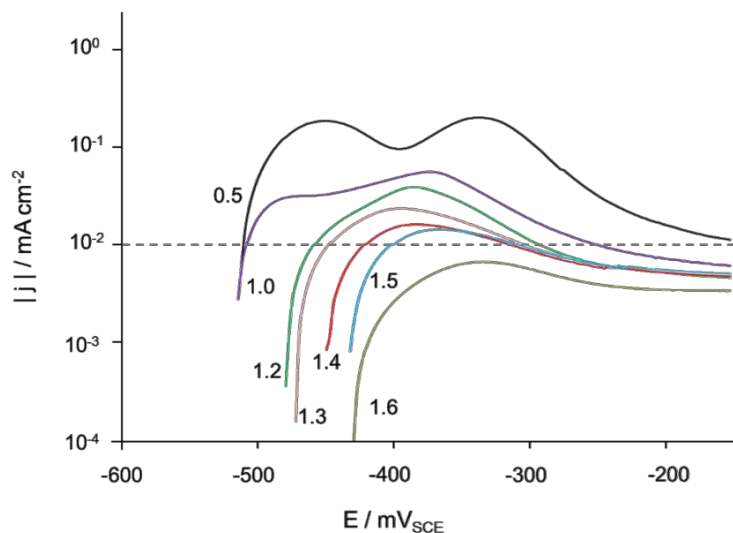
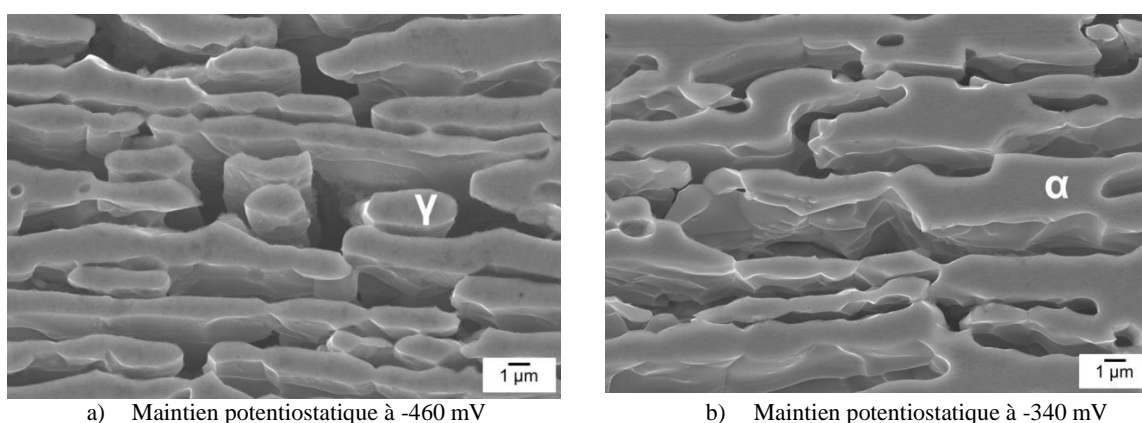


Figure 8 – Courbes de polarisation de la nuance S32304 dans une solution désaérée de NaCl 26 % acidifiée par HCl 37 %.

Dans un premier temps, afin de pouvoir déterminer les phénomènes associés aux deux pics de dissolution anodique, des maintiens potentiostatiques ont été effectués dans la solution acidifiée à  $pH \approx 0,5$ . Durant 24 h, les potentiels des maxima des pics de corrosion, à savoir  $-460 \text{ mV}$  et  $-340 \text{ mV}$  ont été imposés à deux échantillons exposant la section transversale. La Figure 9 illustre les micrographies MEB de la surface des échantillons après les maintiens potentiostatiques. La ferrite s'est dissoute préférentiellement lors du maintien à  $-460 \text{ mV}$  ne laissant en surface que les îlots d'austénite, alors que c'est l'austénite qui a subi une dissolution sélective lors du maintien à  $-340 \text{ mV}$  laissant en surface le réseau de ferrite. Par conséquent, de la même manière que les courbes de polarisation de la nuance S32205 dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique (Figure 3) [14], pour les  $pH$

inférieurs à 1,2, le premier pic d'activité correspond à la corrosion de la phase ferritique tandis que le second, plus noble, correspond à la corrosion de l'austénite.

Entre pH 1,5 et 1,3, l'unique pic anodique se situe au niveau des potentiels de corrosion de l'austénite, semblant indiquer la corrosion de cette unique phase à ces pH. Cependant les faibles densités de courant maximales à ces pH ne permettent pas de faire un maintien potentiostatique dans des temps raisonnables pour vérifier s'il s'agit de la corrosion sélective de l'austénite ou de la dissolution des deux phases mais au même potentiel.



**Figure 9 – Micrographies MEB des surfaces obtenues après 24 h de maintien potentiostatique à -460 et 340 mV dans NaCl 26 % pH 0,5.**

Afin de pouvoir étudier les phénomènes opérant aux pH proches de la dépassivation, des électrodes de travail monophasées avec l'exacte composition et microstructure des phases constituant notre duplex S32304 ont été préparées selon une méthode décrite dans le travail de W.-T. Tsai et al [14] (Figure 10). Les cavités formées sur les échantillons ayant subi précédemment les dissolutions sélectives par maintien potentiostatique ont été comblées avec de la résine époxy imprégnée sous vide. Une fois solidifiée, la surcouche de résine est enlevée par polissage ne laissant exposée à l'électrolyte qu'une seule des deux phases du duplex.

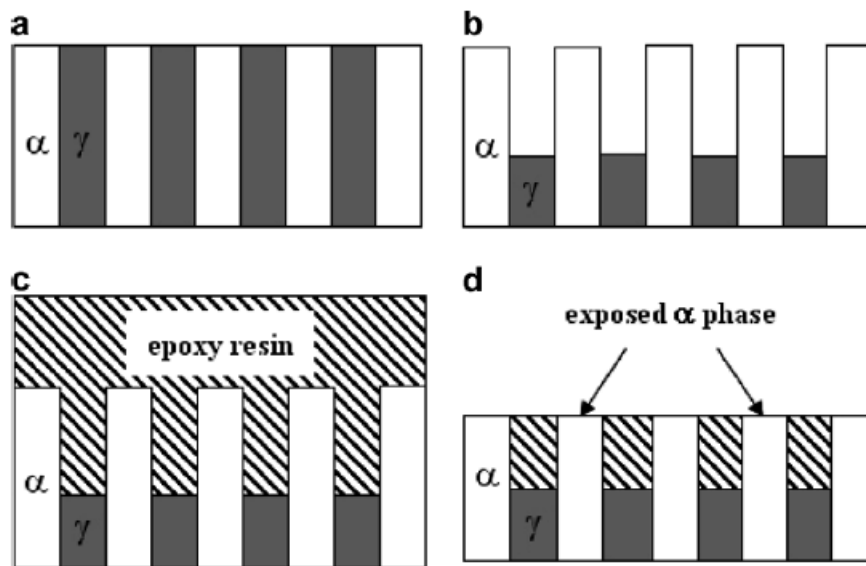


Figure 10 – Méthodologie pour former des échantillons monophasés : étape (a) : structure biphasée exposant une section transverse, étape (b) : dissolution sélective d'une des deux phases, étape (c) : imprégnation de résine époxy sous vide, étape (d) : polissage du surplus de résine pour ne laisser qu'une seule phase en surface [14].

La dernière étape de polissage est particulièrement difficile. En effet, il n'est estimé qu'à environ 20  $\mu\text{m}$  la profondeur d'attaque sélective. Aussi, pour repérer au mieux la surface de l'échantillon lors du polissage, des billes sont ajoutées lors de l'imprégnation de la résine (Figure 11). De plus, il a été préféré de ne pas découvrir toute la surface et d'ignorer l'aire exacte exposée à l'électrolyte, plutôt que de sur-polir et de risquer de découvrir la seconde phase. Ainsi par la suite seul l'évolution du signal électrique est suivi et non pas une densité de courant.

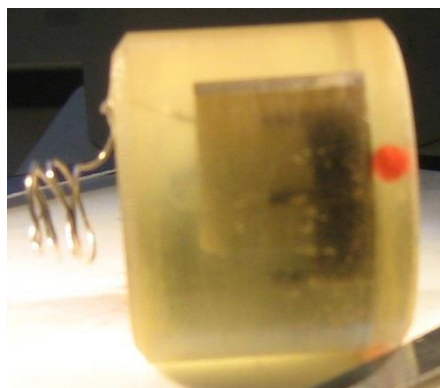


Figure 11 – « Astuce » pour repérer la surface de l'échantillon lors de l'étape de polissage.

Afin de vérifier l'obtention d'échantillons monophasés, des courbes de polarisation ont été réalisées à pH 0,5 (Figure 12). Les signaux de la ferrite et de l'austénite ont été respectivement multipliés par 10 et 50 de manière arbitraire. Les résultats indiquent clairement que les échantillons



exposent bien une unique phase. La ferrite se corrode lors du pic d'activité du duplex le plus cathodique et l'austénite se corrode pour des valeurs de potentiels plus nobles, lors du second pic d'activité du duplex. Cependant, un épaulement est noté sur le signal de l'austénite vers -280 mV, celui-ci est attribué à la dissolution des produits de corrosion enrichis en cuivre et en nickel accumulés lors de l'étape de dissolution sélective de la ferrite [21].

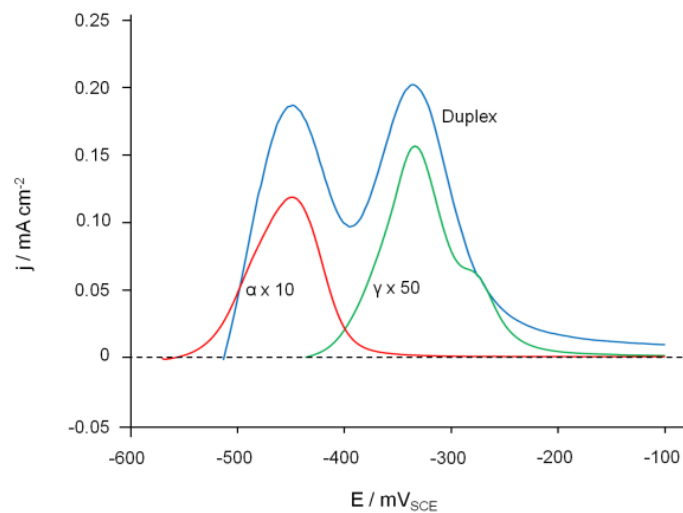


Figure 12 – Courbes de polarisation des échantillons monophasés dans NaCl 26 % pH 0,5.

Les mêmes échantillons monophasés ont été utilisés pour réaliser des courbes de polarisation à pH 1,3, pH proche de la dépassivation du duplex pour lequel les courbes de polarisation ne présentent qu'un unique pic d'activité (Figure 13). Il apparaît que la phase ferritique reste passive à ce pH alors que l'austénite se corrode aux mêmes potentiels que le pic d'activité du duplex.

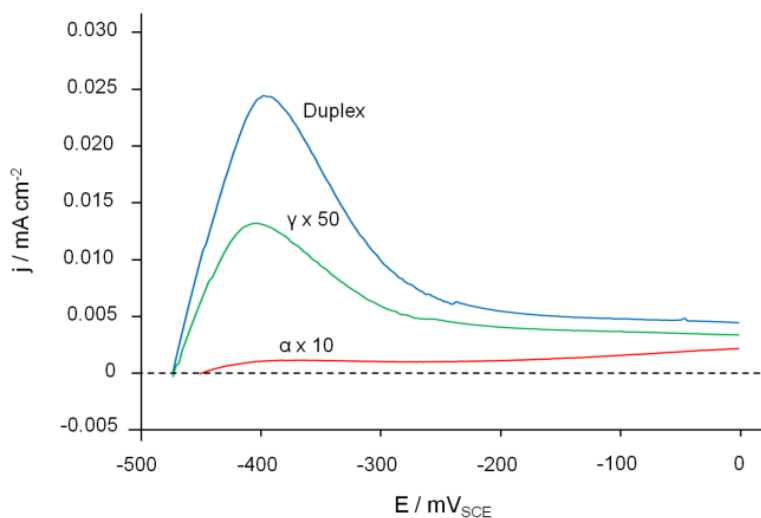


Figure 13 – Courbes de polarisation des échantillons monophasés dans NaCl 26 % pH 1,3.

Par conséquent, il peut être conclu que la nuance S32304 se dépassive en deux étapes dans NaCl 26 %, démontrant que les duplex n'ont pas un  $pH_d$  unique mais un pour chacune de leurs phases, à savoir 1,5 pour la phase austénitique et 1,1 pour la phase ferritique. De ces deux valeurs de  $pH_d$  il peut en être déduit un mécanisme de dissolution lors des phénomènes de corrosion localisée (Figure 14). Un défaut est premièrement amorcé sur la phase austénitique entraînant sa dépassivation. La corrosion locale de l'austénite peut alors s'effectuer au sein du duplex de manière sélective pendant que la ferrite reste passive. La corrosion locale de l'austénite au sein de la matrice provoque l'acidification du milieu confiné. Lorsque le pH du milieu devient inférieur au pH de dépassivation de la ferrite, la ferrite se corrode préférentiellement et protège cathodiquement l'austénite.

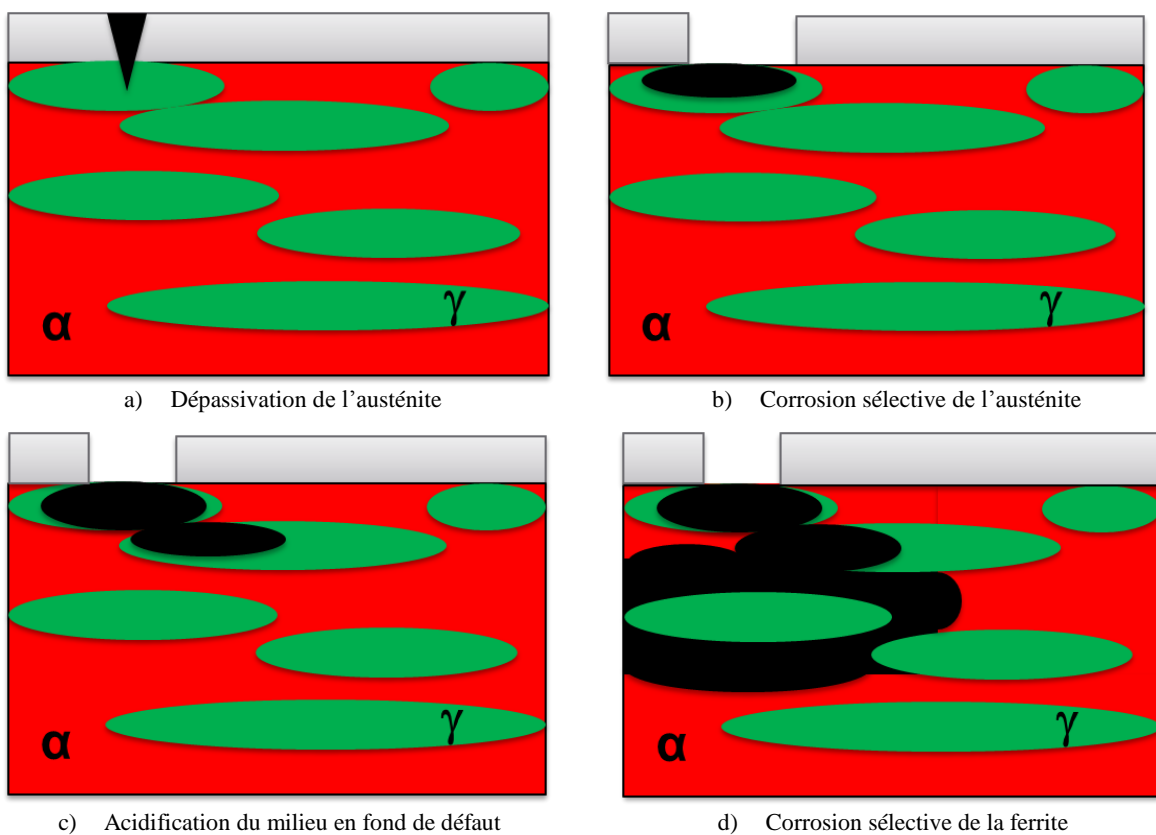


Figure 14 – Représentation schématique de la dépassivation de la nuance S32304 dans NaCl 26 %.



## 4 Comparaison avec les nuances S32202 et S32101

Afin de vérifier si le mécanisme de dépassivation et de corrosion de la nuance S32304 peut être généralisé, la nuance S32202 enrichie en azote, et la nuance S32101 enrichie en azote et en manganèse ont été étudiées. La Figure 15 représente les courbes de polarisation de ces deux nuances dans NaCl 26 % acidifié par HCl concentré. Celles-ci évoluent de la même manière avec l'acidité que la nuance S32304, avec d'abord la présence d'un premier pic d'activité correspondant à la corrosion unique de l'austénite, puis l'apparition, pour un pH inférieur à 1,2, d'un second pic anodique correspondant à la corrosion de la ferrite à des potentiels plus cathodiques. Par conséquent, il peut être conclu que les nuances S32202 et S32101 ont le même mécanisme de corrosion localisée que la nuance S32304. Les nuances S32202 et S32101 ont deux  $pH_d$ , respectivement pour les phases austénitiques 1,3 et 1,6, et pour les phases ferritiques 1,2 et 1,3. La phase austénitique se corrode sélectivement pour les pH proches de la dépassivation pendant que la ferrite reste passive, puis avec l'acidification locale du milieu, la ferrite se corrode sélectivement et protège cathodiquement l'austénite.

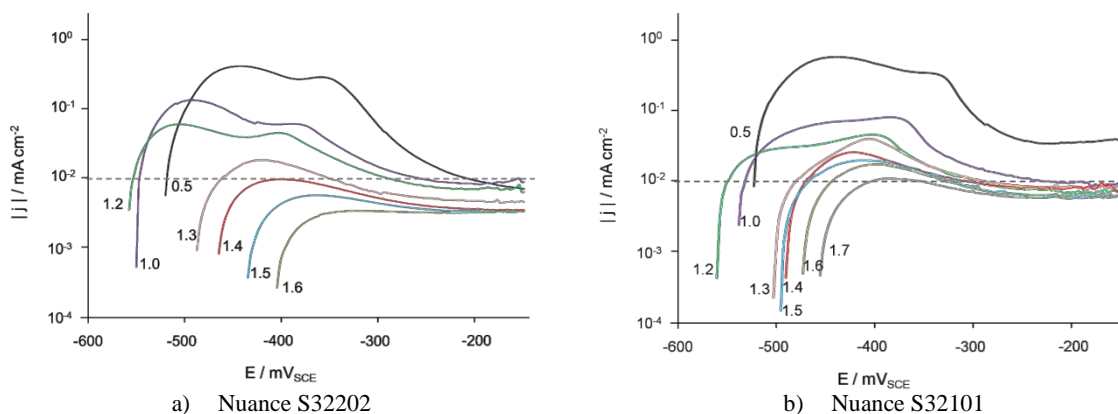


Figure 15 – Courbes de polarisation dans NaCl 26 % acidifié des nuances S32202 (a) et S32101 (b)

De plus, pour les trois nuances, une évolution particulière du potentiel libre de corrosion avec le pH est observée (Figure 16). Alors que les potentiels de corrosion d'un acier inoxydable monophasé suivent normalement la loi de Nernst avec une évolution de -59,2 mV par unité pH à 25 °C, les aciers inoxydables lean duplex évoluent autrement.

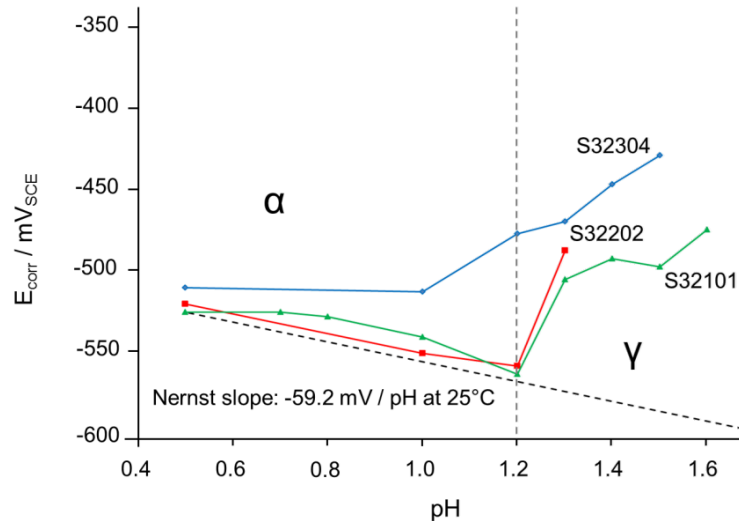


Figure 16 - Evolution des potentiels de corrosion des trois nuances avec le pH.

Pour les pH aux alentours de 1,5, seule la phase austénitique se corrode entre -450 mV et -500 mV. Avec l'acidification, les potentiels de corrosion libres de l'austénite basculent progressivement vers les potentiels plus cathodiques jusqu'à atteindre les potentiels de corrosion de la phase ferritique pour un pH aux alentours de 1,2. Une fois la phase ferritique dépassivée, les potentiels de corrosion des duplex correspondent à ceux de la corrosion de leur phase ferritique et suivent la loi de Nernst. Cette évolution singulière des potentiels de corrosion avec le pH pourrait être expliquée par l'existence d'un couplage galvanique entre les phases comme le suggèrent plusieurs études [14], [15], [22].

## 5 Discussion sur le rôle des éléments d'alliages

Si les trois nuances subissent le même mécanisme de corrosion localisée, quelques différences sont tout de même observées entre l'amorçage de la corrosion comme le montrent les différentes valeurs des  $\text{pH}_d$  et la propagation de la corrosion caractérisée par les maxima de densités de courant. La Figure 17 compare les courbes de polarisation des trois nuances pour quatre pH différents, à savoir 1,5, 1,2, 1,0 et 0,5. La nuance S32202 est la nuance la plus résistante à l'amorçage de la corrosion localisée avec le  $\text{pH}_d$  de l'austénite le plus bas, la nuance S32101 est la nuance la plus susceptible et la nuance S32304 a un niveau de résistance intermédiaire. Avec l'acidification du milieu, les phases des trois duplex prennent des valeurs de densités de courant différentes pour finir à pH 0,5 avec des vitesses de propagation de la nuance S32304 deux fois inférieures à celles des nuances S32202 et S32101 qui sont similaires. Ces différences de résistance à l'amorçage de la corrosion localisée et de vitesses de propagation sont expliquées par le rôle et la répartition des éléments d'alliage.

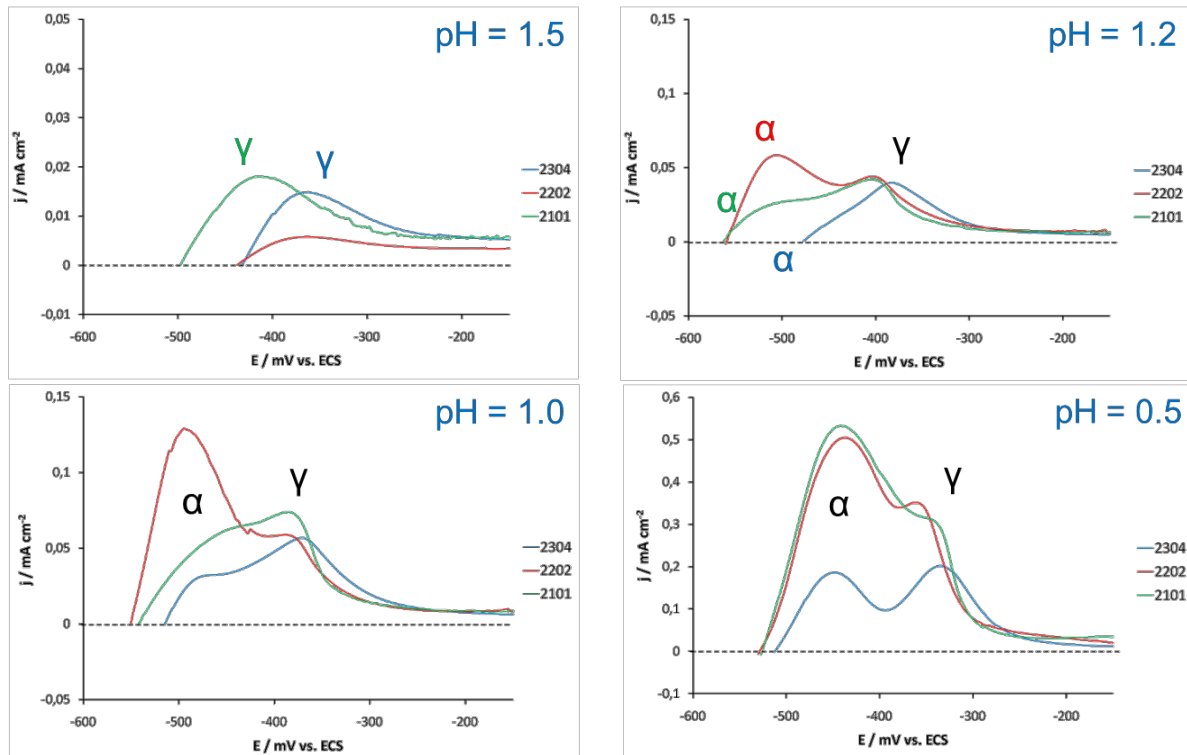


Figure 17 – Comparaison des courbes de polarisation des trois nuances à pH 1,5, 1,2, 1,0 et 0,5.

## 5.1 Influence sur l'amorçage de la corrosion

La première cause de l'existence de deux différents pH de dépassivation entre l'austénite et la ferrite et entre les nuances semble être à l'évidence la teneur en chrome, élément connu pour former le film passif. La Figure 18 représente la variation des  $pH_d$  en fonction de la teneur en chrome dans chacune des phases des trois nuances. Dû à la répartition des éléments d'alliage, le chrome, élément alphasé, est enrichi dans la ferrite la rendant plus résistante à la dépassivation.

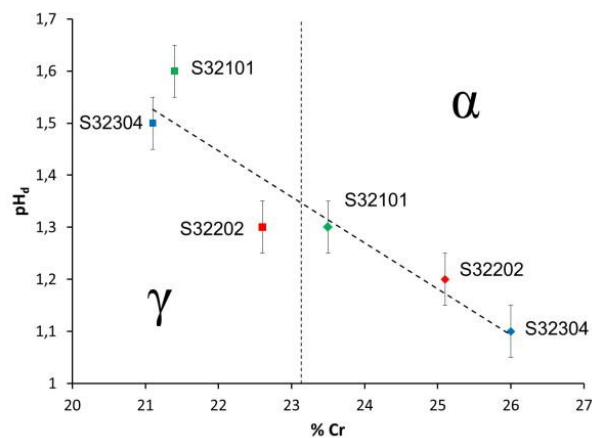


Figure 18 – Lien entre les  $pH_d$  des deux phases et la teneur en chrome (les carrés correspondent à l'austénite, les losanges à la ferrite, le bleu à la nuance S32304, le rouge à la nuance S32202 et le vert à la nuance S32101).

Cependant il n'existe pas de relation strictement linéaire entre la teneur en chrome et les  $pH_d$ . Concernant la corrosion par piqûre, il existe un indice de piqûration, le PREN, qui permet d'évaluer la résistance des duplex à ce type de corrosion en fonction de leur teneur en chrome, en molybdène et en azote [23] :

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3 \%Mo + 16 \%N \quad (\text{Eq. 1})$$

Plus cet indice est élevé, plus l'acier sera résistant à la corrosion par piqûre. Cependant, il est connu que l'amorçage de la corrosion par piqûre est plus influencée par un défaut de surface ou par la présence de précipités néfastes que par la composition de l'alliage. Par conséquent, il n'y aurait un lien entre le PREN et le potentiel de piqûration uniquement dans le cas d'une surface et d'une métallurgie parfaites. Dans ce cas le PREN serait révélateur de la stabilité du film passif de l'acier inoxydable, ce qui se traduirait par une relation linéaire avec les potentiels de piqûration. Ainsi, en prenant le PREN comme indice de stabilité du film passif et non pas en indice de résistance à la piqûration, il est envisageable de trouver un lien entre celui-ci et les  $pH_d$ . La Figure 19a montre le lien entre les six valeurs de  $pH_d$  et les PREN des phases associées. Encore une fois aucune relation linéaire n'est trouvée, mais les  $pH_d$  des phases ferritiques, représentés par des losanges, semblent mieux alignés avec l'ajout d'un terme prenant en compte l'influence du molybdène.

Des publications récentes ont rapporté un effet néfaste du manganèse sur le potentiel de piqûration et ont par conséquent ajouté un terme « - %Mn » à la formule du PREN [24], [25]. La Figure 19b montre l'évolution des  $pH_d$  avec cette nouvelle formule du PREN. Si une nouvelle fois aucune relation linéaire n'est trouvée, il apparaît que cette fois-ci ce sont les  $pH_d$  des phases austénitiques qui sont alignés avec la prise en compte de l'effet néfaste du manganèse.

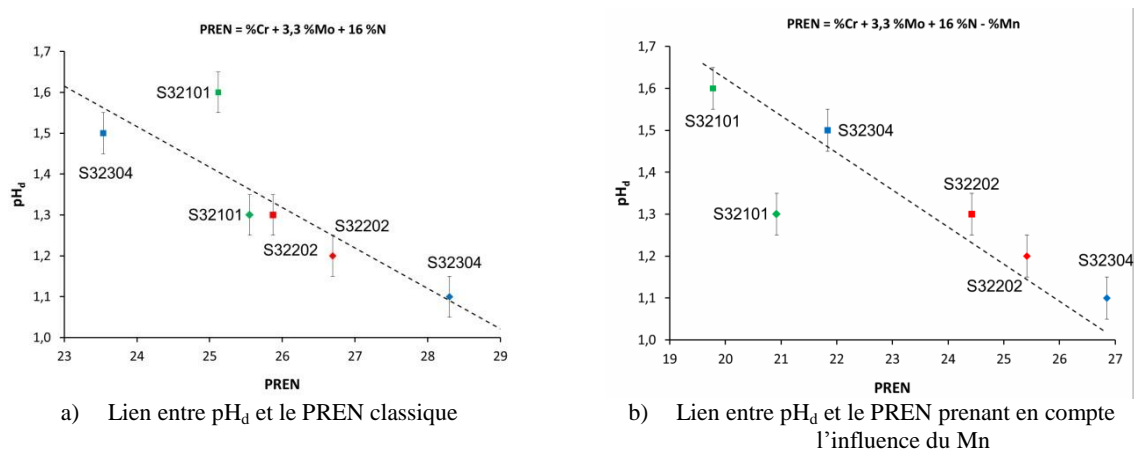


Figure 19 – Lien entre les  $pH_d$  et les différentes formules du PREN.

L'azote et le manganèse étant des éléments gammagènes, leurs influences sur le PREN ont été ajustées par l'étude d'aciers inoxydables austénitiques, il est donc légitime de se questionner sur la validité de ces termes pour qualifier la stabilité du film passif de la ferrite. Ainsi il se pose la question de l'utilisation de deux formules distinctes pour calculer l'indice de stabilité des films passifs des deux phases. La Figure 20 représente l'évolution des  $pH_d$  avec l'utilisation de deux formules différentes pour calculer le PREN des phases austénitiques et des phases ferritiques. A savoir  $PREN = \%Cr + 3,3 \%Mo + 16 \%N - \%Mn$  pour l'austénite et  $PREN = \%Cr + 3,3 \%Mo$  pour la ferrite. A l'aide de ces deux formules une relation linéaire est trouvée entre les PREN et les  $pH_d$  indiquant que la dépassivation de la ferrite dépend de la teneur en chrome et en molybdène alors que celle de l'austénite dépend en plus de celle de l'azote et du manganèse.

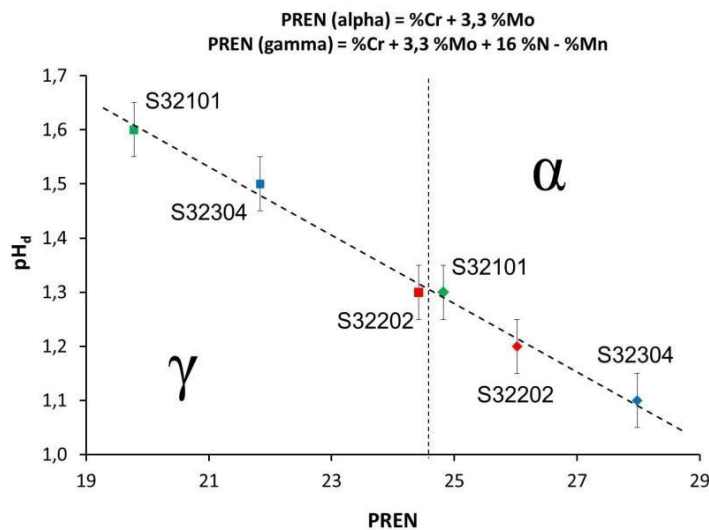


Figure 20 – Evolution des  $pH_d$  avec l'utilisation de deux formules différentes pour le PREN de chaque phase.

Le chrome et le molybdène, ainsi que l'azote et le manganèse pour la phase austénitique semblent donc jouer un rôle important sur le film passif.

L'influence du chrome sur les  $pH_d$  est bien connue. De façon générale, les films passifs sont enrichis en chrome [26]. L'établissement d'une passivité stable et d'un film protecteur ne serait possible que lorsque la concentration en oxyde de chrome dans le film excède 50 %, permettant alors d'inhiber efficacement l'oxydation [27] et la dissolution du fer [28]. De plus, Lee et al. ainsi que Dobbelaar et al. [29], [30] ont montré que la vitesse de repassivation d'un acier binaire Fe-Cr augmente avec la teneur en chrome de l'alliage. La porosité du film passif diminuerait avec la teneur en chrome provoquant ainsi l'augmentation de sa résistance.

Si le chrome apparaît comme un promoteur de la passivité, le molybdène est appréhendé comme un modérateur de la dissolution anodique [31]. Le molybdène est un des éléments d'alliage, en dehors du chrome, le plus susceptible d'améliorer la stabilité des films passifs. Si la présence du molybdène dans le film passif reste controversée, la plupart des résultats de la littérature suggèrent sa présence sous forme  $\text{Mo}^{4+}$  dans la partie interne du film [32]. Selon certains auteurs, la présence de molybdène dans l'alliage aurait pour effet principal de produire des films passifs plus hydratés et par conséquent plus flexibles, ce qui pourrait expliquer la plus grande résistance à l'amorçage de piqûres [33]. Par ailleurs, en présence de molybdène, la quantité d'oxyde de chrome dans le film serait augmentée [34], [35]. En effet, le molybdène permettrait de changer la sélectivité ionique de la partie externe du film passif (d'une sélectivité anionique à une sélectivité cationique), favorisant la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou de  $\text{CrO}_3$  [36].

L'influence positive de l'azote sur la dépassivation de la phase austénitique pourrait être expliquée par l'enrichissement de celui-ci à l'interface entre le substrat et le film passif qui est parfois observé [37], [38]. De même, la formation de nitrures à l'interface pourrait diminuer les vitesses de dissolution des éléments d'alliage [39]. D'autres observations expérimentales [40] ont montré que l'addition d'azote conduirait à un enrichissement en chrome et en molybdène dans le film passif permettant sa stabilisation.

L'influence néfaste du manganèse sur la résistance à la corrosion par piqûre a été observée par plusieurs auteurs [41]–[44]. L'action du manganèse sur la résistance à la corrosion des duplex serait liée à une augmentation du nombre d'interfaces entre les deux phases liées à l'accroissement du nombre d'îlots d'austénite dans la phase ferritique qui pourrait créer des zones de déplétions, des inclusions et diminuerait l'organisation du film passif [44].

Aucune influence du nickel n'a été mise en exergue sur les  $\text{pH}_d$ . En effet le nickel n'est pas présent dans le film passif, dû à une plus faible oxydabilité de cet élément en comparaison du fer ou du chrome et à une plus faible stabilité du  $\text{NiO}$  par rapport aux oxydes de fer et de chrome [45]. Cependant celui-ci est fréquemment enrichi sous le film passif [37], [46] et peut avoir un effet général sur la résistance à la corrosion.

## 5.2 Influence sur la propagation de la corrosion

### 5.2.1 Effet du nickel et du chrome

Contrairement à la résistance à l'amorçage de la corrosion, caractérisée par les  $pH_d$ , la teneur en nickel a une influence sur la propagation de la corrosion. Afin de montrer cette influence, les courbes de polarisation des trois lean duplex à pH 0,5 sont comparées sur la Figure 21.

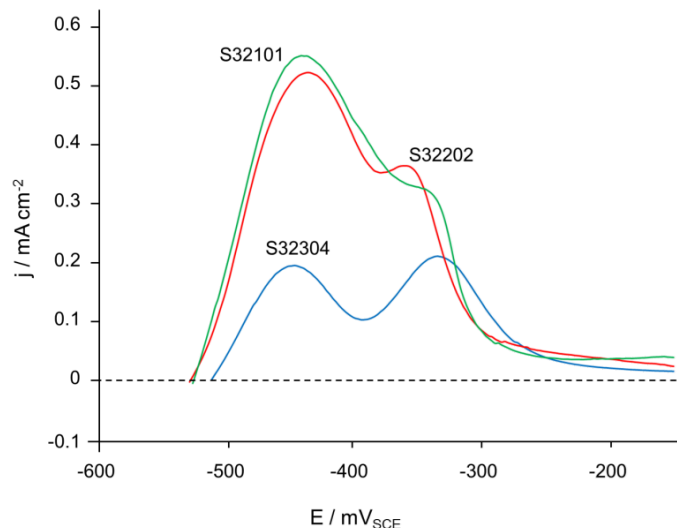


Figure 21 – Courbes de polarisation des trois nuances dans NaCl 26 % à pH 0,5.

La nuance S32304 qui contient le plus de nickel a les plus faibles vitesses de propagation. En effet ses densités de courant maximales sont aux alentours de  $0,20 \text{ mA cm}^{-2}$  pour la ferrite et l'austénite alors que les nuances S32202 et S32102 ont des densités de courant maximales d'environ  $0,50 \text{ mA cm}^{-2}$  pour les phases ferritiques et  $0,35 \text{ mA cm}^{-2}$  pour les phases austénitiques. La présence de nickel au sein des alliages réduit donc nettement la vitesse de corrosion des aciers duplex, comme il l'a déjà été remarqué dans plusieurs études [41], [44]. De la même manière, la vitesse de repassivation des aciers inoxydables augmenterait avec la concentration en cet élément alors que celui-ci n'est pas présent dans le film passif [41], [44]. J. E. Castle et al. [47] ont alors proposé que la dissolution du nickel dans l'électrolyte améliore indirectement la résistance à la corrosion en augmentant la concentration en chrome dans le film passif.

Le nickel, à l'instar du molybdène, permet de diminuer le courant dans le domaine passif et de décaler le potentiel de corrosion vers les potentiels anodiques [43]. Ainsi les deux pics anodiques de la nuance S32304 sont bien définis alors que ceux des nuances S32202 et S32101 ne présentent qu'une forte densité de courant minimum entre les deux pics. De plus, la dissolution sélective de l'austénite ne peut être obtenue sur ces deux échantillons comme le montre la Figure 22. Après un maintien

potentiostatique à -350 mV durant 24 h dans la solution à pH 0,5, il apparaît sur la micrographie MEB que les deux phases se sont dissoutes à des vitesses de corrosion différentes. A ce potentiel l'austénite se corrode plus vite que la ferrite. Par conséquent, le nickel semble essentiel à la séparation des deux pics d'activités et à l'établissement d'un hypothétique couplage galvanique entre les deux phases. En effet, tous les éléments d'alliage ont leur propre potentiel standard de corrosion. Le Nickel ( $E^0$  (Ni/Ni<sup>2+</sup>) = -498 mV vs. ECS) se corrode à des potentiels plus anodiques que le fer ( $E^0$  (Fe/Fe<sup>2+</sup>) = -688 mV vs. ECS) et le chrome ( $E^0$  (Cr/Cr<sup>3+</sup>) = -992 mV vs. ECS) se corrode à des potentiels plus cathodiques [48]. Les potentiels de corrosion de la ferrite et de l'austénite sont donc respectivement influencés par la répartition en chrome et en nickel dans les deux phases.

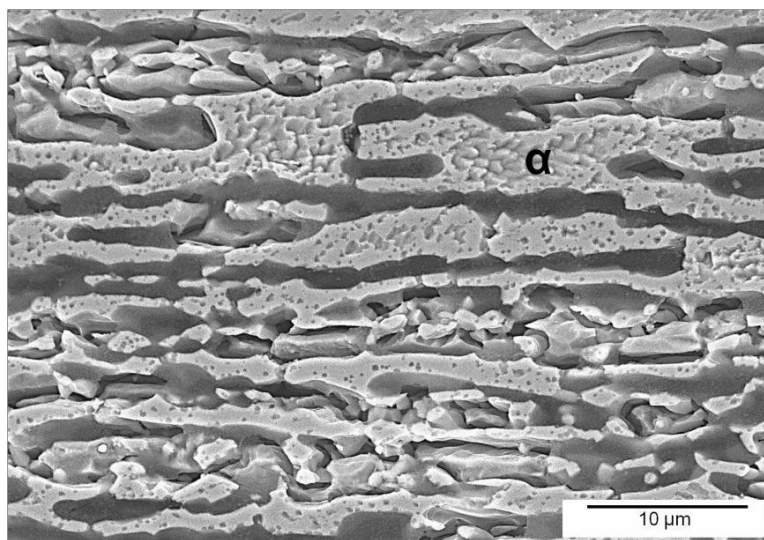


Figure 22 – Micrographie MEB de la surface obtenue après 24 h de maintien potentiostatique sur le pic d'activité de l'austénite de la nuance S32101 dans la solution à pH 0,5.

### 5.2.2 Effet de l'azote

En plus de l'influence du chrome et du nickel sur la propagation de la corrosion, la Figure 21 montre aussi que contrairement à la nuance S32304, les nuances S32202 et S32101, qui sont enrichies en azote, ont des densités de courant de l'austénite inférieures à celles de la ferrite. La Figure 23 représente les courbes de polarisation de la nuance S32101 sous plusieurs pH. Il apparaît qu'une fois que la ferrite est dépassivée, sa vitesse de corrosion croît bien plus vite avec la diminution du pH que la vitesse de corrosion de l'austénite. Cet effet bien connu est attribué à la teneur en azote dont plusieurs études sur le sujet évoquent les propriétés d'inhibiteur de corrosion de cet élément améliorant ainsi la résistance à la corrosion [29], [49], [50].



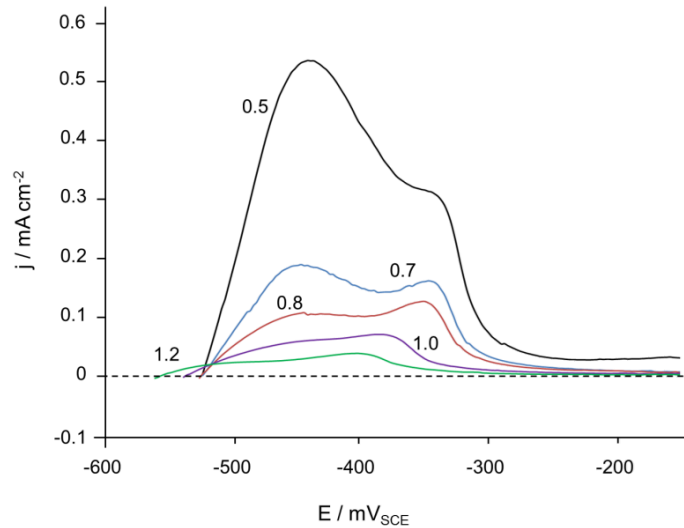


Figure 23 – Comparaison des vitesses de corrosion entre les deux phases de la nuance S32101.

Le mécanisme expliquant l'influence de l'azote est toujours en discussion et de nombreuses théories ont été établies comme le liste l'article de R.F.A. Jargelius-Petterson [50]. Les deux mécanismes le plus souvent cités sont les suivants :

- Suite à la formation d'une piqûre, l'azote présent dans le substrat sous-jacent réagirait avec les protons pour former des ions ammonium selon la réaction suivante :



Cette réaction conduirait à une augmentation du pH, ce qui est favorable à la repassivation. La formation de nitrures à l'interface pourrait alors bloquer les sites de germination et diminuer les vitesses de dissolution [39]. L'ammoniaque ou les ions ammonium pourraient également se complexer avec les ions chlorures pour former des complexes moins oxydants [51]. Le mécanisme d'oxydation de l'azote serait en effet plus lent car celui-ci est plus noble et que son processus d'oxydation est multiélectronique.

- Des mesures Auger ont suggéré que l'azote serait présent dans le substrat sous la forme  $\text{N}^{\delta-}$ . Suite à la formation d'une piqûre, les charges partielles  $\text{N}^{\delta-}$  seraient injectées dans la solution pour conserver l'électro-neutralité. Les ions chlorures seraient alors repoussés de la surface rendant favorable la repassivation de la piqûre [52].

Certains auteurs [50], [53] rapportent que ces deux mécanismes sont très probablement combinés et que l'effet de la formation des ions ammonium est moins marqué en milieu acide [53].

## 6 Conclusions

Pour conclure, un mécanisme de dépassivation et de dissolution lors d'une manifestation de corrosion localisée a été déterminé (Figure 24). L'austénite, dont le film passif est moins stable, se dépassive en premier entraînant sa corrosion sélective pendant que la ferrite reste passive. La corrosion de l'austénite entraîne la diminution du pH en fond de défaut de corrosion localisée. Une fois que l'acidité du milieu dépasse le  $\text{pH}_d$  de la ferrite, cette dernière se corrompt à des potentiels plus cathodiques entraînant la protection de l'austénite.

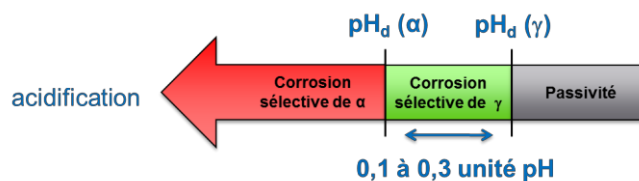


Figure 24 – Représentation schématique du mécanisme de dépassivation et de corrosion des lean duplex.

L'existence de deux  $\text{pH}_d$  différents pour chacune des phases est liée à la répartition des éléments d'alliage. Une relation a été trouvée entre les différents  $\text{pH}_d$  et les PREN de chaque phase, indice qui est représentatif de la stabilité du film passif et non pas uniquement de la résistance à la piqûration. La résistance à la dépassivation de la ferrite dépend de la teneur en chrome et en molybdène alors que celle de l'austénite dépend aussi de la teneur en azote et en manganèse. Concernant la propagation de la corrosion il a été observé une influence de la teneur en chrome, en nickel et en azote.

Ce mécanisme de dépassivation et de corrosion des lean duplex permet de comprendre les phénomènes de dissolution sélective qui ont été répertoriés dans la littérature lors des fissurations de corrosion sous contrainte. De la même manière l'exploration d'un hypothétique couplage galvanique entre les deux phases semble essentielle pour appréhender l'entrée de l'hydrogène dans les lean duplex.

## 7 Bibliographie

- [1] F. P. Ford, P. L. Andressen. *Proceedings of the 3rd International Symposium on the environmental degradation of materials in nuclear power systems: water reactors*, Metallurgical Society, pp. 789, 1988.
- [2] J. M. Silcock, P. R. Swann. « Nucleation and growth of transgranular stress corrosion cracks in austenitic stainless steels », *Environment-sensitive fracture of engineering materials: Proceedings of a symposium held at the fall meeting of the Metallurgical Society of AIME in Chicago*, Metallurgical Society of Aime, pp. 133-152, 1979.
- [3] P. R. Rhodes. « Mechanism of Chloride Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels ». *Corrosion*, vol.21, pp. 462-472, 1969.
- [4] P. Combrade, O. Cayla, M. Foucault, D. Vançon, A. Gelpi, G. Slama. « About the role of surface films on alloy 600 corrosion in high temperature deaerated environments », *Proceedings of the 3rd International Symposium on the environmental degradation of materials in nuclear power systems: water reactors*, American Nuclear Society, p. 525, 1988.
- [5] H. Ogawa, H. Amata, I. Itho, H. Okada. « Auger Electron Spectroscopic and Electrochemical Analysis of the Effect of Alloying Elements on the Passivation Behavior of Stainless Steels ». *Corrosion*, Vol. 34, no 2, pp. 52-60, 1978.
- [6] J. Povitch, P. Rao. « Low-Temperature Sensitization of Welded Type 304 Stainless ». *Corrosion 34*, pp. 269-275, 1978.
- [7] R. W. Staehle. « Stress corrosion cracking of the Fe-Cr-Ni alloy system », in *The theory of the stress corrosion cracking in alloys*, OTAN., J. C. Scully, p. 223, 1971.
- [8] R. F. A. Jargelius-Pettersson, J. Linder, S. Hertzman. « Ranking the resistance of duplex stainless steels to chloride-induced stress corrosion cracking », presented at the *Duplex Stainless Steels 5th World Conference*, Maastricht, the Netherlands, 1997.
- [9] C.-M. Tseng, H.-Y. Liou, W.-T. Tsai. « Effect of nitrogen content on the environmentally-assisted cracking susceptibility of duplex stainless steels » in *Metallurgical and materials transactions A*, vol. 34, no 1, p. 95-103, 2003.
- [10] C.-M. Tseng, W.-T. Tsai, « Environmentally assisted cracking behavior of single and dual phase stainless steels in hot chloride solutions » in *Materials Chemistry Physics*, vol. 84, no 1, p. 162-170, 2004.
- [11] P. Gustafsson, H. Eriksson. « Duplex stainless steels in chloride, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S containing media, corrosion properties », presented at the *Duplex stainless steel '86*, The Netherland, 1986.

- [12] I.-H. Lo, Y. Fu, C.-J. Lin, W.-T. Tsai. « Effect of electrolyte composition on the active-to-passive transition behavior of 2205 duplex stainless steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl solutions » in *Corrosion Science*, vol. 48, no 3, pp. 696-708, 2006.
- [13] A. J. Aldykiewicz JR., H. S. Isaacs. « Dissolution characteristics of duplex stainless steels in acidic environments » in *Corrosion Science*, vol. 40, no 10, pp. 1627-1646, 1998.
- [14] W.-T. Tsai, J.-R. Chen. « Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless steel » in *Corrosion Science*, vol. 49, no 9, pp. 3659-3668, 2007.
- [15] E. Symniotis. « Galvanic Effects on the Active Dissolution of Duplex Stainless Steels », *Corrosion*, vol. 46, no 1, pp. 2-12, 1990.
- [16] J. M. Gras, F. Ternon. « Corrosion of duplex stainless steel in oxygenated chloride-containing water between 150 °C and 250 °C ». Beaune, France, 1991.
- [17] N. Sridhar, J. Kolts. « Effects of Nitrogen on the Selective Dissolution of a Duplex Stainless Steel ». *Corrosion*, vol. 43, no 11, pp. 646-651, 1987.
- [18] M. Barteri, F. Mancina, A. Tamba, G. Montagna. « Engineering diagrams and sulphide stress corrosion cracking of duplex stainless steels in deep sour well environment » in *Corrosion Science*, vol. 27, no 10-11, pp. 1239-1250, 1987.
- [19] M. Barteri, F. Mancina, A. Tamba, R. Bruno. « Microstructural Study and Corrosion Performance of Duplex and Superaustenitic Steels in Sour Well Environment ». *Corrosion*, vol. 43, no 9, pp. 518-525, 1987.
- [20] A. Laitinen, H. Hanninen. « Chloride-Induced Stress Corrosion Cracking of Powder Metallurgy Duplex Stainless Steels ». *Corrosion*, vol. 52, no 4, pp. 295-306, 1996.
- [21] F. Ruel, P. Volovitch, L. Peguet, A. Gaugain, K. Ogle. « On the Origin of the Second Anodic Peak During the Polarization of Stainless Steel in Sulfuric Acid ». *Corrosion*, vol. 69, no 6, pp. 536-542, 2013.
- [22] Y.-H. Yau, M. A. Streicher. « Galvanic Corrosion of Duplex FeCr-10%Ni Alloys in Reducing Acids ». *Corrosion*, vol. 43, no 6, pp. 366-373, 1987.
- [23] R. Merello, F. J. Botana, J. Botella, M. V. Matres, M. Marcos. « Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn-N duplex stainless steels » in *Corrosion Science*, vol. 45, no 5, pp. 909-921, 2003.
-

- [24] J. Y. Jonsson. « The Two Phased Optimization of Duplex Stainless Steel », presented at *SSW 2013*, Maastricht, the Netherlands, 2013.
- [25] J. Charles. « Some Recent Developments in Lean Duplex Grades », presented at *SSW 2013*, Maastricht, the Netherlands, 2013.
- [26] P. Schmuki. « From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys », *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 6, no 3, pp. 145-164, 2002.
- [27] K. Hashimoto. « Passivation of amorphous metals », in *Passivity of metals and semiconductors: Proceedings of the Fifth International Symposium on Passivity*, Elsevier, pp. 235-246, 1983.
- [28] P. Keller, H.-H. Strehblow. « XPS investigations of electrochemically formed passive layers on Fe/Cr-alloys in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> » in *Corrosion Science*, vol. 46, no 8, pp. 1939-1952, 2004.
- [29] J.-B. Lee. « Effects of alloying elements, Cr, Mo and N on repassivation characteristics of stainless steels using the abrading electrode technique » in *Materials Chemistry Physics*, vol. 99, no 2-3, pp. 224-234, 2006.
- [30] J. A. L. Dobbelaar, E. C. M. Herman, J. H. W. de Wit. « The corrosion behaviour of iron-chromium alloys in 0.5 M sulphuric acid » in *Corrosion Science*, vol. 33, no 5, pp. 765-778, 1992.
- [31] P. Marcus. « On some fundamental factors in the effect of alloying elements on passivation of alloys » in *Corrosion Science*, vol. 36, no 12, pp. 2155-2158, 1994.
- [32] I. Olefjord, L. Wegrelius. « Surface analysis of passive state » in *Corrosion Science*, vol. 31, pp. 89-98, 1990.
- [33] B. Elsener, D. De Filippo. *Modifications of Passive Films*, The Institute of Materials. London: P. Marcus, B. Baroux, M. Keddam, 1994.
- [34] M. F. Montemor, A. m. p. Simões, M. G. S. Ferreira, M. D. C. Belo. « The role of Mo in the chemical composition and semiconductive behaviour of oxide films formed on stainless steels » in *Corrosion Science*, vol. 41, no 1, pp. 17-34, 1999.
- [35] M.-W. Tan, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto. « The effect of air exposure on the corrosion behavior of amorphous Fe-8Cr-Mo-13P-7C alloys in 1 M HCl » in *Corrosion Science*, vol. 37, no 8, pp. 1289-1301, 1995.

- [36] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, R. Losada, X. R. Nóvoa, G. Pena, M. C. Pérez. « Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline medium » in *Electrochimica Acta*, vol. 49, no 17-18, pp. 3049-3056, 2004.
- [37] C.-O. A. Olsson. « The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austenoferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS » in *Corrosion Science*, vol. 37, no 3, pp. 467-479, 1995.
- [38] Y. C. Lu, C. R. Clayton, A. R. Brooks. « A bipolar model of the passivity of stainless steels - II. The influence of aqueous molybdate » in *Corrosion Science*, vol. 29, no 7, pp. 863-880, 1989.
- [39] R. C. Newman, T. Shahrabi. « The effect of alloyed nitrogen or dissolved nitrate ions on the anodic behaviour of austenitic stainless steel in hydrochloric acid », in *Corrosion Science*, vol. 27, no 8, pp. 827-838, 1987.
- [40] K. Martin, C. R. Clayton. *High Nitrogen Stainless Steels*, The Institute of Materials. London: J. Foct, A. Hendry, 1989.
- [41] A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina. « Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels - combining effects of Mn and Mo additions » in *Corrosion Science*, vol. 50, no 6, pp. 1796-1806, 2008.
- [42] J. Li, Y. Xu, X. Xiao, J. Zhao, L. Jiang, J. Hu. « A new resource-saving, high manganese and nitrogen super duplex stainless steel 25Cr-2Ni-3Mo-xMn-N » in *Material Science and Engineering: A*, vol. 527, no 1-2, pp. 245-251, 2009.
- [43] J. H. Potgieter, P. A. Olubambi, L. Cornish, C. N. Machio, E.-S. M. Sherif. « Influence of nickel additions on the corrosion behaviour of low nitrogen 22% Cr series duplex stainless steels » in *Corrosion Science*, vol. 50, no 9, pp. 2572-2579, 2008.
- [44] Y. H. Jang, S. S. Kim, J. H. Lee. « Effect of different Mn contents on tensile and corrosion behavior of CD4MCU cast duplex stainless steels » in *Material Science and Engineering: A*, vol. 396, no 1-2, pp. 302-310, 2005.
- [45] R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister, S. Hofmann, H. Knotte, U. Stolz. « The passivity of iron-chromium alloys » in *Corrosion Science*, vol. 29, no 7, pp. 899-917, 1989.
- [46] D. Addari, B. Elsener, A. Rossi. « Electrochemistry and surface chemistry of stainless steels in alkaline media simulating concrete pore solutions » in *Electrochimica Acta*, vol. 53, no 27, pp. 8078-8086, 2008.
-

- [47] J. E. Castle, J. H. Qiu. « Ion selectivity in the passivation of a Ni bearing steel » in *Corrosion Science*, vol. 30, no 4-5, pp. 429-438, 1990.
- [48] M. Pourbaix. *Atlas D'équilibres Electrochimique*, Pergamon Press, 1966.
- [49] I. Olefjord, L. Wegrelius. « The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels » in *Corrosion Science*, vol. 38, no 7, pp. 1203-1220, 1996.
- [50] R. F. A. Jargelius-Pettersson. « Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels » in *Corrosion Science*, vol. 41, no 8, pp. 1639-1664, 1999.
- [51] C.-O. A. Olsson, D. Landolt. « Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth » in *Electrochimica Acta*, vol. 48, no 9, pp. 1093-1104, 2003.
- [52] C. R. Clayton, G. P. Halada, J. R. Kearns. « Passivity of high-nitrogen stainless alloys: the role of metal oxyanions and salt films » in *Material Science and Engineering: A*, vol. 198, no 1-2, pp. 135-144, 1995.
- [53] G. Lothongkum, P. Wongpanya, S. Morito, T. Furuhashi, T. Maki. « Effect of nitrogen on corrosion behavior of 28Cr-7Ni duplex and microduplex stainless steels in air-saturated 3.5 wt% NaCl solution » in *Corrosion Science*, vol. 48, no 1, pp. 137-153, 2006.

# CHAPITRE 3

## Etude de la CSC en milieu chloruré

### Table des matières

1	Etude bibliographique .....	69
1.1	Les modes de sollicitation mécanique.....	69
1.2	Influence du sens de prélèvement des éprouvettes .....	70
1.3	Influence de la vitesse de déformation .....	71
1.4	Les essais à potentiel imposé.....	73
2	Expérience .....	77
2.1	Eprouvettes.....	77
2.2	Montage expérimental.....	77
2.3	Milieu utilisé.....	77
2.4	Procédures .....	78
3	Résultats .....	78
3.1	Etude détaillée de la nuance S32304.....	78
3.2	Choix des potentiels pour étudier les trois nuances lean duplex .....	83
4	Comparaison des trois nuances lean duplex .....	84
5	Discussion sur le mode d'endommagement .....	88
6	Conclusion.....	90
7	Bibliographie.....	91





## 1 Etude bibliographique

### 1.1 Les modes de sollicitation mécanique

Plusieurs méthodes expérimentales sont utilisées pour étudier la fissuration sous contrainte des matériaux. Ces différentes techniques peuvent être réparties en trois catégories principales selon le mode de sollicitation mécanique appliqué. On distingue ainsi les essais à déformation imposée, les essais à charge imposée, et les essais à vitesse de déformation imposée.

Les essais à déformation imposée, qui sont les plus faciles à mettre en œuvre, consistent à immerger dans le milieu à étudier des échantillons pré-déformés et maintenus le plus souvent par un dispositif de bridage. Les éprouvettes en U et en flexion 4 points permettent de tester facilement l'effet d'une elongation constante respectivement plastique et élastique. Toutefois, ces types de tests ne permettent pas d'accéder précisément à l'état de contrainte des échantillons, et par conséquent fournissent seulement des informations qualitatives sur le comportement du matériau dans le milieu considéré [1].

Les essais à charge constante consistent à placer dans une enceinte à environnement contrôlé des éprouvettes de traction soumises à l'action d'une force constante par l'intermédiaire d'un anneau dynamométrique ou d'un dispositif approprié pouvant consister en un simple poids suspendu à un bras de levier. De par leur nature, ces essais offrent l'avantage de maîtriser la charge appliquée aux éprouvettes et ainsi de pouvoir par exemple déterminer pour le milieu considéré un seuil de sensibilité du matériau à la corrosion sous contrainte [1].

Les essais à vitesse de déformation imposée sont des essais de traction dite lente sous environnement contrôlé avec des vitesses de déformation de l'ordre de  $10^{-8}$  à  $10^{-6}$  s<sup>-1</sup>. Ceux-ci ont l'avantage de mener à la rupture dans une plage de temps prévisible et la sensibilité du matériau peut être évaluée par l'examen des courbes de traction et des faciès de rupture [1]. Ces essais, très utiles pour étudier les mécanismes de propagation, sont de plus considérés comme les plus sévères pour caractériser la résistance à la fissuration sous contrainte des matériaux à cause du haut niveau de contrainte imposée et de la vitesse choisie de façon à favoriser la fissuration [2].

De par tous ses avantages, la traction lente sera utilisée par la suite comme technique pour étudier la fissuration sous contrainte des lean duplex. Cependant, il est nécessaire de garder en mémoire que l'augmentation monotone de la contrainte en traction lente ne correspond pas à une utilisation réelle du matériau. Au cours de l'essai le film passif se trouve rompu de façon incessante et c'est ainsi l'aptitude

---

du matériau à restaurer ce film passif continuellement rompu qui est testée. Dans les conditions normales d'utilisation, la stabilité du film passif peut empêcher l'amorçage d'un phénomène de corrosion sous contrainte pourtant observée lors d'essais de traction lente [3].

## 1.2 Influence du sens de prélèvement des éprouvettes

La sensibilité à la corrosion sous contrainte des aciers inoxydables duplex dépend fortement du sens de prélèvement des éprouvettes de traction. En effet, l'anisotropie structurale engendrée par le procédé de laminage conduit à des différences de résultats non seulement sur la résistance à la fissuration mais aussi sur le mode de propagation des fissures. Au cours de leur travail sur les aciers inoxydables duplex, R. Oltra et al. [4] ont ainsi montré que le sens transverse au laminage est bien plus sensible que le sens longitudinal (Figure 1).

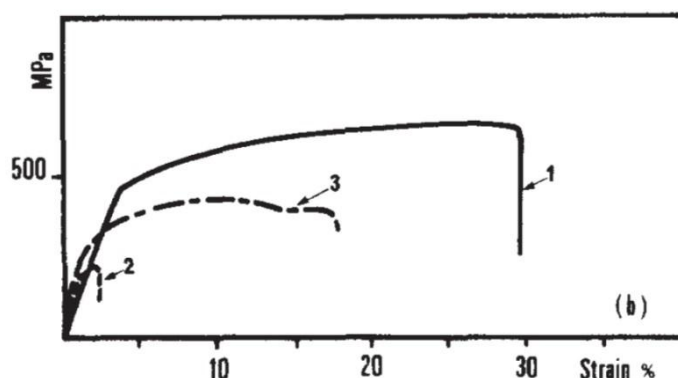


Figure 1 – Essai de traction lente dans la solution NACE TM-01-77. (1) Acier inoxydable duplex, sens longitudinal ; (2) inoxydable duplex, sens transverse ; (3) acier inoxydable austénitique [4].

Cette différence de comportement serait liée à la configuration des grains d'austénite par rapport aux grains de ferrite. Dans le sens transversal la fissure pourrait se propager librement au sein de la phase ferritique sans jamais être arrêtée par un grain d'austénite faisant barrière [4]. L'observation de faciès de rupture pour des duplex sollicités dans le sens transversal et longitudinal montre aussi que le mode même de propagation entre en jeu dans la différence de sensibilité. Dans le premier cas (Figure 2) la fissure de CSC se propage de manière intergranulaire et interphasique dans l'alliage biphasé alors que dans le deuxième cas (Figure 3) la fissure est de type transgranulaire et se propage préférentiellement dans la ferrite et essaie d'éviter l'austénite par le biais des joints interphasiques. Par la suite seuls les essais de CSC dans le sens longitudinal seront pratiqués.

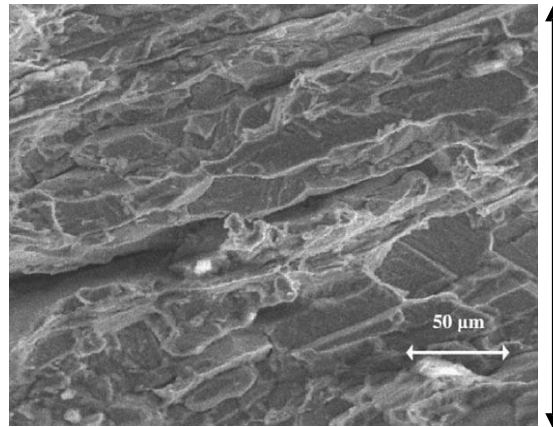


Figure 2 – Fractographie MEB d'un duplex SAF 2507 testé par traction lente dans le sens transversal [5].

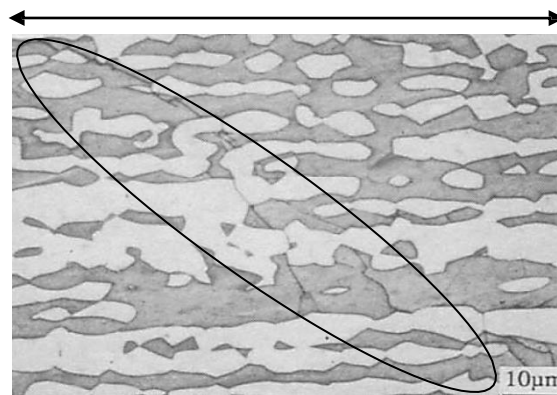


Figure 3 – Micrographie d'une fissure secondaire d'un duplex 2205 testé par traction lente dans le sens longitudinal [6].

### 1.3 Influence de la vitesse de déformation

La vitesse de déformation est également un des paramètres pouvant influencer l'apparition du phénomène de fissuration sous contrainte. Dans le cas des aciers inoxydables, plusieurs évolutions de sensibilité avec la vitesse de déformation ont pu être observées (Figure 4). Ainsi dans le cas de la corrosion sous contrainte liée à la dissolution anodique, la vitesse de déformation doit être de manière générale comprise entre deux valeurs critiques afin d'engendrer une rupture fragile du matériau [7] [8]. A l'inverse, une rupture par fragilisation par l'hydrogène produit une augmentation graduelle de la perte de ductilité à mesure que la vitesse de déformation décroît [8].

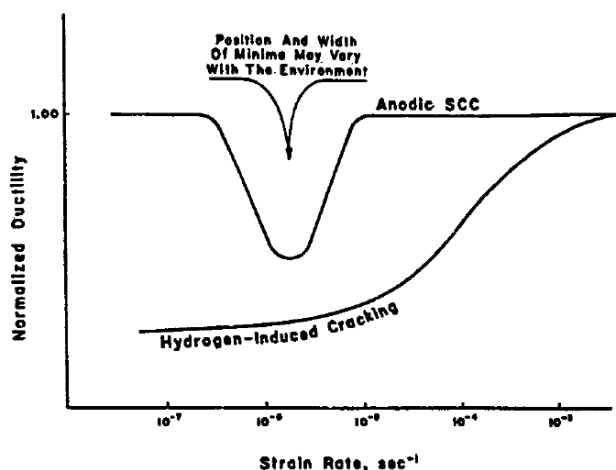


Figure 4 – Schéma montrant l'effet de la vitesse de déformation sur la sensibilité à la corrosion sous contrainte par dissolution anodique ou à la fragilisation par l'hydrogène [8].

D'après Parkins [9], lors de la CSC liée à la dissolution anodique, la forme particulière d'évolution de sensibilité du matériau indique l'existence d'une fréquence de rupture du film passif. Pour des valeurs trop élevées de la vitesse de déformation, l'allongement mécanique mènerait à rupture ductile plus rapidement que l'endommagement dû aux réactions électrochimiques. Tandis que pour des valeurs trop faibles, en plus de la difficulté de mise en œuvre, le processus mécanique risquerait de ne pas être suffisant pour amorcer une fissure et la propager [7]. Ce type de profil serait donc caractéristique d'une rupture fragile dont la dissolution anodique est le phénomène prépondérant dans le mécanisme de fissuration. Il existerait alors une compétition entre la vitesse de repassivation, la dissolution anodique et la fréquence de rupture du film passif pour maintenir une activation du métal [9].

A contrario, l'absence de vitesse minimale de déformation pour laquelle la sensibilité du matériau disparaît montre que la dissolution anodique n'est pas le seul phénomène de fissuration dans le matériau. Le phénomène de fragilisation par l'hydrogène est alors plus que probable et implique une diminution continue de l'allongement à rupture avec la durée de l'essai en relation avec la diffusivité de l'hydrogène dans le matériau [8].

Concernant les aciers inoxydables duplex, plusieurs évolutions de la sensibilité à la fissuration sous contrainte avec la vitesse de déformation ont été mises en évidence selon le milieu étudié (Figure 5). Ainsi, pour le duplex standard S32205, en présence de sulfure d'hydrogène, la sensibilité est maximale pour une vitesse de déformation de  $3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  [10]. A l'inverse pour le milieu à 42 %  $\text{MgCl}_2$  à 143 °C, la sensibilité du matériau semble croître continûment avec la diminution de la vitesse de déformation

[10], confirmant une conclusion du chapitre 1 selon laquelle les fissures observées dans les solutions bouillantes de  $MgCl_2$  sont dues à la fragilisation par l'hydrogène et non pas à la CSC.

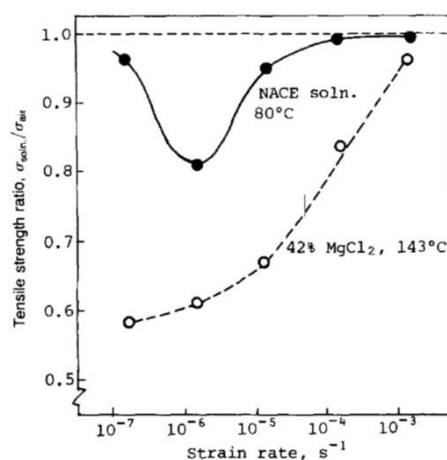


Figure 5 – Sensibilité à la fissuration sous contrainte d'un duplex standard selon l'environnement et la vitesse de déformation [10].

Ces différences de comportements pour un même matériau selon l'environnement montrent l'importance du choix de ce paramètre pour toute étude de fissuration sous contrainte. Par la suite, afin de ne pas privilégier un mode de fissuration plutôt qu'un autre, les essais de traction lente seront réalisés à une vitesse de déformation de  $10^{-6} s^{-1}$ .

#### 1.4 Les essais à potentiel imposé

Il a été vu au chapitre 1 qu'il n'est pas aisé d'obtenir sur les lean duplex des fissures de CSC sous pression atmosphérique. Le choix des milieux d'étude étant maintenant restreint à ceux à base de NaCl compte tenu du caractère singulier de  $CaCl_2$  et de  $MgCl_2$ , il est nécessaire d'introduire un nouveau paramètre permettant de faire fissurer les lean duplex sans utiliser un autoclave.

Dans les milieux corrosifs, un paramètre particulièrement sensible à l'égard de la résistance du matériau à la fissuration est le potentiel de corrosion. Pour les systèmes présentant une passivité, la CSC se produit préférentiellement dans certains domaines de potentiels correspondant à une relative instabilité du film passif, à savoir la limite supérieure de la passivité au niveau de la zone de métastabilité précédent le potentiel de piqûration (Figure 6 a) et dans la zone de transition active-passive, pour les milieux ayant un pH inférieur au pH de dépassivation de l'acier inoxydable (Figure 6 b) [11].

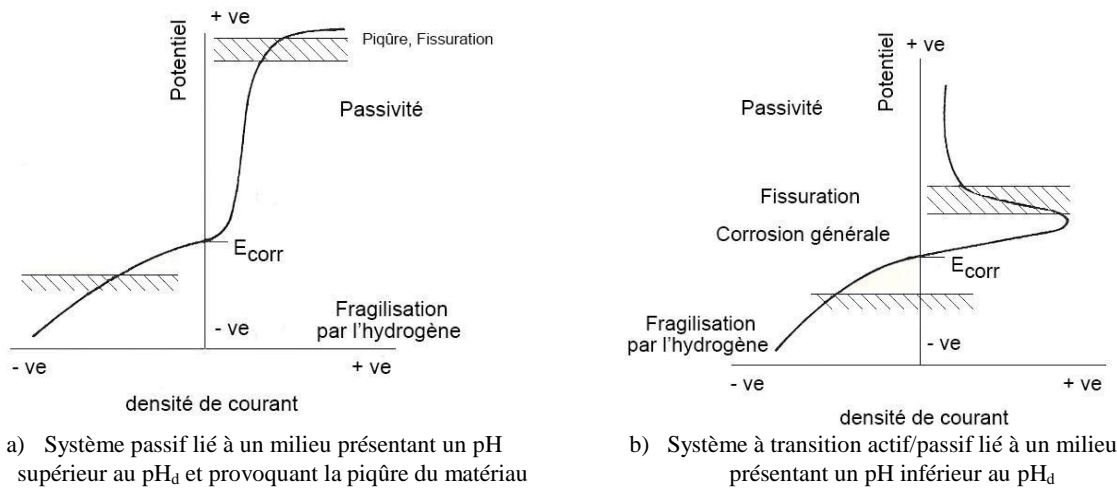


Figure 6 – Domaines de potentiels favorables à la CSC sur les aciers inoxydables [11].

Les domaines pour lesquels une sensibilité à la CSC est prévue sont généralement associés, d'après Parkins [12] et Staehle [13], à des plages de potentiels où la passivité est thermodynamiquement stable mais où la cinétique de repassivation est suffisamment lente. Une évaluation qualitative du domaine au niveau de la transition active-passive est possible en procédant au tracé de courbes de polarisation à vitesse de balayage lente (dans des conditions proches de l'équilibre) et à vitesse rapide (dans des conditions hors équilibre) [14]. Le domaine de potentiel favorable à la CSC correspond à la zone pour laquelle une différence de réponse maximale en courant en fonction de la vitesse de balayage est observée.

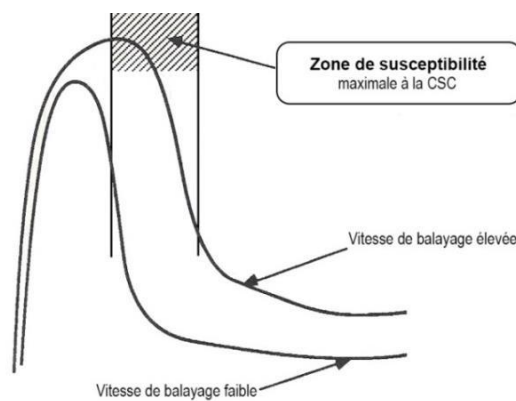


Figure 7 – Détermination de la gamme de potentiel correspondant à la sensibilité maximale à la CSC [11].

L'étude de la CSC des aciers inoxydables austénitiques par potentiel imposé dans la zone de transition active-passive a déjà fait l'objet de nombreux travaux dans le passé. La présence d'un domaine de fissuration dans les milieux acides se traduit par l'existence pour les aciers inoxydables austénitiques d'un potentiel critique de fissuration en deçà duquel la fissuration ne peut se produire

[11]. La différence entre le potentiel de corrosion libre de l'acier dans le milieu et le potentiel critique de fissuration permettrait alors de classer les nuances austénitiques entre elles, plus cette différence est faible plus la nuance serait sensible à la CSC.

Cependant, transposer le comportement des aciers inoxydables austénitiques et l'existence d'un potentiel critique de fissuration au duplex semble difficile au vu de nos résultats sur le mécanisme de dépassivation et de corrosion de ces derniers. En effet, il a été vu que les aciers inoxydables lean duplex présentent selon le pH du milieu corrosif, un unique pic d'activité correspondant à celui de l'austénite aux pH proches de la dépassivation puis deux pics d'activité aux pH plus acides montrant que l'austénite et la ferrite ont des potentiels de corrosion bien distincts (Figure 8). Ainsi au cours d'essais à potentiel imposé en milieu acide, la dissolution d'une phase ou d'une autre s'effectuera préférentiellement masquant le mécanisme de dépassivation et dissolution des lean duplex s'opérant lors des phénomènes de corrosion localisée.

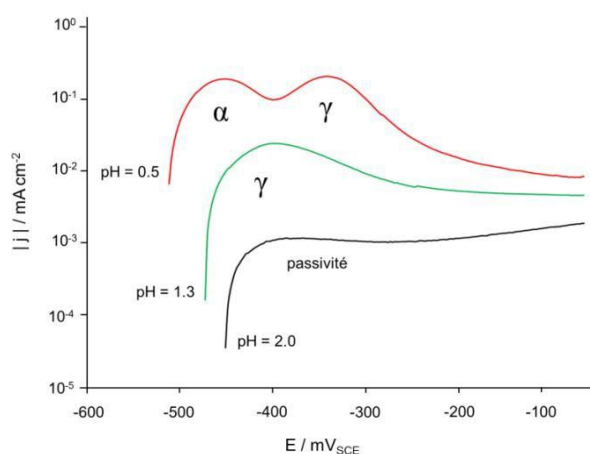


Figure 8 – Courbes de polarisations S32304 NaCl 26 % pH 2 ; 1,3 et 0,5.

Cependant W.-T. Tsai et al. [15] ont mis en avant la possibilité d'étudier à potentiel imposé la CSC du duplex standard S32205 dans NaCl 26 % pH 2 à température ambiante. Ce milieu au pH légèrement supérieur au pH de dépassivation de la nuance S32205 permet de ne pas imposer immédiatement une dissolution préférentielle et par conséquent d'étudier la compétition entre la dépassivation mécanique imposée par la traction lente, la repassivation du film et la dissolution anodique. Les résultats des essais de traction lente sur la nuance S32205 effectués à une vitesse de déformation de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  dans NaCl 26 % pH 2 à température ambiante avec des potentiels imposés de -245 mV vs. ECS à -1500 mV vs. ECS ont mis en évidence deux zones de sensibilité à la fissuration entre-espacées par un domaine de potentiels amenant la ductilité du matériau (Figure 9).



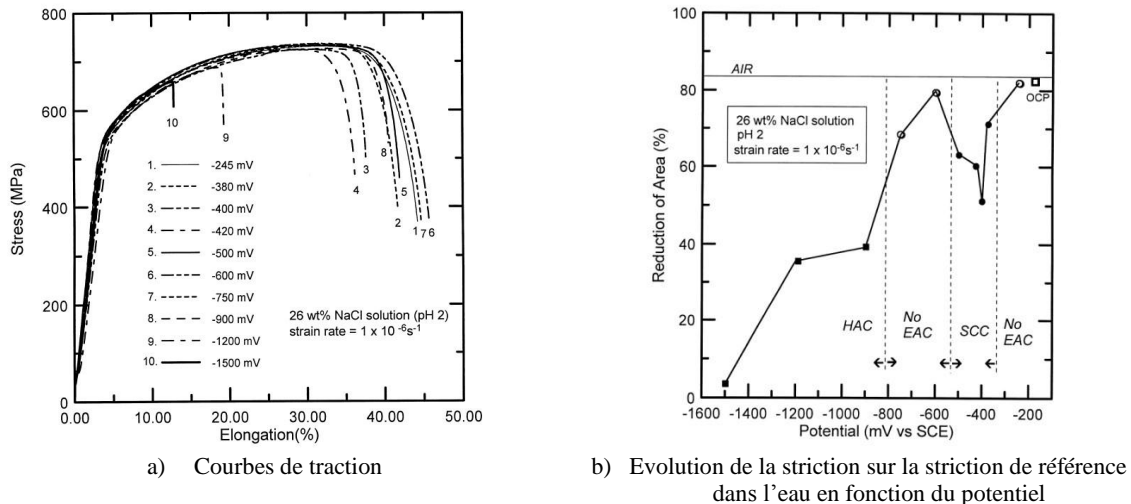


Figure 9 – Influence du potentiel sur la sensibilité à la fissuration du duplex S32205 dans NaCl 26 % pH 2 [15].

W.-T. Tsai et al. [15] interprètent alors la présence de ces deux zones distinctes de sensibilité comme étant caractéristiques des deux types de fissurations pouvant intervenir à ces potentiels, à savoir la fragilisation par l'hydrogène et la CSC. Le domaine de potentiel entre -800 mV vs. ECS et -550 mV vs. ECS correspond à des potentiels trop réducteurs pour permettre la dissolution anodique de la nuance S32205 et provoquer à la suite de cette dernière de la CSC, mais pas assez cathodiques pour avoir une activité de l'hydrogène suffisante pour induire de la fragilisation par l'hydrogène. Finalement, W.-T. Tsai et al. [15] proposent une représentation schématique des domaines de potentiels amenant la sensibilité des duplex juxtaposés à leur courbe de polarisation dans NaCl 26 % pH 2 à température ambiante auquel ils ajoutent un domaine de sensibilité au niveau du potentiel de pic (Figure 10).

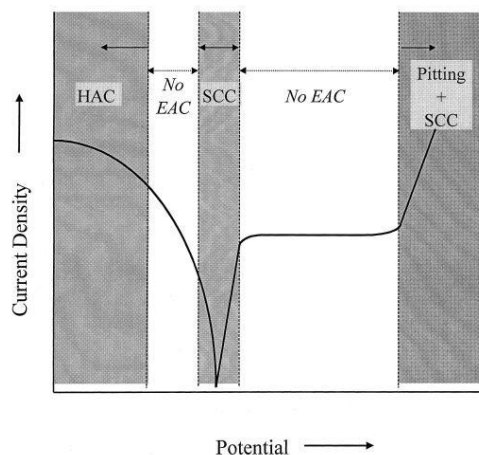


Figure 10 – Représentation schématique de l'influence du potentiel sur la sensibilité de la nuance S32205 vis-à-vis de la fissuration dans NaCl 26 % ; pH 2 ; 20 °C [15].

## 2 Expérience

### 2.1 Eprouvettes

Les éprouvettes de forme prismatique sont prélevées par fraisage dans le sens de laminage des tôles. Elles ont une longueur utile de 34 mm et une section de 6,35 mm x 1,2 ; 1,5 ; ou 1,9 mm selon la nuance (Figure 11). Les éprouvettes sont polies isotropiquement jusqu'à la pâte diamantée, 1  $\mu\text{m}$ , dégraissées à l'acétone et l'éthanol puis séchées à l'air.

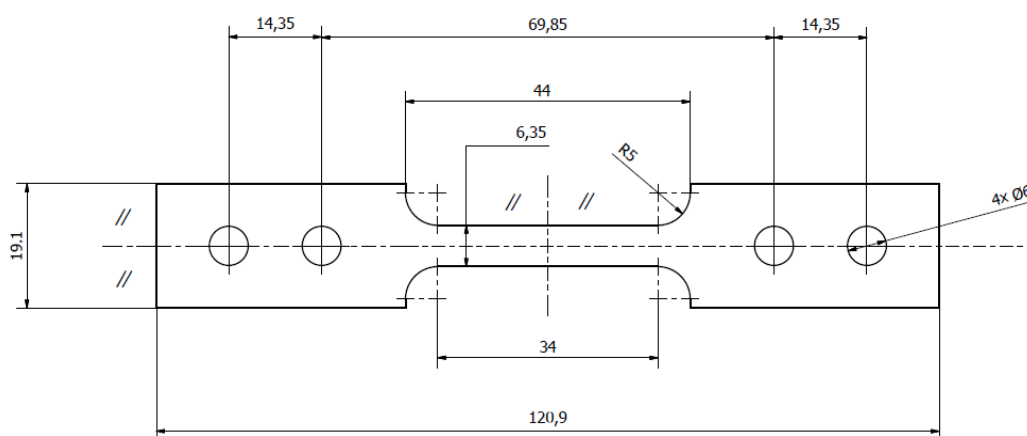


Figure 11 – Plan des éprouvettes de traction.

### 2.2 Montage expérimental

Les essais de traction lente sont réalisés avec les équipements du Centre de Recherche d'Isbergues (Figure 12). Les paramètres enregistrés durant les essais sont simultanément la contrainte, le déplacement de la traverse inférieure via un capteur LVDT et le potentiel électrochimique par rapport à l'électrode de référence ECS ou le courant pour les essais à potentiel imposés. L'électrode de référence est reliée à la cellule de travail à l'aide d'un vase communicant et un pont salin. L'éprouvette est isolée électriquement de la machine de traction à l'aide de têtes d'amarrages en zirconium oxydé.

### 2.3 Milieu utilisé

L'électrolyte utilisé est identique à celui de l'étude de W.-T. Tsai et al. [15], soit NaCl 26 % acidifié à pH 2 à l'aide d'acide chlorhydrique concentré à 37 %. Les solutions sont dégazées 2 h à l'azote et toutes les expériences sont réalisées à température ambiante. Les potentiels sont imposés de -280 mV vs. ECS à -1000 mV vs. ECS.

## 2.4 Procédures

L'éprouvette est d'abord placée dans la cellule de traction lente puis est mise en contact avec les 300 mL de solution. La solution est dégazée 2 h à l'azote puis le potentiel souhaité est appliqué pour les essais à potentiel imposé. Une précontrainte de 100 MPa est alors appliquée à l'éprouvette avant d'imposer une vitesse de déformation constante de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Après les tests de traction, tous les échantillons sont examinés à la loupe binoculaire et leur surface de rupture est observée au microscope électronique à balayage (MEB).



Figure 12 – Photographie du montage expérimental de traction lente.

## 3 Résultats

### 3.1 Etude détaillée de la nuance S32304

Les courbes contrainte – allongement des onze essais effectués à potentiel imposés sur la nuance S32304, à savoir -280 ; -340 ; -370 ; -400 ; -415 ; -455 ; -500 ; -520 ; -550 ; -600 et -1000 mV vs. ECS, ainsi que les courbes d'un essai à potentiel libre dans la solution de NaCl 26 % pH 2 et d'un essai de référence dans l'eau sont présentées en Figure 13. Mis à part les essais à -600 et -100 mV vs. ECS, il n'y a pas de perte d'allongement significative, cependant d'autres éprouvettes se sont rompues de manière fragile comme l'atteste leur fin de courbe qui évoque une réduction de striction. Il est alors possible de noter que toutes les éprouvettes dont un potentiel supérieur à -400 mV vs. ECS a été imposé sont ductiles tandis que celles dont un potentiel inférieur à -400 mV vs. ECS a été imposé semblent fragiles hormis l'essai à -550 mV vs. ECS (Figure 14).

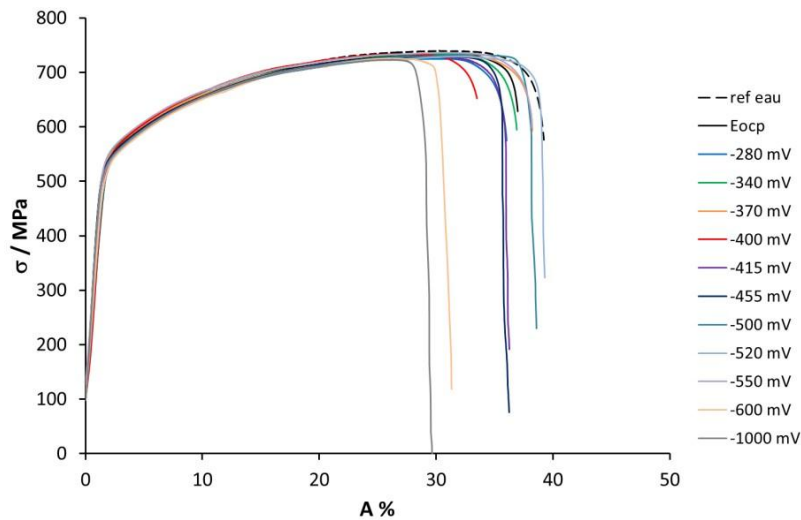


Figure 13 – Influence du potentiel sur les courbes de traction de la nuance S32304 dans NaCl 26 % pH 2 à température ambiante.

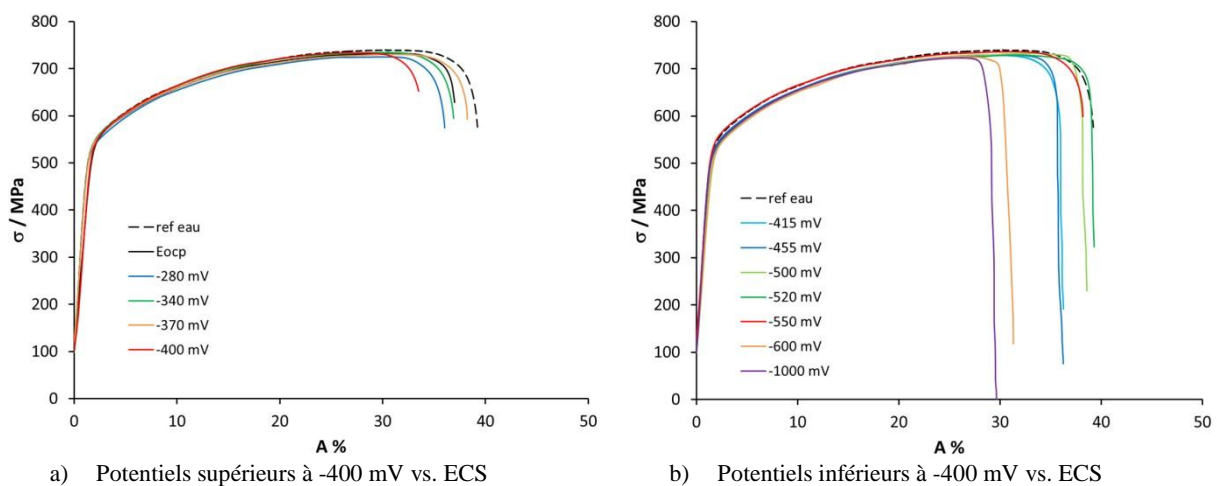


Figure 14 – Comportement ductile de la nuance S32304 pour les potentiels supérieurs à -400 mV vs. ECS et fragile pour les potentiels inférieurs.

L'observation macrographique des éprouvettes au niveau de leur striction (Figure 15) et les micrographies MEB des faciès de rupture (Figure 17 et Figure 18) confirment que les éprouvettes s'étant vues imposer un potentiel inférieur à -400 mV vs. ECS sont fragiles mis à part l'éprouvette testée à -550mV vs. ECS. L'évolution de striction des éprouvettes de la nuance S32304 en fonction du potentiel (Figure 16) suit la même allure que celle de la nuance S32205 étudiée par W.-T. Tsai et al. (Figure 9b) [15].

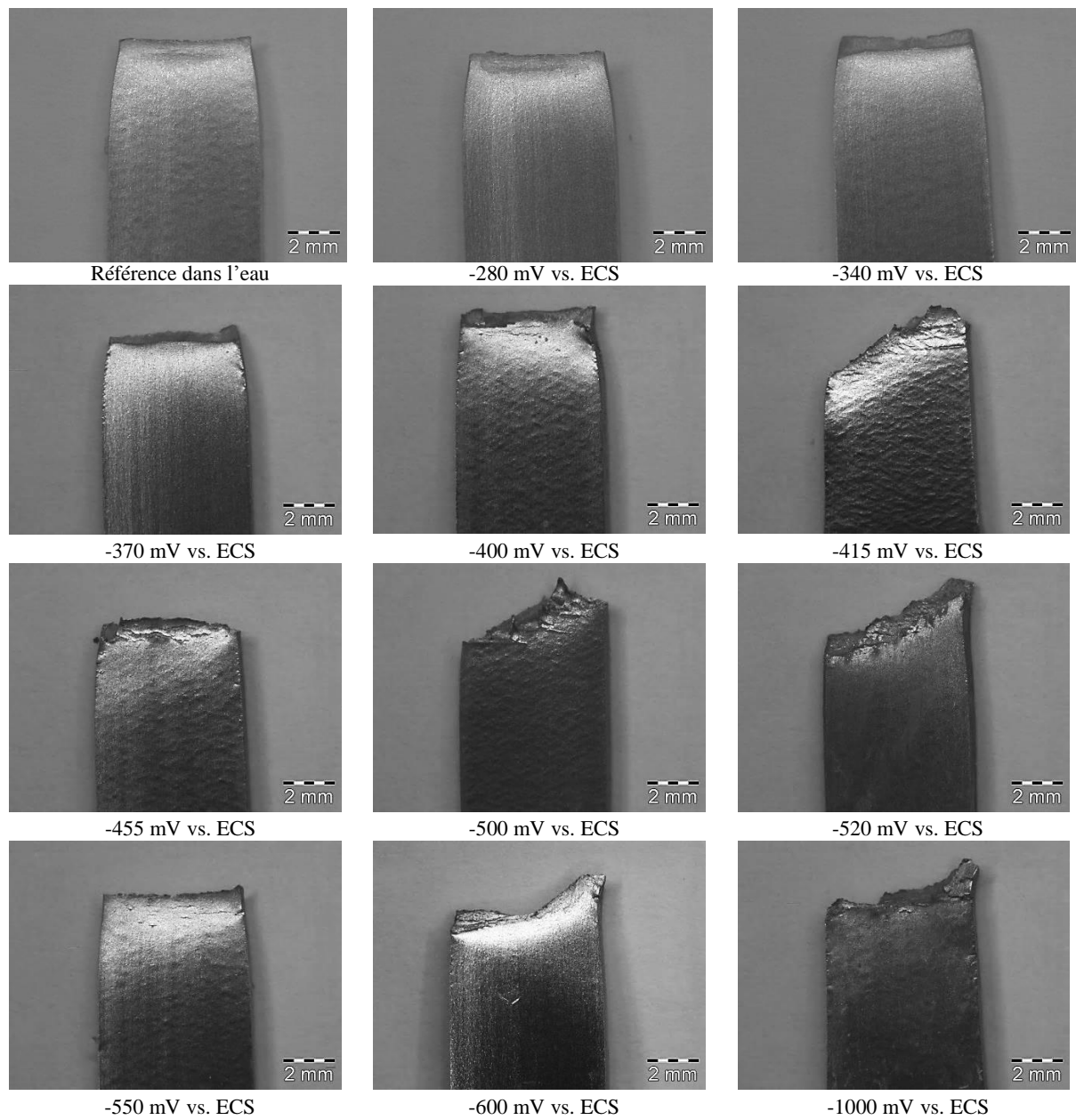


Figure 15 – Macrographies des éprouvettes sur les zones de striction.

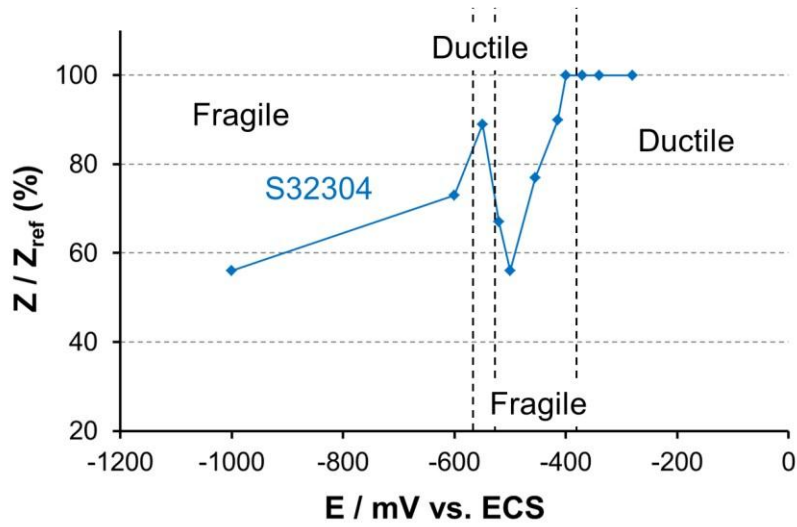


Figure 16 – Evolution de la striction Z en fonction du potentiel imposé,  $Z_{ref}$  correspond à la striction de l'essai référence dans l'eau.

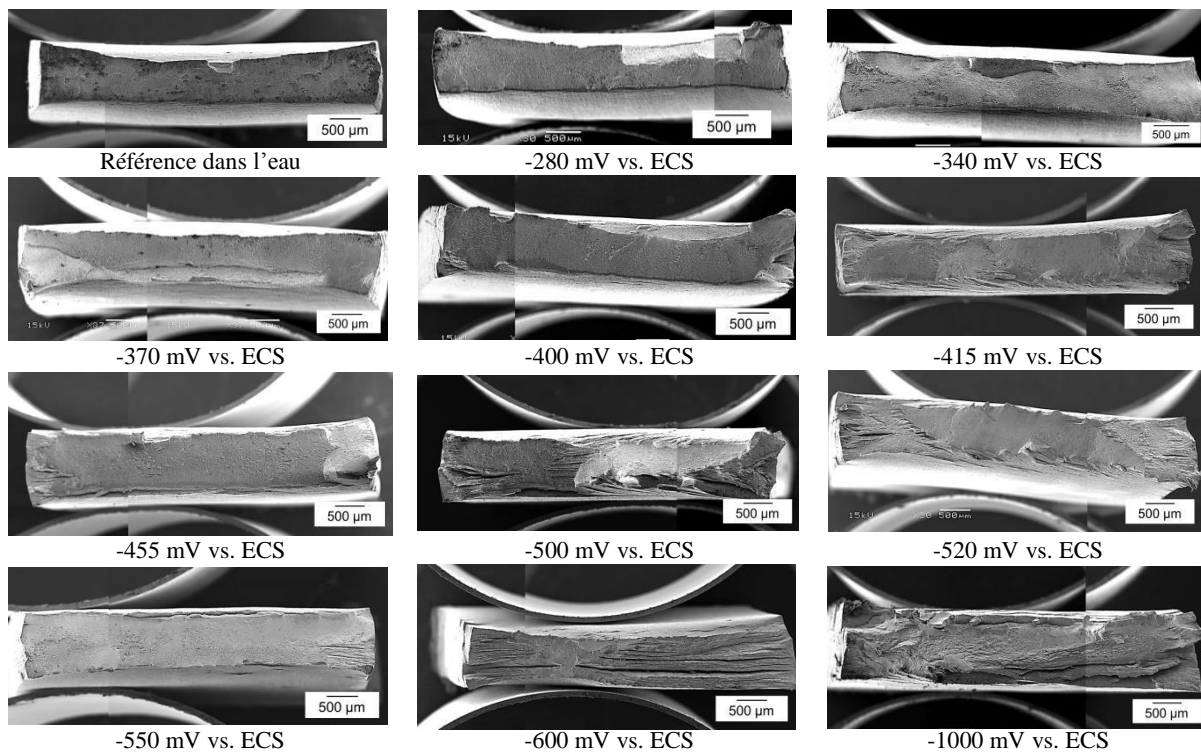


Figure 17 - Micrographies MEB des faciès de rupture des éprouvettes x 30.

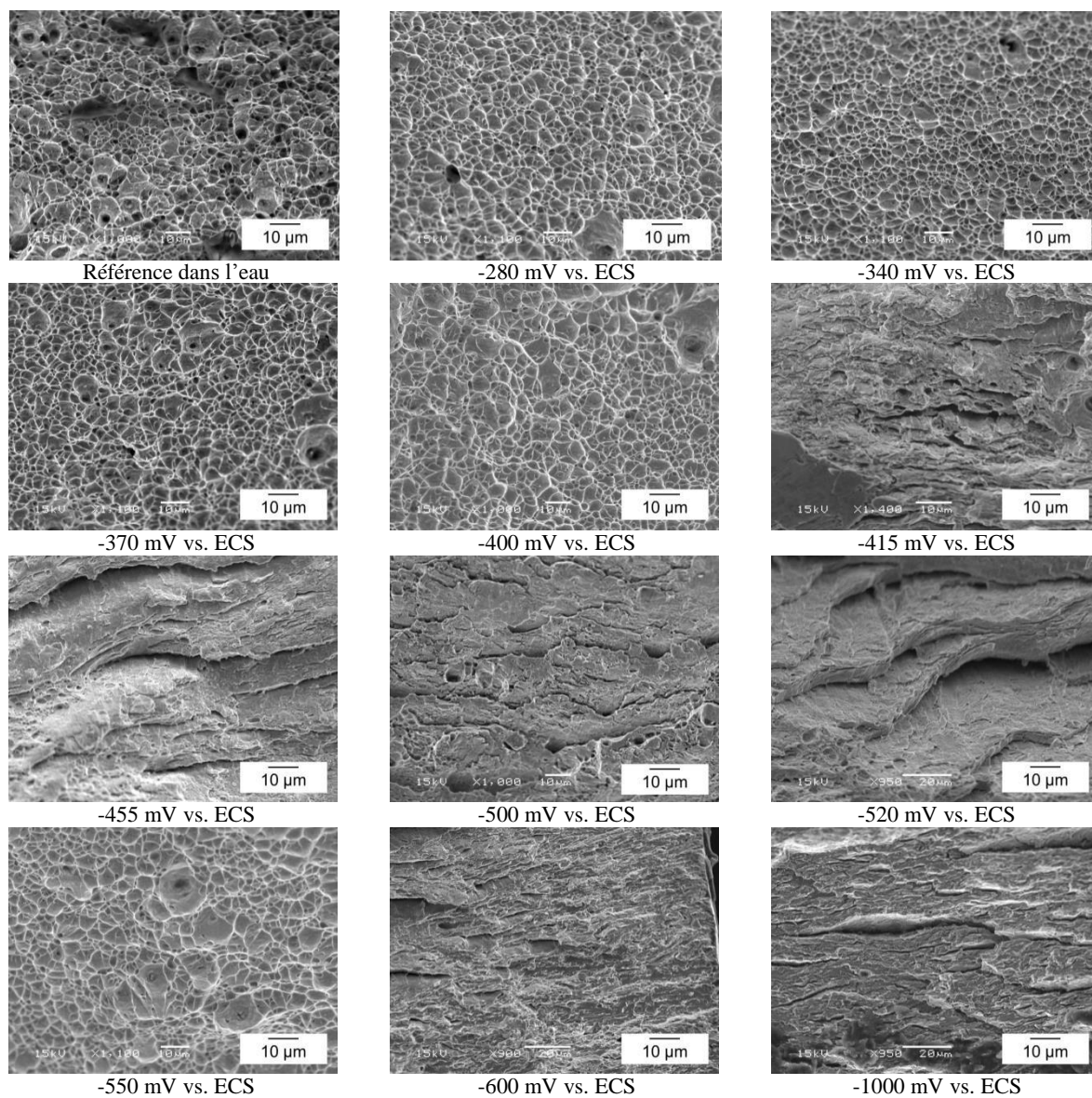


Figure 18 - Micrographies MEB des faciès de rupture des éprouvettes x 1000.



### 3.2 Choix des potentiels pour étudier les trois nuances lean duplex

De manière moins nette que dans l'étude de la nuance S32205 de W.-T. Tsai et al. [15], les essais à potentiel imposé sur la nuance S32304 dans NaCl 26 % pH 2 à température ambiante, ont permis de distinguer deux domaines de potentiels amenant la rupture fragile des éprouvettes de traction lente (Figure 19).

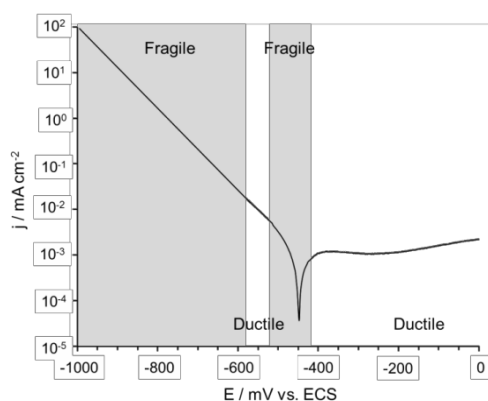


Figure 19 – Courbe de polarisation de la nuance S32304 NaCl pH 2 à température ambiante juxtaposée aux domaines de potentiels provoquant une sensibilité à la fissuration sous contrainte.

Par la suite, étant donné qu'il n'a pas été envisagé de réitérer l'ensemble d'un tel programme expérimental (essais à potentiel imposé, essais de référence, essais à potentiel libre) sur les nuances S32202 et S32101 du fait de son volume et de la durée des tests de traction lente, il a été retenu de se concentrer sur quatre potentiels choisis à dessein, à savoir -280 mV vs. ECS qui correspond à la zone de potentiel ductile de la nuance S32304, -400 mV qui correspond à la frontière entre le domaine fragile et le domaine ductile, -500 mV vs. ECS qui correspond au premier domaine fragile et -1000 mV pour effectuer de la fragilisation par l'hydrogène. Les courbes de contrainte – allongement des trois nuances pour ces potentiels sont représentées en Figure 20.

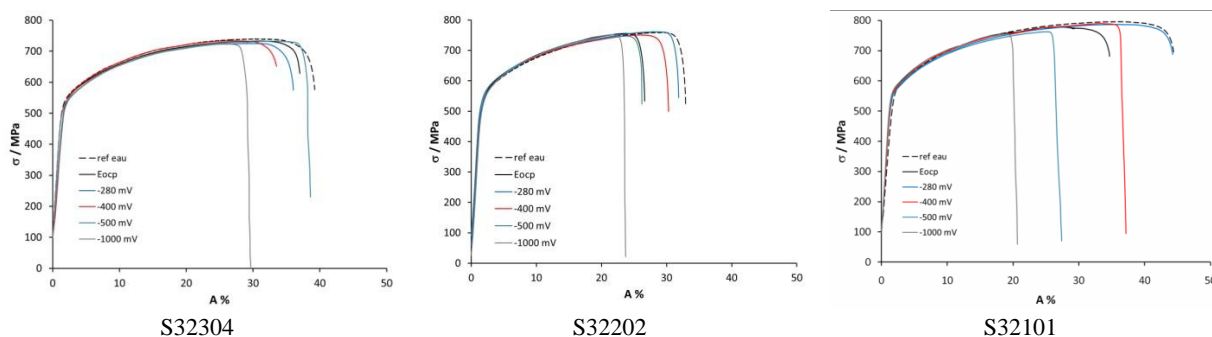


Figure 20 – Courbes de contrainte – allongement des essais de traction lente des trois nuances lean duplex dans NaCl 26 % pH 2 à température ambiante.



## 4 Comparaison des trois nuances lean duplex

La Figure 21 compare les courbes de contrainte – allongement de référence dans l’eau déionisée des trois nuances lean duplex et à potentiel libre dans NaCl 26 % pH 2. Malgré un allongement à rupture assez variable entre l’essai de référence et celui du milieu chloruré, les trois nuances rompent de manière ductile comme l’atteste la partie des courbes de traction correspondant à la striction des éprouvettes. Comme attendu, l’addition d’azote dans la composition des lean duplex provoque, tout comme le carbone, un durcissement interstitiel et par conséquent la nuance S32101 la plus riche en azote à une résistance mécanique plus élevée que la nuance S32202 qui est elle-même plus élevée que celle de la nuance S32304.

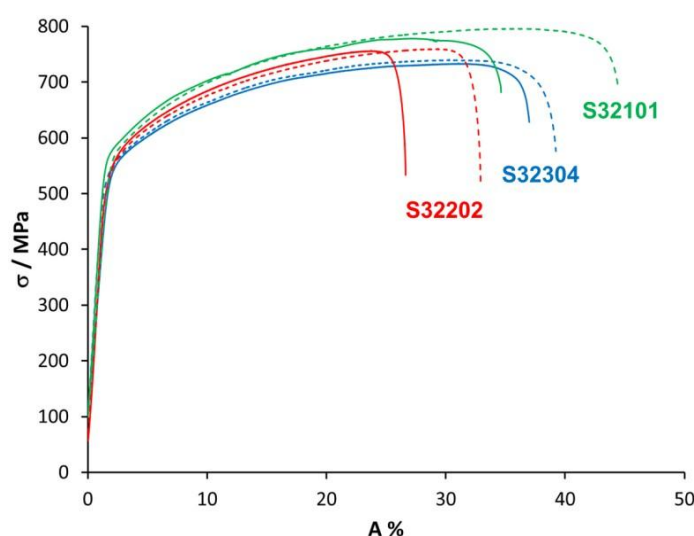


Figure 21 – Comparaison des courbes contrainte – allongement des trois nuances lean duplex à potentiel libre dans NaCl 26 % pH 2 à température ambiante, les courbes de référence dans l’eau pure sont en pointillées

La Figure 22 montre les courbes de traction des trois nuances pour les quatre potentiels imposés, à savoir -280 mV, -400 mV, -500 mV et -100 mV vs. ECS ainsi que leur courbe de référence dans l’eau déionisée. Tandis qu’à -280 mV vs. ECS les trois lean duplex rompent de manière ductile, il apparaît qu’à -400 mV vs. ECS l’éprouvette de la nuance S32101 est la seule à être fragile. A -500 mV vs. ECS, alors que les nuances S32304 et S32101 rompent de manière fragile, l’éprouvette nuance S32202 reste ductile. A -1000 mV, les trois nuances sont sensibles à la fragilisation par l’hydrogène sous chargement cathodique et la nuance S32101 est moins résistante vis-à-vis de ce mode d’endommagement que la nuance S32202 qui est elle-même moins résistante que la nuance S32304. Les strictions confirmant le caractère fragile ou ductile des éprouvettes sont mesurées en Figure 23 et montrées en Figure 24.

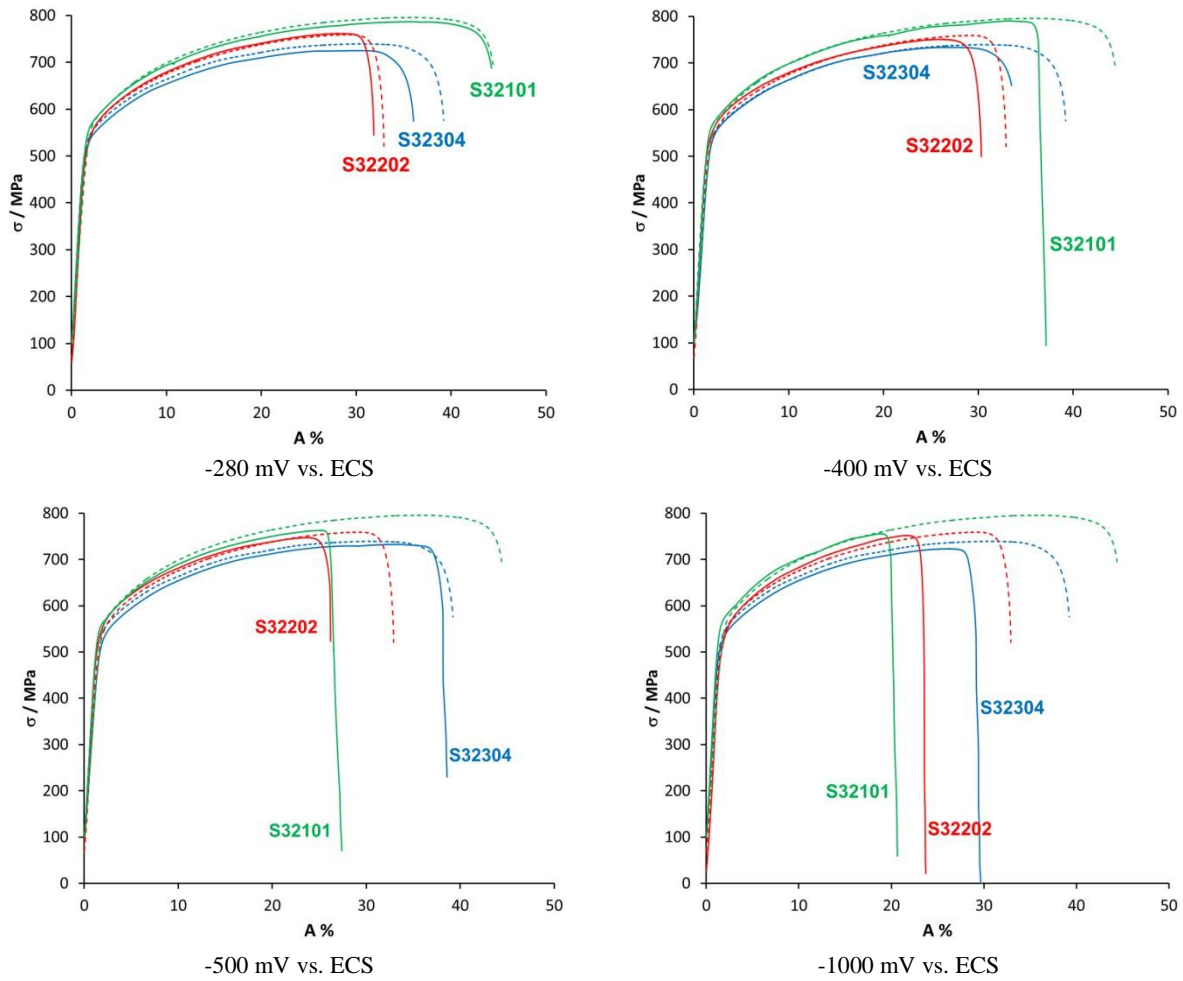


Figure 22 – Comparaison des courbes de contrainte – allongement des trois nuances lean duplex à potentiel imposé dans NaCl 26 % pH 2 à température ambiante, les courbes de référence dans l’eau pure sont en pointillées.

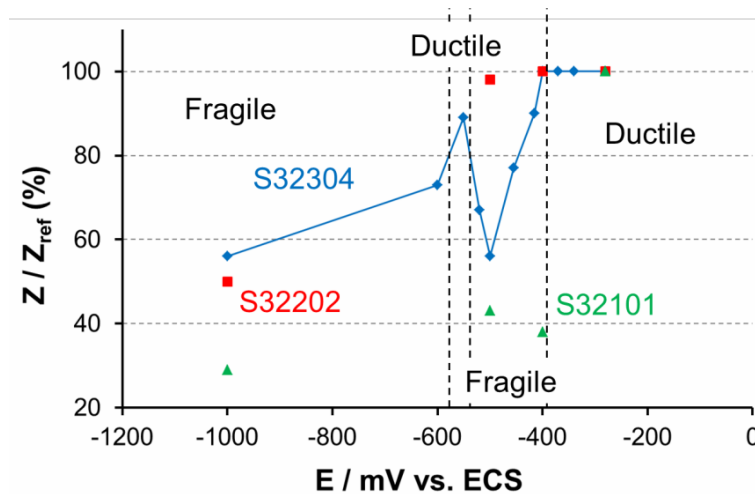


Figure 23 - Comparaison de l'évolution des strictions des trois nuances lean duplex à -280 mV, -400 mV, -500 mV et -1000 mV vs. ECS.

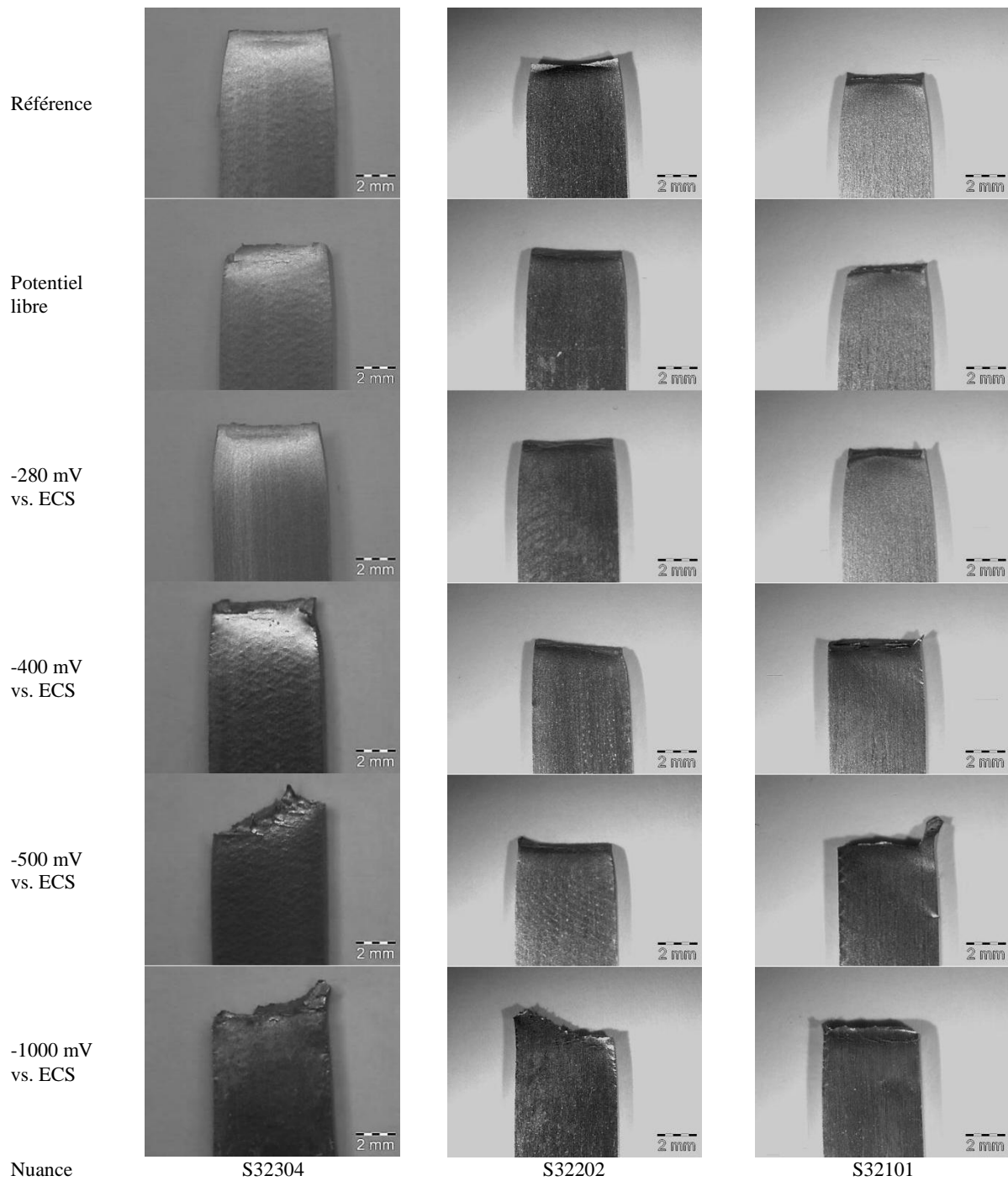


Figure 24 – Comparaison des macrographies des zones de striction des éprouvettes des trois nuances.

Ces résultats vis-à-vis des différences de sensibilité des trois nuances lean duplex en fonction du potentiel imposé soulèvent plusieurs questions, d'autant plus que les courbes de polarisation des trois nuances dans NaCl 26 % pH 2 sont très similaires en terme de courant cathodique (Figure 25). Ainsi lors de l'essai de fragilisation par l'hydrogène à -1000 mV, l'activité de l'hydrogène à la surface des aciers inoxydables ne peut être à l'origine des différences de résistance. Ni la variation entre l'épaisseur des tôles étudiées (la tôle de S32304 est plus épaisse que la tôle de S32101 elle-même plus épaisse que la tôle de S32202) ni leur biphasage (la tôle de S32202 contient plus de ferrite que la tôle de S32304 qui contient elle-même plus de ferrite que la tôle de S32101) ne suivent une évolution logique avec la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène. Seule leur résistance mécanique, associée à la teneur en azote de ces alliages semblent être liée. Il s'avèrerait que plus la nuance lean duplex est dure, plus celle-ci est sensible à la fragilisation à l'hydrogène (Figure 26).

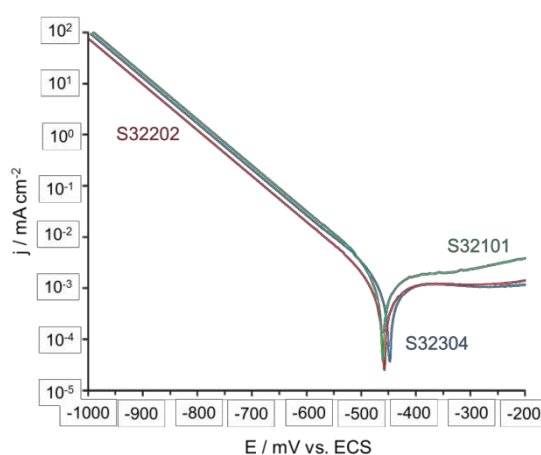


Figure 25 – Courbes de polarisation des trois nuances lean duplex dans NaCl 26 % pH 2 à température ambiante. Les courants cathodiques liés à l'activité de l'hydrogène à la surface des trois nuances sont du même ordre de grandeur.

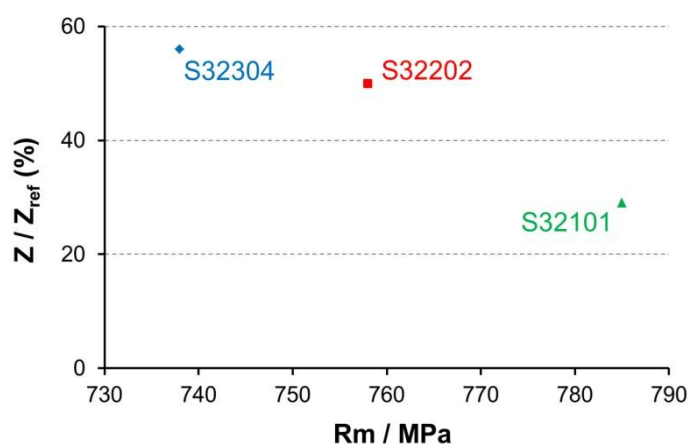
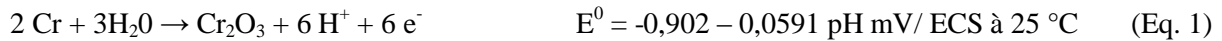


Figure 26 – Evolution de la réduction de striction à -1000 mV vs. ECS en fonction de la résistance mécanique.

De même les résultats aux potentiels -400 mV et -500 mV vs. ECS doivent être discutés. Alors qu'à -1000 mV les aciers inoxydables se retrouvent dépourvus de film passif, celui-ci est présent à -500 mV vs. ECS comme l'indique les potentiels standards de formation de l'oxyde de chrome [16].



Par conséquent, le film passif joue certainement un rôle essentiel à la sensibilité des trois nuances vis-à-vis de la fissuration sous contrainte à ces deux potentiels. Il a été vu au chapitre précédent que la nuance S32101 a le pH de dépassivation le plus élevé suivi de la nuance S32304 puis de la nuance S32202, ce paramètre relié au PREN de chacune des phases est un indicateur de la stabilité des films passifs des trois nuances et va dans le sens des différences de résistance à la fissuration des trois nuances aux potentiels -400 mV et -500 mV vs. ECS. Ainsi, la nuance S32101 qui a le film passif le moins stable est l'unique nuance qui fissure à -400 mV vs. ECS, la nuance S32202 qui a le film passif le plus résistant est l'unique nuance qui ne fissure pas à -500 mV vs. ECS (Figure 27).

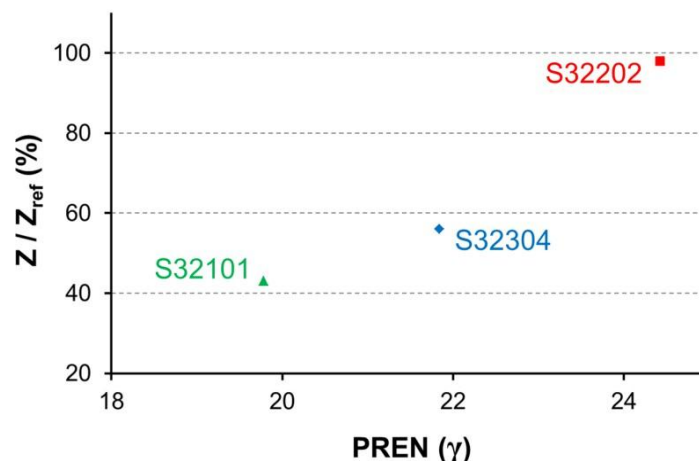


Figure 27 – Evolution de la réduction de striction à -500 mV vs. ECS en fonction du PREN de la phase austénitique.

## 5 Discussion sur le mode d'endommagement

Contrairement aux essais à -1000 mV vs ECS pour lesquels le mode d'endommagement par fragilisation par l'hydrogène est clairement identifiable, les essais aux alentours de -500 mV vs. ECS sont plus énigmatiques. L'observation par W.-T. Tsai et al. [15] des coupes transversales des échantillons de la nuance S32205 fissurés à -400 mV et -1500 mV vs. ECS montre une propagation similaire pour les deux potentiels s'effectuant dans la phase ferritique (Figure 28).

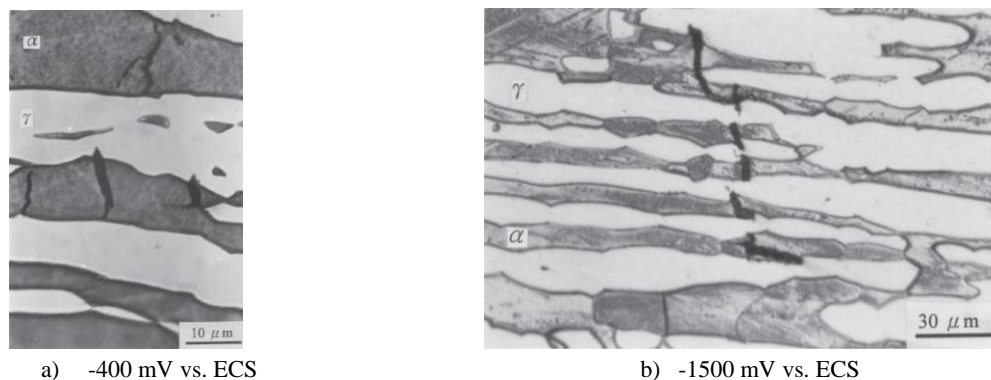


Figure 28 – Micrographies optiques en coupe transversale de la nuance S32205 après des essais de traction lente dans NaCl 26 % pH 2 à -400 mV vs. ECS (a) et -1500 mV vs. ECS (b) [15].

Ainsi, si le mode d'endommagement aux alentours de -500 mV vs. ECS semble relié à la stabilité du film passif (Figure 27) et à la cinétique de repassivation de celui-ci, l'hydrogène semble aussi jouer un rôle fondamental. Afin de vérifier quelle est la contribution dominante à la fissuration sous contrainte sous ce potentiel, des essais avec des vitesses de déformation de  $3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  et  $3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  ont été réalisés. Les résultats de ces essais indiquent que la diffusion de l'hydrogène contrôle la fissuration du matériau comme lors des essais aux potentiels cathodiques, avec une diminution de l'allongement à rupture avec la diminution de la vitesse de déformation et même l'absence de fissuration à -500 mV vs. ECS à la vitesse de  $3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (Figure 29 et Figure 30). Par conséquent, sous ce potentiel, au même titre que la stabilité du film passif, la diffusion de l'hydrogène contrôle la fissuration du matériau. Ce mode de fissuration se distingue de la CSC liée à la dissolution anodique du fait que l'hydrogène apporté au matériau ne provient pas de la réaction cathodique associée à la dissolution anodique qui s'effectue à la suite de la rupture mécanique du film passif mais provient de la légère polarisation cathodique imposée au matériau.

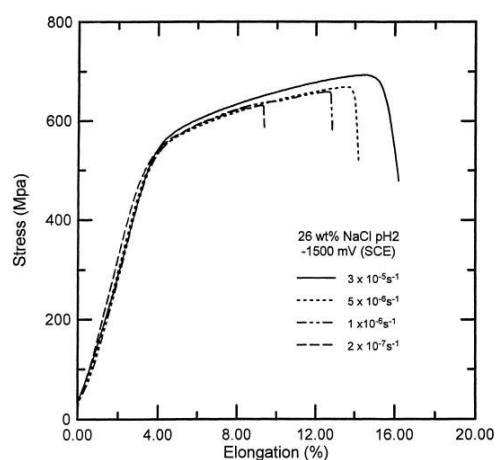


Figure 29 - Influence de la vitesse de déformation sur la sensibilité à la fragilisation à l'hydrogène de la nuance S32205 dans NaCl pH 2 sous polarisation cathodique [17].

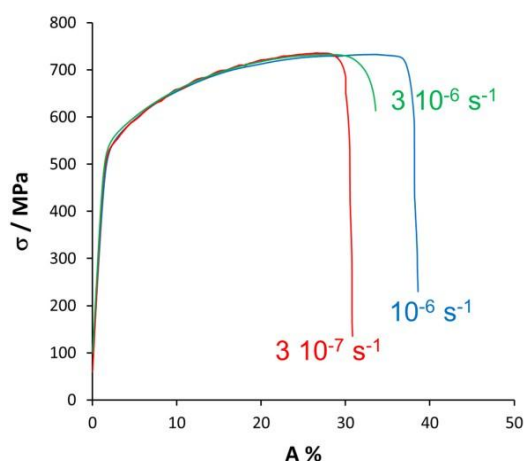


Figure 30 - Influence de la vitesse de déformation sur la sensibilité à la fissuration sous contrainte de la nuance S32304 dans NaCl pH 2 à -500 mV vs. ECS.

## 6 Conclusion

Une étude exploratoire ayant pour but de réaliser des fissures de CSC sur les nuances lean duplex sous pression atmosphérique a été étudiée. Deux domaines de potentiels aboutissant à de la fissuration sous contrainte ont été mis en avant, un premier aux potentiels cathodiques fissurant le matériau par fragilisation par l'hydrogène et dont la résistance dépend de la résistance mécanique de l'alliage, et un second plus méconnu dont le mode de fissuration se rapproche de la fragilisation par l'hydrogène en présence de film passif. La résistance à ce mode de fissuration dépend de la stabilité du film passif de l'acier inoxydable.

De nombreuses questions restent en suspens au sujet de ces résultats, notamment sur la présence d'un domaine de non sensibilité à la fissuration aux alentours de -550 mV vs. ECS. De manière générale le mécanisme de réduction des films passifs au cours d'une polarisation cathodique reste non compris et est certainement un point clef à étudier par la suite pour apporter des réponses sur l'origine de ce domaine. La mise en lumière de tous les points d'ombre entourant ces essais de traction lente à potentiel imposé est nécessaire afin d'apporter une base scientifique solide à cette nouvelle méthode de classement des lean duplex vis-à-vis de la fissuration sous contrainte.

## 7 Bibliographie

- [1] CEFRACOR. « Les différentes formes de corrosion aqueuse », in *Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion*, pp. 76-82.
- [2] H. Eriksson, S. Bernhardsson. « The applicability of Duplex Stainless Steel in sour environments ». *Corrosion*, vol. 47, no 9, pp. 719-727, 1991.
- [3] M. Barteri, L. Scoppio, A. Tamba. « The performance of corrosion resistant OCTG in oilfield environment through laboratory testing », presented at the *International conference on stainless steels*, Chiba, p. 249, 1991.
- [4] R. Oltra, A. Desestret, E. Mirabal, J. P. Bizouard. « The stress corrosion cracking of duplex stainless steels in environments containing chlorides and H<sub>2</sub>S. Study of the ferrite phase behaviour ». *Corrosion Science*, vol. 27, no 10-11, pp. 1251-1269, 1987.
- [5] R. K. S. Raman, W. H. Siew. « Role of nitrite addition in chloride stress corrosion cracking of a super duplex stainless steel ». *Corrosion Science*, vol. 52, no 1, pp. 113-117, 2010.
- [6] R. F. A. Petterson, E. Johansson. « Stress corrosion resistance of duplex grades », presented at the *Duplex World 2010 Conference Proceedings*, Beaune, France, 2010.
- [7] G. Herbsleb, W. Schwenk. « The influence of dynamic mechanical parameters on stress corrosion cracking of steel - A review ». *Corrosion*, vol. 41, no 8, pp. 431-437, 1985.
- [8] D. R. McIntyre, R. D. Kane, S. M. Wilhelm. « Slow Strain Rate Testing for Materials Evaluation in High-Pressure H<sub>2</sub>S environments ». *Corrosion*, vol. 44, no 12, pp. 920-926, 1988.
- [9] R. N. Parkins. « Slow Strain Rate Testing - 25 years' Experience », in *Slow Strain Rate Testing for the Evaluation of Environmentally Induced Cracking - Research and Engineering Applications*, ASTM., Russel D. Kane, pp. 7-22, 1993.
- [10] M. Onoyama, N. Hayashi, K. Shitani, T. Suehiro. « Evaluation of corrosion resistance of a duplex stainless steel in H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-chloride environments », *Journal of Materials for Energy Systems*, vol. 5, no 2, pp. 97-104, 1983.
- [11] P. Combrade. « Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion », in *Les aciers inoxydables*, Les Ulis, Les Editions de Physique, pp. 335-410, 1990.
- [12] R. N. Parkins. « Predictive approaches to stress corrosion cracking failure ». *Corrosion Science*, vol. 20, pp. 147-166, 1980.



- [13] R. W. Staehle. « Stress corrosion cracking of the Fe-Cr-Ni alloy system », in *The theory of the stress corrosion cracking in alloys*, OTAN., J. C. Scully, p. 223, 1971.
- [14] D. Desjardins, M. Puiggali, F. Vaillant. « Méthodes d'étude de la corrosion sous contrainte ». *Matériaux et Techniques*, numéro spécial Corrosion sous Contrainte, pp. 7 - 15, 1988.
- [15] W.-T. Tsai, S.-L. Chou. « Environmentally assisted cracking behavior of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution ». *Corrosion Science*, vol. 42, no 10, pp. 1741-1762, 2000.
- [16] M. Pourbaix. *Atlas D'équilibres Electrochimiques*, Pergamon Press, 1966.
- [17] S.-L. Chou, W.-T. Tsai. « Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution », in *Materials Chemistry Physics*, vol. 60, no 2, pp. 137-142, 1999.

# CHAPITRE 4

## Etude de la fissuration assistée par l'environnement en présence de sulfure d'hydrogène

### Table des matières

1	Etude bibliographique .....	95
1.1	L'entrée de l'hydrogène dans le métal .....	95
1.1.1	Le chargement cathodique.....	95
1.1.2	Le transfert direct de proton .....	96
1.1.3	Influence de la présence de sulfure d'hydrogène .....	97
1.2	Le comportement de l'hydrogène dans le métal.....	98
1.2.1	Etats et localisations .....	98
1.2.2	Interactions hydrogène-plasticité.....	100
1.3	Caractérisation des milieux pétroliers .....	100
1.3.1	Influence de la teneur en H <sub>2</sub> S .....	102
1.3.2	Influence de la teneur en chlorure .....	105
1.3.3	Influence de la température .....	106
1.3.4	Influence du pH.....	107
1.4	Conditions de fissuration et modes de ruptures.....	109
2	Expériences .....	111
2.1	Eprouvettes.....	111
2.2	Montage expérimental .....	111
2.3	Milieux utilisés .....	112
2.4	Procédures .....	112
3	Influence de la température et du pH sur la sensibilité à l'EAC de la nuance S32304 .....	114
3.1	Résultats des essais de traction lente .....	114
3.2	Observation du mode de propagation, transition entre SSC et CSC .....	116

*Chapitre 4 : Etude de la fissuration assistée par l'environnement en présence d'H<sub>2</sub>S*

---

3.2.1	20 °C.....	117
3.2.2	50 °C.....	120
3.2.3	90 °C.....	122
3.2.4	Synthèse des résultats .....	123
3.3	Discussion .....	123
4	Comparaison de la résistance des trois nuances lean duplex.....	126
4.1	Analyse de la fissuration à pH 2,8.....	128
4.2	Analyse de la fissuration à pH 4,5.....	129
4.3	Analyse de la fissuration à pH 3,5.....	130
5	Conclusion.....	132
6	Bibliographie.....	133

## 1 Etude bibliographique

L'industrie de production pétrolière et gazière est particulièrement sujette à des problèmes de corrosion sous contrainte en raison des conditions sévères d'exploitation des matériaux (température, chlorures, pH, dioxyde de carbone, sulfure d'hydrogène...). Parmi tous ces paramètres la présence de sulfure d'hydrogène, H<sub>2</sub>S, est le facteur qui rend ces milieux si singuliers et si susceptibles d'endommager les matériaux par la fissuration sous contrainte. Le sulfure d'hydrogène se comporte dans l'eau comme un diacide et libère deux protons selon les réactions suivantes :



Dans le cas des aciers inoxydables, il peut alors intervenir une réaction de corrosion généralisée correspondant à la formation de sulfure métallique non protecteur, comme par exemple le sulfure de fer :



Cependant en présence d'H<sub>2</sub>S, ce n'est pas la formation de sulfure métallique qui est le risque le plus important pour les matériaux mais bien l'EAC. En effet, l'H<sub>2</sub>S agit comme un promoteur d'entrée d'hydrogène dans les matériaux et fragilise ainsi leur structure.

### 1.1 L'entrée de l'hydrogène dans le métal

L'entrée de l'hydrogène dans un métal provient de la mise en contact de sa surface avec un environnement contenant une source d'hydrogène (H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>,...). Les mécanismes d'incorporation de l'hydrogène dans le métal et en particulier le rôle du sulfure d'hydrogène restent à l'heure actuelle des sujets très controversés.

#### 1.1.1 Le chargement cathodique

La réaction cathodique de réduction du proton dans un environnement acide a été le sujet de nombreuses études dans les années 1960 qui ont abouti à un mécanisme de chargement de la surface en hydrogène en deux étapes [1]–[3]. La première étape consiste en la désolvatation de l'ion oxonium H(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>+</sup> près de la surface du métal :



La deuxième étape est la réaction de Volmer qui consiste en l'adsorption électrochimique du proton à la surface du métal à partir d'un transfert électronique à travers la double couche électrique de l'interface entre le métal et la solution :



L'hydrogène atomique ainsi adsorbé peut alors se recombiner en dihydrogène gazeux selon la réaction de Tafel (Eq. 6) ou de Heyrovsky (Eq. 7) ou encore pénétrer dans le métal (Eq. 8).



De par ces dernières équations, seulement une faible partie de l'hydrogène adsorbé en surface pénètre dans le cœur du métal. Il est intéressant de noter que l'hydrogène est présent dans le métal sous la forme protonique et non atomique [4]. En effet, contrairement au carbone ou à l'azote, éléments de faibles tailles très électronégatifs, qui sont présents dans le métal sous la forme d'atomes interstitiels, l'hydrogène est quant à lui un donneur d'électron et par conséquent il se comporte chimiquement comme un élément métallique. Dans le métal l'hydrogène prendrait donc la forme d'un proton et d'un électron de conduction (libre, délocalisé).

### 1.1.2 Le transfert direct de proton

Depuis les années 2000, les travaux de J. L. Crolet [4] décrivent une nouvelle théorie en marge du mécanisme classique de pénétration de l'hydrogène dans le métal. Selon cet auteur, sans exclure les réactions de recombinaison de l'hydrogène en dihydrogène, le chargement en hydrogène s'effectuerait par un transfert direct des protons de la solution vers le cœur du métal. La réaction totale de corrosion impliquerait alors un échange cationique entre le métal et l'électrolyte (Figure 1), selon une équation prenant la forme suivante dans le cas du fer :



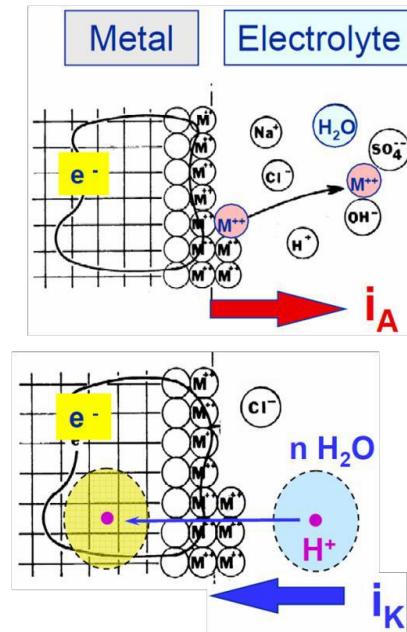


Figure 1 – Schéma de la réaction de transfert direct du proton,  $i_A$  : courant anodique,  $i_K$  : courant cathodique [4].

Sur ce schéma, le proton solvaté en solution pénètre dans le métal sans changement d'état. Le métal est quant à lui constitué d'un réseau cristallin de cations métalliques dont la cohésion est assurée par un gaz d'électrons de conduction.

### 1.1.3 Influence de la présence de sulfure d'hydrogène

Plusieurs hypothèses tentent d'expliquer l'action du sulfure d'hydrogène en tant que promoteur de la pénétration de l'hydrogène dans le métal. Une première évoque un effet poison d' $H_2S$ . Les molécules d' $H_2S$  s'adsorbent à la surface du métal sur les mêmes sites que ceux de l'hydrogène et ainsi inhiberaient sa recombinaison en dihydrogène [5]. Une deuxième hypothèse considère que l' $H_2S$  abaisse la barrière d'énergie entre le métal et l'hydrogène adsorbé en surface [6]. Dans les deux théories, l'entrée dans le métal de l'hydrogène adsorbé s'en trouverait favorisée.

Dans le cas de la théorie de Crolet [4] sur le transfert direct de proton, l'étape intermédiaire d'hydrogène adsorbé en surface est inexistante. Les molécules d' $H_2S$  joueraient donc un tout autre rôle. Selon Crolet le proton est une charge électrique ponctuelle non polarisable (dont le nuage électronique ne peut se déformer facilement sous l'action d'un champ électrique). Ainsi, à l'approche d'un réseau métallique, celui-ci provoquerait une très forte perturbation électrique. Il ne peut donc pas traverser tel quel une interface fortement électrisée telle que la surface d'un métal. Il a besoin d'un

"médiateur électrique" pour masquer sa charge et les adsorbats HS<sup>-</sup><sub>ads</sub> et H<sub>2</sub>S<sub>ads</sub> peuvent jouer ce rôle, et de la sorte catalyser le transfert direct de proton selon le mécanisme suivant (Figure 2).

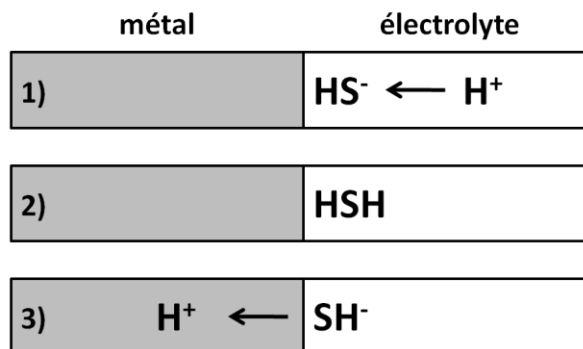


Figure 2 – Schéma de la catalyse du transfert direct de proton par HS<sup>-</sup> [4].

## 1.2 Le comportement de l'hydrogène dans le métal

L'hydrogène est bien connu pour fragiliser leur structure et joue ainsi un rôle particulier dans les phénomènes d'endommagement tels que la corrosion sous contrainte. L'association d'un champ de contraintes locales élevées et d'une forte concentration en hydrogène peut causer la rupture du métal à des contraintes appliquées bien inférieures qu'en absence d'hydrogène.

### 1.2.1 Etats et localisations

Au sein du métal l'hydrogène peut se trouver principalement sous deux états. D'une part sous forme d'hydrogène diffusible en solution solide dans les sites interstitiels. D'autre part sous la forme d'hydrogène piégé localisé sur les défauts microstructuraux. La solubilité de l'hydrogène dans le métal dépend ainsi du réseau cristallin, du nombre de sites de piégeage et de la température.

De par sa petite taille, sa faible masse, et le nombre de sites interstitiels disponibles, la diffusion de l'hydrogène est aisée dans les aciers inoxydables. Elle tient pour origine le gradient de concentration en hydrogène entre la surface et le cœur du métal et peut être accentuée par un gradient de température, l'existence d'un champ électrique ou encore un gradient de contrainte. Cependant, de par son caractère métallique [4], l'hydrogène diffuse sous la forme de proton dans les sites interstitiels et transfère toute sa charge électronique aux atomes voisins. Par conséquent, l'apport en électrons induit une distorsion notable du réseau reflétée par le volume molaire partiel relativement élevé de l'hydrogène dans le fer, 2 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> [7]. La présence d'hydrogène par son apport en électrons favorise





### 1.2.2 Interactions hydrogène-plasticité

D'autres mécanismes de transport de l'hydrogène dans l'acier sont possibles. Le premier concerne le phénomène de court-circuit de diffusion associé à la présence de défauts linéaires, tels que les dislocations, ou planaires, tels que les joints de grains. Ces défauts constituent des lieux où la diffusion est plus rapide et préférentielle. Ce phénomène n'intervient que pour des structures dont le coefficient de diffusion de l'hydrogène est peu élevé, ainsi s'il n'est pas observé dans la phase ferritique il peut apparaître le long des joints de grains de la phase austénitique et des interphases des structures biphasées [8].

Les autres phénomènes de transport de l'hydrogène nécessitent l'introduction de la notion de « piège mobile » et concernent particulièrement les dislocations impliquées dans les interactions hydrogène-plasticité. Ces interactions impliquent à la fois un effet de l'hydrogène sur la création de dislocations et un effet des dislocations sur le transport de l'hydrogène. Associé à la présence d'hydrogène, le relâchement des contraintes d'élasticité par déformation plastique générerait des défauts ponctuels et des dislocations. Les dislocations mobiles ainsi injectées assisteraient quant à elles le transport de l'hydrogène vers les zones de fortes contraintes. Par conséquent, ces deux effets réunis pourraient promouvoir la propagation d'une fissure et constituent donc la base de certains mécanismes de fragilisation comme le modèle de Magnin « Corrosion Enhanced Plasticity Model » [10], le modèle d'adoucissement localisé de Lynch [11], ou encore le modèle de Birnbaum « Hydrogen Enhanced Localised Plasticity » [12]. Cependant, d'après J. Chêne [7], les fondements physiques d'un transport « longue distance » dans les matériaux polycristallins restent à préciser en relation avec l'effet probable d'un mouvement collectif de dislocations.

### 1.3 Caractérisation des milieux pétroliers

Les aciers duplex inoxydables, avec leurs propriétés mécaniques élevées et leur bonne résistance à la corrosion, représentent une excellente solution technico-économique pour des applications dans les domaines pétrolier et gazier. Cependant, il est connu qu'en présence de sulfure d'hydrogène et de chlorure ces alliages peuvent souffrir aussi bien de corrosion généralisée, que de corrosion localisée ou encore de différentes formes de fissurations assistées par l'environnement (EAC) comme la fragilisation par l'H<sub>2</sub>S (SSC, Sulphide Stress Cracking) ou la corrosion sous contrainte (CSC) assistée par l'H<sub>2</sub>S :

- La SSC est définie littéralement comme une forme de fragilisation par l'hydrogène du métal (HISC, Hydrogen Induced Stress Cracking) pour laquelle l'hydrogène est issu de la

corrosion généralisée de la surface du métal. L'entrée de l'hydrogène produit est promue par la présence d'H<sub>2</sub>S.

- La CSC assistée par l'H<sub>2</sub>S correspond à une fissuration du métal liée à un processus anodique de corrosion localisée en présence d'eau et d'H<sub>2</sub>S.

Des représentations schématiques mettant en exergue des différences entre la SSC et la CSC assistée par l'H<sub>2</sub>S sont proposées en Figure 3.

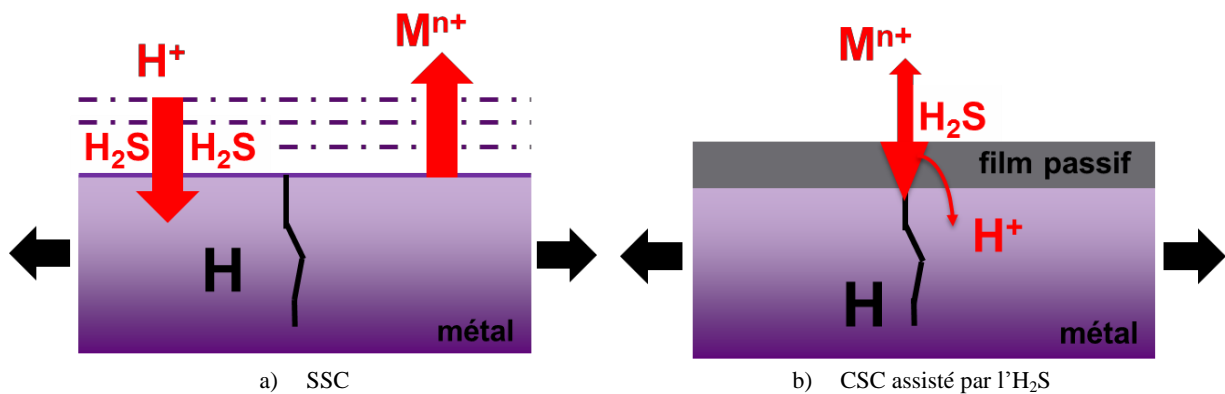


Figure 3 – Schémas représentant les différentes formes d'EAC : la SSC associée à la corrosion généralisée (a) et la CSC assisté par l'H<sub>2</sub>S associée à corrosion localisée (b).

Depuis les 40 dernières années, un grand nombre d'études a été publié sur la résistance des duplex dans les environnements contenant de l'H<sub>2</sub>S. En particulier pour les milieux reproduisant les conditions d'utilisation des matériaux sur les lieux d'exploitation du pétrole, la sévérité des essais d'EAC dépend de multiples facteurs. La limite d'utilisation des aciers inoxydables duplex pour l'industrie pétrolière est la résultante d'une fonction complexe de nombreux paramètres tels que la température, la concentration en chlorure, le pH, la pression partielle en sulfure d'hydrogène et en dioxyde de carbone, les contraintes... En conséquence, il est impossible d'obtenir des résultats complets pour ces aciers et seules des tendances de résistance à l'EAC peuvent être exprimées. Le plus souvent celles-ci sont représentées sous la forme de diagramme délimitant les domaines d'EAC en fonction de la teneur en H<sub>2</sub>S et de la concentration en chlorure ou de la température (Figure 4).

Ces résultats sont partiels et peuvent conduire par simplification à la pénalisation de certains aciers au profit d'alliages plus sophistiqués sans que ce choix soit véritablement profitable. C'est le cas lorsque les études sont réalisées dans les milieux très fortement acides en présence d'une grande quantité de chlorures. En effet, si des essais dans de telles conditions présentent un intérêt académique certain, ces milieux ne correspondent en rien aux conditions industrielles les plus fréquentes. En

conséquence, il est nécessaire de préciser avec exactitude les paramètres des essais de laboratoire et de connaître les conditions de service des aciers afin d'éviter de tirer des conclusions arbitraires à partir d'expériences de laboratoire [14].

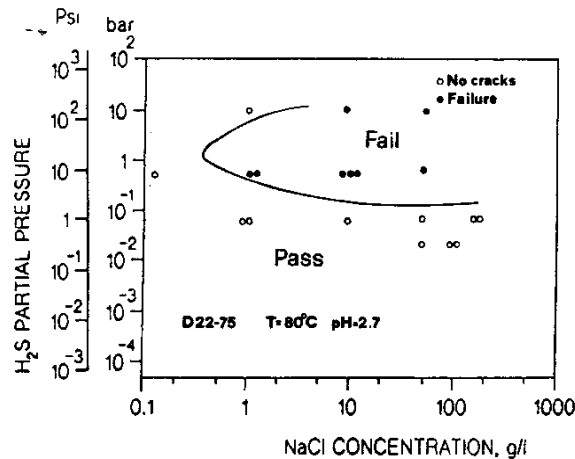


Figure 4 – Diagramme H<sub>2</sub>S – [Cl<sup>-</sup>] pour un duplex à 22 %Cr [13].

Un milieu très largement utilisé pour étudier la résistance à l'EAC des matériaux en présence d'H<sub>2</sub>S, est celui proposé par la « National Association of Corrosion Engineers ». Il est caractérisé par un ajout de 50 g L<sup>-1</sup> de chlorure de sodium dans de l'eau distillée, acidifié par 5 g L<sup>-1</sup> d'acide acétique et saturé en H<sub>2</sub>S à température ambiante [15]. Son pH n'est pas imposé mais est souvent aux alentours de 2,8. Si ce milieu est très agressif par rapport à la plupart des environnements de production en regard de la tendance à produire une dégradation liée à l'hydrogène, ce milieu l'est considérablement moins en regard de la corrosion sous contrainte par dissolution anodique [15]. Bien que la représentativité de cet essai soit discutable, celui-ci semble tout de même approprié à l'évaluation des aciers inoxydables duplex par la discrimination qu'il apporte lors des essais de traction lente.

### 1.3.1 Influence de la teneur en H<sub>2</sub>S

La présence de sulfure d'hydrogène dans une solution acide contenant des chlorures diminue fortement le potentiel de corrosion. Ce phénomène traduit l'activation des processus anodiques en présence d'H<sub>2</sub>S. L'augmentation de la dissolution anodique associée à la présence de soufre conduit à la formation d'un film de sulfure métallique et en particulier de sulfure de nickel comme le montrent les courbes de polarisation [16], [17] (Figure 5).

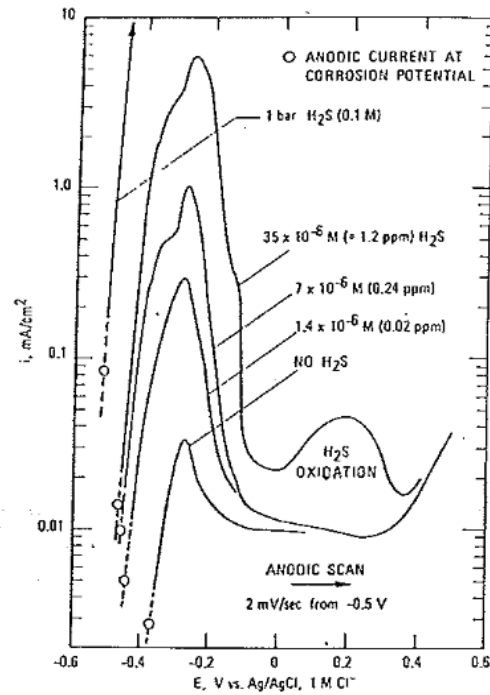


Figure 5 – Influence de la teneur en H<sub>2</sub>S sur la dissolution anodique (0,1 M HCl / 1 M NaCl) [17].

La formation de sulfure métallique à la surface de l'acier inoxydable dépassivé libère des protons (Eq. 3). Cette production de H<sup>+</sup> provoque une accélération des phénomènes de corrosion localisée due à l'amplification du phénomène d'acidification locale en fond de défaut. Par conséquent, dans les milieux chlorurés acides, la présence d'H<sub>2</sub>S diminue fortement le potentiel de piqûration [18], [19] et semble favoriser l'amorçage de la corrosion sous contrainte. La cinétique de propagation des fissures semble être également influencée par l'intervention de l'H<sub>2</sub>S sur le processus de repassivation, en plus de favoriser la dissolution anodique.

Les essais d'EAC sur les aciers biphasés montrent que ces derniers sont très sensibles à une faible pression partielle d'H<sub>2</sub>S. De nombreux laboratoires ont tenté de déterminer une teneur critique en H<sub>2</sub>S en dessous de laquelle le phénomène de corrosion sous contrainte ne peut se produire. Les valeurs de pression partielle obtenues sont très différentes selon le matériau et varient de 0,001 MPa à 0,01 MPa [18], [20], [21] (Figure 6).

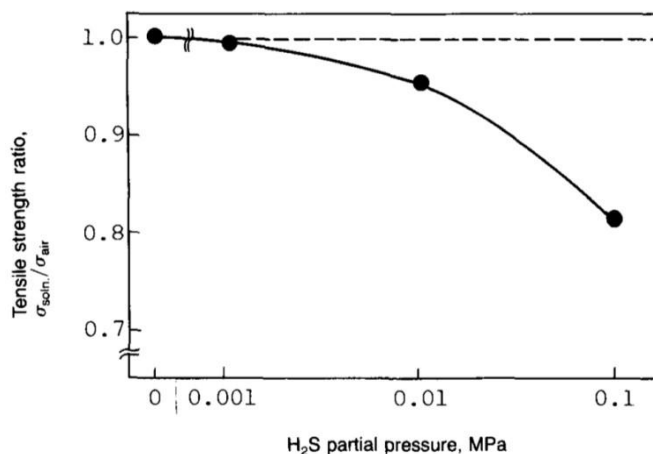


Figure 6 – Influence de la pression partielle en H<sub>2</sub>S sur la résistance à la corrosion sous contrainte d'un duplex standard dans un milieu dérivé de la solution NACE A [21].

Les aciers inoxydables duplex semblent moins sensibles à l'EAC lorsque la température est supérieure à 100°C ou que la pression d'H<sub>2</sub>S devient trop élevée à température ambiante (Figure 7) [22]. Dans le premier cas, l'amélioration de la résistance à l'EAC paraît être liée à la corrosion généralisée qui prend le pas sur la corrosion localisée du matériau et provoquerait de la SSC et non pas de la CSC. Dans le second cas, celle-ci semble être due à la formation d'une couche de sulfure protecteur [23], [24].

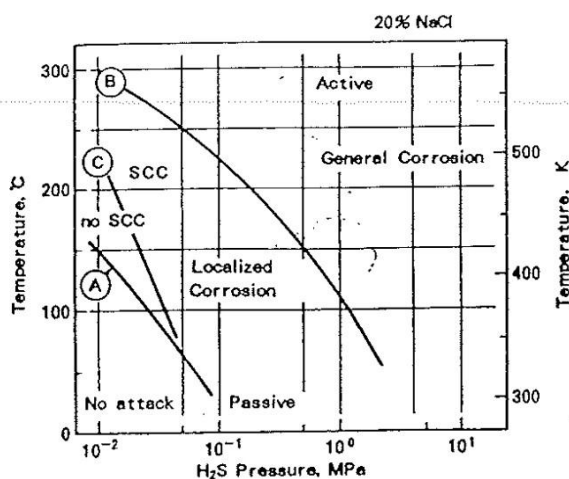


Figure 7 – Transitions morphologiques des phénomènes de corrosion des aciers duplex [22].

Le rôle du sulfure d'hydrogène semble être double au niveau du mécanisme de fissuration. En effet, celui-ci favorise la dissolution anodique et l'acidification locale tout en catalysant l'absorption de l'hydrogène dans le métal (cf. paragraphe 1.1.3). Cette absorption d'hydrogène peut alors fragiliser

la phase ferritique des duplex et conduire à une rupture pour une contrainte inférieure à la limite d'élasticité [25].

### 1.3.2 Influence de la teneur en chlorure

Il a été vu précédemment, que de très hautes teneurs en chlorures peuvent provoquer de la corrosion sous contrainte en l'absence de sulfure d'hydrogène, mais l'inverse, c'est-à-dire fortes teneurs en H<sub>2</sub>S et absence de chlorures, n'est pas observé. Les résultats des essais d'EAC montrent que la sensibilité en présence d'H<sub>2</sub>S dépend de la concentration en chlorure et que le phénomène de fissuration sous contrainte n'apparaît pas pour des teneurs en chlorure trop faibles [21]. L'augmentation de la concentration en chlorures dans un milieu saturé en H<sub>2</sub>S avec un pH de 2,7 à 90°C diminue la contrainte limite de sensibilité à la fissuration sous contraintes d'un acier duplex (Figure 8) [26].

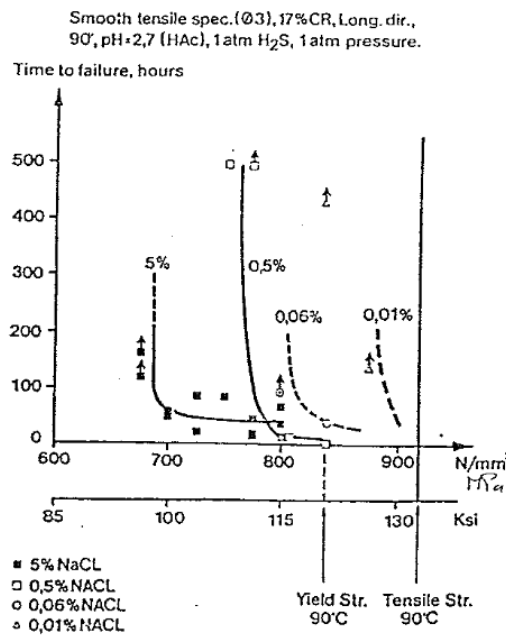


Figure 8 – Influence de la teneur en chlorure sur la sensibilité à l'EAC d'un acier biphasé [26].

Toutefois, une augmentation trop importante de la concentration en chlorures abaisse la solubilité du sulfure d'hydrogène, réduisant ainsi l'impact de l'H<sub>2</sub>S sur la résistance à l'EAC. Par conséquent, il existerait une concentration critique en chlorures au-delà de laquelle la susceptibilité à l'EAC diminue (Figure 9) [21].

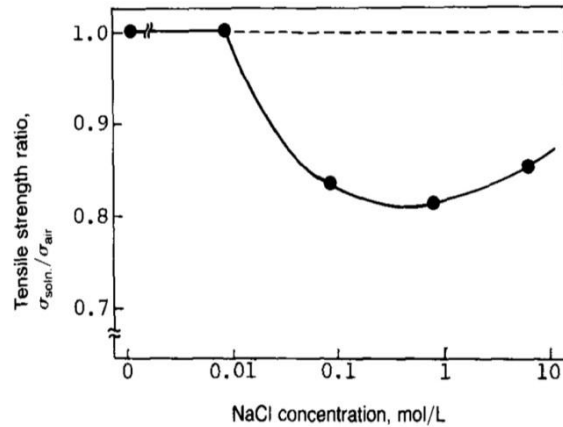


Figure 9 – Présence d'une concentration critique en chlorure sur la sensibilité à l'EAC d'un duplex standard [21].

Pour un acier biphasé à 22 % de chrome, la fissuration n'est possible qu'au-dessus de 100 g L<sup>-1</sup> (1,7 M) à 22 °C, tandis qu'à 80 °C une concentration inférieure à 0,1 g L<sup>-1</sup> (1,7 10<sup>-3</sup> M) peut provoquer de la CSC (Figure 10) [27]. Ce résultat traduit la synergie de la température et de la concentration en chlorures sur le phénomène d'EAC.

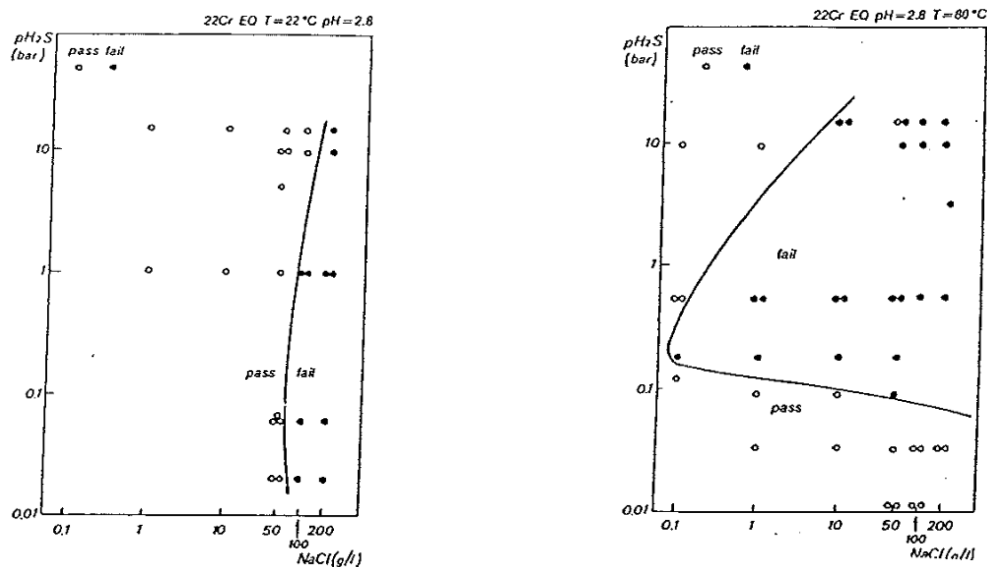


Figure 10 – Influence de la concentration en chlorure sur la sensibilité à l'EAC à 22 °C et 80 °C [27].

### 1.3.3 Influence de la température

De nombreux auteurs mentionnent l'existence sur les aciers inoxydables duplex d'un minimum de résistance à la fissuration sous contrainte pour des températures entre 80 et 100 °C (Figure 11) [21], [28]. Ce comportement spécifique semble indiquer la présence de deux mécanismes de rupture, à

savoir la fragilisation par l'hydrogène de la microstructure qui prévaut à température ambiante et la dissolution anodique liée à la présence de sulfure d'hydrogène et de chlorures qui augmente avec la température [16], [18], [20], [27].

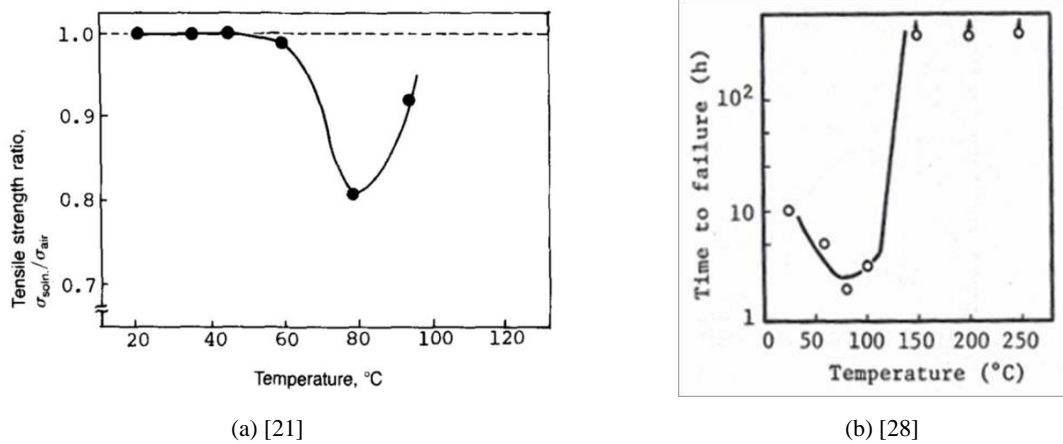


Figure 11 – Influence de la température sur la résistance à l'EAC de duplex.

A 20 °C, la propagation préférentielle des fissures dans la phase ferritique et autour des îlots d'austénite serait très similaire à la fragilisation par l'hydrogène observée sous potentiel cathodique. A partir de 50 °C, le nombre de piqûres et d'amorces dues à la corrosion localisée augmenterait considérablement montrant ainsi l'influence de la température sur les mécanismes de fissuration assistée par la dissolution anodique. Pour les températures supérieures à 100 °C, la décroissance de la sensibilité à la fissuration sous contrainte semblerait être liée à une diminution de l'activité de l'hydrogène et à une augmentation de la vitesse de corrosion causant l'émoussement des amorces de corrosion localisée [24], [25], [29].

#### 1.3.4 Influence du pH

Le pH du milieu contrôle les réactions de dissolution anodique, par conséquent il est un facteur prépondérant du phénomène d'EAC des duplex en présence d'H<sub>2</sub>S. Ainsi lorsque le pH du milieu d'essai passe de 2,5 à 3,9, la susceptibilité des aciers biphasés à 22 % de chrome se trouve être fortement diminuée (Figure 12) [30].



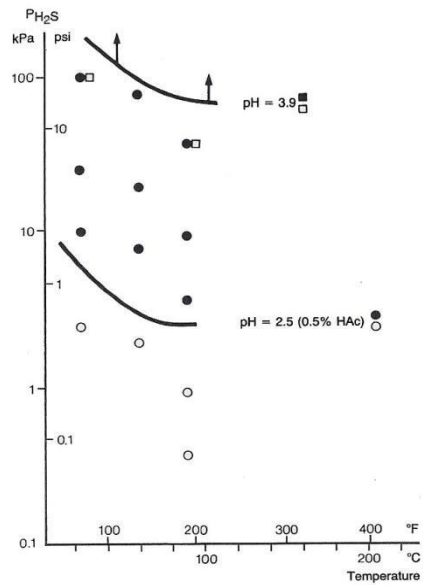


Figure 12 – Influence du pH sur la résistance à l'EAC d'un acier biphasé [30].

Une diminution trop importante du pH peut entraîner une corrosion généralisée du matériau ou d'une de ses phases, inhibant ainsi la corrosion localisée et donc la CSC pour laisser place à la SSC. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le pH de dépassivation des aciers inoxydables duplex augmente considérablement en présence d'H<sub>2</sub>S pour se situer aux alentours de 2,8 [16], [31], valeur proche du pH du milieu NACE (Figure 13).

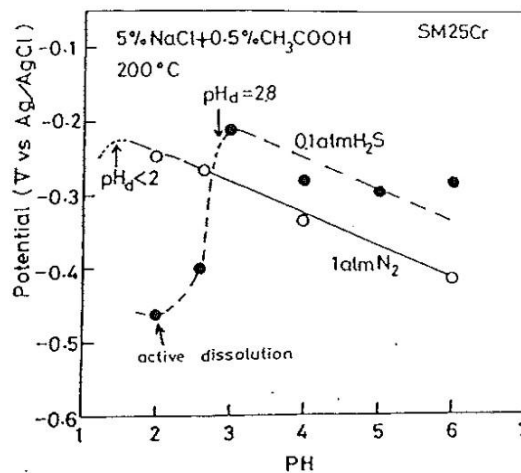


Figure 13 – Influence de la présence d'H<sub>2</sub>S sur le pH de dépassivation d'un acier duplex à 25 % Cr [16].

## 1.4 Conditions de fissuration et modes de ruptures

Concentration en chlorure, température, pression partielle en H<sub>2</sub>S, pH, il existe une synergie entre tous ces paramètres rendant difficile d'extraire les conditions optimales pour produire une fissuration sous contrainte des aciers inoxydables duplex au laboratoire. Cependant, la température semble être le paramètre le plus influent sur la résistance à l'EAC. Ainsi, de nombreux auteurs mentionnent, pour divers milieux d'essais, que les conditions les plus sévères d'EAC pour les duplex sont observées sur une échelle de température allant de 50 à 100 °C [18], [21], [23], [32]–[34].

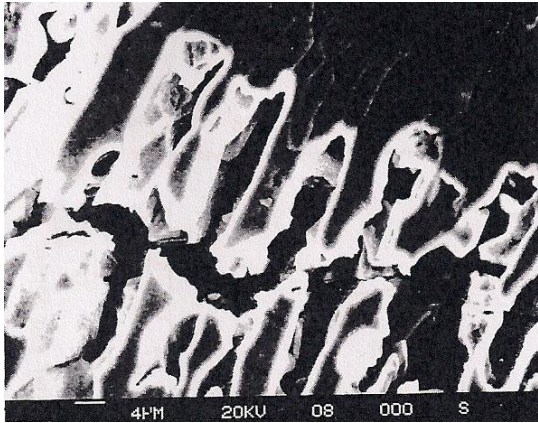
Malgré cela, des travaux récents [29] sur des duplex à 22 % de Cr contredisent cette conclusion. Lors d'essais à charge constante à un pH supérieur ou égal à 4,5 et sous 1 bar de pression partielle d'H<sub>2</sub>S, la fissuration sous contrainte des échantillons a été observée à 25 °C mais pas à 80 °C et 150 °C. Une dissolution superficielle de la ferrite a été mise en évidence à ces températures plus élevées mais aucune EAC. Par conséquent, la question de l'influence de la température sur la résistance à l'EAC des duplex reste entière, et cela d'autant plus que la température, au même titre que le pH, contribue aux réactions anodiques permettant de séparer le phénomène de SSC de celui de CSC assisté par l'H<sub>2</sub>S.

Dans la littérature, peu d'articles précisent les modes de fissuration et la nature des réactions anodiques observées sous H<sub>2</sub>S. Ainsi beaucoup parlent de CSC en englobant à la fois le phénomène de SSC et de CSC assisté par l'H<sub>2</sub>S. Parmi les études précisant les réactions anodiques, P. R. Rhodes et al. [18] ont déterminé que la fissuration transgranulaire de la ferrite et de l'austénite d'un duplex à 22 % de Cr qui a lieu à 24 °C, pH 3, 1 bar d'H<sub>2</sub>S, est couplée avec une corrosion sélective de la phase ferritique sans indiquer s'il s'agit d'une corrosion locale ou généralisée. Au contraire, dans la solution NACE à 24 °C, K. Klyk-Spyra et al. [35] ont montré que les deux phases de la nuance S32205 se fissurent encore de manière transgranulaire mais couplées cette fois-ci avec une corrosion sélective de l'austénite. Similairement, dans la solution NACE à 80°C, M. Onoyama et al. [21] ont observé que la dissolution sélective des grains d'austénite en forme de piqûre était suivie par une fissure à travers les grains de ferrite. De plus, A. A. El-Yazgi et al. [32] ont trouvé dans la solution NACE, une corrosion sélective de l'austénite à trois différentes températures : 30, 40 et 90 °C.

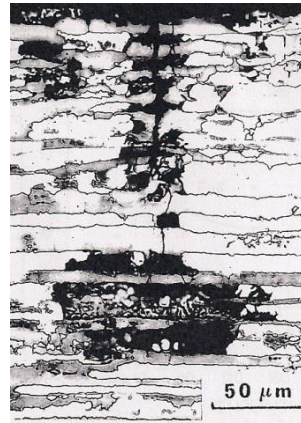
Cependant, de la même manière que lors de notre étude dans les milieux purement chlorurés (chapitre 2), la corrosion sélective de l'austénite ou de la ferrite ne semble pas uniquement liée à la température ou au milieu d'essai. Les résultats de M. Barteri et al. [13], [27] montrent que la propagation se déroule par un mécanisme complexe de dissolution sélective lié aux deux phases. Dans la solution NACE à 80 °C, ces auteurs ont ainsi observé une corrosion sélective de la phase ferritique couplée à une fissuration au bout de 119 h pour une sollicitation à charge constante égale à 0,96 fois la

---

limite d'élasticité, tandis que pour une sollicitation égale à 1,2 fois la limite d'élasticité la fissuration se produit au bout de 12 h et est couplée avec la dissolution sélective de l'austénite le long des chemins de fissuration (Figure 14).



a) 0,96 Re, 119 h, dissolution de la ferrite



b) 1,2 Re, 12 h, dissolution de l'austénite

**Figure 14 – Observation des phénomènes de dissolution sélective couplant la fissuration en fonction de la contrainte appliquée sur un acier duplex 22-75 (22 %Cr ; 3,0 %Mo ; 5,5 %Ni ; 0,15 %N) dans la solution Nace à 80 °C [13], [27].**

Par conséquent, afin de comprendre les liens entre les phénomènes de dissolution sélective et la fissuration sous contrainte et de délimiter la transition entre les modes de fissuration (SSC ou CSC) qui en découle, une étude minutieuse de l'influence de la température et du pH sur le comportement en EAC de l'acier inoxydable lean duplex UNS S32304 est présentée ci-après.

## 2 Expériences

### 2.1 Epreuves

Les éprouvettes de forme prismatique sont prélevées par fraisage dans le sens de laminage des tôles. Elles ont une longueur utile de 16 mm et une section de 3 mm x 1,2 ; 1,5 ; ou 1,9 mm selon la nuance (Figure 15). Les éprouvettes sont polies isotropiquement jusqu'à la pâte diamantée, 1 µm, dégraissées à l'acétone et l'éthanol puis séchées à l'air.

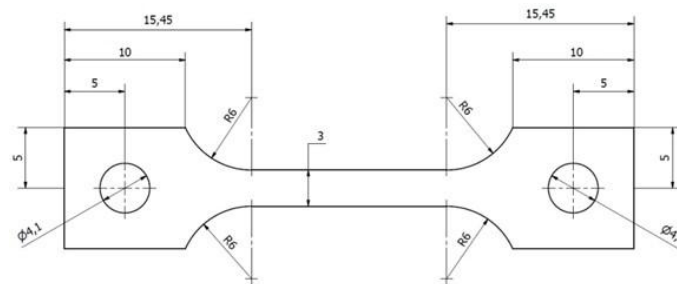


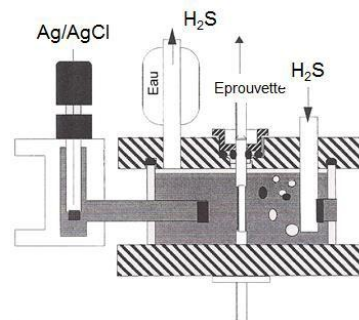
Figure 15 – Plan des éprouvettes de traction.

### 2.2 Montage expérimental

Les essais de traction lente sont réalisés avec les équipements du Centre de Recherche des Matériaux du Creusot d'Industeel (Figure 16). Les paramètres enregistrés durant les essais sont simultanément la contrainte, le déplacement imposé de la traverse inférieure via un capteur LVDT (Linear Variable Differential transformer) et le potentiel électrochimique par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl. L'électrode de référence est vérifiée avant et après chaque expérience et est reliée à la cellule de travail via une membrane poreuse pour la protéger de l'H<sub>2</sub>S. L'éprouvette est isolée électriquement de la machine de traction à l'aide des têtes d'amarrage enroulées de ruban téflon. La cellule est mise en température via un ruban chauffant et est contrôlée par un thermocouple.



a) Photographie



b) Schéma de principe

Figure 16 – Photographie et schéma de principe du montage expérimental de traction lente

### **2.3 Milieux utilisés**

Les solutions utilisées sont dérivées de la solution NACE TM 0177 A et sont composées de 50 g L<sup>-1</sup> de NaCl, 5 g L<sup>-1</sup> NaCH<sub>3</sub>COO et sont acidifiées par HCl concentré à 37 % pour atteindre un pH de 2,8 ; 3,5 ; 4,5 et 6,0. Les essais sont réalisés à 20, 50 et 90 °C sous pression atmosphérique à 100 % d'H<sub>2</sub>S pour l'étude de l'influence du pH et de la température et 50 % pour la comparaison des trois nuances.

### **2.4 Procédures**

L'éprouvette est d'abord placée dans la cellule de traction lente puis est mise en contact avec les 300 mL de solution. La solution est dégazée au moins 2 h à l'azote tout en appliquant le chauffage. Une fois la température atteinte et/ou les 2 h de dégazage écoulées, un bullage d'H<sub>2</sub>S est mis en place. La saturation en H<sub>2</sub>S est considérée comme atteinte au bout de quelques minutes, après stabilisation du potentiel de l'éprouvette. Une précontrainte de 300 N est alors appliquée avant d'imposer une vitesse de déformation constante de 10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup>.

Après les tests de traction, tous les échantillons sont examinés à la loupe binoculaire. Une coupe sur le plan perpendiculaire au plat de l'éprouvette et parallèle au sens de laminage est effectuée sur une partie de l'échantillon afin d'être mise sous résine, polie puis attaquée pour révéler la microstructure. La deuxième partie de l'éprouvette est gardée intacte pour observer la surface de rupture au microscope électronique à balayage (MEB).

Les réductions d'allongement à la rupture ( $A \% / A \%_{ref}$ ) sont définies comme le rapport d'un allongement dans un environnement corrosif ( $A \%$ ) et l'allongement de référence dans la glycérine à la même température et la même vitesse de déformation ( $A \%_{ref}$ ). Les courbes de traction de référence sont présentées en Figure 17.

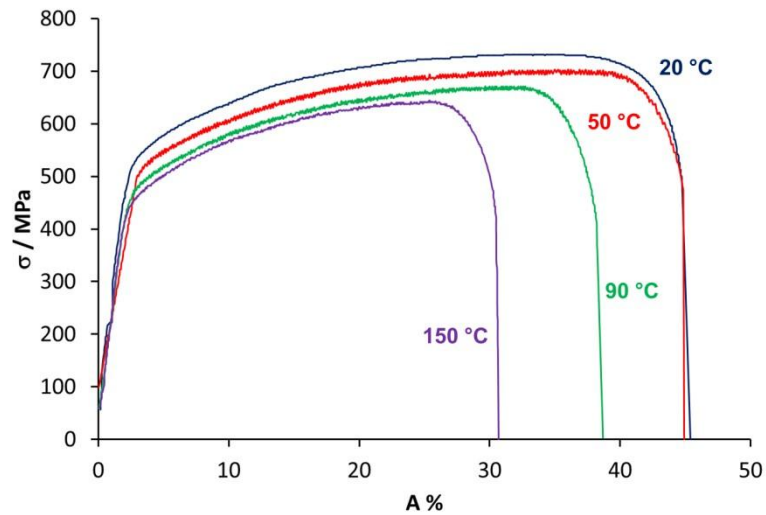


Figure 17 – Essais de traction de référence de la nuance S32304 dans la glycérine pour une vitesse de déformation de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  à 20, 50, 90 et 150 °C.

Compte tenu de la durée de ces essais (pour une vitesse de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ), seuls quelques points ont été doublés (Figure 18).

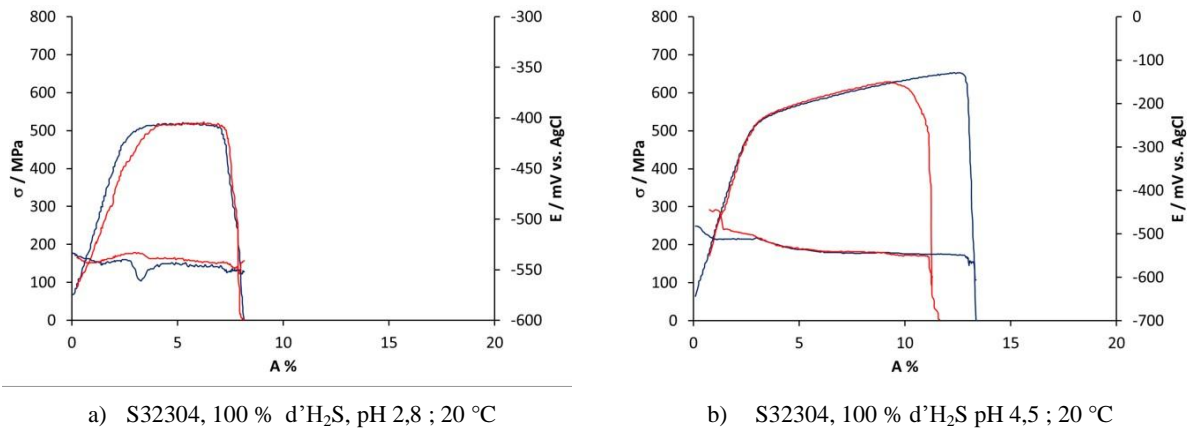


Figure 18 – Répétabilité des essais de traction lente (courbe de traction, évolution du potentiel libre).

### 3 Influence de la température et du pH sur la sensibilité à l'EAC de la nuance S32304

#### 3.1 Résultats des essais de traction lente

Les courbes de contrainte et de potentiel libre en fonction de l'allongement sont présentées en Figure 19 suivant la température d'essai et Figure 20 suivant le pH. Les résultats mis sous la forme de réduction d'allongement à la rupture ( $A \% / A \%_{ref}$ ) en fonction de la température et du pH (Figure 21) montrent que la température semble avoir l'effet le plus important sur la sensibilité à l'EAC.

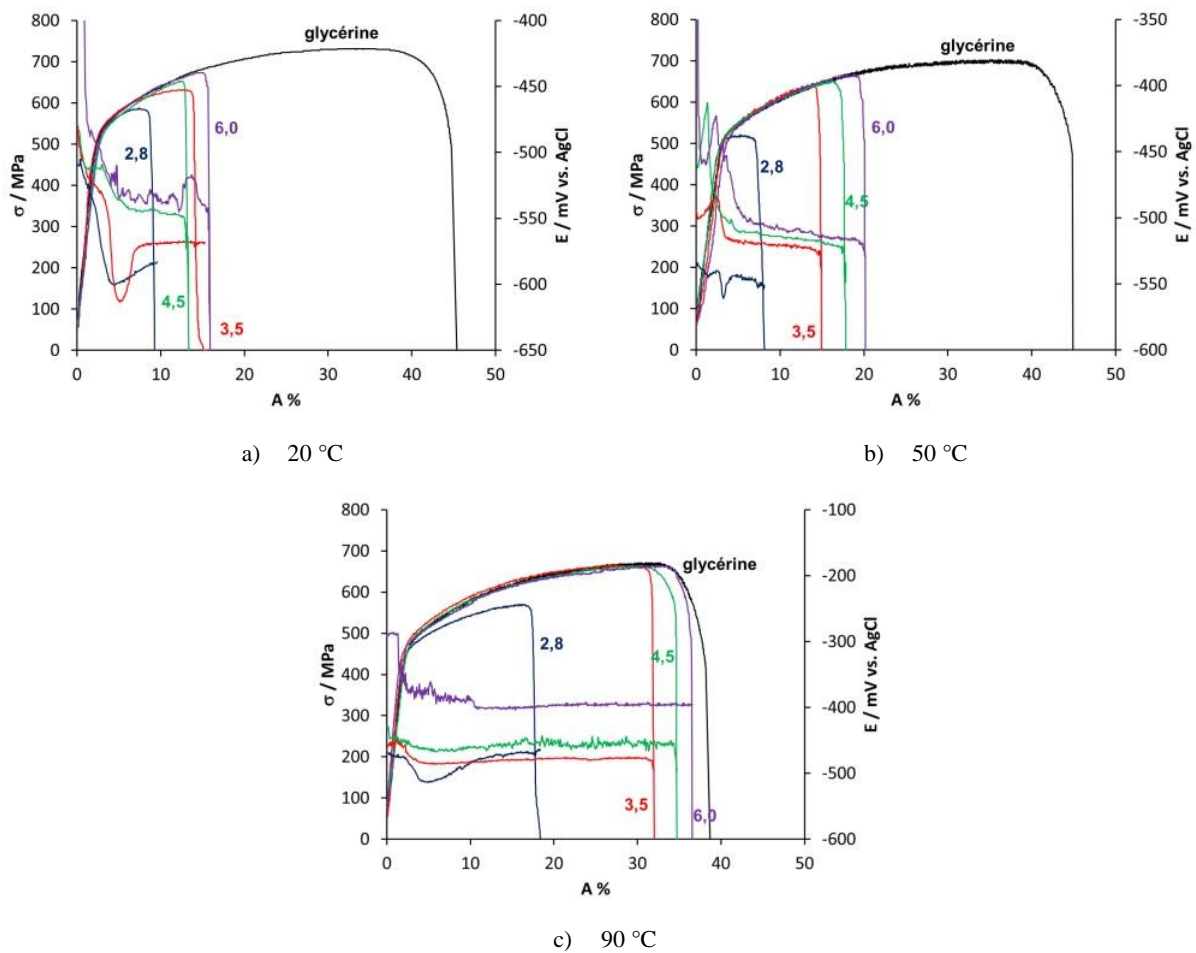


Figure 19 – Comparaison des courbes de traction et suivi du potentiel en fonction du pH à 20, 50 et 90 °C.

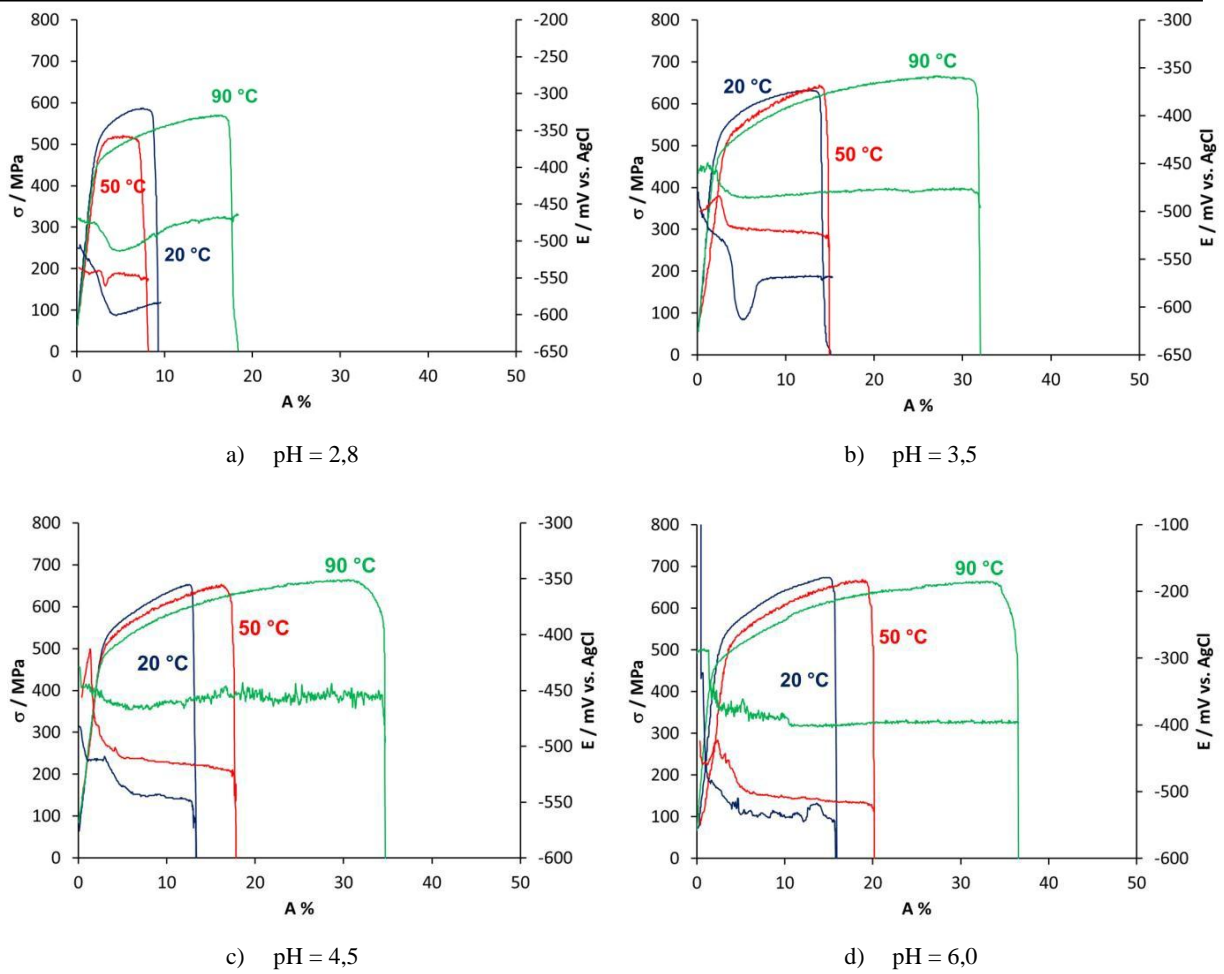


Figure 20 – Influence de la température sur la résistance à l'EAC pour des pH = 2,8 ; 3,5 ; 4,5 et 6,0.

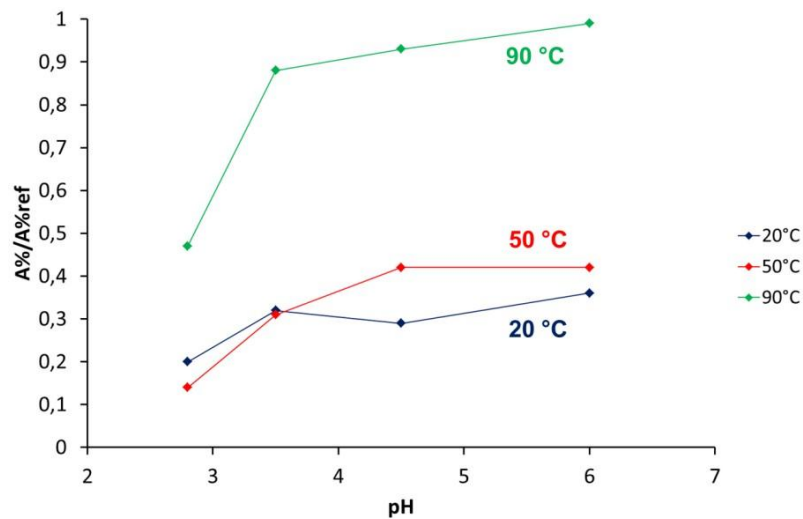


Figure 21 – Influence de la température et du pH sur la réduction d'allongement.



Tandis que la sensibilité décroît avec la température pour les pH supérieurs à 4,5 (Figure 20 c et Figure 20 d), à pH 2,8 (Figure 20 a) un minimum de résistance est observé à 50°C. Le pH 3,5 (Figure 20 b) semble avoir un comportement intermédiaire avec une résistance similaire à 20 °C et 50 °C. Quant au pH, celui-ci semble avoir un effet limité sur la résistance à l'EAC. A chaque température, dans la gamme de pH de 3,5 à 6,0, la réduction de l'allongement à la rupture reste stable. Seul l'abaissement du pH à 2,8 augmente la sensibilité

Ces différences de résistance entre les trois températures et le pH 2,8 vis-à-vis des pH supérieurs peuvent être expliquées par des diversités de mode de fissuration liées aux différents phénomènes de corrosion comme le suppose l'allure de l'évolution des potentiels libres en fonction de la déformation. Ainsi certaines présentent un minimum (pH 2,8 à 20 °C, 50 °C et 90 °C et pH 3,5 à 20 °C) alors que les autres ont un potentiel relativement stable suivi d'une baisse brutale au moment de la fissuration.

### 3.2 Observation du mode de propagation, transition entre SSC et CSC

Comme il l'a été précédemment expliqué, une distinction peut être faite entre les différents types d'EAC. La SSC est associée à une corrosion généralisée alors que la CSC assisté par l' $H_2S$  est amorcée par une corrosion localisée. Il est alors possible de pousser plus loin la caractérisation des modes de fissuration en fonction de la réaction anodique associée et d'effectuer ainsi une distinction supplémentaire entre la CSC amorcée par la piqûration de la surface passivée et la CSC amorcée par une dépassivation mécanique provoquée par l'émergence en surface de marches de glissement (Figure 22). Contrairement aux essais à charge constante proche de la limite d'élasticité, les essais de traction lente provoquent au fur et à mesure la dépassivation mécanique de l'intégralité de la surface. Par conséquent, dans le cas de la CSC amorcée par l'émergence des marches de glissement, toute la surface de l'éprouvette finit par subir une réaction anodique.

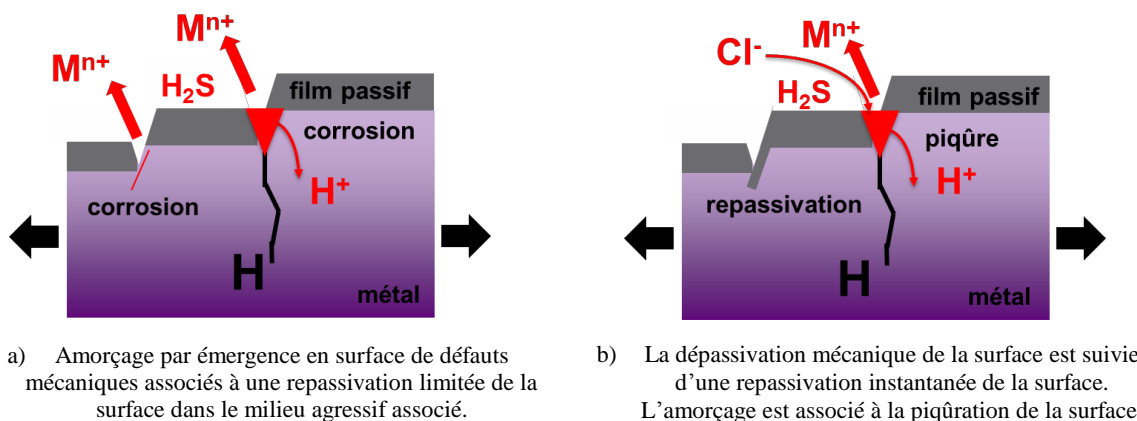
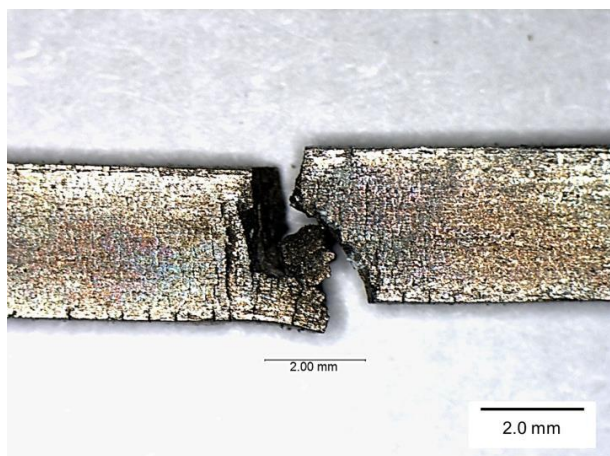


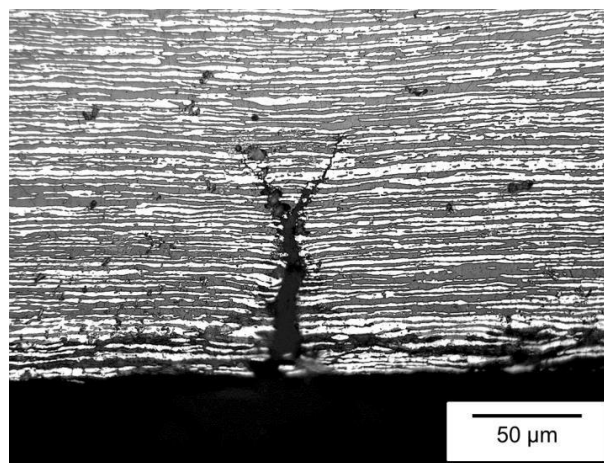
Figure 22 – Schémas représentant les différentes formes de CSC assisté par l' $H_2S$ .

### 3.2.1 20 °C

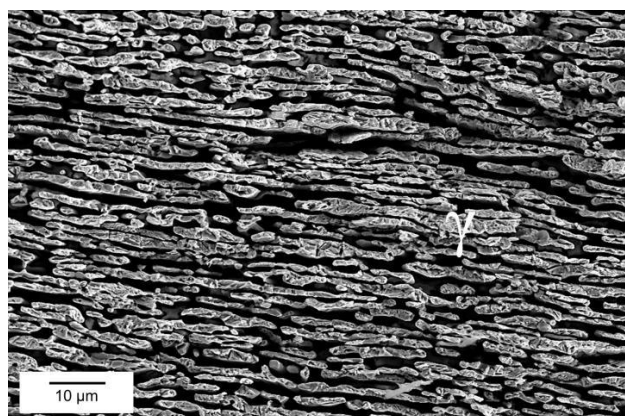
A 20 °C, trois types de corrosion sont observés sur l'acier lean duplex S32304. A pH 2,8 (Figure 23) l'échantillon est dépassivé et la phase ferritique se corrode uniformément. Cette corrosion sélective de la ferrite produit de l'hydrogène et provoque ainsi une fissuration de type SSC. A pH 3,5 (Figure 24), l'échantillon ne présente pas de corrosion généralisée mais il est couvert d'un film noir. La fissuration apparaît associée à la dissolution sélective de la phase austénitique le long de la fissure à la surface de la rupture. L'amorçage est attribué à la dépassivation localisée causée par l'apparition en surface de défauts mécaniques. A un pH plus élevé, les piqures de corrosion apparaissent et provoquent de la CSC.



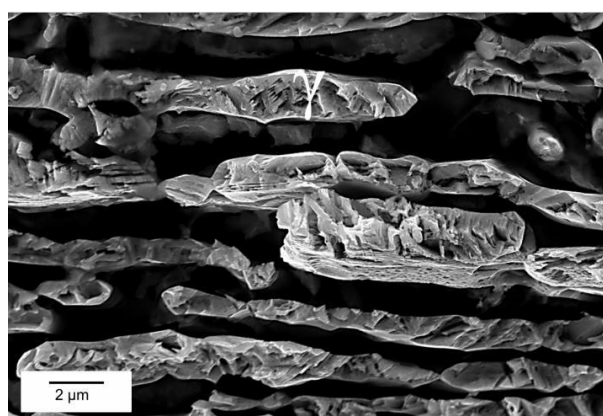
a) Macrographie optique, la surface est corrodée.



b) Micrographie optique en coupe transverse polie d'une fissure secondaire, corrosion généralisée et sélective de la ferrite.



c) Micrographie MEB de la surface de rupture, corrosion sélective de la ferrite.

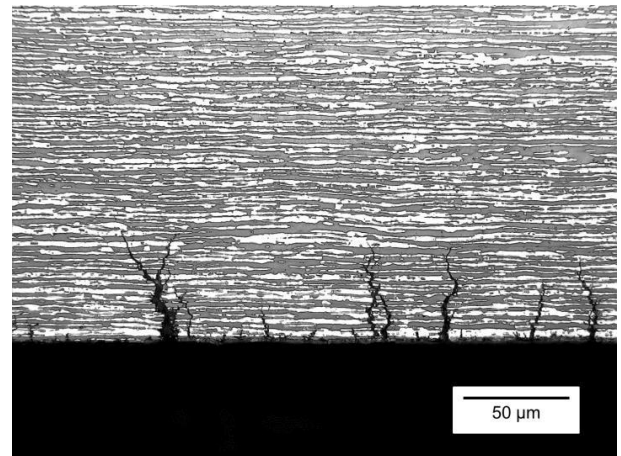


d) Micrographie MEB de la surface de rupture, corrosion sélective de la ferrite.

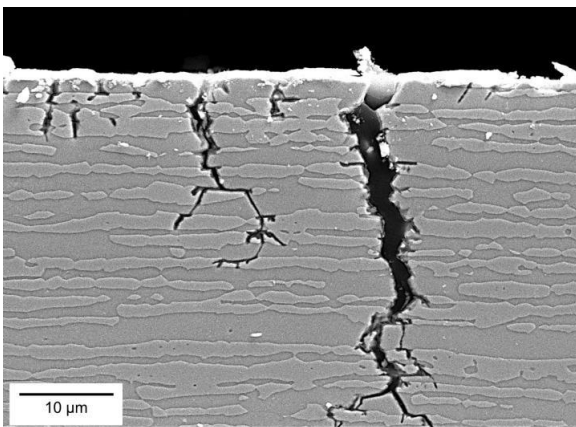
Figure 23 – Observations de l'éprouvette testée à 20°C, pH 2,8.



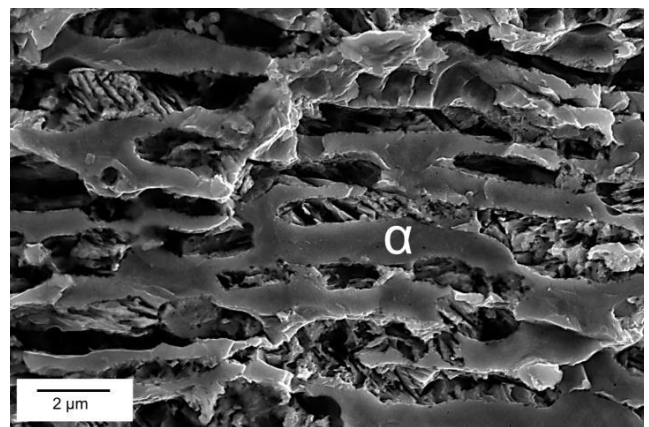
a) Macrographie optique, présence d'un film noir sur la surface.



b) Micrographie optique en coupe transverse polie d'une fissure secondaire, absence de corrosion généralisée.



c) Micrographie MEB d'une fissure secondaire, légère dissolution sélective de l'austénite.



d) Micrographie MEB de la surface de rupture, dissolution sélective de l'austénite.

Figure 24 – Observations de l'éprouvette testée à 20 °C, pH 3,5.



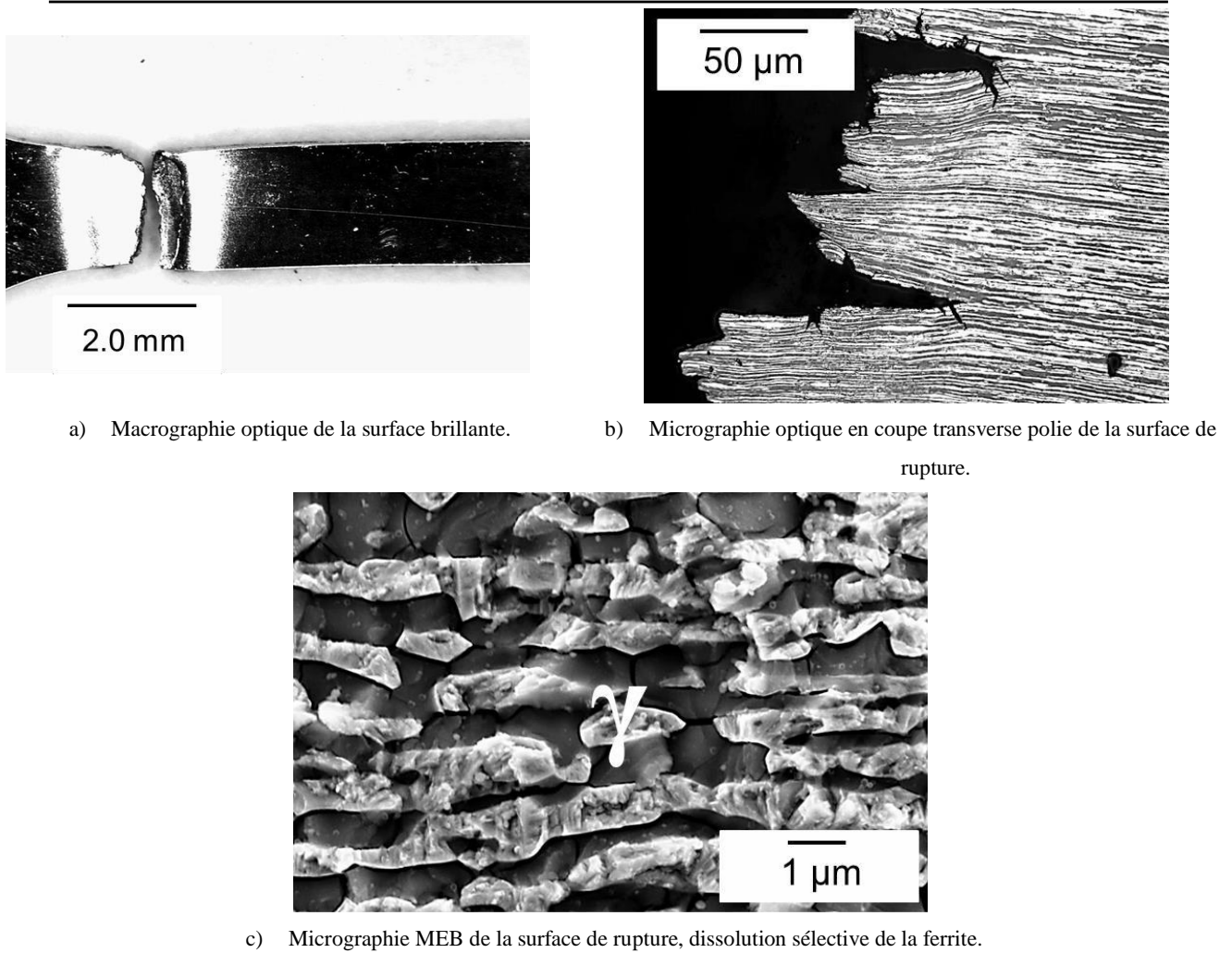
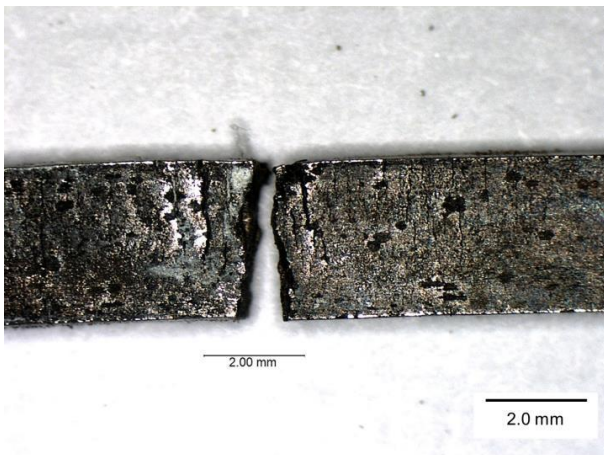


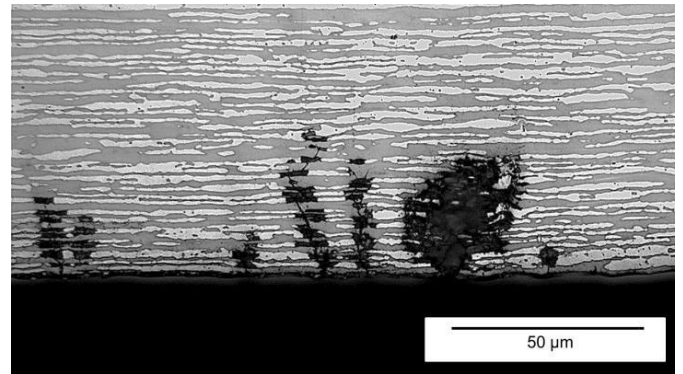
Figure 25 – Observations de l'éprouvette testée à 20 °C, pH 4,5.

### 3.2.2 50 °C

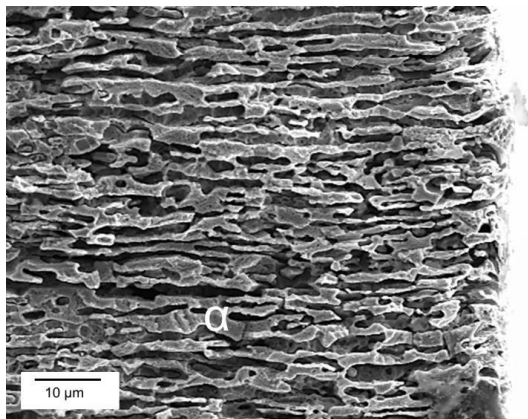
A 50 °C, deux types de corrosion sont observés sur le lean duplex S32304. A pH 2,8 (Figure 26), l'échantillon est une nouvelle fois recouvert d'un film noir. La dissolution sélective de la phase austénitique est facilement observée le long de la fissure (Figure 26 b) et la dissolution de la phase ferritique apparaît à différents points de l'échantillon. Sur le faciès de rupture, l'austénite subit une corrosion sélective à la périphérie de l'échantillon (Figure 26 c) tandis qu'au centre c'est la ferrite qui est corrodée sélectivement (Figure 26 d). A des pH plus élevés, la corrosion sous forme de piqûre apparaît produisant de la CSC (Figure 27).



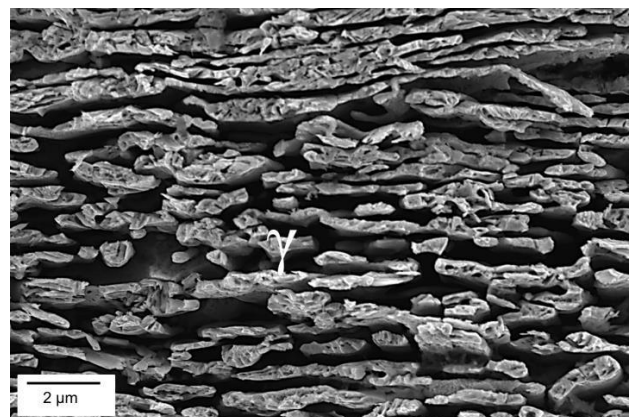
a) Macrographie optique, présence d'une couche noire.



b) Micrographie optique en coupe transverse polie, dissolution sélective de l'austénite le long des fissures et présence de quelques zones où la ferrite est corrodée sélectivement.

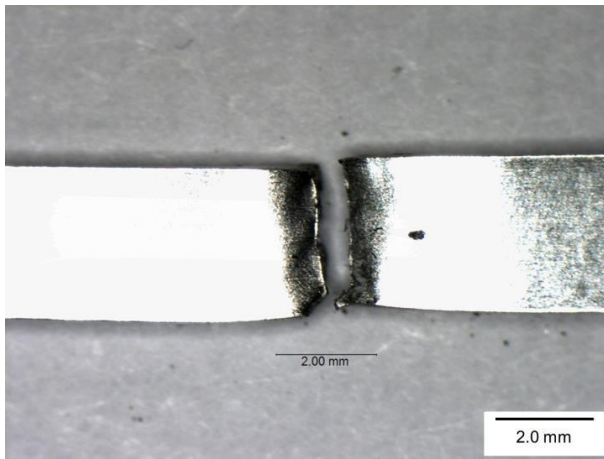


c) Micrographie MEB sur la périphérie de la surface de rupture, dissolution sélective de l'austénite.

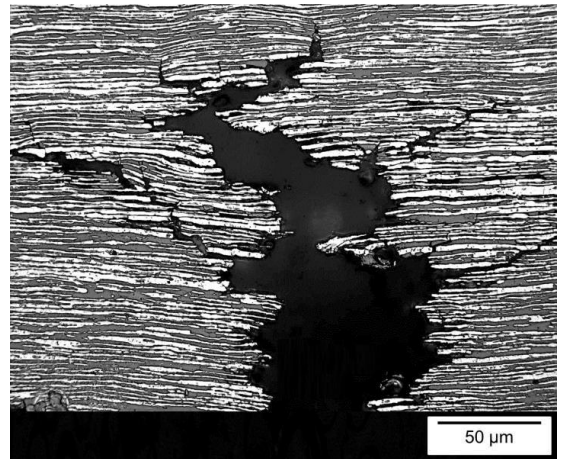


d) Micrographie MEB au centre de la surface de rupture, dissolution sélective de la ferrite.

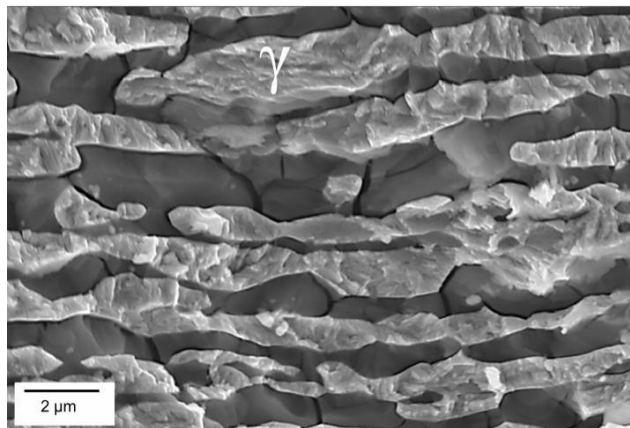
Figure 26 – Observations de l'éprouvette testée à 50 °C, pH 2,8.



a) Macrographie optique de l'échantillon montrant une piqûre.



b) Micrographie optique en coupe transverse polie d'une fissure secondaire partant de la piqûre observée.



c) Micrographie MEB de la surface de rupture dans la zone fragile avec présence de dissolution de la ferrite. La grande majorité de la surface de rupture est ductile.

**Figure 27 – Observations de l'éprouvette testée à pH 4,5 , 50 °C.**

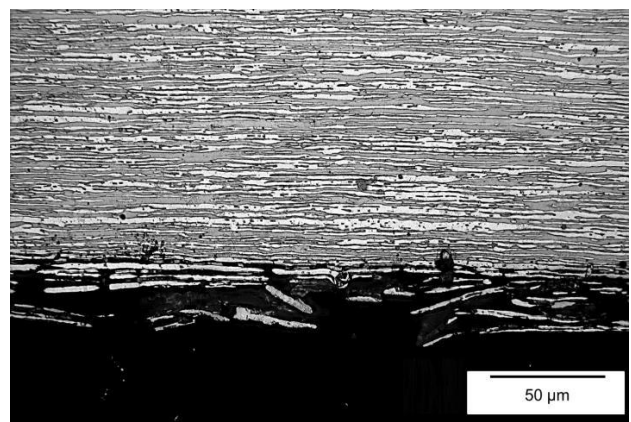


### 3.2.3 90 °C

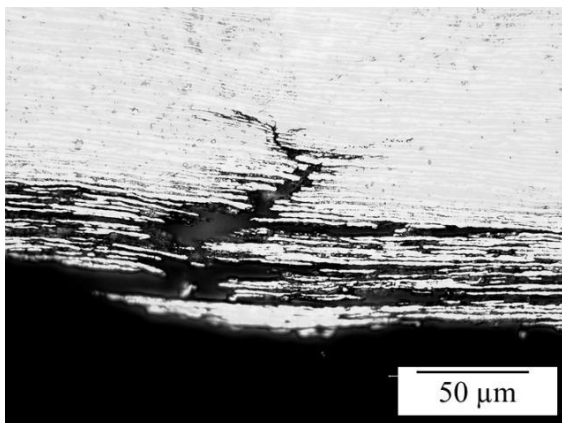
A 90 °C, pour tous les pH un phénomène de corrosion superficielle de type corrosion feuilletante apparaît (Figure 28 a). Elle affecte sélectivement la ferrite et se propage sur la surface mais n'est pas généralisée. Le terme de corrosion feuilletante, ou exfoliante est habituellement utilisé pour des alliages d'aluminium mais il se justifie ici par la morphologie semblable de la corrosion observée. A pH 2,8 et 3,5 cette dissolution superficielle de la ferrite provoque une fissuration (Figure 28 c et d). L'étendue de la corrosion feuilletante qui entoure les amorces rappelle les conditions de fissuration causées par une corrosion généralisée. Par conséquent, les fissures sont attribuées à un mécanisme de SSC. Aucune fissuration n'est observée pour des pH plus élevés en accord avec la Figure 21 montrant que les  $A \% / A \%_{ref}$  à pH 4,5 et 6 sont proches de 1.



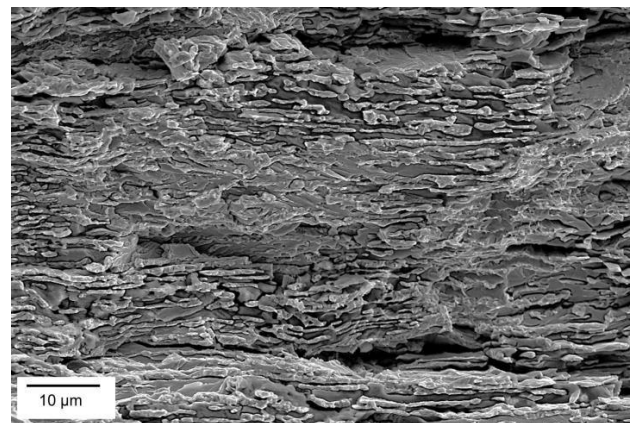
a) Macrographie optique de l'échantillon à pH 3,5.



b) Micrographie optique en coupe transverse polie de l'échantillon à pH 3,5.



c) Micrographie optique en coupe transverse polie d'une fissure secondaire sur l'échantillon à pH 2,8.



d) Micrographie MEB de la surface de rupture à pH 3,5.

Figure 28 – Observations des éprouvettes testées à 90 °C.

A 90 °C, la corrosion sélective de la phase ferritique n'est pas spécifique à la nuance UNS S32304. Ce phénomène a déjà été observé précédemment [36], [37] et une étude interne réalisée par Industeel a révélé que ce processus apparaît pendant les 48 premières heures des tests d'EAC puis se stabilise.

### 3.2.4 Synthèse des résultats

Les résultats sur les différents modes de fissuration déterminés par l'observation des éprouvettes sont résumés en Figure 29. Des frontières approximatives entre les différents phénomènes d'EAC sont données dans ce schéma. La SSC et la CSC sont séparées et une différenciation est faite entre la CSC amorcée par piqûre et la CSC amorcée par dépassivation mécanique caractérisée par la formation d'un film noir à la surface des éprouvettes.

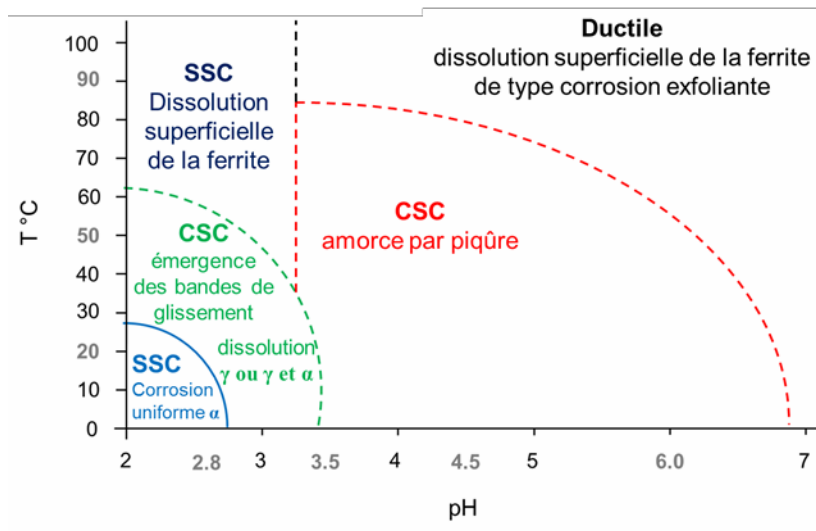


Figure 29 – Représentation schématique des transitions entre les différents modes de fissuration pour la nuance S32304.

### 3.3 Discussion

Les différents modes d'amorçage ont été classés en fonction des phénomènes de dissolution observés. A 20 °C, la corrosion généralisée et sélective de la ferrite se produit à pH 2,8, alors qu'à pH 3,5 c'est la phase austénitique qui subit une corrosion sélective le long des chemins de fissuration. De plus, à 50 °C et pH 2,8, la corrosion sélective à la fois de l'austénite et de la ferrite sur le même échantillon est observée. Ce comportement est attribué au mécanisme de dépassivation et de dissolution des lean duplex que nous avons établi au chapitre 2. L'austénite a un pH de dépassivation supérieur à celui de la ferrite, ainsi, lors des phénomènes de corrosion localisée, la dissolution sélective de l'austénite se produit en premier, tandis que la ferrite reste passive. Puis avec



l'acidification en fond de défaut, la ferrite se met à se corroder à des potentiels plus cathodiques que l'austénite, ce qui a pour effet de protéger la phase austénitique.

Ce mécanisme de dépassivation a été déduit du comportement électrochimique des trois nuances duplex étudiées dans une solution de NaCl 26 % à 20 °C ; il conviendrait de vérifier s'il s'applique également dans un environnement contenant de l'H<sub>2</sub>S, cependant en première approche il peut être extrapolé. Les valeurs des  $pH_d$  de la phase austénitique et ferritique augmenteraient avec la présence d'H<sub>2</sub>S comme tout autre nuance inoxydable monophasée [16] et la plage de pH associée à la corrosion sélective de l'austénite serait simplement déplacée en présence d'H<sub>2</sub>S vers des pH plus élevés. Par conséquent, lors du processus de CSC, l'émergence des bandes de glissement en surface provoquera la dépassivation de l'austénite et sa corrosion sélective, puis avec la propagation et le mécanisme d'acidification en pointe de fissure, la ferrite pourra à son tour se corroder sélectivement au centre de l'échantillon comme observé sur l'échantillon à 50 °C à pH 2,8.

Si les phénomènes de dissolution sélective semblent maintenant bien appréhendés, les transitions entre les différents modes de fissuration soulèvent encore plusieurs questions. La première concerne la transition entre la CSC amorcée par la piqûration de la surface et la CSC amorcée par dépassivation mécanique. Alors qu'à 20 °C la surface du duplex S32304 subit une piqûration à pH 6,0 et pH 4,5, aucune piqûre n'est observée à pH 3,5. Contrairement à la CSC amorcée par émergence d'un défaut mécanique, lorsque la CSC est amorcée par une piqûre, c'est cette dernière qui provoque la dépassivation locale du film passif par adsorption des ions chlorures. Si la diminution du pH est connue pour faire diminuer la valeur du potentiel de piqûration, il a aussi été observé sur les courbes de polarisation que le nombre d'événements métastables avant le potentiel de piqûre est bien plus élevé dans les solutions non acidifiées. Une légère acidification aux alentours de pH 4 provoquerait un combat entre la protonation de la couche hydroxydée du film passif et l'adsorption des ions chlorures. Lors de l'immersion de l'acier inoxydable dans une solution chlorurée, des amorces de piqûres se feront donc bien plus facilement en l'absence d'acide tandis que dans les solutions légèrement acidifiées l'amorçage sera retardé mais la propagation s'effectuera plus rapidement. Ainsi à pH 3,5, l'apport de proton rivalisera avec la dépassivation du film par les chlorures et provoquera la corrosion rapide du métal lors de la dépassivation locale du film passif par l'émergence en surface d'un défaut mécanique. Cette corrosion rapide du métal lors de la dépassivation mécanique du film passif provoque la formation d'un film noir en surface essentiellement constitué de sulfure de nickel (Figure 30).

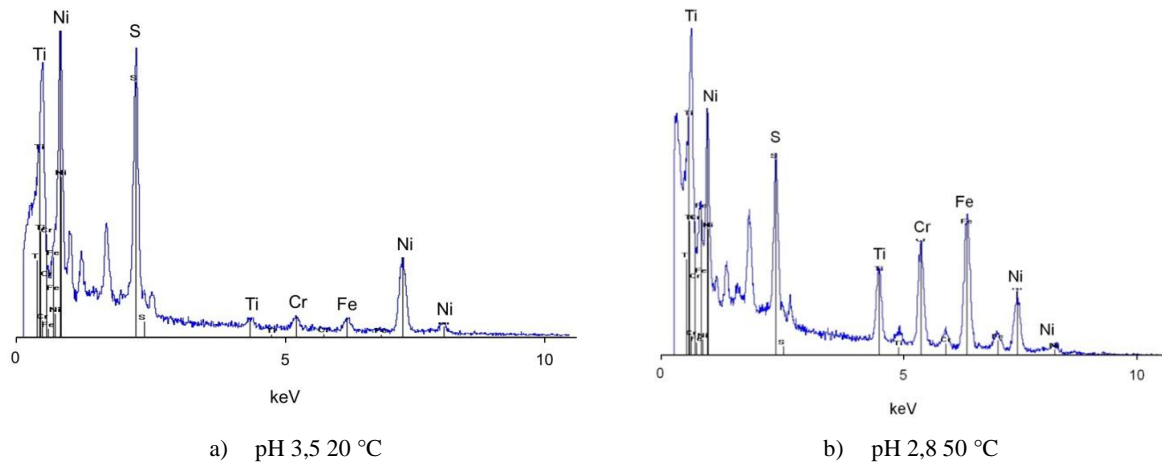


Figure 30 – Analyses EDX du film noir formé en surface des échantillons sensibles à la CSC amorcée par dépassivation mécanique.

La deuxième interrogation concerne le changement de mode de corrosion en fonction de la température à pH 2,8. Alors que l'éprouvette subit une corrosion généralisée de la ferrite à 20°C pour ce pH, l'échantillon reste passif à 50°C et est couvert par un film noir composé de précipités de sulfures, et un phénomène de corrosion feuilletante apparaît à 90 °C. Ce changement de comportement est attribué au lien entre le  $pH_d$  et l'H<sub>2</sub>S dissous. En effet, la présence d'H<sub>2</sub>S dans la solution augmente le  $pH_d$ . De plus, la quantité d'H<sub>2</sub>S en solution change avec la température. A l'équilibre, la pression d'H<sub>2</sub>S et la quantité d'H<sub>2</sub>S en solution suit la loi d'Henry :

$$P_{\text{ext}} = x_{\text{solution}} K(T) \quad (\text{Eq. 11})$$

avec  $P_{\text{ext}}$  la pression extérieure d'H<sub>2</sub>S,  $x_{\text{solution}}$  la quantité d'H<sub>2</sub>S en solution et  $K(T)$  le coefficient d'Henry (dépendant de la température).

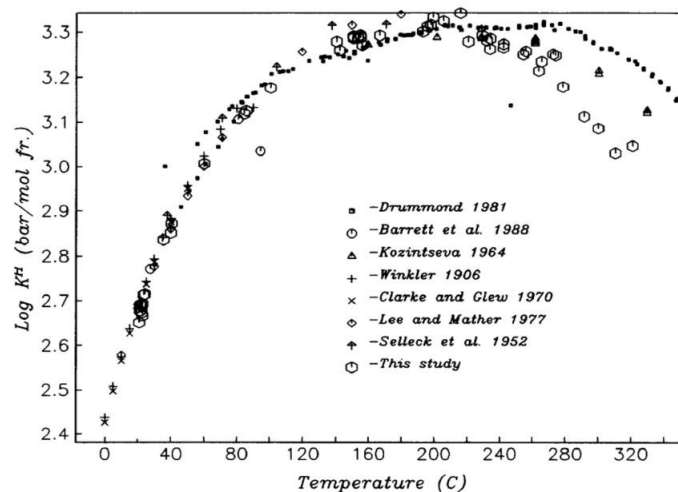


Figure 31 – Evolution du coefficient d'Henry du sulfure d'hydrogène dans l'eau pure avec la température [34].

La Figure 31 montre la dépendance du coefficient d'Henry à la température pour une solubilité de H<sub>2</sub>S dans de l'eau pure [34]. Comme les expériences sont toutes réalisées sous pression atmosphérique contenant 100 % d'H<sub>2</sub>S, et que le coefficient d'Henry croît avec la température, la quantité d'H<sub>2</sub>S en solution diminue. Par conséquent, le pH<sub>d</sub> de duplex, dépendant de la quantité d'H<sub>2</sub>S, diminue avec la température. De ce fait, à pH 2,8, alors que la corrosion uniforme de la ferrite apparaît à 20°C, l'échantillon reste passif à 50°C, ce qui explique la transition entre la SSC et la CSC amorcée par dépassivation mécanique.

En poursuivant le même raisonnement, les mêmes transitions devraient être observées en augmentant progressivement la température à pH 2,8 qu'en augmentant graduellement le pH à 20 °C. Par conséquent, si l'étude des mécanismes de dissolution superficielle de la ferrite à 90 °C doit être poursuivie, il est possible dans une première approche d'entrevoir ce phénomène comme des amorces de piqûres qui s'émueraient à cause de la température élevée, provoquant une propagation en surface et non en profondeur de l'échantillon.

#### 4 Comparaison de la résistance des trois nuances lean duplex

Dans le but de comparer la résistance à la fissuration sous contrainte des trois nuances lean duplex S32304, S32202 et S32101 des essais de traction lente ont été réalisés dans des milieux dérivés de la solution NACE à 20 °C, pH 2,8 ; 3,5 et 4,5, trois conditions permettant d'accéder aux trois différents types d'amorçage. De plus, l'atmosphère contenant 100 % d'H<sub>2</sub>S étant très sévère d'après la matrice d'essais précédente, il a été décidé de passer à 50 % d'H<sub>2</sub>S (mélange 50 % N<sub>2</sub> – 50 % H<sub>2</sub>S), cependant il apparaît que cet environnement provoque la même sensibilité vis-à-vis de la fissuration pour la nuance S32304 qu'une atmosphère contenant 100 % d'H<sub>2</sub>S (Figure 32). Des mesures de la teneur en H<sub>2</sub>S dissous dans les solutions seraient nécessaires pour conclure sur cet aspect.

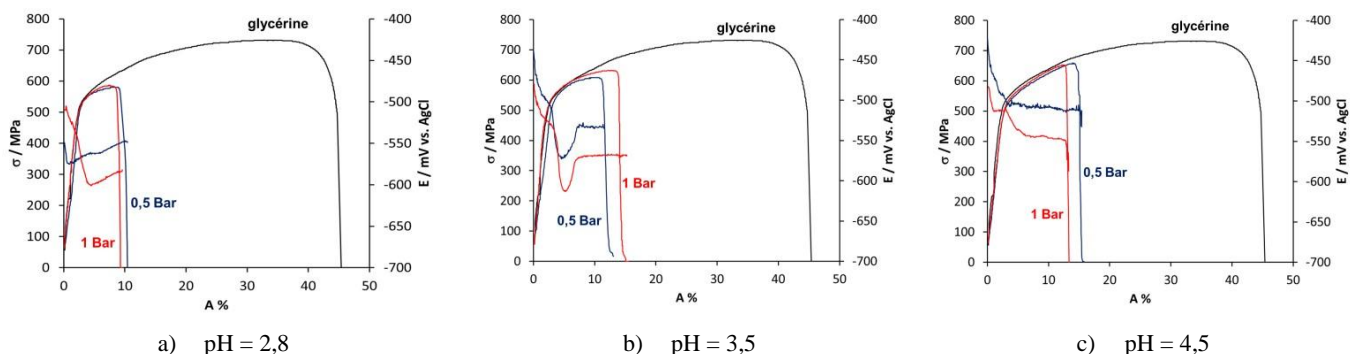


Figure 32 - Comparaison de la résistance à la fissuration sous contrainte de la nuance S32304 à 1 bar et 0,5 bar d'H<sub>2</sub>S à 20 °C.

Les courbes de contrainte et de potentiel libre en fonction de l'allongement sont présentées en Figure 33 pour les trois pH utilisés. Il apparaît que les nuances S32202 et S32101 ont une sensibilité similaire à la fissuration sous contrainte causée par la corrosion généralisée (SSC) et amorcée par piqûre (CSC) et que la nuance S32304 est la plus résistante avec un allongement d'environ 5 % supérieur. Concernant la CSC amorcée par dépassivation mécanique, il apparaît cette fois-ci que les nuances S32304 et la S32101 ont une résistance semblable tandis que la nuance S32202 est ductile à pH 3,5.

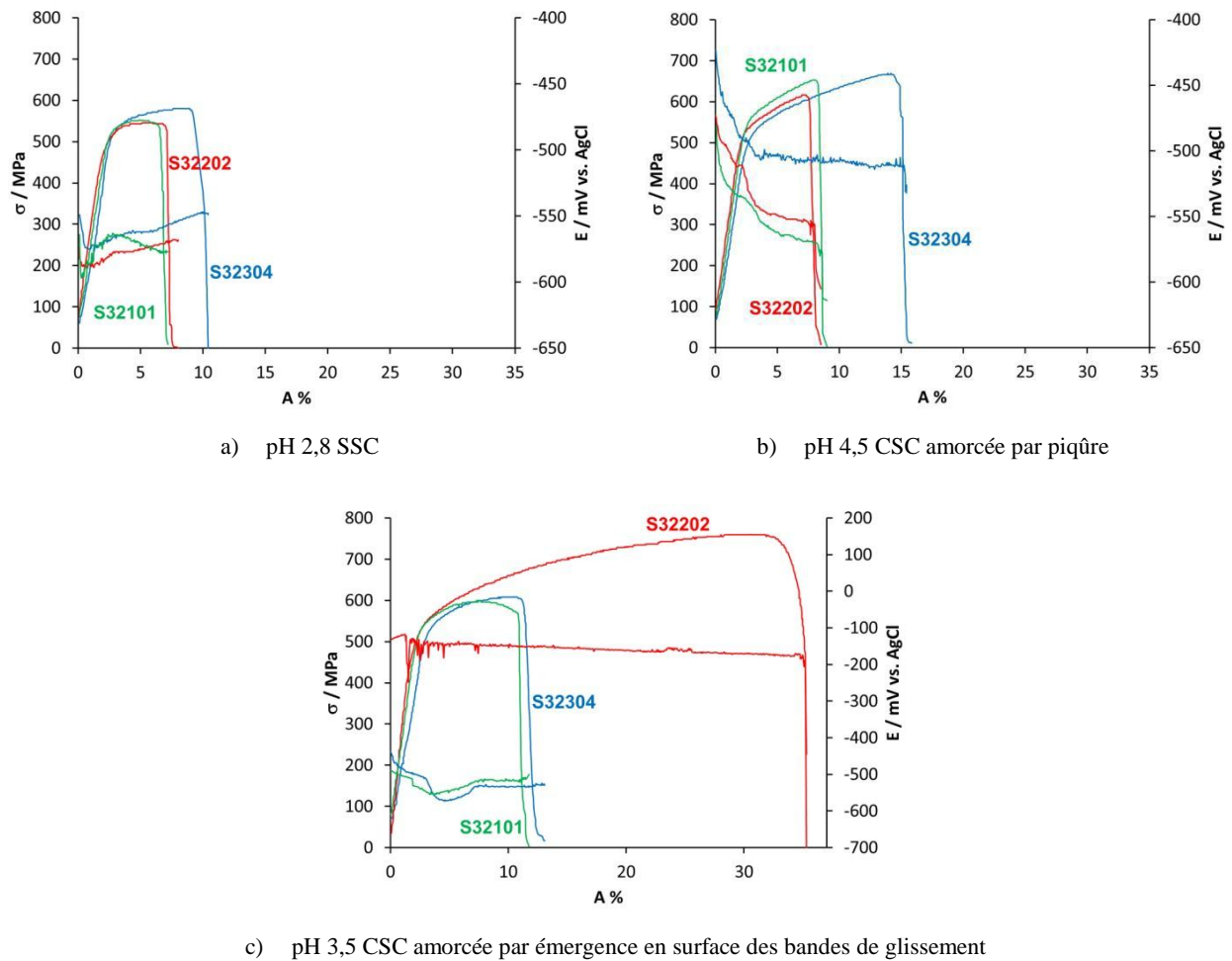


Figure 33 – Comparaison de la résistance des trois nuances à la fissuration sous contrainte pour les trois types d'amorçage.

#### 4.1 Analyse de la fissuration à pH 2,8

La Figure 34 montre les observations micrographiques des fissures secondaires obtenues à pH 2,8 sur les trois nuances. Celles-ci présentent bien toutes les trois en extrême surface une corrosion généralisée de la ferrite, signe que les fissures observées sont effectivement de la SSC. La dissolution sélective de la ferrite est aussi observée le long des chemins de fissuration qui progressent de manière transgranulaire.

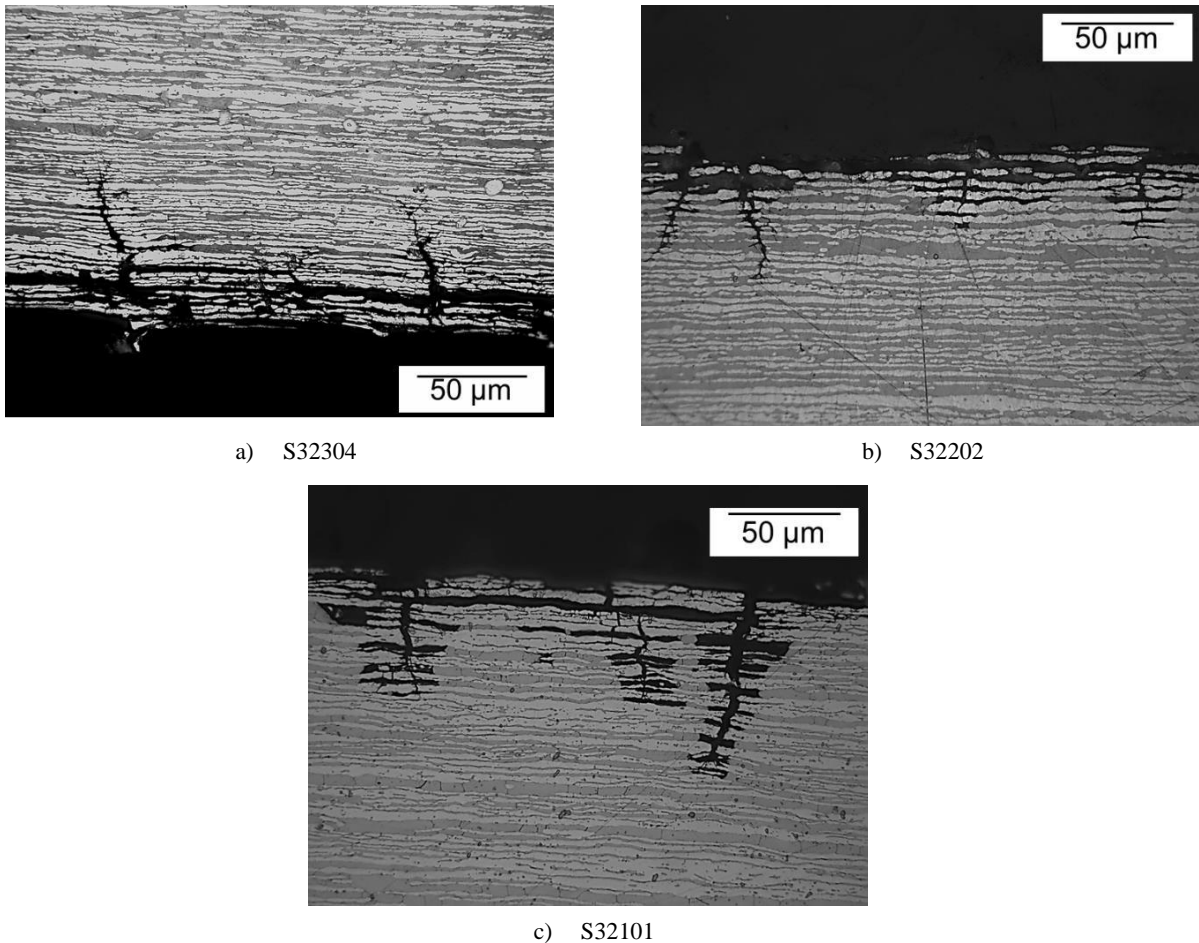


Figure 34 – Micrographies optiques des fissures secondaires de SSC observées sur les trois nuances à pH 2,8.

La plus grande résistance de la nuance S32304 comparée aux deux autres lean duplex est attribuée aux plus faibles vitesses de corrosion de cette dernière, comme il l'a été démontré au chapitre 2. De la même manière, les nuances S32202 et S32101 ayant des vitesses de corrosion similaires, celles-ci ont un allongement à rupture semblable à la SSC.

## 4.2 Analyse de la fissuration à pH 4,5

Au pH 4,5, les éprouvettes restent brillantes (Figure 35) révélant une amorce de CSC par piqûre. La Figure 36 montre les observations MEB des surfaces de ruptures des trois nuances. Celles-ci présentent bien sur la partie fragile du faciès des signes de dissolution sélective de la phase ferritique.

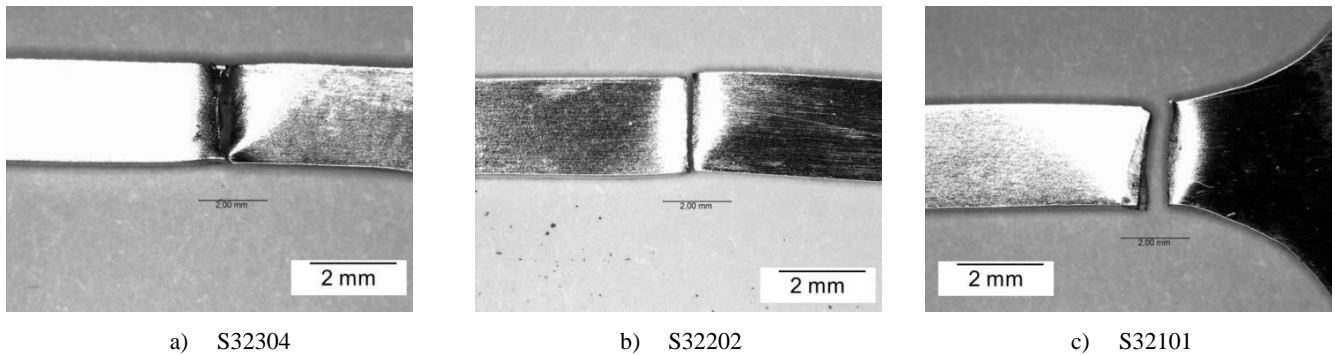


Figure 35 – Macrographies optiques des éprouvettes des trois nuances testées à pH 4,5.

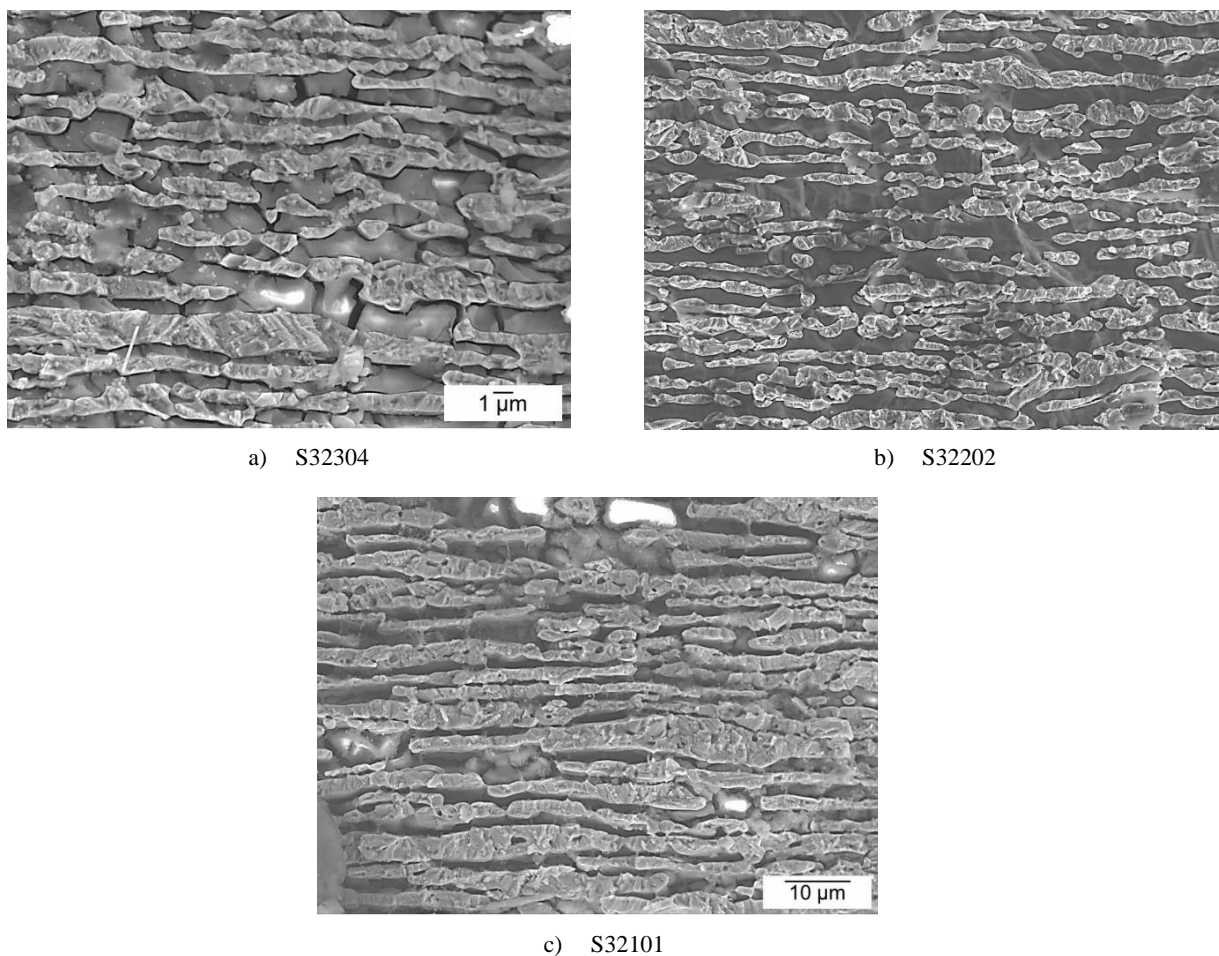


Figure 36 - Micrographies MEB de la partie fragile des faciès de rupture des trois nuances à pH 4,5, présentant une dissolution sélective de la phase ferritique.

Les trois lean duplex étant sensibles à la piqûration dans ce milieu, le classement des nuances est assimilé aux vitesses de corrosion au sein de la piqûre et par conséquent celui-ci est une nouvelle fois lié aux résultats électrochimiques du chapitre 2 sur l'influence des éléments d'alliages sur les vitesses de corrosion.

### 4.3 Analyse de la fissuration à pH 3,5

Au pH 3,5, contrairement aux éprouvettes des nuances S32304 et S32101 qui sont recouvertes d'une couche de sulfure de nickel déjà observée ultérieurement dans ces conditions, celles de la nuance S32202 restent brillantes (Figure 37). La Figure 38 montre les micrographies optiques des fissures secondaires couplées à la dissolution sélective de l'austénite observées sur les nuances S32304 et S32101 et la Figure 39 montre les observations MEB de la surface de rupture de la nuance S32202. La nuance S32202 est ductile dans ces conditions tandis que les deux autres nuances sont sensibles à la CSC amorcée par émergence en surface des défauts mécaniques.

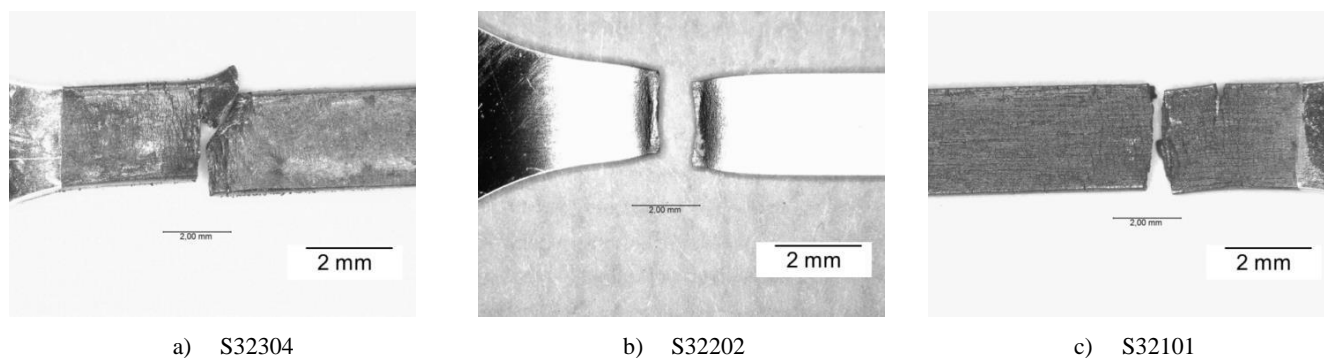


Figure 37 – Macrographies optiques des éprouvettes des trois nuances testées à pH 3,5.

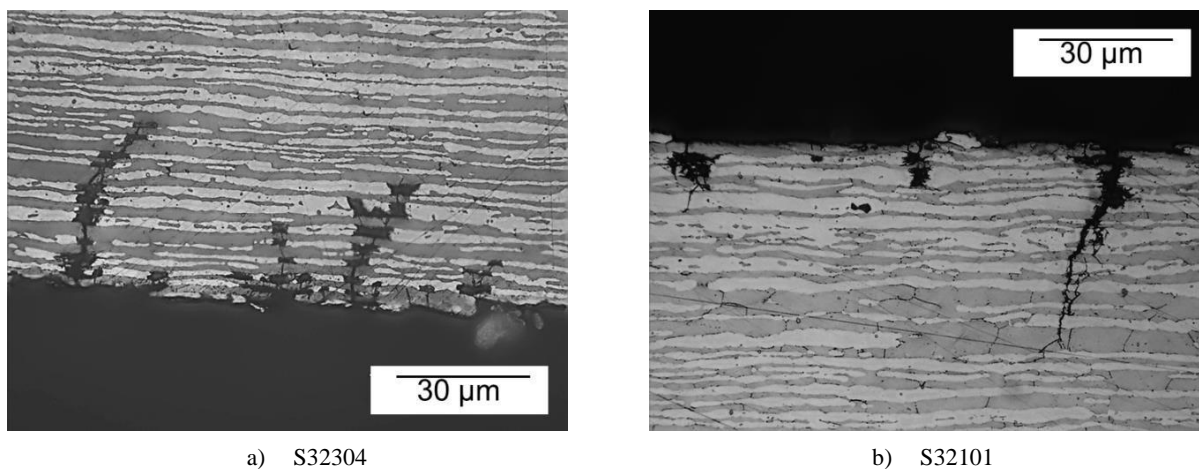


Figure 38 - Micrographies optiques des fissures secondaires de SSC observées sur les nuances S32304 et S32101 à pH 3,5.



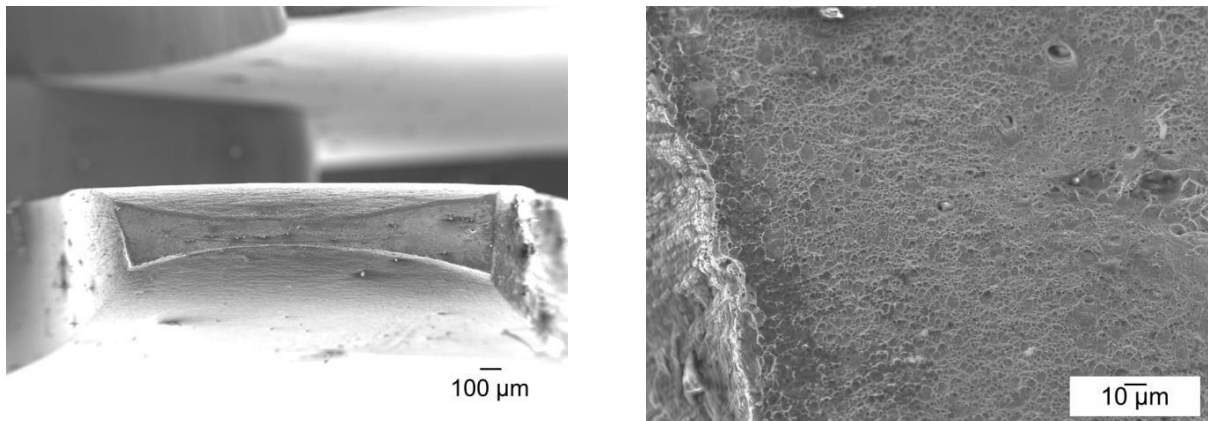


Figure 39 – Micrographies MEB du faciès de rupture, avec présence de cupules, de la nuance S32202 à pH 3,5.

Ces différences de sensibilité sont attribuées à l'inégalité des  $pH_d$  de la phase austénitique des trois nuances, comme il l'a été vu au chapitre 2. Ainsi alors que dans NaCl 26 % en milieu désaéré, les nuances S32101 et S32304 ont des  $pH_d$  respectifs de la phase austénitique de 1,6 et 1,5 la nuance S32202 a un  $pH_d$  de 1,3. Comme les nuances S32304 et S32101 ont des  $pH_d$  très proches, celles-ci ont une sensibilité à la CSC amorcée de façon similaire par dépassivation mécanique. De la même manière, il est plus difficile d'amorcer la corrosion de la nuance S32202 que sur les deux autres lean duplex, ce qui explique l'absence de CSC. La ductilité de la nuance S32202 dans ces conditions a été vérifiée en répétant l'essai, de plus la nuance S32202 est aussi résistante sous 1 bar d'H<sub>2</sub>S (Figure 40).

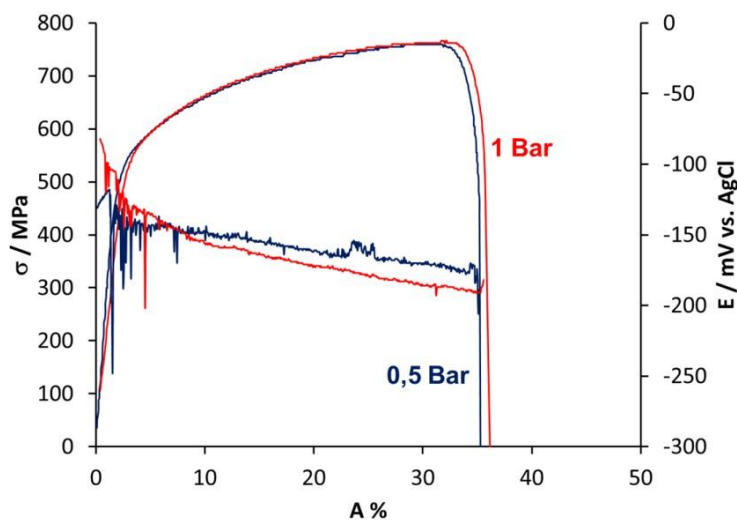


Figure 40 – Comparaison des courbes de traction lente de la nuance S32202 à 20 °C et pH 3,5 pour 1 bar et 0,5 bar d'H<sub>2</sub>S.



## **5 Conclusion**

Pour conclure, les transitions des différents types de fissuration sous contrainte associées aux phénomènes de dissolution sélective ont été déterminées sur la nuance S32304 en fonction de la température et du pH. Contrairement aux idées reçues sur l'influence de la température, la sensibilité maximale à la fissuration sous contrainte est observée aux alentours de 50 °C seulement à pH 2,8. Pour les pH plus élevés, la résistance à la fissuration croît avec la température.

La résistance des trois nuances lean duplex pour les trois cas de fissuration : SSC, CSC amorcée par dépassivation mécanique et CSC liée à la piqûration de la surface a été étudiée. Les différentes sensibilités des nuances vis-à-vis de l'EAC sont attribuées aux valeurs des vitesses de corrosion dans le cas de la SSC et de la CSC amorcée par piqûre dans les milieux sensibles à une telle corrosion. Concernant les différences de résistance à la CSC amorcée par émergence en surface d'un défaut mécanique, celles-ci sont liées à la stabilité du film passif de la phase austénitique des lean duplex qui peut être traduit par son  $pH_d$ . Par conséquent, le rôle du mécanisme de dépassivation et de dissolution des lean duplex que nous avons établi au chapitre 2 semble essentiel à l'amorçage et à la propagation des fissures sous contrainte.

## 6 Bibliographie

- [1] J. O. Bockris, H. Mauser. « The kinetics of the evolution and dissolution of hydrogen at electrodes ». *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 37, no 2, pp. 475-488, 1959
- [2] A. N. Frumkin. « The double layer in electrochemistry ». *The Electrochemical Society*, vol. 197, pp. 461-472, 1960.
- [3] R. Parsons. « General equations for the kinetics of electrode processes ». *Transactions of the Faraday Society*, vol. 47, pp. 1332-1344, 1951.
- [4] J.-L. Crolet. « Re-interpretation of the measurements of hydrogen permeation ». *La Revue de Métallurgie*, vol. 98, no 05, p. 501-518, 2001.
- [5] R. N. Iyer, I. Takeuchi, M. Zamanzadeh, H. W. Pickering. « Hydrogen Sulfide Effect on Hydrogen Entry into Iron—A Mechanistic Study ». *Corrosion*, vol. 46, no 6, p. 460-468, 1990.
- [6] J. F. Newman, L. L. Shreir. « Role of hydrides in hydrogen entry into steel from solutions containing promoters » in *Corrosion Science*, vol. 9, no 8, pp. 631-641, 1969.
- [7] J. Chêne. « L'hydrogène dans les matériaux métalliques en relation avec les interactions plasticité-environnement », presented at *PlastOx 2007 - Mécanismes et Mécanique des Interactions Plasticité - Environnement*, Argelès-sur-Mer, France, p. 131, 2007.
- [8] A.-M. Brass, J. Chêne, L. Coudreuse. « Fragilisation des aciers par l'hydrogène : mécanismes » in *Techniques de l'Ingénieur*, 2010.
- [9] R. B. Hutchings, A. Turnbull, A. T. May. « Measurement of hydrogen transport in a duplex stainless steel ». *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 25, no 12, pp. 2657-2662, 1991.
- [10] T. Magnin, A. Chambreuil, J. P. Chateau. « Stress corrosion cracking mechanisms in ductile FCC materials », *International Journal of Fracture*, vol. 79, pp. 147-163, 1996.
- [11] S. P. Lynch. « Environmentally assisted cracking: overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process » in *Acta Metallurgica*, vol. 36, no 10, pp. 2639-2661, 1988.
- [12] H. K. Birnbaum, P. Sofronis. « Hydrogen-enhanced localized plasticity--a mechanism for hydrogen-related fracture » in *Materials Science and Engineering: A*, vol 176, pp. 191-202, 1994.
- [13] M. Barteri, F. Mancia, A. Tamba, R. Bruno. « Microstructural Study and Corrosion Performance of Duplex and Superaustenitic Steels in Sour Well Environment » in *Corrosion*, vol. 43, no 9, pp. 518-525, 1987.

- [14] Y. Gunaltun, S. Punpruk, S. Daopiset. « Sulfide stress cracking risk evaluation for CRA tubing during production shutdown », presented at Eurocorr 2012, Istanbul, Turquie, 2012.
- [15] NACE Standard Test Method. « Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking in H<sub>2</sub>S environments », *Nace TM0177-2005*, 2005.
- [16] H. Miyuki, J. Murayama, T. Kudo, T. Moroishi. « Localized corrosion of duplex stainless steels in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-Cl<sup>-</sup> environments at elevated temperatures », presented at *Corrosion 84*, New Orleans, Louisiana, 1984.
- [17] P. R. Rhodes, « Stress cracking risks in corrosive oil and gas wells », presented at *Conference Corrosion Nace 86*, Houston, Texas, 1986.
- [18] P. Rhodes, G. Welch, L. Abrego. « Stress corrosion cracking susceptibility of duplex stainless steels in sour gas environments ». *Journal of Materials for Energy Systems*, vol. 5, no 1, pp. 3-18, 1983.
- [19] G. Wilken. « Performance of duplex stainless steel pipes in sour gas wells », presented at *Conference Corrosion NACE 85*, Boston, 1985.
- [20] S. Mukai, H. Okamoto, T. Kudo, A. Ikeda. « Corrosion behavior of duplex 25%Cr in CO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>S chloride environment ». *Journal of Materials for Energy Systems*, vol 5, pp. 59-66, 1983.
- [21] M. Onoyama, N. Hayashi, K. Shitani, T. Suehiro, « Evaluation of corrosion resistance of a duplex stainless steel in H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-chloride environments ». *Journal of Materials for Energy Systems*, vol. 5, no 2, pp. 97-104, 1983.
- [22] A. Miyasaka, K. Denpo, H. Ogawa. « Environmental Aspects of SCC of High Alloys in Sour Environments » in *Corrosion*, vol. 45, no 9, pp. 771-780, 1989.
- [23] J. Sakai, I. Matsushima, Y. Kamemura, M. Tanimura, T. Osuka. « Effects of metallurgical factors on service performance of duplex stainless steel for deep sour gas wells ». *Journal of Materials for Energy Systems*, vol. 5, no 2, pp. 105-111, 1983.
- [24] J. P. Audouard, A. Desestret, D. Catelin. « Sulfide stress corrosion cracking resistance of duplex stainless steel plates », presented at *Duplex stainless Steels 86*, La Haye, p. 213, 1986.
- [25] J. Kolts, A. I. Asphahani. « Effect of temperature on the chloride sulfide stress cracking of stainless tubulars », presented at *Conference Corrosion Nace 81*, Toronto, 1981.
- [26] S. O. Bernhardsson, J. Oredsson, M. Tynell, « Properties of a DSS for use in corrosive oil and gas wells », presented at *Conference Corrosion Nace 80*, Chicago, 1980.
-

- [27] M. Barteri, R. Bruno, A. Tamba, G. Montagna. « Critical conditions for application of duplex stainless steels in sour environment », in *Proceedings conference « Pipe Technology »*, AIM, pp. 525-542, 1987.
- [28] T. Kudo, H. Tsuge, T. Moroishi. « Stress Corrosion Cracking Resistance of 22%Cr Duplex Stainless Steel in Simulated Sour Environments » in *Corrosion*, vol. 45, no 10, pp. 831-838, 1989.
- [29] T. Cassagne, J. Peultier, S. Le Manchet, C. Duret, « An update on the use of duplex stainless steels in sour environments », presented at *Conference Corrosion Nace 2012*, Houston, Texas, 2012.
- [30] P. Gustafsson, H. Eriksson. « Duplex stainless steels in chloride, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S containing media, corrosion properties », presented at *Duplex stainless steel '86*, The Netherland, 1986.
- [31] S. Azuma, H. Tsuge, T. Kudo, T. Moroishi. « Crevice corrosion of duplex stainless steel in simulated sour gaz environments », *Conference Proceeding*, 1989.
- [32] A. A. El-yazgi, D. Hardie. « The embrittlement of a duplex stainless steel by hydrogen in a variety of environments » in *Corrosion Science*, vol. 38, no 5, pp. 735-744, 1996.
- [33] K. van Gelder, J. G. Erlings, J. W. M. Damen, A. Visser. « The stress corrosion cracking of duplex stainless steel in H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> environments » in *Corrosion Science*, vol. 27, no 10-11, pp. 1271-1279, 1987.
- [34] O. M. Suleimenov, R. E. Krupp. « Solubility of hydrogen sulfide in pure water and in NaCl solutions, from 20 to 320°C and at saturation pressures » in *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 58, no 11, pp. 2433-2444, 1994.
- [35] K. Klyk-Spyra, M. Sozańska. « Quantitative fractography of 2205 duplex stainless steel after a sulfide stress cracking test » in *Materials Characterization*, vol. 56, no 4-5, pp. 384-388, 2006.
- [36] L. Coudreuse, V. Ligier J. P. Audourd, P. Soullignac. « Lean Duplex Stainless Steel for Oil and Gas Applications », presented at *Corrosion 2003*, Houston, 2003.
- [37] E. Johansson, R. F. A. Petterson. « Lean duplex stainless steel within the oil and gas industry », *Acom*, vol. 1, p. 2, 2011.



# CHAPITRE 5

## Etude de l'amorçage de la CSC des lean duplex par émergence en surface d'un défaut mécanique

### Table des matières

1	Etude bibliographique .....	139
1.1	Etat de l'art sur le mécanisme de CSC des duplex en présence d'H <sub>2</sub> S.....	139
1.2	Rôle de la dissolution .....	144
2	Observation des amorces.....	145
3	Etude de l'amorçage de la CSC en présence de sulfure d'hydrogène .....	147
3.1	Dépassivation mécanique de la nuance S32304 .....	147
3.2	Essais de traction lente interrompus dans la solution NACE à 50 °C .....	151
3.3	Observations MEB des faciès de rupture .....	153
3.4	Observations MEB et analyses EDX du plat des éprouvettes .....	156
3.4.1	Examen de l'éprouvette déformée jusqu'à 0,80 Rp <sub>0,2</sub> .....	156
3.4.2	Examen de l'éprouvette déformée jusqu'à 1,00 Rp <sub>0,2</sub> .....	159
3.4.3	Examen de l'éprouvette déformée jusqu'à 1,02 Rp <sub>0,2</sub> .....	161
3.4.4	Examen de l'éprouvette déformée jusqu'à 1,09 Rp <sub>0,2</sub> .....	163
3.5	Comparaison avec d'autres conditions de formation du dépôt.....	165
3.5.1	Examen de l'éprouvette de la nuance S32304.....	165
3.5.2	Examen de l'éprouvette de la nuance S32101 .....	167
4	Discussion .....	169
5	Conclusion, proposition d'un mécanisme de fissuration.....	172
6	Bibliographie.....	174



## 1 Etude bibliographique

### 1.1 Etat de l'art sur le mécanisme de CSC des duplex en présence d'H<sub>2</sub>S

L'étude des mécanismes de fissuration des duplex en milieu chloruré et saturé en H<sub>2</sub>S a déjà fait précédemment l'objet d'une thèse de doctorat de l'université de Bourgogne, financée par Industeel et soutenue par Claude Bouillot, dans laquelle la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) a été utilisée pour analyser chimiquement la distribution de l'hydrogène en fonction de la microstructure [1].

Dans cette thèse, il a été observé lors d'essais sur la nuance S32205 dans le milieu NACE saturé en H<sub>2</sub>S à 80 °C, que les surfaces de fissures sont généralement couvertes de sulfure de nickel, comme pour nos propres essais. Selon Claude Bouillot, la présence de ce produit de corrosion n'exclut pas le rôle de l'hydrogène dans la propagation de la fissure et notamment celui généré en fond de fissures qui peut favoriser la fragilisation de la microstructure. De la même manière que sur nos trois nuances lean duplex, la fissuration sous contrainte de la nuance S32205 est transgranulaire à travers les deux phases, et est couplée en général avec une attaque préférentielle de la phase ferritique. Cependant la dissolution sélective de l'austénite le long des chemins de fissuration de la nuance S32205 a aussi été observée lors de cette précédente thèse sans qu'aucune explication de ce phénomène ne soit proposée.

Pour comprendre le rôle de l'hydrogène lors de la fissuration sous contrainte de la nuance S32205 en présence d'H<sub>2</sub>S, la fragilisation par l'hydrogène de cette nuance a été étudiée, sous hydrogène gazeux, en remplaçant pour les besoins de l'étude l'hydrogène par du deutérium [1]. Les examens micrographiques ont montré que les fissures s'amorcent en général dans la ferrite et traversent parfois les grains d'austénite. Aucune fissure s'arrêtant au milieu d'un grain de ferrite n'a été détectée, et lorsqu'une fissure s'amorce dans la ferrite, elle se propage jusqu'à ce qu'elle rencontre un grain d'austénite par lequel elle peut être arrêtée. La fissure peut alors pénétrer plus ou moins profondément dans le grain d'austénite en fonction de l'énergie acquise par la fissure dans la phase ferritique et de facteurs métallurgiques tels que sa taille et son orientation (Figure 1).

Sur la Figure 1, l'activation par la concentration de contrainte en fond de fissure des bandes de glissement de l'austénite semble favoriser la dispersion de l'énergie liée à la fissuration de la ferrite et par conséquent stopper sa progression [2]. Les analyses de surfaces réalisées par spectrométrie ionique sur ce type de fissures montrent un enrichissement en deutérium localisé sur les grains d'austénite se trouvant sur le chemin de fissuration (Figure 2).



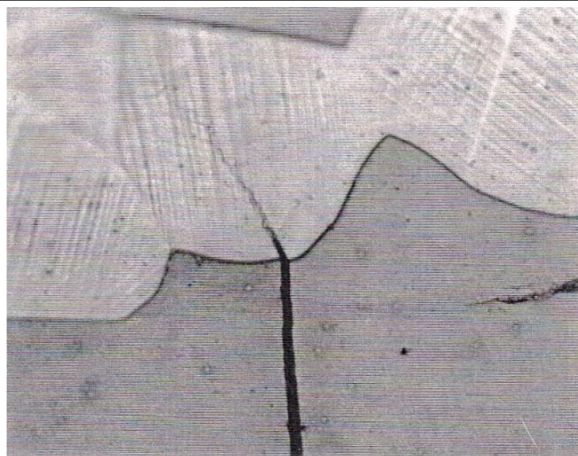


Figure 1 – Fissure de fragilisation sous hydrogène gazeux de la nuance S32205, se propageant dans la phase ferritique et stoppée par l'austénite [2].

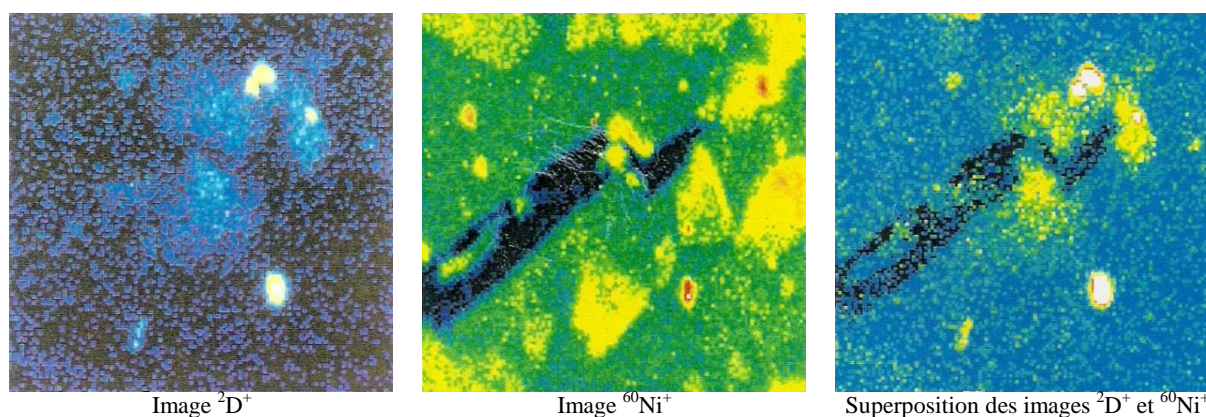


Figure 2 – Images ioniques du deutérium et du nickel au voisinage d'une fissure (zone examinée de  $220 \times 360 \mu\text{m}^2$ ) [2].

Ainsi durant les essais de fragilisation par hydrogène gazeux, lorsque la propagation d'une fissure est bloquée par un grain d'austénite, la déformation plastique en fond de fissure favorise l'adsorption de l'hydrogène dans l'austénite et provoque, combinée à l'accumulation de contrainte, sa rupture (Figure 3).

Afin de mettre en relief le rôle de l'hydrogène dans la fissuration des aciers inoxydables duplex en présence d' $\text{H}_2\text{S}$ , des essais de traction lente ont été effectués à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  dans un milieu à base d'eau lourde,  $\text{D}_2\text{O}$ , contenant  $50 \text{ g L}^{-1}$   $\text{NaCl}$ ,  $\text{CD}_3\text{COOD}$  ( $\text{pH} = 3$ ) sous 1 bar d' $\text{H}_2\text{S}$  [1]. Des images ioniques autour de fissures ont alors été réalisées (Figure 4 et Figure 5) et ont montré que les produits de corrosion enrichis en soufre sont présents uniquement à l'entrée de la fissure et que le deutérium, probablement sous la forme atomique est présent le long du chemin de fissuration jusqu'à la pointe de fissure.

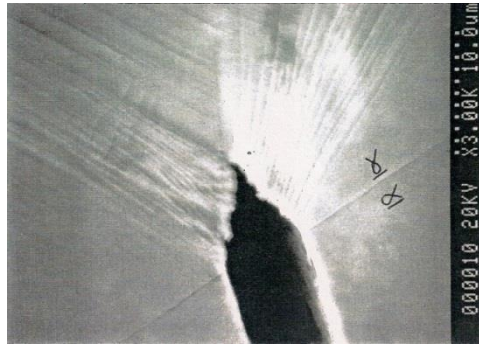


Figure 3 – Micrographie de l'activation du glissement à l'interphase entre la ferrite et l'austénite [1].

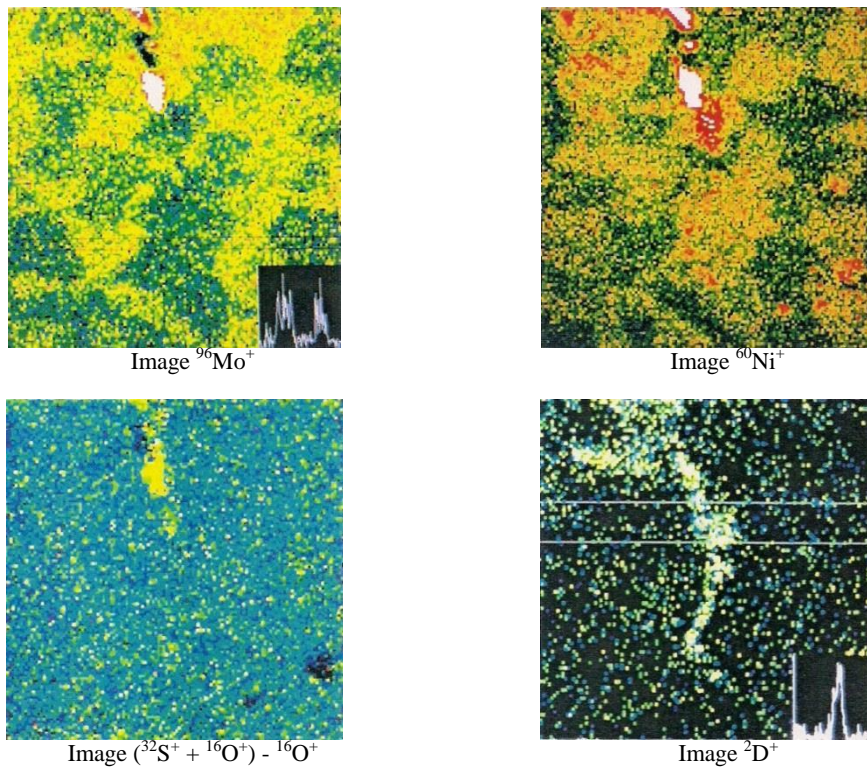
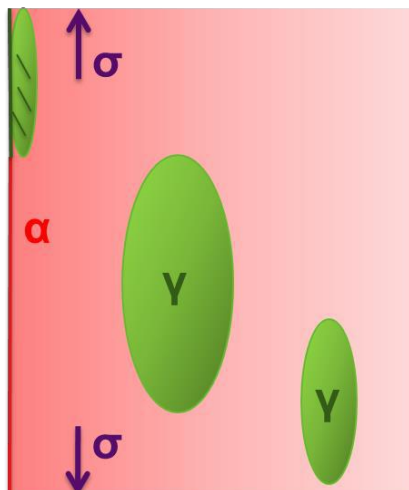


Figure 4 – Images ioniques du Mo, Ni S et D autour d'une fissure [1].

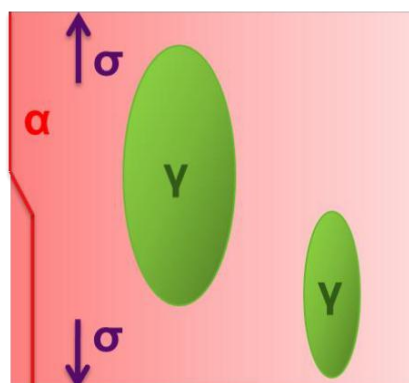


Figure 5 – Micrographie optique de la zone imagée en fond de fissure [1].

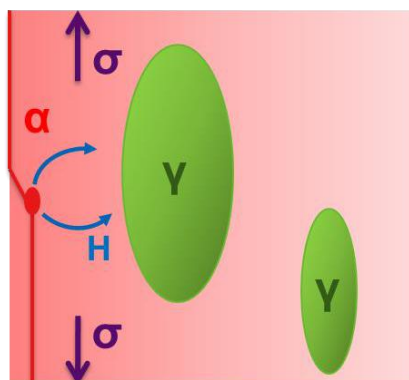
En combinant les résultats des observations obtenues à travers les essais en présence d'H<sub>2</sub>S et les analyses SIMS effectuées après les essais de fragilisation par l'hydrogène gazeux, une proposition d'un mécanisme de fissuration en présence d'H<sub>2</sub>S a été établi à l'échelle de la microstructure [1] :



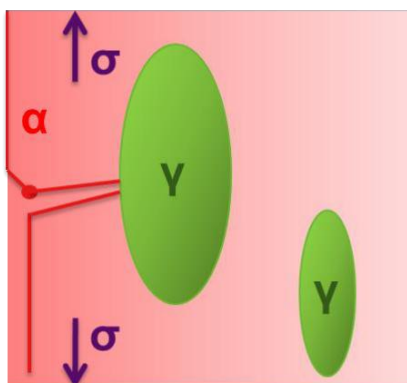
I) La déformation mécanique induit une activation du glissement dans la phase austénitique. Cependant, la phase austénitique serait protégée de la dissolution anodique sur les lignes de glissement par le couplage galvanique avec la ferrite.



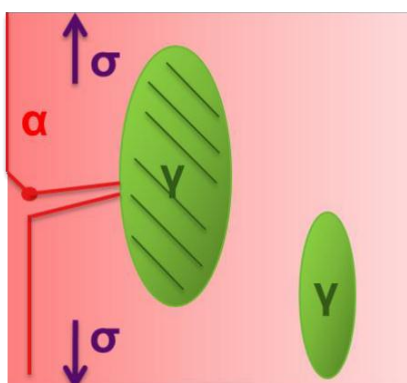
II) L'augmentation de la déformation mécanique de l'éprouvette crée un défaut à la surface sur la phase ferritique.



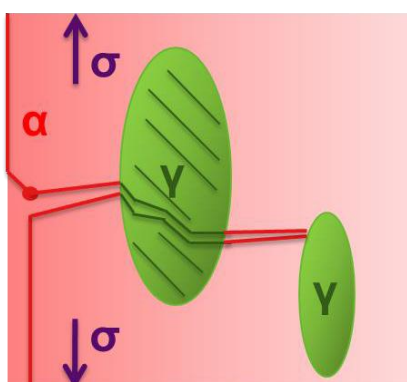
III) La rupture du film passif de la ferrite induit un phénomène de dissolution anodique favorisé par le couplage avec l'austénite. La dissolution anodique conduit à la formation de sulfures métalliques (Ni-S) non protecteurs, et s'accompagne d'une décharge d'hydrogène à la surface du métal.



IV) L'absorption de l'hydrogène atomique est favorisée par la présence d'H<sub>2</sub>S et la concentration de contrainte liée à l'attaque localisée de la surface. Lorsque la contrainte devient supérieure à une valeur seuil, la ferrite se rompt brutalement.



V) L'énergie libérée par la rupture de la ferrite est dissipée par l'austénite en activant des dislocations traduites par l'apparition de lignes de glissement. Les dislocations entraînent l'hydrogène atomique, diffusant dans la ferrite, vers la zone de déformation dans l'austénite.



VI) L'austénite se rompt lorsque la contrainte est suffisante pour induire une décohérence du réseau favorisée par la présence d'hydrogène. L'augmentation de la contrainte à l'interface austénite/ferrite se traduit par la rupture de la ferrite en avant de ce grain d'austénite.

Si les trois dernières étapes de ce mécanisme, dans le cas d'une fissure se propageant par fragilisation par l'hydrogène sont de manière systématique avancées dans la littérature scientifique, les trois premières étapes décrivant l'étape d'amorçage sont plus controversées. Celles-ci ne sont pas en accord avec nos résultats sur le mécanisme de dépassivation des lean duplex et nos observations des éprouvettes de traction lente rompues en présence d'H<sub>2</sub>S qui semblent présenter un lien étroit entre les phénomènes de dissolution sélective et la propagation des fissures sous contrainte.



## 1.2 Rôle de la dissolution

Comme il l'a été vu dans les chapitres précédents, lorsque que dans le milieu Nace à 20 °C, les duplex subissent la corrosion généralisée de la phase ferritique, des fissures transgranulaires de SSC sont observées accompagnées de dissolution sélective de la ferrite tout leur long. Dans les milieux moins agressifs (Nace à 50 °C, ou milieu dérivé à 20 °C pour un pH 3,5), la dépassivation mécanique entraîne la fissuration par CSC assistée par H<sub>2</sub>S. Dans ces conditions, la dissolution sélective de l'austénite en surface et le long des chemins de fissuration transgranulaires est observée. De plus, la dissolution sélective de l'austénite le long des fissures entraîne l'acidification du milieu confiné ce qui peut amener, pour le milieu Nace à 50 °C, lorsque le pH devient inférieur au pH<sub>d</sub> de la ferrite la corrosion sélective de cette dernière. Les faciès de rupture présentent alors une dissolution sélective de l'austénite en périphérie et une dissolution sélective de la ferrite en leur centre. Ces phénomènes de dissolution sélective en surface et le long des chemins de fissuration peuvent jouer un rôle primordial sur l'amorçage de fissures et leur mode de propagation.

Dans leur étude sur l'effet de la dissolution sélective sur la corrosion par fatigue du duplex standard S32205, I.-H. Lo et al. [3] ont observé une dépendance de l'amorçage du phénomène de fissuration vis-à-vis de la dissolution sélective. En imposant différents potentiels, ils ont tour à tour provoqué sélectivement la dissolution de la ferrite et de l'austénite et amorcé une fissure de fatigue dans la phase non atteinte par la corrosion sélective (Figure 6).

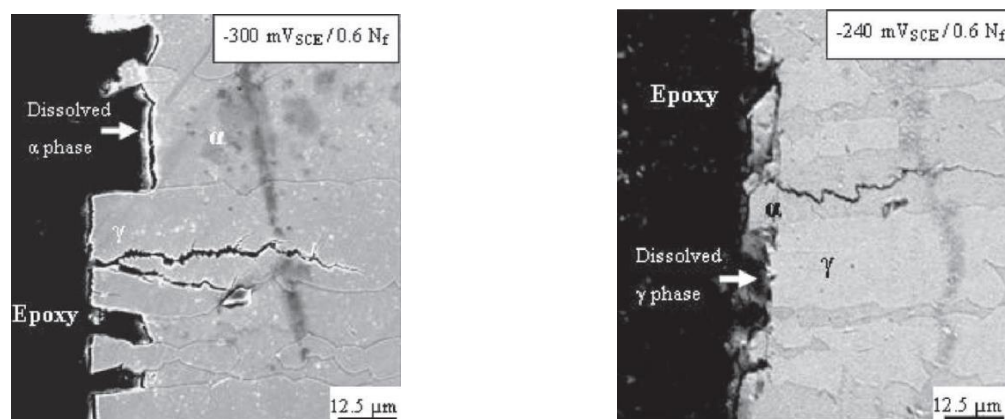


Figure 6 – Micrographies MEB montrant les surfaces et les sections transversales du duplex S32205 obtenues après deux tests de fatigue à potentiel imposé (-300 mV vs. ECS et -240 mV vs. ECS) dans 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,7 M HCl, à 60 % de la durée de vie en fatigue [3].

Ces amorces transgranulaires dans les phases non atteintes par la corrosion pourraient être expliquées par la présence d'un couplage galvanique entre les deux phases. Ainsi la phase non corrodée serait fragilisée par l'hydrogène produit par la réaction cathodique s'exerçant sur sa surface.

E. Symmiotis [4] a d'ailleurs montré que le biphasage des aciers duplex permet d'établir une interaction galvanique entre les deux phases. Dans un mélange d'acide sulfurique et chlorhydrique, pour différents potentiels, les vitesses de corrosion des alliages monophasés austénitiques et ferritiques ayant une composition proche de celle des phases constituant la nuance S32205, ont des valeurs différentes de celles des phases de la nuance S32205 (Figure 7). La phase ferritique de la nuance S32205 verrait sa vitesse de corrosion augmentée tandis que celle de la phase austénite serait inhibée, ce qui confirmerait que les densités de courant des deux phases des aciers duplex ne sont pas indépendantes. Il en serait de même pour des solutions de plus forte concentration en chlorures.

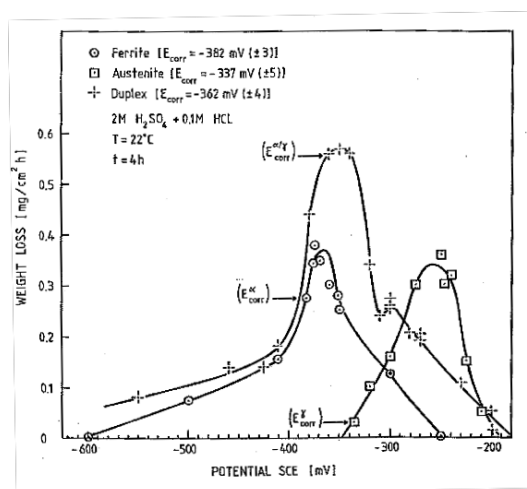
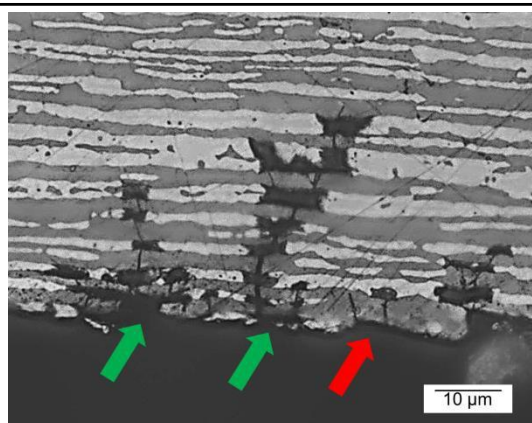


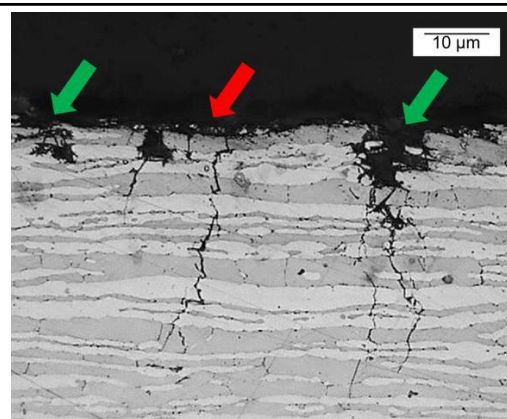
Figure 7 – Comparaison entre les vitesses de corrosion, mesurées par perte de masse, de l'acier duplex S32205 et celle d'un acier inoxydable monophasé austénitique et d'un autre ferritique ayant tous deux une composition voisine à celles des phases constituant la nuance S32205 [4].

## 2 Observation des amorces

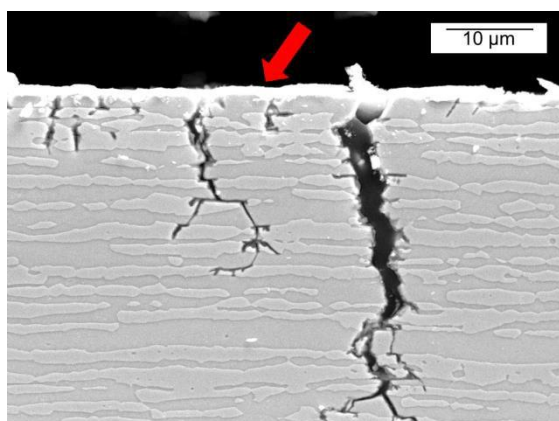
L'examen des éprouvettes ayant subi de la CSC amorcée par dépassivation mécanique (Figure 8) montre que la dissolution sélective de l'austénite entraîne des amorces de fissure essentiellement dans la ferrite, soit sous un grain d'austénite corrodé, soit dans un grain de ferrite en extrême surface. Ces amorces de CSC se distinguent de celles de SSC (Figure 9). En effet, dans le cas de la SSC, l'examen des éprouvettes des trois nuances lean duplex montre que la corrosion généralisée de la ferrite entraîne des amorces de fissure sur la phase austénitique. Ces observations confirment donc les conclusions de I.-H. Lo et al. [3] comme quoi l'amorçage des fissures de fatigue ou dans notre cas sous contrainte s'effectue dans la phase protégée de la dissolution.



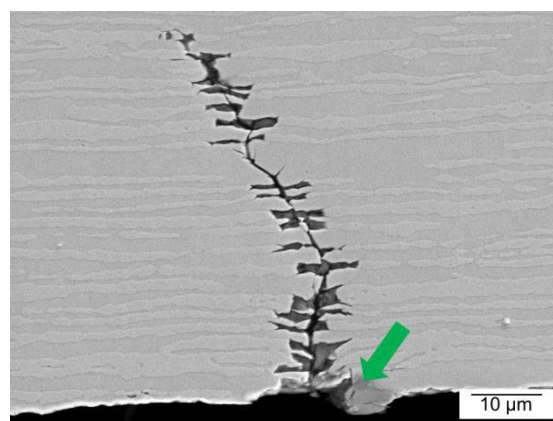
S32304 ; pH 3,5 ; 20 °C ; 0,5 Bar H<sub>2</sub>S



S32101 ; pH 3,5 ; 20 °C ; 0,5 Bar H<sub>2</sub>S

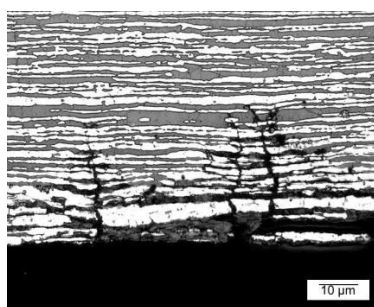


S32304 ; pH 3,5 ; 20 °C ; 1 Bar H<sub>2</sub>S

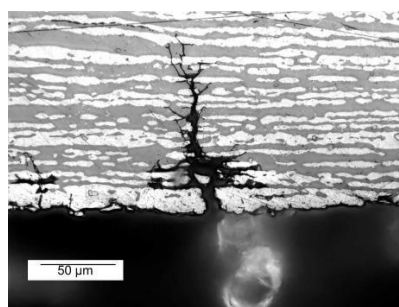


S32304 ; pH 2,8 ; 50 °C ; 1 Bar H<sub>2</sub>S

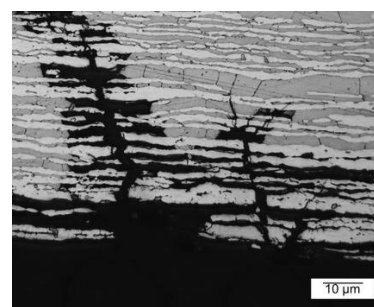
Figure 8 – Micrographies optiques et MEB des amorces de fissures secondaires de CSC dues à la dépassivation mécanique (présence d'un film noir enrichi en sulfure de nickel en surface). Les flèches vertes représentent les amorces sur la ferrite après dissolution d'un grain d'austénite en surface et les flèches rouges représentent les amorces sur la ferrite directement en surface de l'éprouvette.



S32304



S32202



S32101

Figure 9 – Micrographies optiques des amorces de fissures secondaires de SSC dans le milieu NACE à 20 °C, 1 bar d'H<sub>2</sub>S, pour les trois nuances.

### 3 Etude de l'amorçage de la CSC en présence de sulfure d'hydrogène

Afin d'apporter des compléments de réponse sur les mécanismes d'amorçage des fissures de CSC liées à la dépassivation mécanique, des essais de traction lente interrompus à plusieurs niveaux de contrainte ont été réalisés sur la nuance S32304 dans la solution NACE à 50 °C sous 1 bar d'H<sub>2</sub>S, ainsi que des mesures AFM (Microscope à Force Atomique) des défauts mécaniques émergeant en surface.

#### 3.1 Dépassivation mécanique de la nuance S32304

Les tôles étudiées dans cette thèse étant de fine épaisseur, (1,9 mm pour la nuance S32304, 1,2 mm pour la S32202 et 1,5 mm pour la S32101), il n'est pas pertinent d'effectuer des empreintes de microdureté isolée dans une seule phase. Pour des tôles de S32304 et S32202 de plus fortes épaisseurs provenant d'Industeel, il a été mesuré que la phase austénitique, enrichie en azote, est plus dure que la phase ferritique. Cependant les différences de dureté mesurées ne nous informent pas sur la nature de la phase qui se déforme et se dépassive en premier. En effet les deux phases ayant des structures cristallographiques différentes, l'activation des glissements simples dans le cas des structures cubiques faces centrées et déviés dans le cas des cubiques centrés ne s'effectue pas au même pourcentage de leur propre limite d'élasticité. N. Mary et al. [5] ont ainsi déterminé sur la nuance S32205 que la microplasticité débute pour une contrainte égale à 76 %  $R_{p0,2}$  pour la phase ferritique et 54 %  $R_{p0,2}$  pour la phase austénitique.

Pour vérifier quelle phase se dépassive en premier, des mesures AFM ont été effectuées sur une éprouvette de S32304 polie jusqu'à la silice colloïdale (Figure 10) puis déformée avec une vitesse de  $2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  à 1 % de déformation (Figure 11). Des marches de glissement courbées, issues de glissements déviés, apparaissent sur la ferrite et des marches rectilignes parallèles, voire croisées, issues des plans de glissements simples, apparaissent sur l'austénite comme il l'a déjà été remarqué par I. Serre et al. [6] (Figure 12). Ces derniers ont classés les marches de glissements observées sur la ferrite selon quatre catégories. A1 et A2 sont des plans de glissements rectilignes issus de l'austénite qui se sont propagés dans la ferrite de manière arrêtée ou traversant. F1 et F2 sont les marches de glissement déviées issues des déformations intrinsèques de la ferrite. Après le polissage, la phase ferritique de nos éprouvettes de S32304 est donc la phase la moins haute, la phase austénitique est quant à elle en relief.



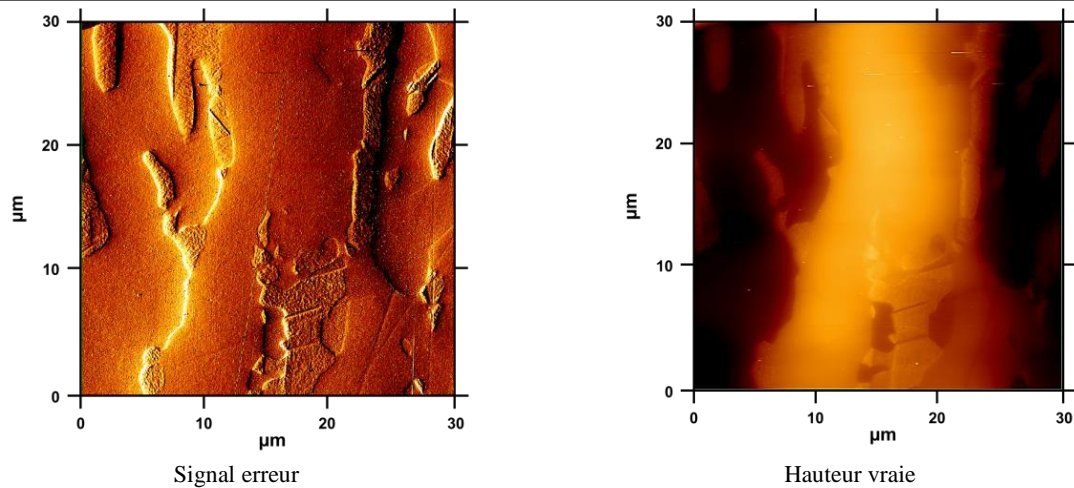


Figure 10 – Image AFM sur la nuance S32304 polie jusqu'à la silice colloïdale.

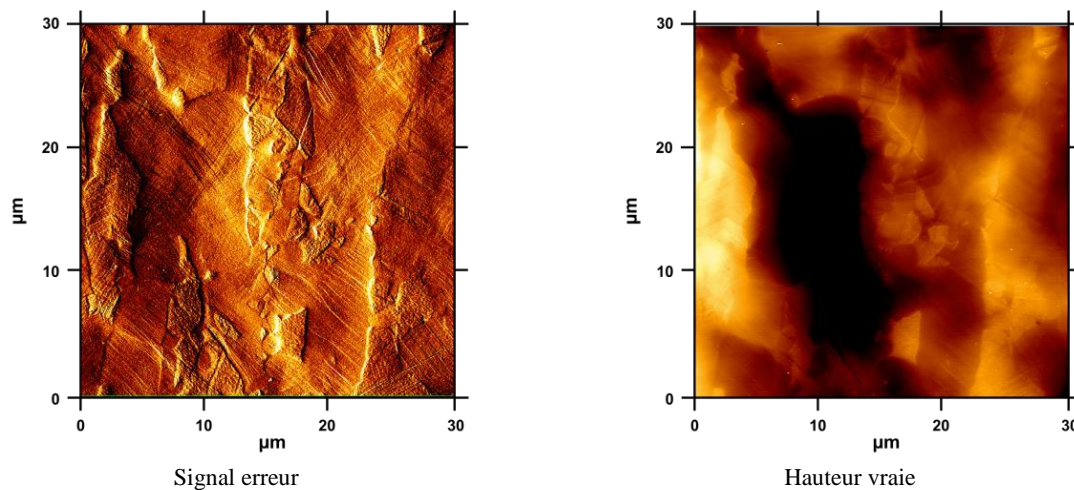


Figure 11 – Image AFM sur la nuance S32304 déformée à 1 %.

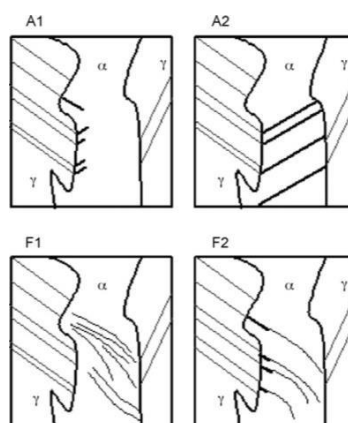
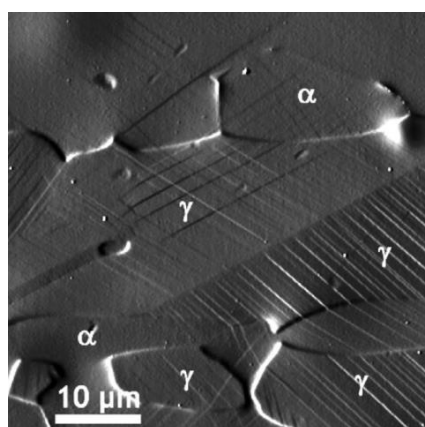


Figure 12 – Aspect des bandes de glissement émergeant en surface d'un acier inoxydable duplex déformé à 1,8 % et classification des marches de glissement dans la ferrite.

Des profils de hauteur ont été effectués sur les mesures AFM selon des droites passant à travers les deux phases afin de contrôler la rugosité après le polissage (Figure 13) et après la déformation de 1 % (Figure 14). Etant donné que les deux phases ne sont pas au même niveau à l'issue du polissage, une onde avec une bande passante de 0,1  $\mu\text{m}$  a été retirée du profil afin d'extraire du signal uniquement la rugosité de chacune des phases. Il apparaît qu'à l'issue du polissage, la rugosité moyenne des deux phases est d'environ 0,4 nm, mis à part à l'interphase où la hauteur maximale entre une vallée et un pic peut aller jusqu'à 1,5 nm (Figure 13).

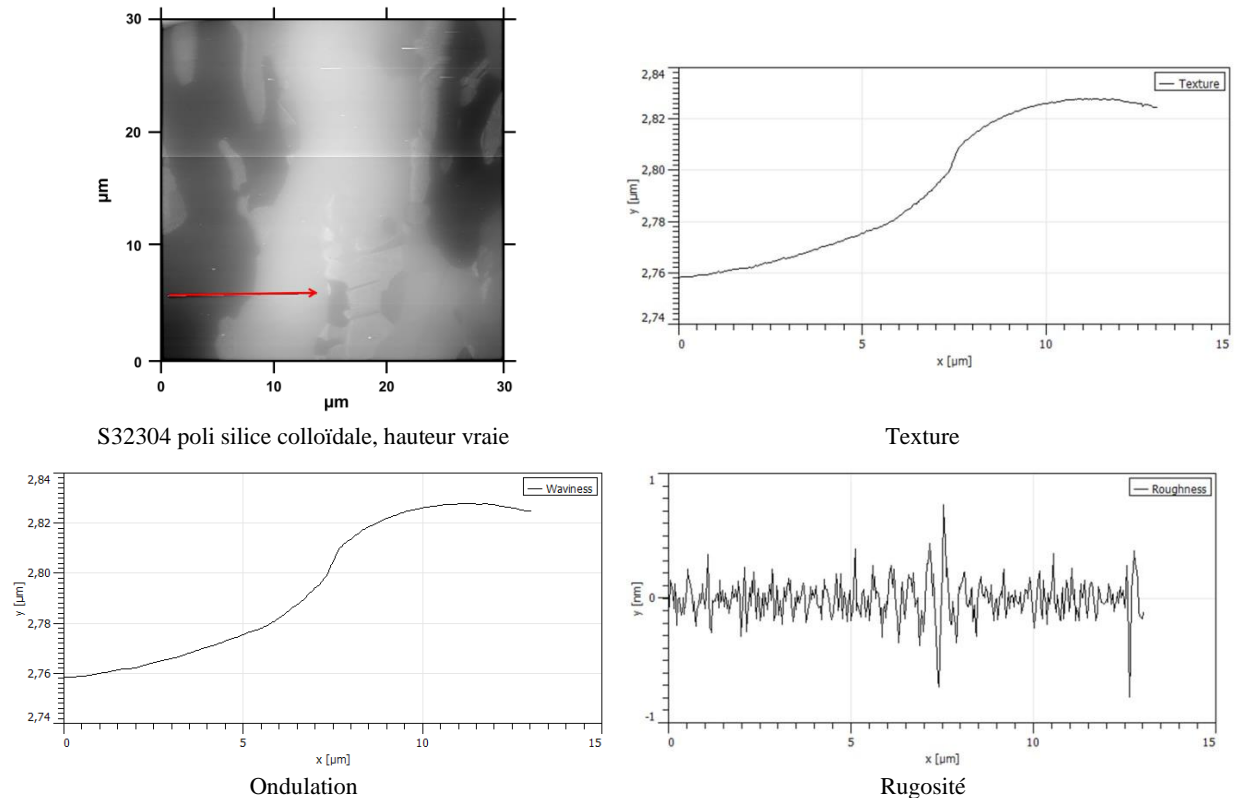


Figure 13 – Profil AFM, selon la flèche rouge, sur le S32304 poli silice colloïdale, différence de hauteur entre les phases, rugosité une fois polie.

Après la déformation à 1 %, la rugosité est représentative de la hauteur des marches de glissement qui émergent en surface. En effectuant un profil selon une ligne traversant de manière alternative l'austénite puis la ferrite, il apparaît que la fluctuation de la rugosité suit l'alternance des phases (Figure 14). L'austénite a des marches de glissement d'environ 2 nm à sa surface tandis que la hauteur moyenne sur la ferrite n'excède pas 0,6 nm, ce qui confirme que l'austénite est la phase qui se dépassive mécaniquement en premier. En effectuant un profil alternant moins de transitions austénite – ferrite, il apparaît que la partie de la phase ferritique adjacente à la phase austénitique est atteinte par la plasticité de l'austénite comme il l'a été remarqué dans les travaux de I. Serre et al. [6] (Figure 12). Au cœur de la ferrite la rugosité est en moyenne de 0,6 nm, dans l'austénite celle-ci est de 2 nm, et dans

les parties externes de la ferrite proche des interphases la rugosité est d'environ 1 nm montrant que la plasticité dans l'austénite affecte en partie la ferrite.

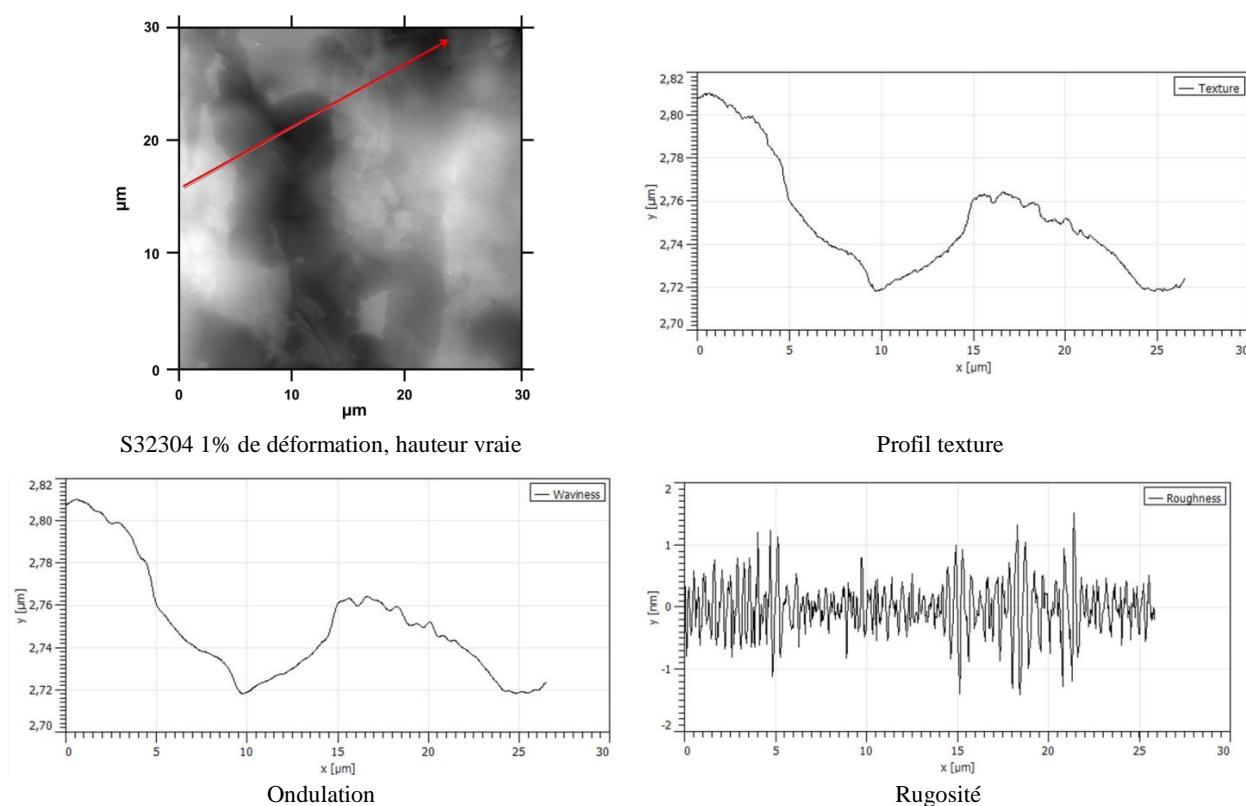


Figure 14 – Profil AFM, selon la flèche rouge, traversant sur les deux phases de la nuance S32304 déformée à 1 % et traitement de la rugosité.

De ces mesures AFM, il peut être conclu que la phase austénitique est non seulement la phase susceptible de se corroder en premier lors des phénomènes de corrosion localisée comme il l'a été démontré au chapitre 2, mais que celle-ci est en plus la première phase à se dépassiver mécaniquement. Par conséquent, lors de la mise sous contrainte d'un lean duplex, la phase austénitique se dépassivera mécaniquement puis pourra se corroder sans recevoir aucune protection de la part de la ferrite. Les marches de glissement issues de l'austénite affectent les interphases et provoquent la dépassivation mécanique de la périphérie des phases ferritiques avant leur cœur.

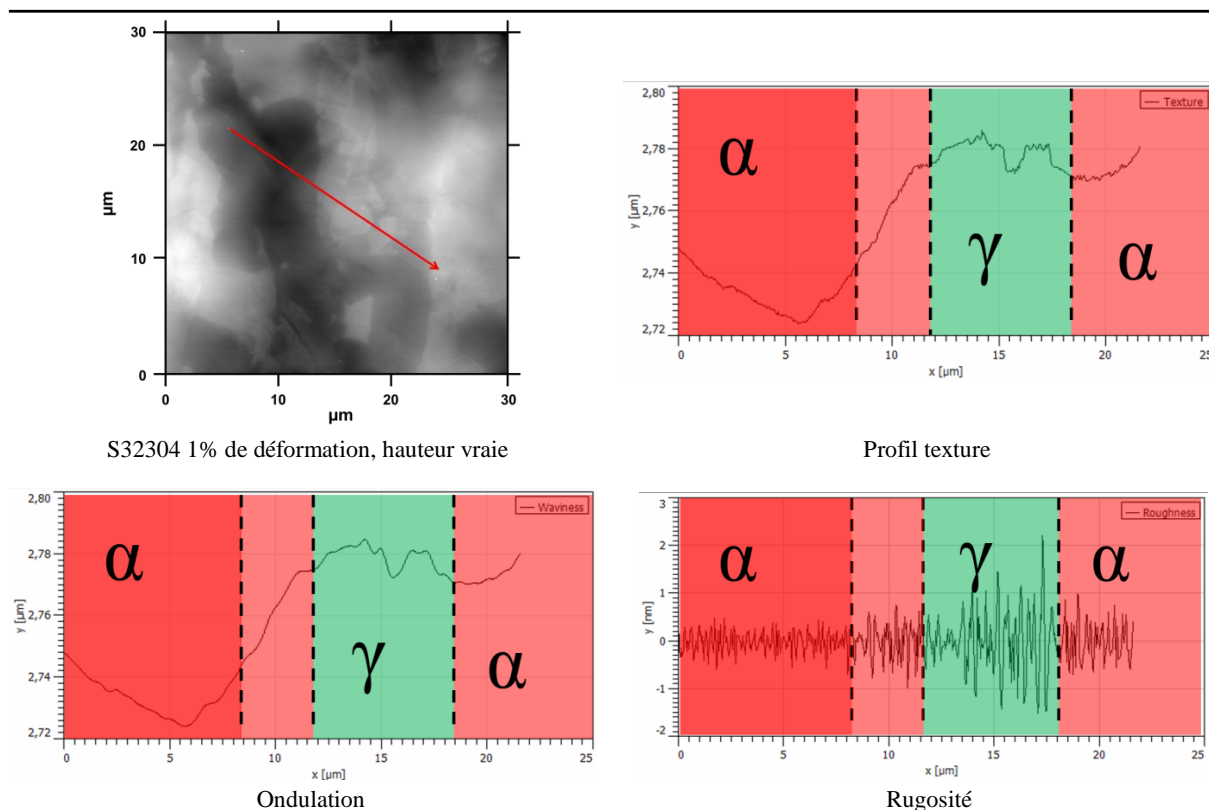


Figure 15 – Profil AFM, selon la flèche rouge, et traitement de la rugosité, représentative de la hauteur des marches de glissement.

### 3.2 Essais de traction lente interrompus dans la solution NACE à 50 °C

L’amorçage des fissures de CSC causées par l’émergence en surface des bandes glissement est étudié sur la nuance S32304 en effectuant des essais interrompus à plusieurs niveaux de contrainte dans la solution NACE pH 2,8 à 50 °C sous 1 bar d’H<sub>2</sub>S. A l’aide des équipements de traction lente du Centre de Recherche des Matériaux d’Industeel Le Creusot, et en suivant la même procédure que lors des essais de traction lente du chapitre précédent, des essais ont été interrompus au bout de 6 h pour un niveau de contrainte de 0,80 Rp<sub>0,2</sub>, 8 h pour 1,00 Rp<sub>0,2</sub>, 14 h pour 1,02 Rp<sub>0,2</sub> et 16 h pour 1,09 Rp<sub>0,2</sub>. Une fois les essais interrompus, les cellules de tractions lentes sont démontées et les éprouvettes sont amenées jusqu’à rupture à l’air. Cette méthode permet l’observation de faciès de rupture mais rend inexploitable toute observation en coupe transversale de fissures secondaires. De façon complémentaire, le potentiel libre d’une éprouvette témoin a été suivi durant 24 h dans la cellule de traction lente contenant la solution sans application de contrainte.

La Figure 16 montre les courbes de traction et l’évolution des potentiels libres pour les quatre essais interrompus et pour un essai allant jusqu’à la rupture (obtenue au bout de 23 h), ainsi que l’évolution du potentiel libre de l’éprouvette témoin durant 24 h. Tandis que l’éprouvette témoin a un

potentiel libre relativement stable aux alentours de -465 mV vs. Ag/AgCl durant tout l'essai, les potentiels libres des éprouvettes mises sous contrainte suivent tous la même évolution en fonction de la déformation avec un minimum inférieur à -500 mV vs. Ag/AgCl entre 3 et 4 % d'allongement. L'observation macrographique des éprouvettes après essais (Figure 17) confirme que la formation en surface du film noir enrichi en sulfure de nickel est causée par la dépassivation mécanique de la surface de l'acier inoxydable duplex. En effet, alors que l'éprouvette immergée sans contrainte durant 24 h reste brillante, les autres échantillons deviennent de plus en plus noirs avec la déformation qu'ils ont subie dans le milieu d'essai. De plus, l'échantillon déformé jusqu'à 0,80 Rp<sub>0,2</sub> comporte sur sa surface une multitude de points de corrosion, ressemblant à des piqûres mais qui sont ici attribués à la corrosion sélective de quelques grains d'austénite ayant une sensibilité accrue à la dépassivation mécanique (contrainte résiduelle, taille du grain, etc...).

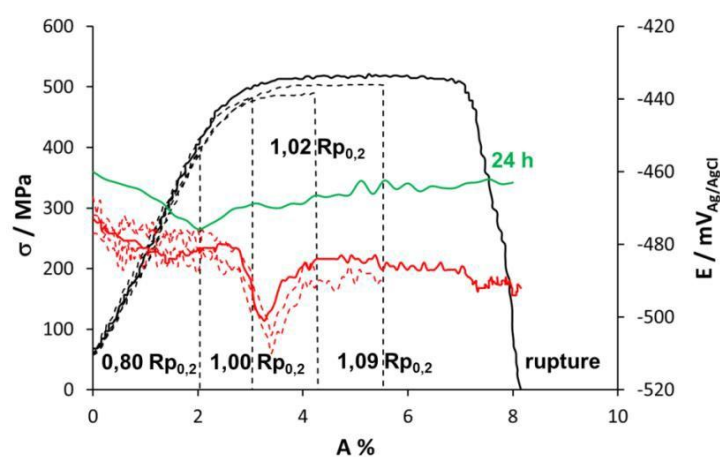


Figure 16 – Courbes de traction et évolution des potentiels libres des essais de tractions interrompus, d'un essai allant jusqu'à la rupture et d'un essai de 24 h sans application de contrainte.

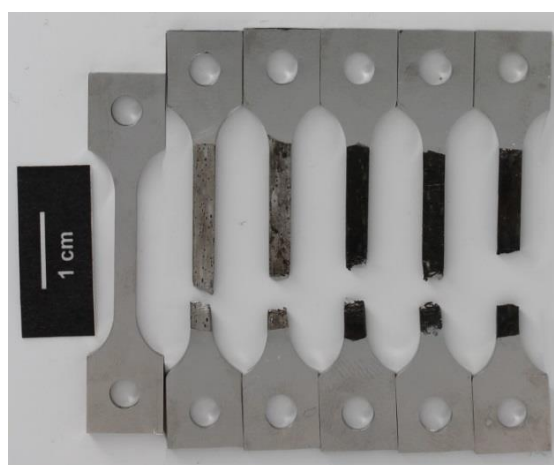


Figure 17 – Macrographies optiques des éprouvettes de traction lente interrompue. De gauche à droite : éprouvette témoin laissée 24 h au potentiel libre sans contrainte appliquée, essais interrompus au bout de 6 h, 8 h, 14 h et 16 h, et éprouvette rompue au bout de 23 h.

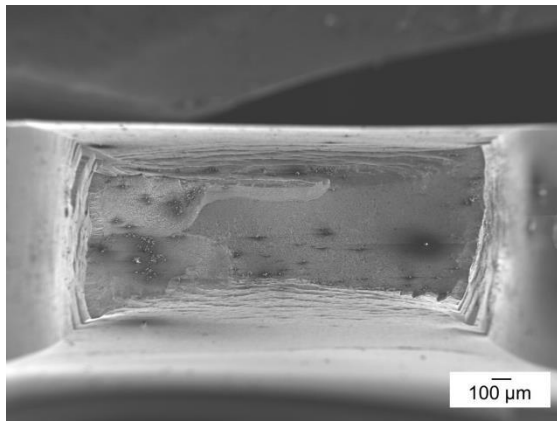
### 3.3 Observations MEB des faciès de rupture

Les micrographies MEB des faciès de rupture des éprouvettes des essais de traction lente interrompus et de l'essai allant jusqu'à la rupture fragile sont représentés en Figure 18. Il apparaît que plus la déformation imposée à l'éprouvette dans le milieu d'essai est importante moins le phénomène de striction est marqué. De même, la partie ductile au centre du faciès de rupture est de plus en plus réduite avec la déformation imposée dans le milieu pour devenir inexistante lors de la rupture fragile du matériau au bout d'une déformation de 8 % dans le milieu d'essai. Ces observations rendent ainsi compte de l'étape de propagation des fissures de CSC dans la nuance S32304.

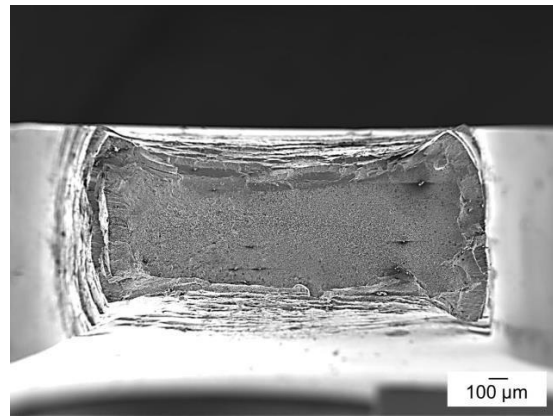
La Figure 19 montre des micrographies MEB effectuées sur les périphéries des surfaces de rupture, par où commence donc la propagation des fissures de CSC au sein de l'alliage. Il apparaît que le contour du faciès de rupture passe d'un aspect lisse pour l'éprouvette déformée durant 6 h à un aspect ondulé pour celle déformée durant 8h, signe que la corrosion de la surface débute. Puis la corrosion sélective de l'austénite progresse au sein du duplex avec l'augmentation de la déformation et donc du temps d'immersion dans la solution. Pour finir, comme il l'a déjà été remarqué au chapitre précédent lors de la rupture fragile du matériau, la corrosion sélective de la ferrite s'opère au centre du faciès de rupture, due à l'acidification du milieu confiné en fond de fissure (Figure 20).

De plus, il peut être remarqué sur les faciès que la propagation de la fissure devance la propagation de la corrosion dans le matériau, ce qui confirme les images ioniques de Claude Bouillot [1] selon lesquelles les produits de corrosion enrichis en soufre sont présents à l'entrée de la fissure alors que l'hydrogène est présent tout le long du chemin de fissuration jusqu'à la pointe de fissure (Figure 4). Par conséquent le raisonnement selon lequel la propagation des fissures de CSC assistées par l' $H_2S$  s'effectue via un mécanisme de fragilisation par l'hydrogène de la phase ferritique avec ralentissement lors des passages dans l'austénite semble validé. Cependant, il reste à comprendre comment s'amorce la fragilisation par l'hydrogène de la phase ferritique alors qu'il a été observé que la phase austénitique se dépassive mécaniquement et se corrode la première.

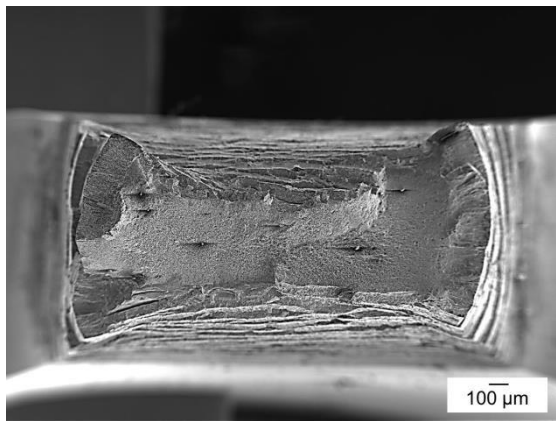




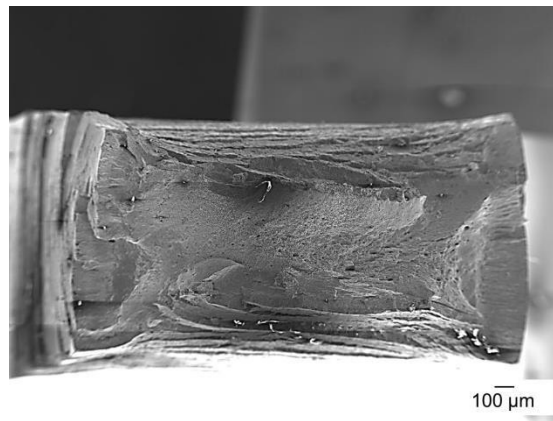
6 h - 0,80 Rp<sub>0,2</sub>



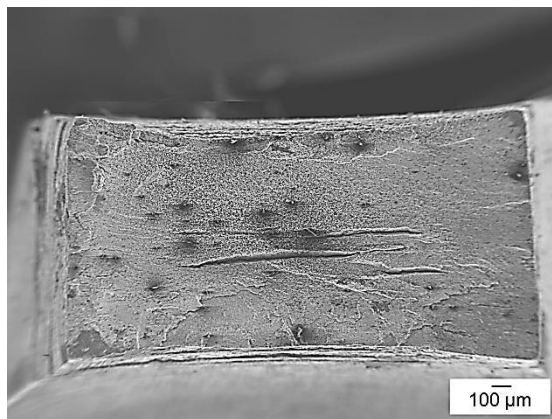
8 h - 1,00 Rp<sub>0,2</sub>



14 h - 1,02 Rp<sub>0,2</sub>



16 h - 1,09 Rp<sub>0,2</sub>



Rupture (23 h)

Figure 18 – Micrographies MEB des faciès de rupture.

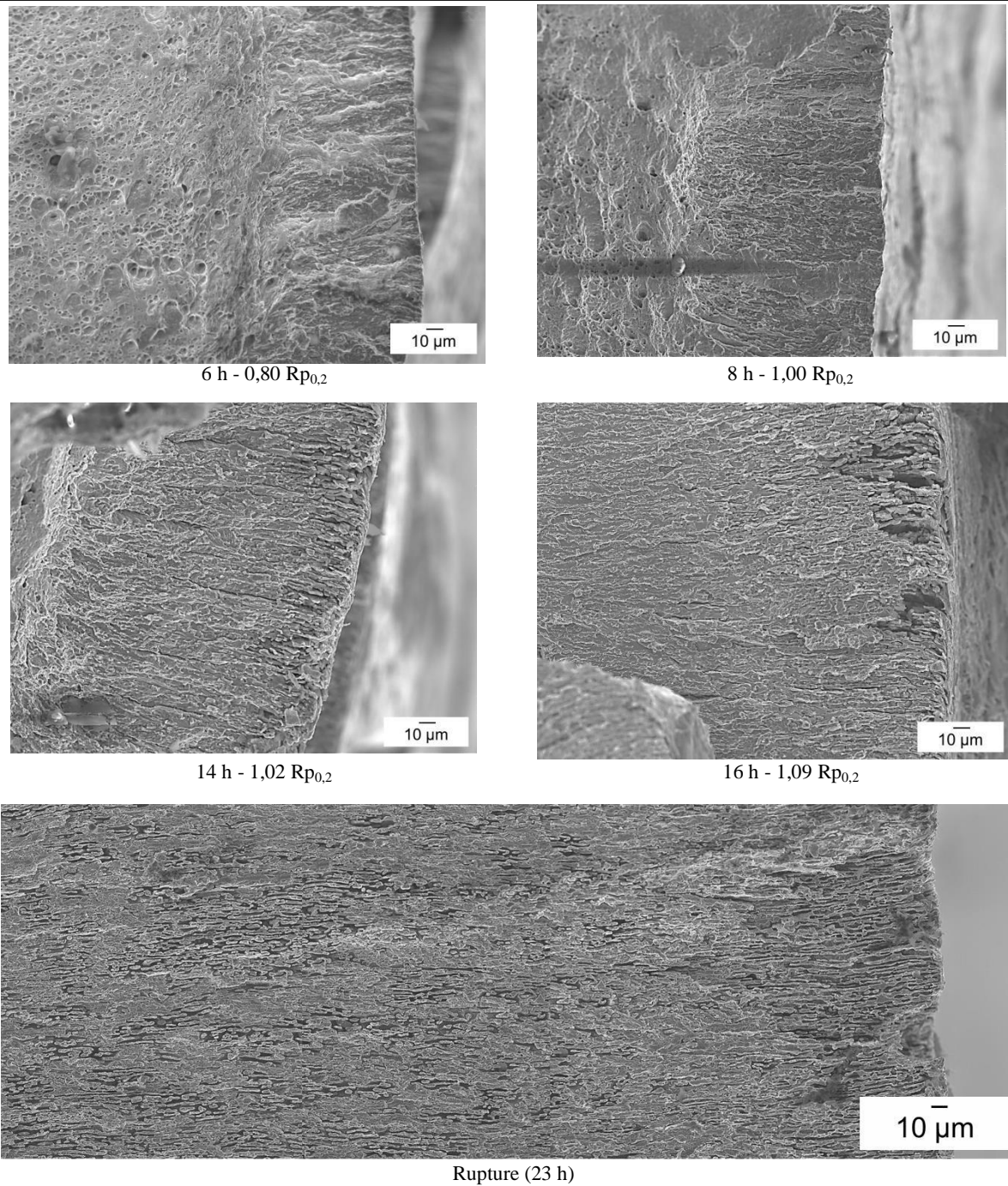


Figure 19 – Micrographies MEB de la périphérie des faciès de rupture montrant la propagation de la fissure.



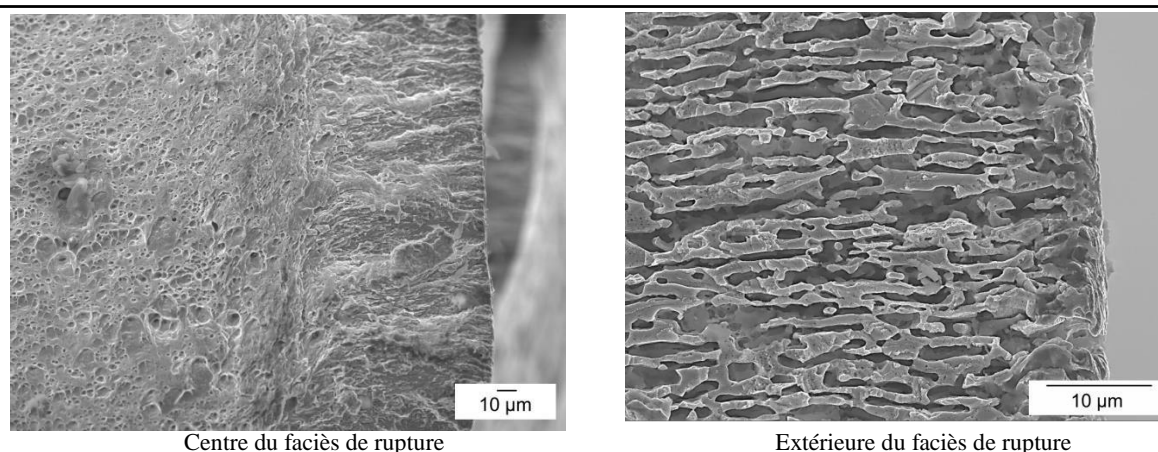


Figure 20 – Micrographies MEB du centre et de la périphérie du faciès de rupture de l'éprouvette rompue au bout de 23 h montrant respectivement la dissolution sélective de la ferrite et de l'austénite.

### 3.4 Observations MEB et analyses EDX du plat des éprouvettes

Afin d'observer l'amorçage des fissures de CSC et de comprendre la formation en surface de la couche noire enrichie en sulfure de nickel, des observations MEB de la surface des éprouvettes des essais interrompus et des analyses EDX, pointés et cartographies, ont été effectuées. De plus à la fois les électrons secondaires et rétrodiffusés ont été utilisés pour observer respectivement la topographie permettant de repérer les fissures et les différences de compositions chimiques permettant de repérer les phases et la formation de la couche noire enrichie en sulfure de nickel.

#### 3.4.1 Examen de l'éprouvette déformée jusqu'à 0,80 Rp<sub>0,2</sub>

La Figure 21 représente les observations MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés de la première éprouvette déformée dans le milieu durant 6 h pour atteindre une contrainte de 0,80 Rp<sub>0,2</sub>. La combinaison de ces deux micrographies montre la présence locale de zones de dissolution sur la phase austénitique reflétant que l'austénite est la phase qui se dépassive mécaniquement et se corrode la première. Ces zones de dissolution sont mises en relation avec les points de corrosion observés par macrographie en Figure 17. De nombreuses amorces de CSC sous des grains d'austénite dissous sont observées, correspondant vraisemblablement aux amorces visibles sur la Figure 8 où la ferrite se trouvant sous un grain d'austénite dissous en surface est fissurée.

De plus des amorces aux interphases austénite – ferrite, zones où la ferrite peut aussi être dans un premier temps dépassivée mécaniquement à cause de la plasticité induite par la déformation de l'austénite, sont aussi observées.

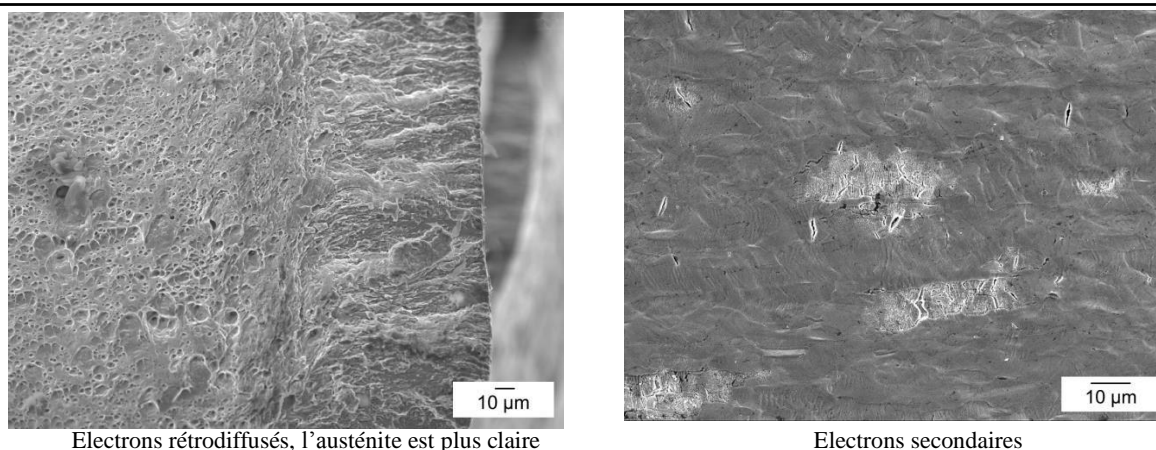


Figure 21 – Eprouvette déformée jusqu'à 0,80  $R_{p0,2}$  : micrographies MEB en électrons rétrodiffusés et secondaires.

Des analyses EDX ont été effectuées sur la zone illustrée en Figure 22. Des cartographies des principaux éléments S, Ni, Fe, Cr et Mn (Figure 23) et des pointés sur l'austénite et sur la ferrite (Figure 24) ont été réalisés. Il ressort sur les cartographies une légère alternance entre les zones enrichies en nickel et en chrome. Aucun réel contraste n'est noté pour le S, le Fe et le Mn. Les spectres EDX des deux pointés effectués sur les deux phases différentes ont significativement la même allure et le traitement semi-quantitatif de ces spectres révèle que la répartition des éléments d'alliage dans les deux phases est bien respectée avec le Ni et le Mn enrichis dans l'austénite et le Cr enrichi dans la ferrite (Tableau 1).

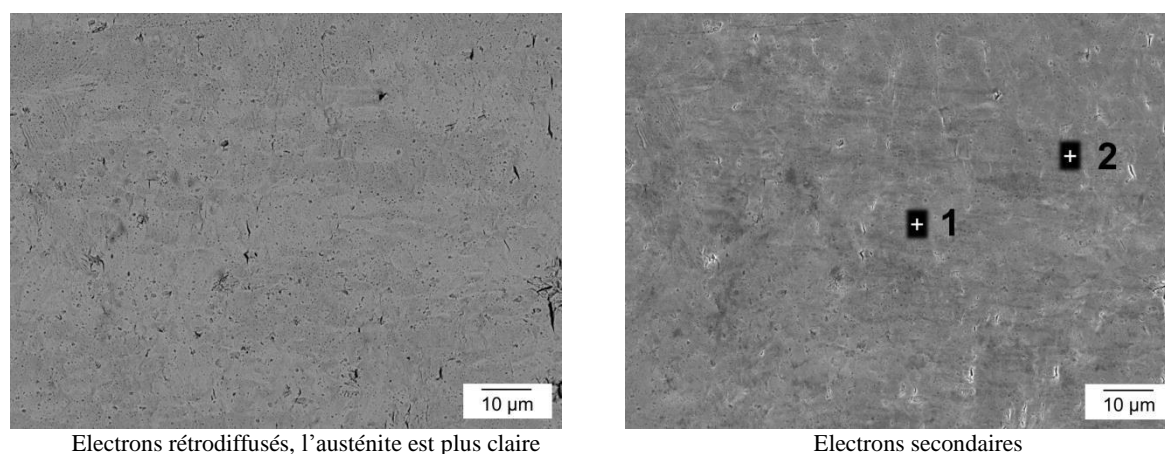


Figure 22 – Micrographies MEB où à lieu des analyses EDX, pointés et cartographies.

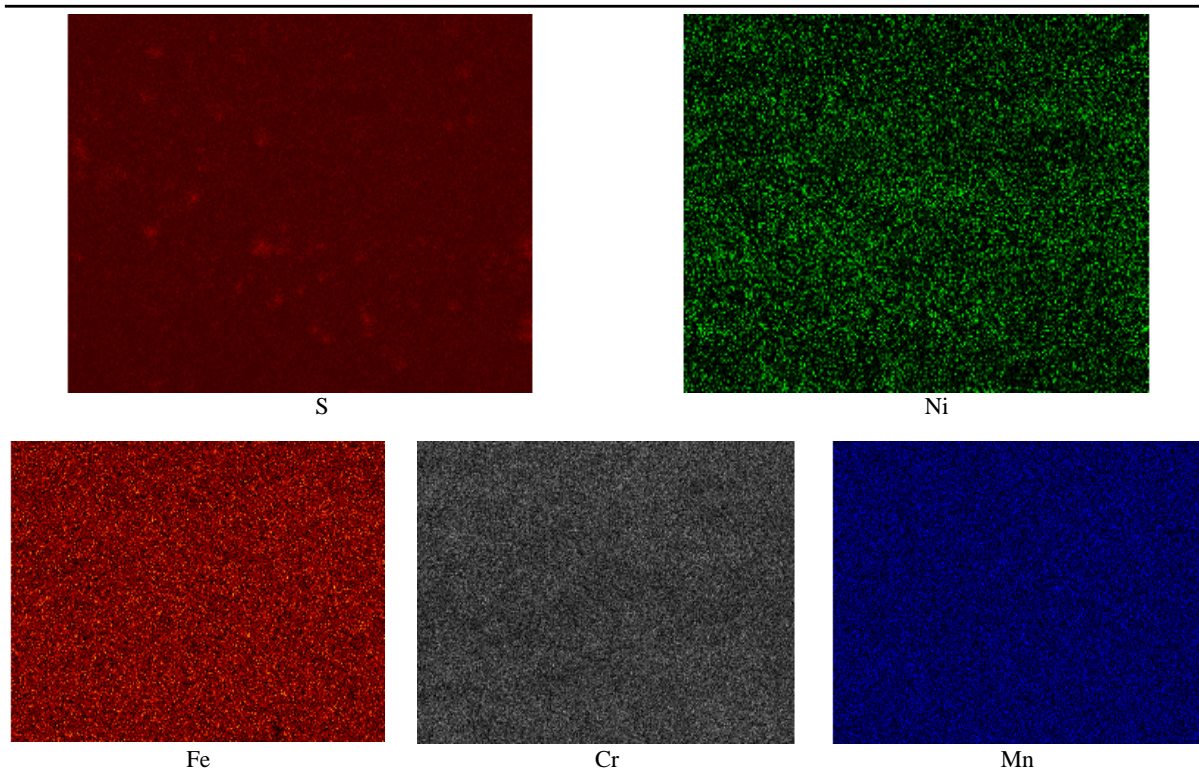


Figure 23 – Cartographies EDX du S, Ni, Fe, Cr et Mn en surface de l'éprouvette de traction lente interrompue au bout de 6 h.

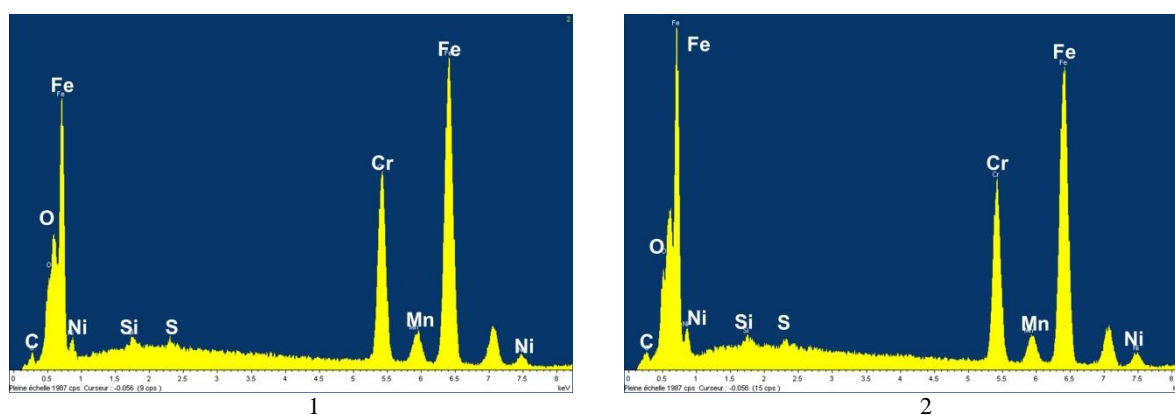


Figure 24 – Spectres des pointés EDX sur l'austénite (1) et la ferrite (2) en surface de l'éprouvette traction lente interrompue au bout de 6 h.

Tableau 1 – Analyse semi-quantitative, en pourcentage massique, des pointés EDX effectués en surface de l'éprouvette traction lente interrompue au bout de 6 h.

Point	Phase	Fe	Cr	Ni	Mn
1	austénite	49,6	15,7	4,2	1,6
2	ferrite	49,9	16,7	3,8	1,2

### 3.4.2 Examen de l'éprouvette déformée jusqu'à 1,00 Rp<sub>0,2</sub>

La Figure 25 représente les observations MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés à plusieurs grossissements de la deuxième éprouvette déformée dans le milieu durant 8 h pour atteindre une contrainte de 1,00 Rp<sub>0,2</sub>. Il apparaît qu'à la surface de l'éprouvette, l'austénite n'est plus localement corrodée mais cette fois ci entièrement corrodée. A plus fort grossissement de nombreuses amorces de fissures sont détectables sur la ferrite ; de plus, de la même manière que sur l'éprouvette précédente, des fissures peuvent être distinguées sous des grains d'austénite dissous.

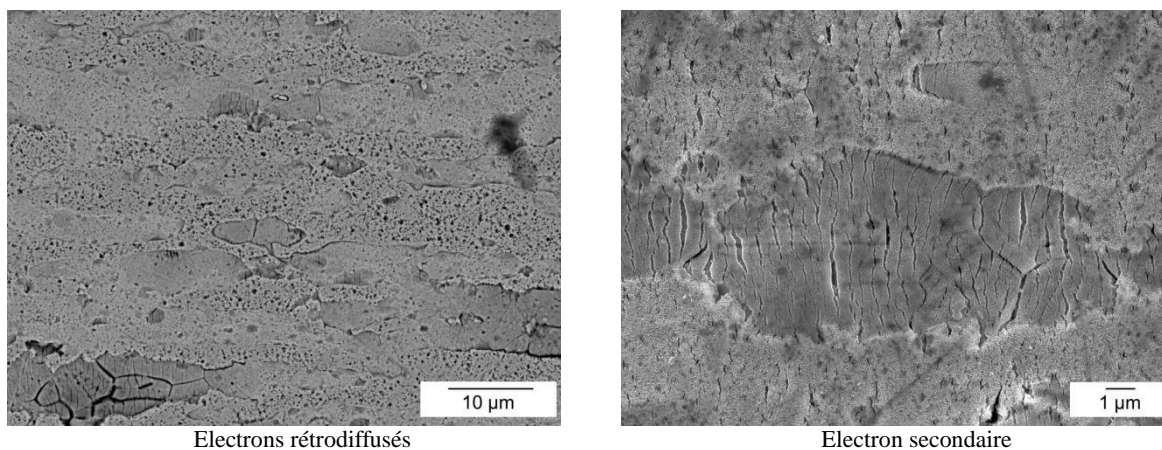


Figure 25 – Micrographies MEB de l'éprouvette déformée durant 8 h.

Des pointés EDX sur l'austénite et la ferrite ont été réalisés sur la zone représentée en Figure 26. De manière inattendue, les spectres EDX sur la phase ferritique semblent présenter plus de nickel et de soufre que les spectres réalisés sur la phase austénitique Figure 27. L'analyse semi-quantitative de ces spectres confirme l'enrichissement en soufre et en nickel sur la phase ferritique (Tableau 2). Le manganèse est bien enrichi au niveau de l'austénite, tandis qu'un appauvrissement en chrome et en fer est détecté sur la ferrite.

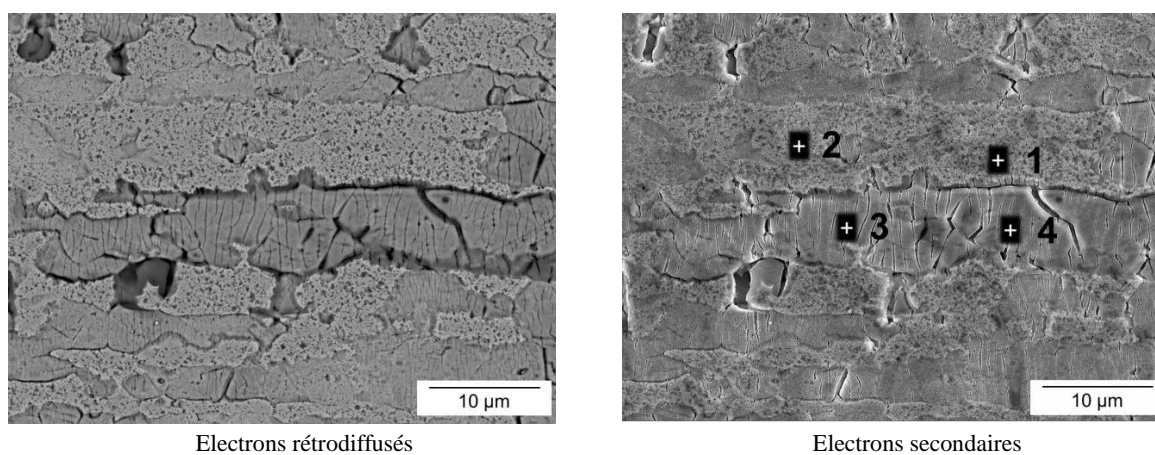


Figure 26 – Localisation des pointés EDX sur austénite corrodée et sur ferrite fissurée.

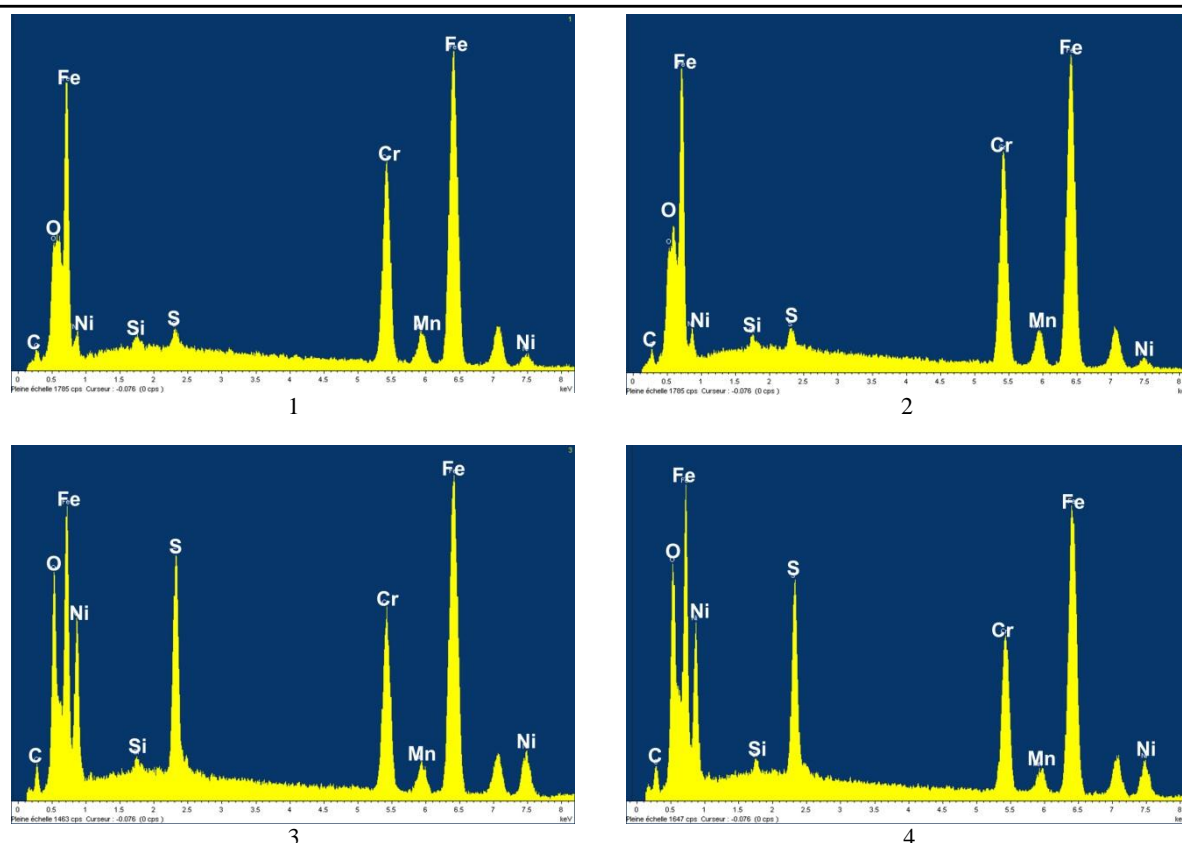


Figure 27 – Spectres des pointés EDX sur l’austénite (1 et 2) et la ferrite (3 et 4).

Tableau 2 – Analyse semi-quantitative, en pourcentage massique, des pointés EDX effectués en surface de l’éprouvette traction lente interrompue au bout de 6 h.

Point	Phase	Fe	Cr	Ni	Mn	S
1	austénite	45,8	17,7	2,3	1,6	0,4
2	austénite	43,5	17,1	3,6	1,4	2,4
3	ferrite	42,3	13,4	7,0	1,1	3,4
4	ferrite	41,2	12,7	7,4	1,1	4,6

Des cartographies EDX des éléments S, Ni, Fe, Cr et Mn (Figure 29) ont été réalisées sur la zone représentée en Figure 28. Une alternance entre les zones enrichies en soufre et en nickel avec celles enrichies en chrome est observée et la combinaison de la cartographie EDX du S avec la micrographie MEB de la zone analysée montre bien que l’enrichissement en soufre et en nickel s’effectue sur la phase ferritique. Etant donné que la phase austénitique, naturellement enrichie en nickel, se corrode, il semble probable que le nickel observé sur la phase ferritique provienne de cette corrosion. Il s’opérerait donc un phénomène de corrosion – redéposition du nickel. Les ions  $Ni^{2+}$  provenant de la corrosion de l’austénite réagiraient avec l’ $H_2S$  et se redéposeraient sous forme de  $Ni_xS_y$  sur la ferrite. La présence de ce dépôt sur la ferrite masquerait le signal du chrome, expliquant ainsi son appauvrissement dans les analyses.



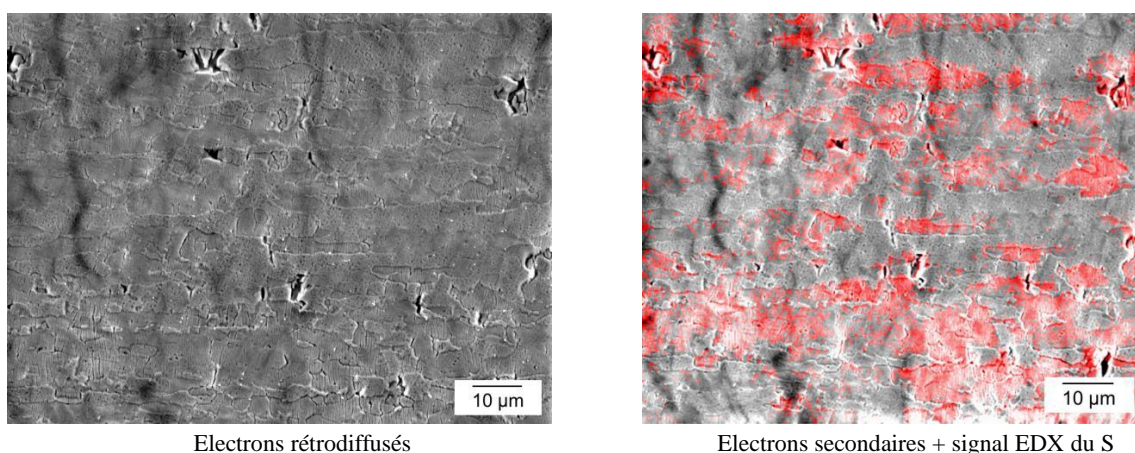


Figure 28 – Micrographies MEB où sont effectuées les cartographies EDX sur l'éprouvette de traction interrompue au bout de 8 h.

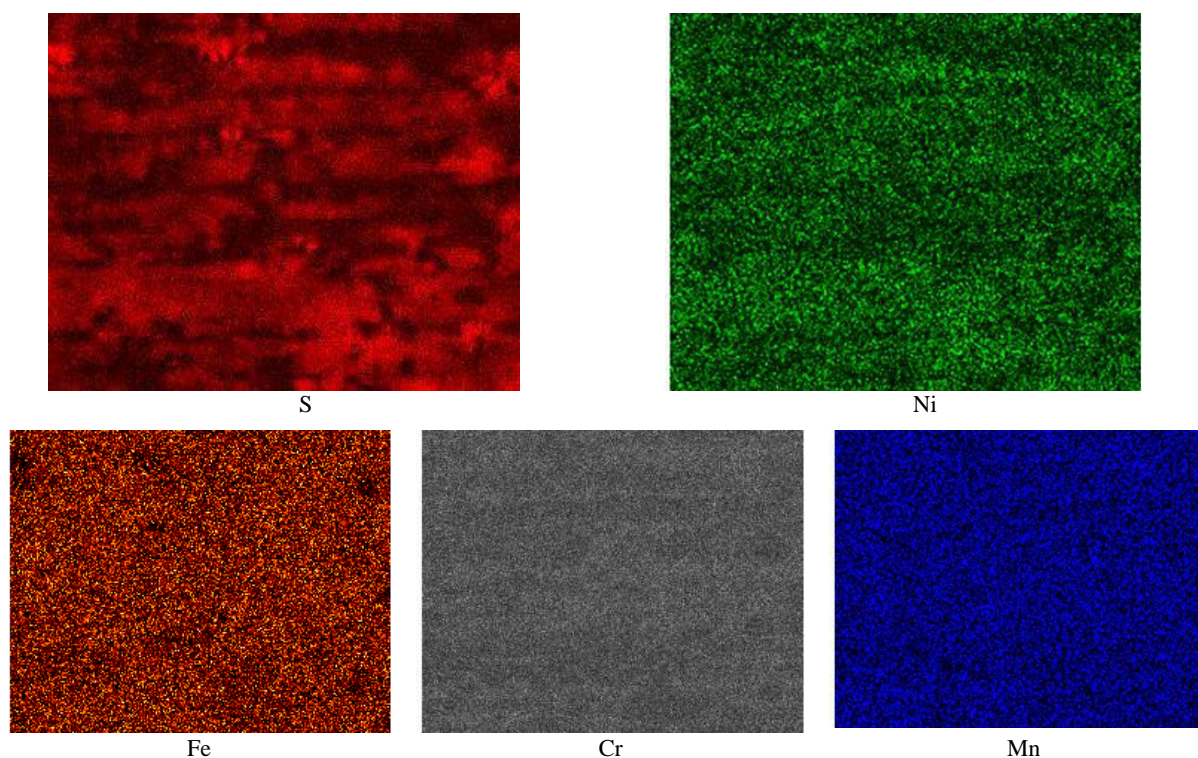


Figure 29 – Cartographies EDX du S, Ni, Fe, Cr et Mn en surface de l'éprouvette de traction lente interrompue au bout de 8 h.

### 3.4.3 Examen de l'éprouvette déformée jusqu'à 1,02 Rp<sub>0,2</sub>

La Figure 30 représente des observations MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés de la troisième éprouvette déformée dans le milieu durant 14 h pour atteindre une contrainte de 1,02 Rp<sub>0,2</sub>. Il apparaît que la formation de la couche noire enrichie en sulfure de nickel a crû pour recouvrir quasiment la totalité de la surface mis à part quelques morceaux de phases austénitiques épargnés. La

---

couche de sulfures prend l'aspect d'amas craquelés qui a tendance à charger sous le faisceau d'électrons.

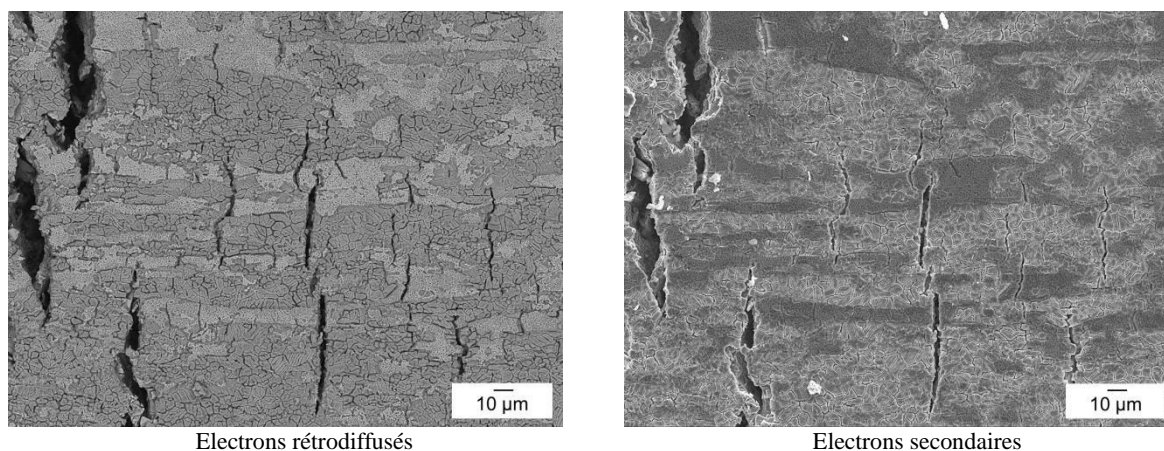


Figure 30 – Micrographies MEB de l'éprouvette déformée durant 14 h.

Des cartographies EDX des éléments S, Ni, Fe, Cr et Mn (Figure 32) ont été réalisées sur la zone représentée en Figure 31. Les zones recouvertes d'amas craquelés sont bien enrichies en soufre et en nickel comme le montre la combinaison de la cartographie EDX du S avec la micrographie MEB de la zone analysée. Les phases austénitiques épargnées non recouvertes par le dépôt de  $Ni_xS_y$  sont enrichies en Fe, Cr et Mn. La localisation du manganèse sur les zones non recouvertes de  $Ni_xS_y$  confirme que celles-ci correspondent à de l'austénite.

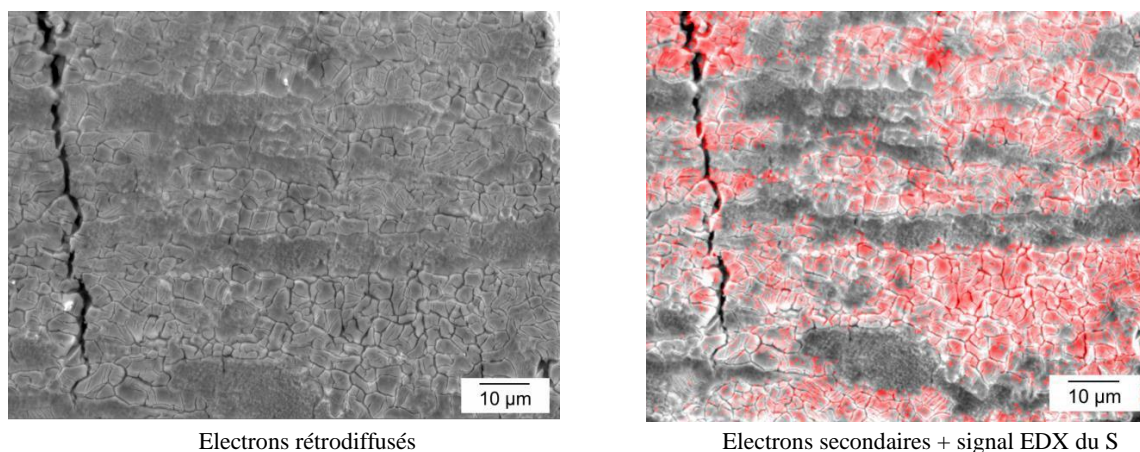


Figure 31 – Micrographies MEB où sont effectuées les cartographies EDX sur l'éprouvette de traction interrompue au bout de 14 h.



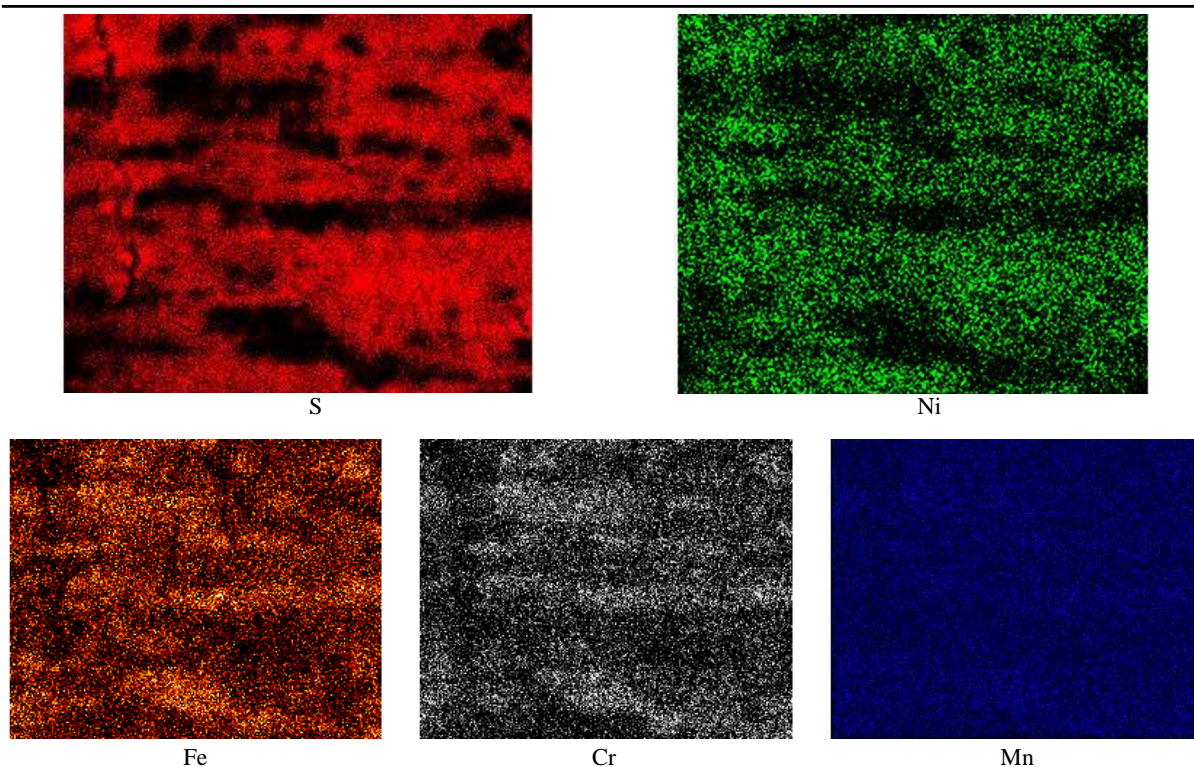


Figure 32 – Cartographies EDX du S, Ni, Fe, Cr et Mn en surface de l'éprouvette de traction lente interrompue au bout de 14 h.

#### 3.4.4 Examen de l'éprouvette déformée jusqu'à 1,09 $R_{p0,2}$

La Figure 33 représente des observations MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés de la quatrième éprouvette déformée dans le milieu durant 16 h pour atteindre une contrainte de 1,09  $R_{p0,2}$ . La croissance du dépôt de  $Ni_xS_y$  s'est effectuée sur la quasi-totalité de la surface de l'éprouvette et il devient difficile de trouver de rares zones non recouverte mettant ainsi en avant l'aspect non protecteur de ce dépôt. Même recouverte de celui-ci, l'austénite continue de se corroder et par conséquent de fournir du nickel pour faire croître la couche de  $Ni_xS_y$ .



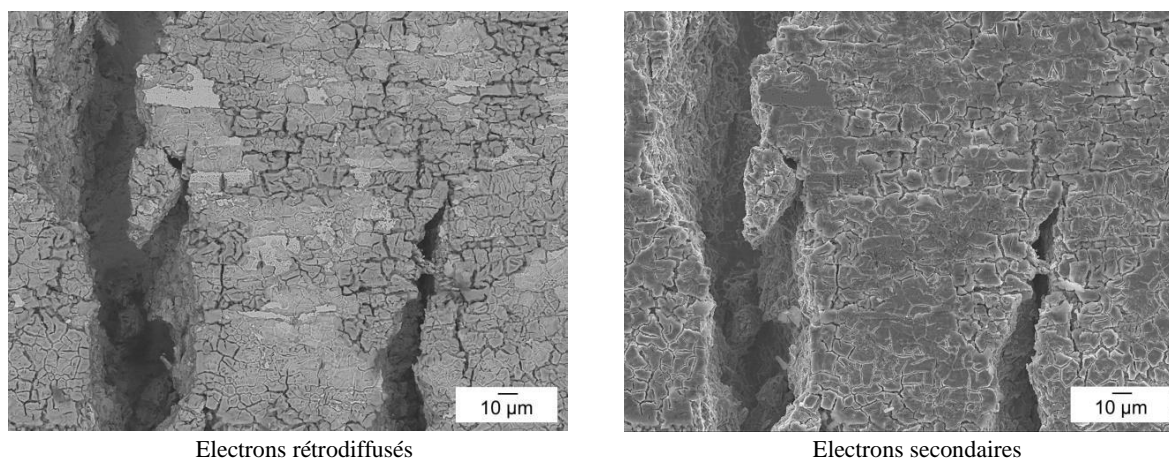


Figure 33 – Micrographies MEB de l'éprouvette déformée durant 16 h.

Des cartographies EDX des éléments S, Ni, Fe, Cr et Mn (Figure 35) ont été réalisées sur la zone représentée en Figure 34 montrant une rare zone non recouverte de dépôt. Encore fois les zones recouvertes de l'amas craquelés sont enrichies en soufre et en nickel tandis que la zone non recouverte est enrichie en Fe, Cr et Mn.

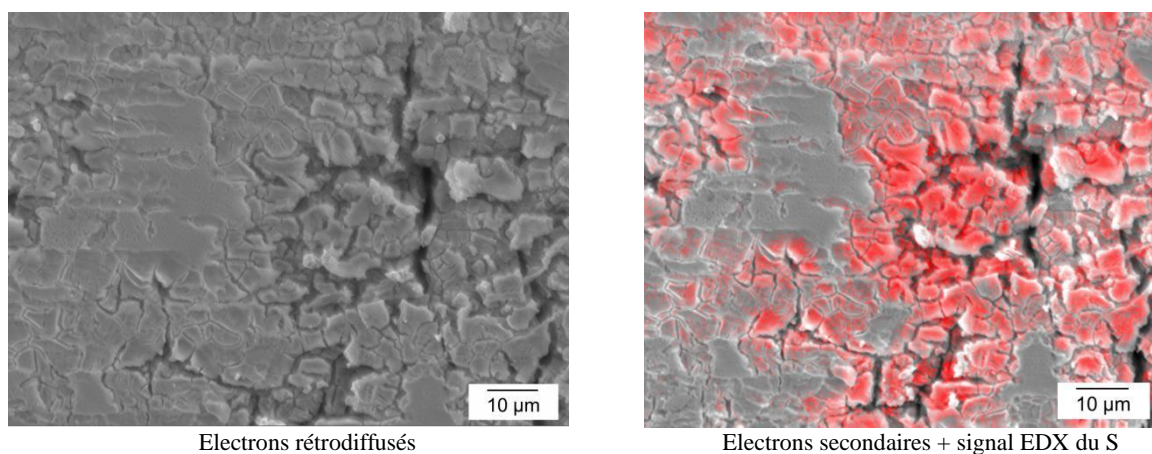


Figure 34 – Micrographies MEB où sont effectuées les cartographies EDX sur l'éprouvette de traction interrompue au bout de 16 h.

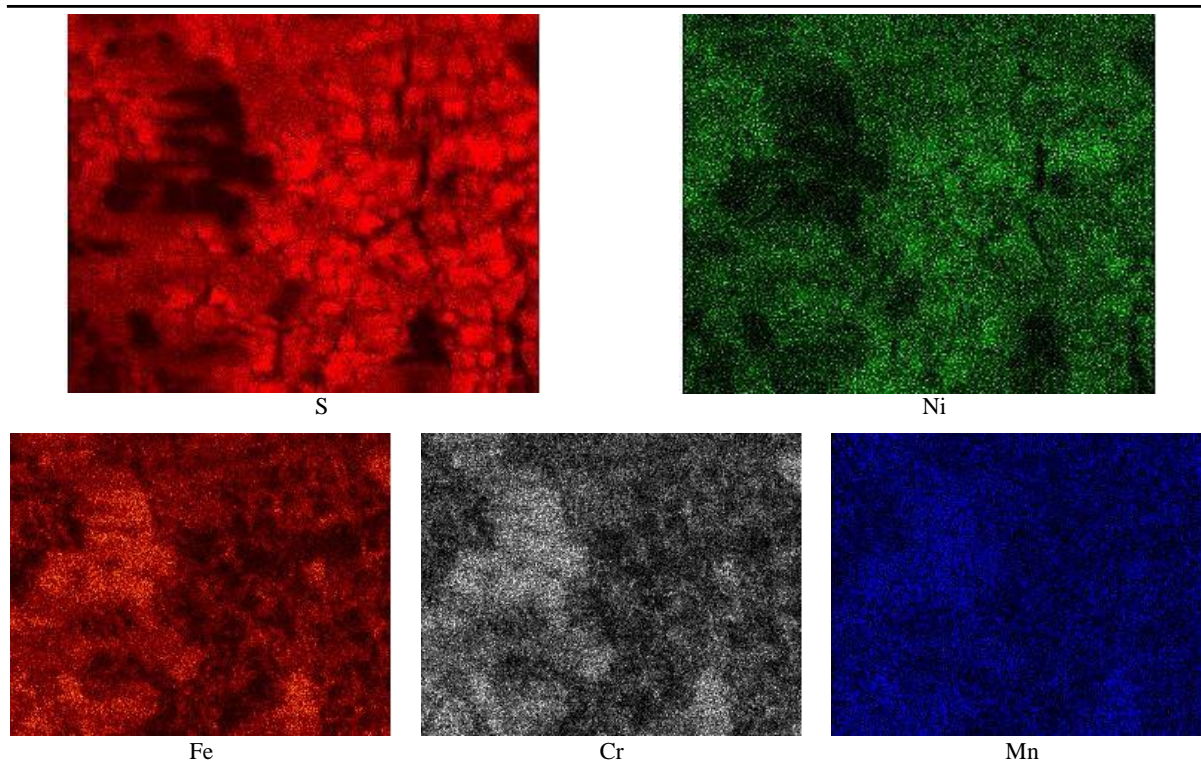


Figure 35 – Cartographies EDX du S, Ni, Fe, Cr et Mn en surface de l'éprouvette de traction lente interrompue au bout de 16 h.

### 3.5 Comparaison avec d'autres conditions de formation du dépôt

Afin de voir si ce mécanisme de formation de sulfure de nickel à la surface durant les essais de traction lente peut être étendu à d'autres milieux et d'autres nuances, des micrographies MEB et des analyses EDX ont été effectuées sur les éprouvettes rompues présentant macroscopiquement le dépôt noir à l'issue du test. Soit la nuance S32304 et la nuance S32101 rompues dans le milieu dérivé de la solution NACE à pH 3,5 ; 20 °C sous 0,5 bar d'H<sub>2</sub>S.

#### 3.5.1 Examen de l'éprouvette de la nuance S32304

La Figure 36 représente des observations MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés, où ont été effectuées les analyses EDX, de l'éprouvette de la nuance S32304 rompue dans le milieu dérivé de la solution NACE à pH 3,5 ; 20 °C sous 0,5 bar d'H<sub>2</sub>S. Il est observé sur la quasi-totalité de la surface des amas craquelés qui ont tendance à charger sous le faisceau d'électrons, seules quelques zones sont préservées apparaissant en plus clair sur la micrographie en électrons rétrodiffusés. Les cartographies EDX (Figure 37) des éléments S, Ni, Fe, Cr et Mn montrent une nouvelle fois une alternance entre les zones enrichies en soufre et en nickel et celles enrichies en fer, chrome et manganèse correspondant aux morceaux de phases austénitiques préservées du dépôt de sulfure de nickel. Des pointés EDX (Figure 38) ont été effectués à la fois sur les zones enrichies en S et Ni et les zones enrichies en Fe, Cr



et Mn. L'analyse semi-quantitative des spectres EDX associés (Tableau 3) confirme le fort enrichissement en soufre et nickel dans le dépôt noir mais aussi sur les morceaux de phases austénitiques montrant que la croissance du dépôt de  $Ni_xS_y$  s'élargit à toute la surface de l'éprouvette.

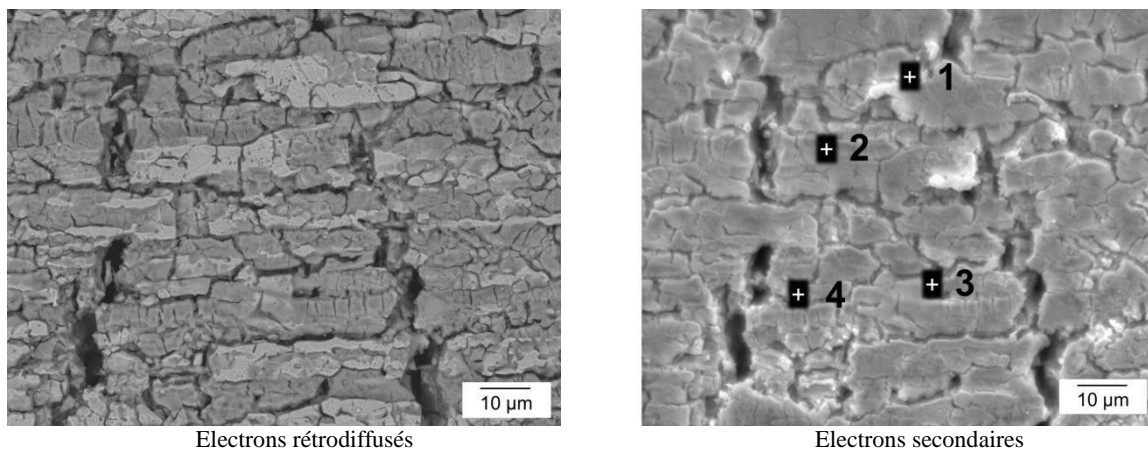


Figure 36 – Micrographies MEB où sont effectuées les cartographies EDX et localisation des pointés EDX sur l'éprouvette de la nuance S32304 rompue dans la solution à pH 3,5 sous 20 °C.

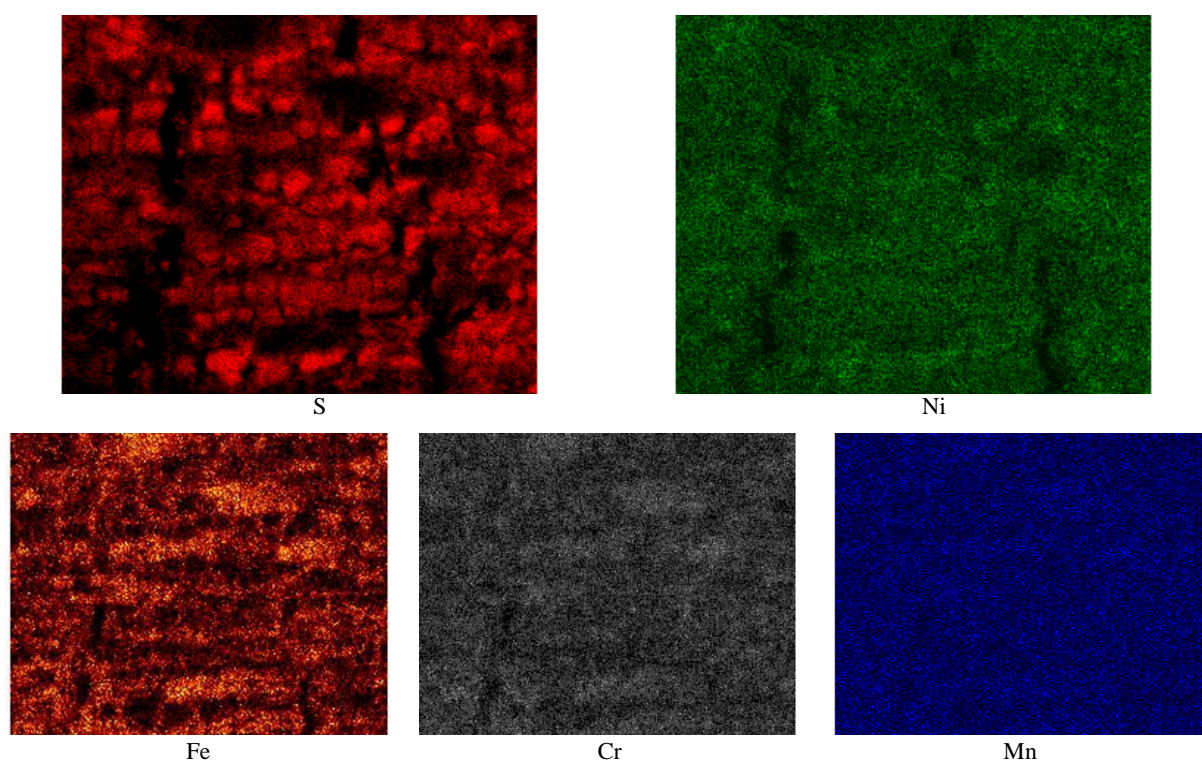


Figure 37 – Cartographies EDX du S, Ni, Fe, Cr et Mn de l'éprouvette de la nuance S32304 rompue dans la solution à pH 3,5 sous 20 °C.

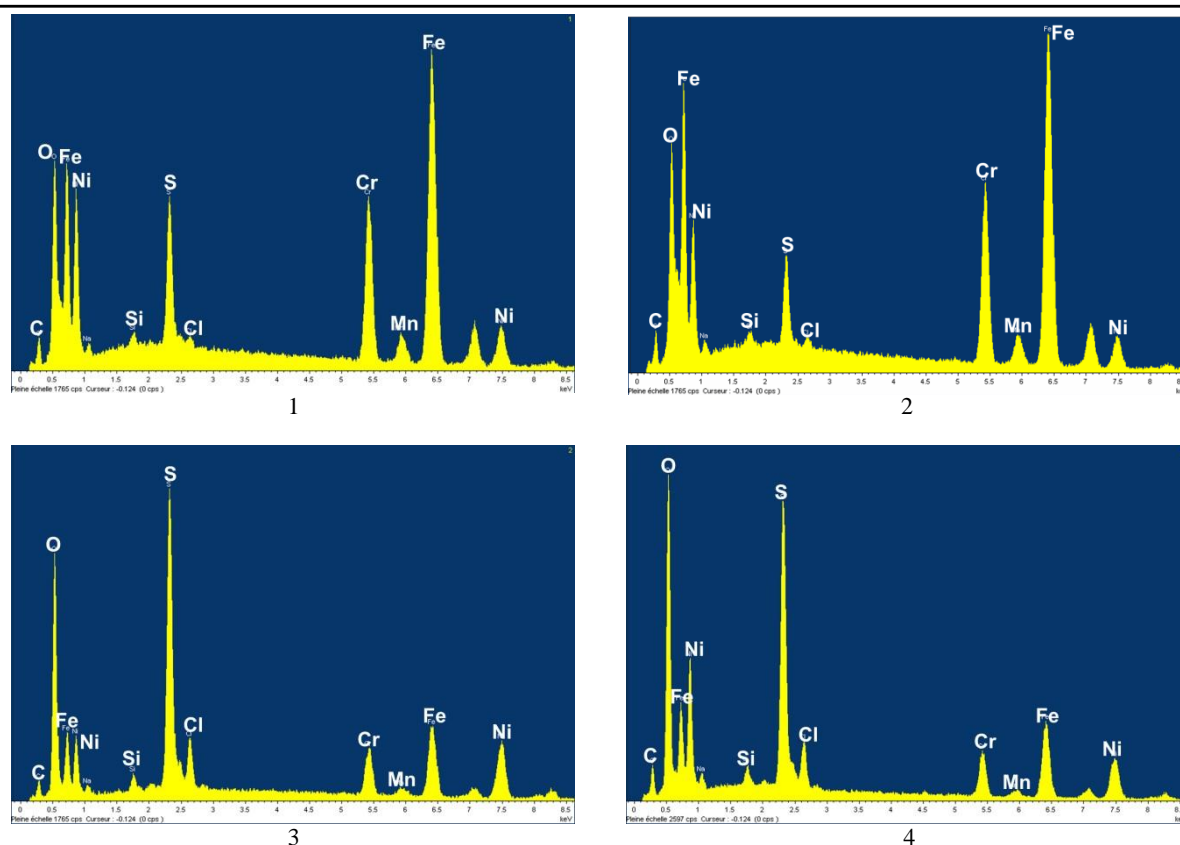


Figure 38 – Spectres des pointés EDX sur l’austénite (1 et 2) et la ferrite (3 et 4).

Tableau 3 – Analyse semi-quantitative, en pourcentage massique, des pointés EDX effectués en surface de l’éprouvette S32304 rompue dans la solution à pH 3,5 sous 20 °C.

Point	Phase	Fe	Cr	Ni	Mn	S
1	austénite	45,3	14,0	9,8	1,2	4,1
2	austénite	49,4	15,2	8,3	1,2	2,5
3	ferrite	18,1	7,2	14,4	0,1	10,0
4	ferrite	21,8	7,4	15,2	0,8	10,1

### 3.5.2 Examen de l’éprouvette de la nuance S32101

La Figure 39 représente des observations MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés, où ont été effectuées les analyses EDX, de l’éprouvette de la nuance S32101 rompue dans le milieu dérivé de la solution NACE à pH = 3,5 ; 20 °C sous 0,5 bar d’H<sub>2</sub>S. De la même manière que sur la nuance S32304, il est observé sur la quasi-totalité de la surface le dépôt de Ni<sub>x</sub>S<sub>y</sub> avec la présence de quelques zones préservées apparaissant en plus clair sur la micrographie en électrons rétrodiffusés. Les cartographies EDX (Figure 40) des éléments S, Ni, Fe, Cr et Mn montrent une nouvelle fois une alternance entre les zones enrichies en soufre et en nickel et celles enrichies en fer, chrome et manganèse correspondant aux morceaux de phases austénitiques préservées du dépôt de sulfure de nickel. Des pointés EDX (Figure 41) ont été effectués à la fois sur les zones enrichies en S et Ni et les

zones enrichies en Fe, Cr et Mn. L'analyse semi-quantitative des spectres EDX associés (Tableau 4) confirme le fort enrichissement en soufre et nickel dans le dépôt. Les morceaux de phases austénitiques ne semblent quant à eux pas encore recouverts du dépôt et ont une composition proche de celle attendue pour la phase austénitique de la nuance S32101.

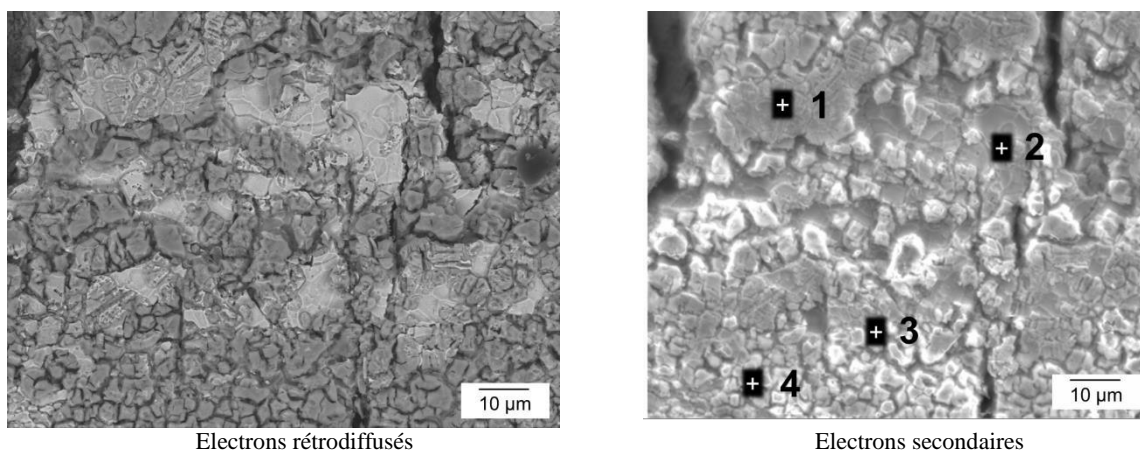


Figure 39 – Micrographies MEB où sont effectuées les cartographies EDX et localisation des pointés EDX sur l'éprouvette de la nuance S32101 rompue dans la solution à pH 3,5 sous 20 °C.

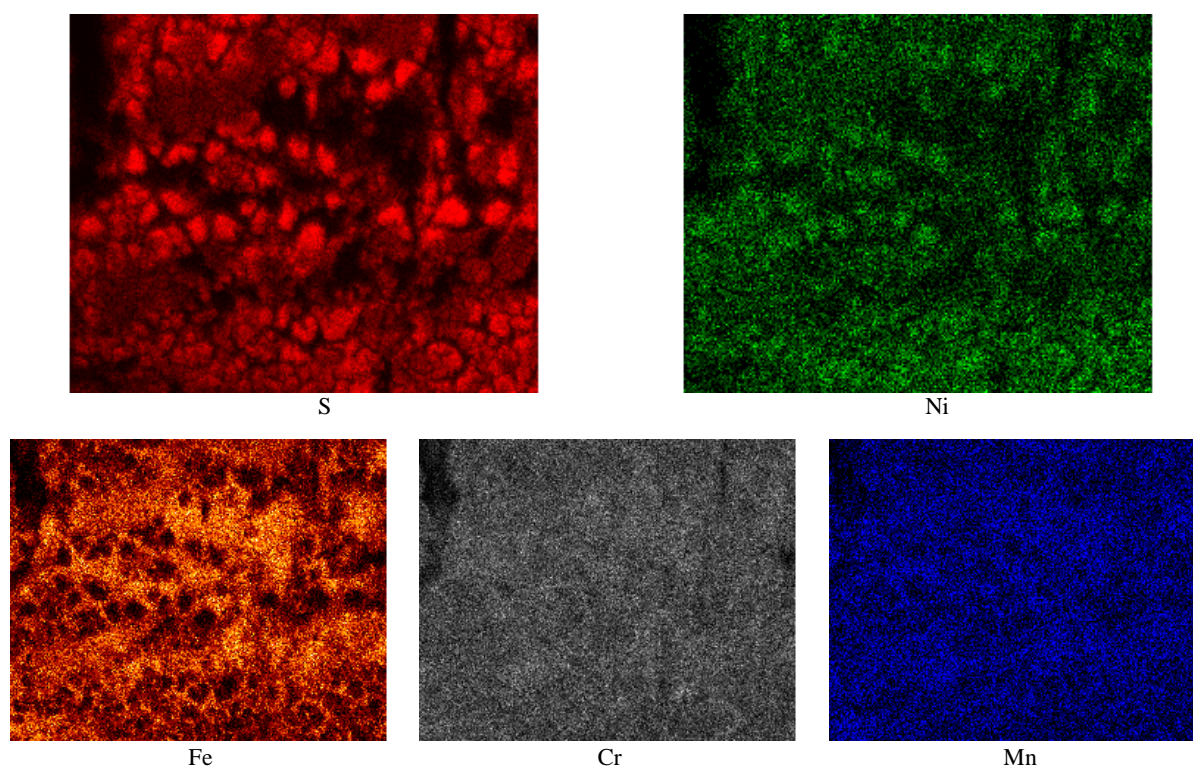


Figure 40 – Cartographies EDX du S, Ni, Fe, Cr et Mn de l'éprouvette de la nuance S32101 rompue dans la solution à pH 3,5 sous 20 °C.



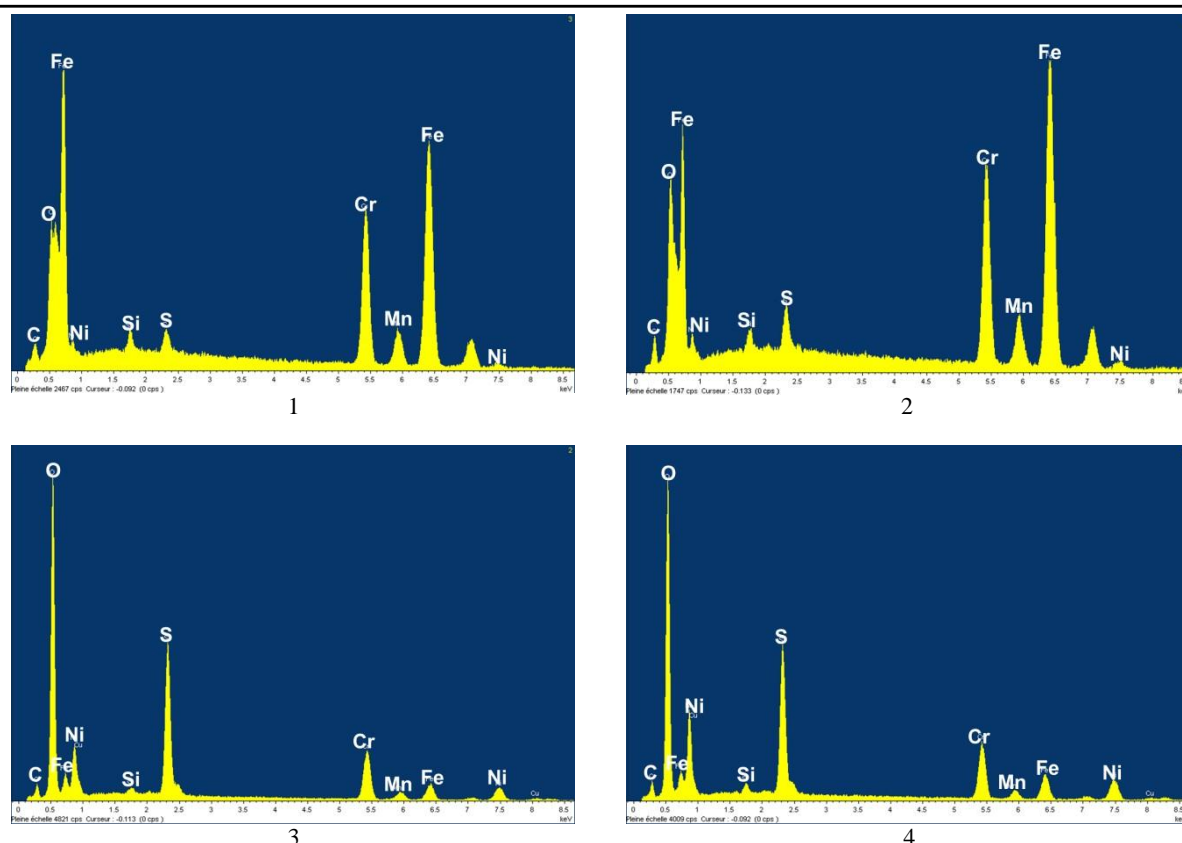


Figure 41 – Spectres des pointés EDX sur l’austénite (1 et 2) et la ferrite (3 et 4).

Tableau 4 – Analyse semi-quantitative, en pourcentage massique, des pointés EDX effectués en surface de l’éprouvette S32304 rompue dans la solution à pH 3,5 sous 20 °C.

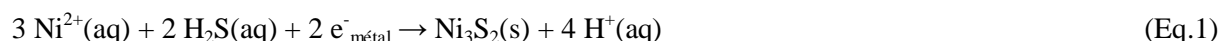
Point	Phase	Fe	Cr	Ni	Mn	S
1	austénite	46,3	18,3	1,4	3,4	0,8
2	austénite	45,4	16,8	1,7	3,4	1,2
3	ferrite	6,8	13,4	5,1	0,4	11,5
4	ferrite	3,3	15,1	7,9	0,1	13,8

## 4 Discussion

Les observations MEB du plat des éprouvettes ayant subi des essais interrompus permettent d’interpréter la formation des amorces de fissures observées sur la Figure 8 dans les conditions où le matériau subit un phénomène de CSC assisté par l’H<sub>2</sub>S, causé par la dépassivation mécanique. Comme il l’a été démontré par des mesures AFM, les glissements dans la phase austénitique sont activés pour un niveau de contrainte inférieur à celui permettant l’activation de la microplasticité dans la phase ferritique, et cela même si l’austénite est macroscopiquement plus dure que la ferrite. La sollicitation mécanique de l’éprouvette entraîne donc dans un premier temps l’apparition de marches de glissement localisées sur la surface de certains grains d’austénite à la sensibilité accrue (taille, orientation,

contraintes résiduelles, etc...). Ces marches de glissement provoquent la dépassivation de ces grains d'austénite qui peut se répercuter à la ferrite adjacente à ces grains. Il s'en suit une corrosion sélective de ces grains d'austénite par le milieu agressif selon le mécanisme de corrosion démontré au chapitre 2. Les premières amorces sont alors observées dans la phase ferritique se situant sous les grains d'austénite dissous et aux niveaux des interphases où la ferrite est aussi dépassivée (Figure 21), reflétant que la réaction cathodique permettant l'entrée de l'hydrogène s'effectue au niveau de la ferrite par le biais d'un couplage galvanique.

Dans un deuxième temps, avec l'augmentation de la contrainte, il a été observé de multiples amorces sur la phase ferritique (Figure 25) accompagnées d'une corrosion généralisée de la phase austénitique en surface et de la formation d'un dépôt de sulfures métalliques enrichi en nickel sur la phase ferritique. L'intégralité de la surface s'est dépassivée avec la sollicitation mécanique, la corrosion sélective de l'austénite s'opère et sature localement le milieu de cations métalliques. Tandis que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  relâchés en solution sont stables dans les conditions d'essais (Figure 42) les ions  $\text{Ni}^{2+}$  réagissent avec l' $\text{H}_2\text{S}$  pour se redéposer sur la phase ferritique sous la forme de  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  selon la réaction cathodique suivante :



Ce mécanisme de corrosion – redéposition du nickel permet la croissance en surface d'un dépôt noir enrichi en  $\text{Ni}_x\text{S}_y$  et peut être mis parallèle avec les mécanismes de dé-alliage observés dans les milieux caustiques bouillants sur les alliages binaires Fe – 10 Ni pour lesquels la redéposition du nickel sous la forme d'une couche nanoporeuse est une des causes principales de la fissuration sous contrainte dans ces milieux [7]. Dans le cas de la couche de sulfures métalliques enrichie en nickel, celle-ci semble aussi poreuse et non protectrice. En effet, alors que celle-ci commence à recouvrir l'austénite (Figure 30), source des cations métalliques via sa corrosion, la croissance du dépôt continue à s'opérer pour recouvrir la quasi-totalité de la surface (Figure 33, Figure 36 et Figure 39).

Si cette réaction de redéposition du nickel permet en premier abord d'expliquer la formation du dépôt noir en surface de la phase ferritique, il est important de remarquer que celle-ci permet également la dissociation de l' $\text{H}_2\text{S}$  en surface de la phase ferritique et par conséquent la production de deux ions  $\text{H}^+$  qui peuvent entrer dans la phase ferritique dépassivée et provoquer sa rupture. En effet, pour les pH inférieurs à 6, l' $\text{H}_2\text{S}$ , est stable sous sa forme doublement protonée (Figure 43) et ne peut former spontanément l'espèce dissociée  $\text{HS}^-$  qui est mise en avant dans les mécanismes de promotion de l'entrée de l'hydrogène dans le métal en présence d' $\text{H}_2\text{S}$ . Les réactions des  $\text{Ni}^{2+}$  avec l' $\text{H}_2\text{S}$  permettent donc la formation des espèces dissociées de l' $\text{H}_2\text{S}$  qui peuvent s'adsorber en surface et agir

---

comme promoteur d'entrée d'hydrogène en catalysant le transfert direct de proton selon le mécanisme de Crolet [8] ou encore en abaissant la barrière d'énergie entre le métal et l'hydrogène adsorbé en surface selon le mécanisme de Newman [9].

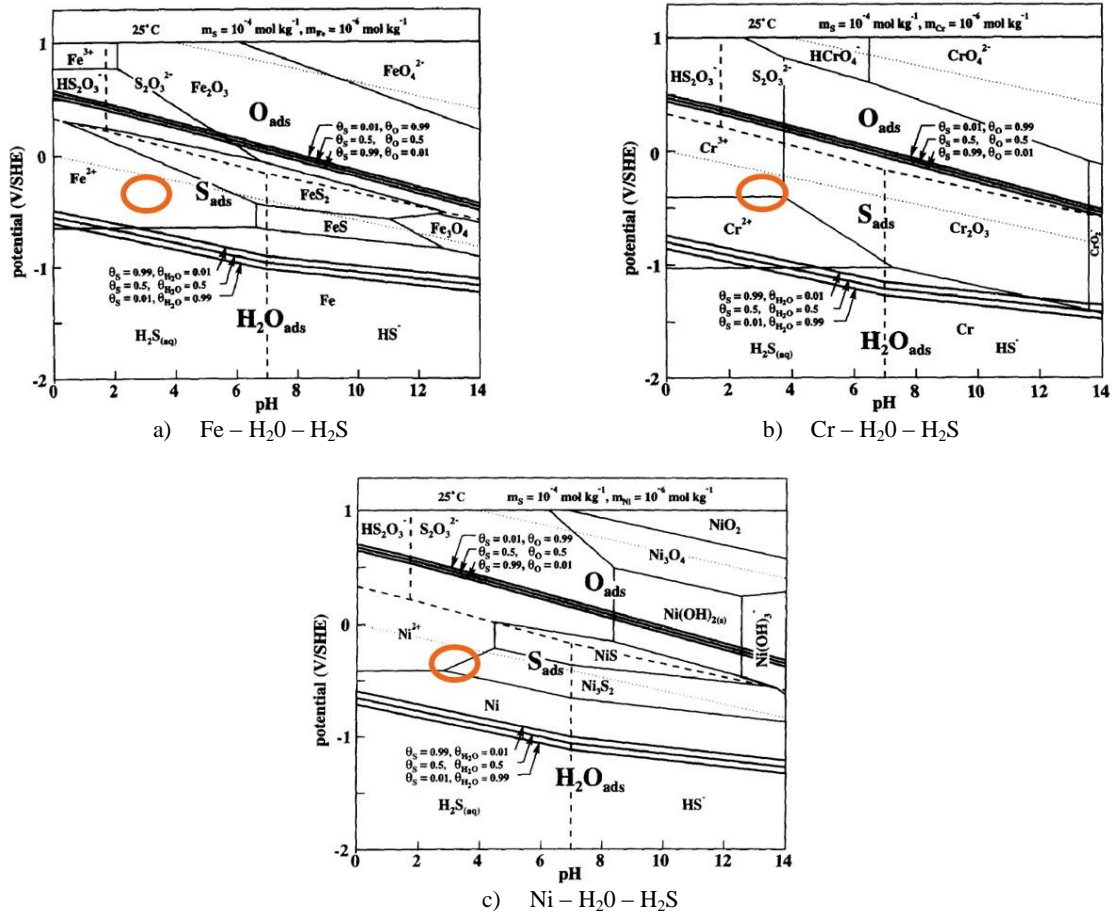


Figure 42 – Diagramme potentiel – pH de prédominance du Cr, Fe, et Ni en présence d'H<sub>2</sub>S [10], les conditions du milieu d'étude sont entourées en orange.

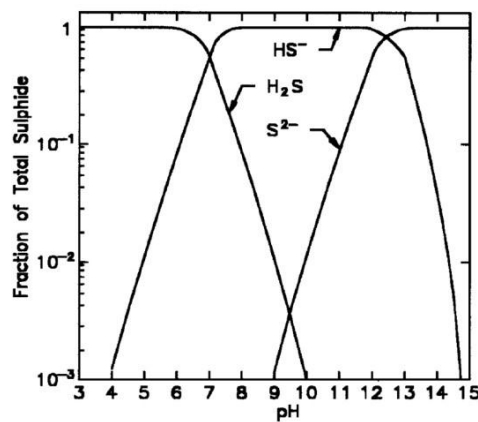


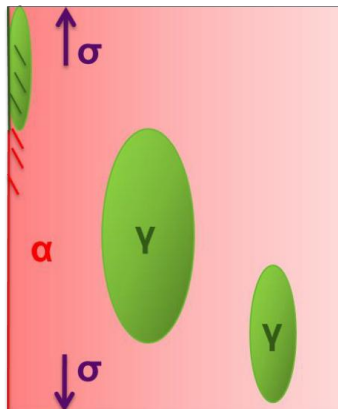
Figure 43 – Diagramme de dissociation de l'H<sub>2</sub>S [11].



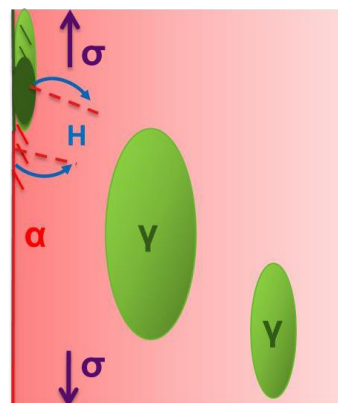
Concernant la propagation des fissures, l'observation MEB des faciès de rupture des éprouvettes ayant subi des essais interrompus (Figure 19) a montré que la propagation des fissures au sein du matériau devance l'avancée de la corrosion ce qui confirme le mécanisme de propagation par fragilisation par l'hydrogène de Claude Bouillot [1], [2]. Les phénomènes de dissolution observés le long des chemins de fissuration semblent s'opérer à la suite de la fissuration avec d'abord la corrosion sélective de l'austénite puis en profondeur de la fissure avec l'acidification des milieux confinés la corrosion sélective de la ferrite (Figure 20).

## 5 Conclusion, proposition d'un mécanisme de fissuration

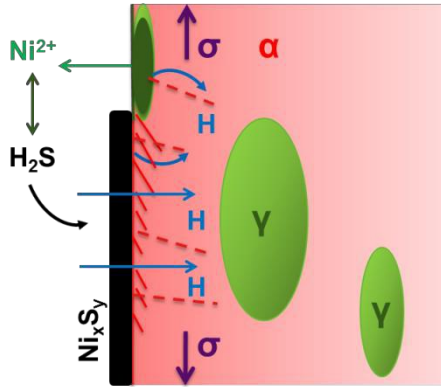
De toutes ces observations, un mécanisme de fissuration des lean duplex dans le cas de la CSC assistée par l' $H_2S$  et causée par la dépassivation mécanique peut être décrit en six étapes à l'échelle de la microstructure :



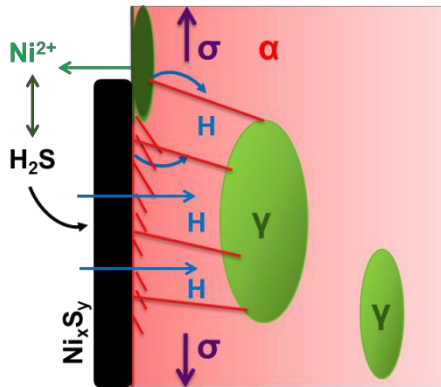
I) La déformation mécanique induit une activation du glissement dans la phase austénitique qui atteint les bords de la phase ferritique adjacente. La formation des marches de glissement provoque la dépassivation de l'austénite et des bords de la ferrite.



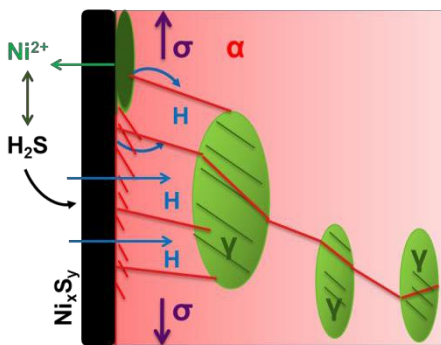
II) L'austénite se corrode sélectivement, cependant le couplage galvanique entre les deux phases protège l'austénite de l'hydrogène, la réduction des protons ayant lieu sur la ferrite. L'hydrogène peut entrer très localement dans le métal aux interphases où la ferrite est aussi dépassivée mécaniquement et dans les grains de ferrite situés sous l'austénite corrodée, provoquant alors les premières amorces.



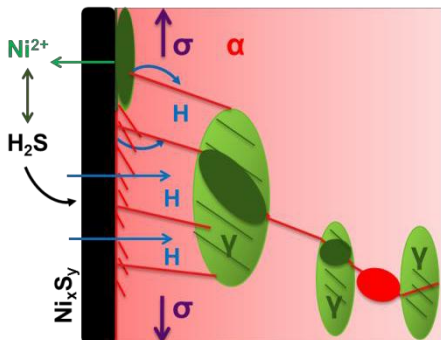
III) L'augmentation de la déformation mécanique de l'éprouvette crée des défauts à la surface de la phase ferritique et la dépassive. La corrosion de l'austénite relâche en solution des cations métalliques dont des ions  $Ni^{2+}$  qui réagissent avec l' $H_2S$  pour se redéposer sous forme de sulfures métalliques ( $Ni_xS_y$ ) non protecteurs sur la ferrite. Cette réaction produit de l'hydrogène dont l'entrée dans le métal peut alors s'effectuer sur toute la phase ferritique et provoquer de multiples amorces sur celle-ci.



IV) L'absorption de l'hydrogène atomique dans la ferrite est favorisée par le couplage galvanique et l'entrée de l'hydrogène dans la ferrite est catalysée par l'adsorption en surface des espèces dissociées de l' $H_2S$  formées lors de la réaction de ce dernier avec les ions  $Ni^{2+}$ . Lorsque la contrainte devient supérieure à une valeur seuil, la ferrite se rompt brutalement par fragilisation par l'hydrogène.



V) L'énergie libérée par la rupture de la ferrite est dissipée par l'austénite en activant des dislocations traduites par l'apparition de lignes de glissement. Les dislocations entraînent l'hydrogène atomique, diffusant dans la ferrite, vers la zone de déformation dans l'austénite qui se rompt lorsque la contrainte est suffisante pour induire une décohésion du réseau favorisée par la présence d'hydrogène.



VI) La dissolution anodique le long des chemins de fissuration s'opère alors avec d'abord la dissolution anodique de l'austénite puis avec l'acidification en fond de défaut la dissolution sélective de la ferrite. En surface, la croissance des sulfures métalliques finit par recouvrir toute la surface prenant la forme d'un dépôt noir.

## 6 Bibliographie

- [1] C. Bouillot. « Etude phénoménologique de la fissuration des aciers inoxydables austeno-ferritiques en milieu chlorure et sature en H<sub>2</sub>S. Apport de la spectroscopie de masse d'ions secondaires (sims) a l'analyse chimique de la distribution de l'hydrogène en fonction de la microstructure ». Thesis, Université de Bourgogne, Dijon, 1994.
- [2] R. Oltra, C. Bouillot, T. Magnin. « Localized hydrogen cracking in the austenitic phase of a duplex stainless steel », in *Scripta Materialia*, vol. 35, no 9, pp. 1101-1105, 1996.
- [3] I.-H. Lo, W.-T. Tsai. « Effect of selective dissolution on fatigue crack initiation in 2205 duplex stainless steel ». *Corrosion Science*, vol. 49, no 4, pp. 1847-1861, 2007.
- [4] E. Symniotis. « Galvanic effects on the active dissolution of Duplex Stainless Steels ». *Corrosion*, vol. 46, no 1, pp. 2-12, 1990.
- [5] N. Mary, V. Vignal, R. Oltra, L. Coudreuse. « Finite-element and XRD methods for the determination of the residual surface stress field and the elastic-plastic behaviour of duplex steels », in *Philosophical Magazine*, vol. 85, no 12, pp. 1227-1242, 2005.
- [6] I. Serre, D. Salazar, J.-B. Vogt. « Atomic force microscopy investigation of surface relief in individual phases of deformed duplex stainless steel », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 492, no 1-2, pp. 428-433, 2008.
- [7] Z. L. Coull, R. C. Newman. « Selective dissolution and oxidation zones in Ni-Cr-Fe space and their relationship to stress corrosion cracking », presented at the *Corrosion 2007*, Nashville, Tennessee, 2007.
- [8] J.-L. Crolet. « Re-interpretation of the measurements of hydrogen permeation », *Revue de Métallurgie*, vol. 98, no 5, pp. 501-518, 2001.
- [9] J. F. Newman, L. L. Shreir. « Role of hydrides in hydrogen entry into steel from solutions containing promoters ». *Corrosion Science*, vol. 9, no 8, pp. 631-641, 1969.
- [10] P. Marcus, E. Protopopoff. « Thermodynamics of thiosulfate reduction on surfaces of iron, nickel and chromium in water at 25 and 300 °C ». *Corrosion Science*, vol. 39, no 9, pp. 1741-1752, 1997.
- [11] R. D. Kane, M. S. Cayard. « Roles of H<sub>2</sub>S in the behavior of engineering alloys: A review of literature and experience », presented at the *NACE International 1998*, San Diego Ca, p. 274, 1998.

# CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES



Ce travail avait pour objectif d'apporter de nouveaux éléments de compréhension sur la fissuration sous contrainte des aciers inoxydables lean duplex. Pour cela le comportement de l'acier inoxydable lean duplex S32304 a été étudié puis comparé à celui des nuances S32202 et S32101 dans deux environnements différents, le premier à base chloruré et le second contenant du sulfure d'hydrogène.

Dans la première partie, une attention particulière a été apportée aux pratiques expérimentales pour obtenir en laboratoire de la fissuration sous contrainte des lean duplex en milieu purement chloruré. L'étude des courbes de polarisation des lean duplex en milieu bouillants à base de chlorure de sodium, chlorure de calcium et chlorure de magnésium a révélé que l'utilisation de chlorure de magnésium entraîne une stabilisation de la surface des lean duplex. Les analyses SDL des films passifs ont démontré que contrairement au sodium, le calcium et le magnésium s'incorporent dans le film passif, résultats en adéquation avec la simulation atomistique. Des éléments de compréhension de l'inversion de la résistance à la fissuration sous contrainte des nuances lean duplex (sans molybdène) et duplex standard (contenant 3 % de molybdène) lors des essais de fissuration sous contrainte dans des solutions bouillantes à base de chlorure magnésium bouillant ont alors été apportés par des analyses SDL couplées à l'approche atomistique. La présence de molybdène dans le film passif rend défavorable l'incorporation du magnésium qui ne peut par conséquent stabiliser le film passif. La stabilisation du film passif par le magnésium en fonction de la présence de molybdène provoque alors l'inversion de classement entre les nuances lean duplex et duplex standard.

A la suite de l'exclusion de l'utilisation des milieux bouillants à base de chlorure de magnésium et de calcium, la fissuration sous contrainte des lean duplex en milieu purement chloruré a été étudiée par des essais de traction lente à potentiel imposé dans NaCl 26 % pH 2 à température ambiante. La corrosion sous contrainte étant généralement liée à un phénomène de dissolution sélective, dans un premier temps une étude électrochimique de la dépassivation et de la corrosion des lean duplex dans le milieu d'étude a été réalisée. Il a ainsi été démontré que les aciers duplex ont un pH de dépassivation différent pour chacune de leur phase, dû à la répartition des éléments d'alliages. Durant la corrosion localisée des lean duplex, la phase austénitique se dépasse en premier entraînant sa corrosion sélective pendant que la phase ferritique reste passive. La corrosion de l'austénite entraîne alors la diminution du pH en fond de défaut de corrosion localisée. Une fois que l'acidité du milieu dépasse le  $pH_a$  de la ferrite, cette dernière se corrode à des potentiels plus cathodiques entraînant la protection de l'austénite. Dans un second temps, les résultats des essais de traction lente à potentiel imposé ont démontré que la résistance à la corrosion sous contrainte des lean duplex dépend de la stabilité du film passif de l'austénite, phase dont le PREN est le moins élevé et qui se dépasse en première.

Dans la seconde partie de la thèse, l'influence de la température et du pH sur la fissuration sous contrainte assistée par l'environnement en présence d' $H_2S$  a été étudiée. Il a été montré qu'il existe un maximum de sensibilité à la fissuration vis-à-vis de la température uniquement aux pH inférieurs à 4, pour les pH supérieurs, la sensibilité à la fissuration diminue avec la température. L'observation des éprouvettes de traction a permis de différencier les différents types de fissuration à savoir la SSC de la CSC initiée par l'émergence des bandes de glissement et de la CSC initiée par la piqûration du lean duplex. Une représentation schématique des transitions de ces différents modes de fissuration a ainsi été obtenue. La comparaison de la résistance des trois nuances lean duplex pour les trois modes de fissuration a révélé que la résistance à la SSC et la CSC initiée par la piqûration dans un milieu où la nuance souffre naturellement de ce type de corrosion localisée sont liées à la vitesse de corrosion de la nuance. Contrairement à ces deux modes de fissuration, la sensibilité à la CSC initiée par l'émergence des bandes de glissement est liée à la stabilité du film passif de l'austénite.

Pour finir, une étude concentrée sur l'amorçage de la CSC initiée par l'émergence des bandes de glissement a été réalisée à partir d'essais de traction lente interrompus et a permis d'élaborer un mécanisme de fissuration en six étapes à l'échelle de la microstructure. L'austénite est la phase qui se dépassive mécaniquement et se corrode en première. Un couplage galvanique s'opère alors entre les phases permettant l'entrée de l'hydrogène dans la phase ferritique en surface une fois celle-ci mécaniquement dépassivée, où dans la ferrite se trouvant sous l'austénite dissout. La corrosion sélective de l'austénite entraîne la dissolution de nickel qui réagit avec l' $H_2S$  en solution pour se redéposer sur la ferrite sous la forme d'une couche noire de  $Ni_xS_y$ . Cette réaction entre le nickel et l' $H_2S$  permet la dissociation de l' $H_2S$  pour former l'adsorbat  $HS^-$  qui catalyse l'entrée de l'hydrogène dans le métal au niveau de la phase ferritique. Lorsque la contrainte devient supérieure à une valeur seuil, la ferrite se rompt brutalement par fragilisation par l'hydrogène et la propagation de la fissure se trouve ralentie par les passages au travers de la phase austénitique. La dissolution sélective de l'austénite en surface et de la ferrite en fond de défaut peut alors s'opérer le long du chemin de fissuration et en surface, la croissance des sulfures de nickel finit par recouvrir toute la surface prenant la forme d'un dépôt noir.

En perspective, il serait intéressant d'effectuer une étude plus poussée à partir des échantillons monophasés du couplage galvanique entre les phases. De même une étude électrochimique des trois nuances lean duplex en présence d' $H_2S$  semble nécessaire afin de vérifier l'influence de l' $H_2S$  sur le mécanisme de dépassivation et de corrosion, sur la valeur des pH de dépassivation et sur les vitesses de corrosion. Ainsi les résultats de résistance à la fissuration assisté par l'environnement en présence d' $H_2S$  pourront être mis en parallèle avec ces nouvelles données et non pas celles obtenues sans  $H_2S$ .

NNT : 2014 EMSE 0743

Fiona RUEL

## ELECTROCHEMICAL CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE STRESS CORROSION CRACKING OF LEAN DUPLEX STAINLESS STEEL

Speciality: Materials Science

Keywords: Duplex Stainless Steel, Stress Corrosion Cracking, Hydrogen Sulfide, Selective Corrosion

### Abstract:

Lean duplex stainless steels, with low content of nickel and without molybdenum, represent an economic alternative for desalting plants and petroleum industry. For these uses, steel have the particularity to be exposed to very aggressive environments inducing phenomenon of Stress Corrosion Cracking as chlorides, hydrogen sulphur, high temperatures or acids.

This study is divided in two parts dedicated to two different environments. The first part is devoted to chloride middles and the second to hydrogen sulphur middles. In both parts, the understanding of phenomenon linked to the stress corrosion cracking of lean duplex is studied on the grade steel S32304, then is compared to the behaviour of grade steels S32202 and S32101. The topics treated in this report are notably the influence of boiling environments on the cracking resistance of stainless steels, the mechanism of unpassivation and selective dissolution of lean duplex, the different modes of cracking in presence of hydrogen sulphur, and the initiation of stress corrosion cracking assisted by hydrogen sulphur.



NNT : 2014 EMSE 0743

Fiona RUEL

CONTRIBUTION ELECTROCHIMIQUE A L'ETUDE DE LA CORROSION  
SOUS CONTRAINTE DES ACIERS INOXYDABLES LEAN DUPLEX EN  
MILIEU PUREMENT CHLORURE ET SOUS PRESENCE DE SULFURE  
D'HYDROGENE

Spécialité: Sciences et Génie des Matériaux

Mots clefs : Acier Inoxydable Duplex, Corrosion Sous Contrainte, Sulfure d'Hydrogène,  
Corrosion Sélective

Résumé :

Les aciers inoxydables lean duplex, à faible teneur en nickel et sans molybdène, représentent une alternative économique pour les usines de dessalement et l'industrie pétrolière. Celles-ci ont la particularité d'être exposées à des milieux très agressifs dont la présence de chlorure, de sulfure d'hydrogène, de hautes températures ou encore d'acides peut provoquer des phénomènes de fissuration sous contrainte.

Cette étude est divisée en deux parties, la première se consacre aux milieux purement chlorurés et la seconde aux milieux contenant du sulfure d'hydrogène. Dans les deux parties, la compréhension des phénomènes liés à la fissuration sous contrainte des lean duplex est effectuée sur la nuance S32304, puis est comparée aux comportements des nuances S32202 et S32101. L'influence des milieux bouillants sur la résistance à la fissuration des aciers inoxydables, les mécanismes de dépassivation et de dissolution sélective des lean duplex, les différents modes de fissuration en présence de sulfure d'hydrogène ou encore l'amorçage de la corrosion sous contrainte assistée par le sulfure d'hydrogène sont abordés dans ce rapport.