



**HAL**  
open science

# Etude des mécanismes de corrosion sous contrainte d'aciers ferrito-perlitiques en milieu aqueux confiné contenant du CO<sub>2</sub> dissous.

Alix Vancostenoble

► **To cite this version:**

Alix Vancostenoble. Etude des mécanismes de corrosion sous contrainte d'aciers ferrito-perlitiques en milieu aqueux confiné contenant du CO<sub>2</sub> dissous.. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2015. Français. NNT : 2015EMSE0772 . tel-02918099

**HAL Id: tel-02918099**

**<https://theses.hal.science/tel-02918099>**

Submitted on 20 Aug 2020

**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 : 2015 EMSE 0772

## THÈSE

présentée par

Alix VANCOSTENOBLE

pour obtenir le grade de  
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences des Matériaux

ÉTUDE DES MÉCANISMES DE CORROSION SOUS CONTRAINTE D'ACIERS  
FERRITO-PERLITIQUES EN MILIEU AQUEUX CONFINÉ CONTENANT DU  
CO<sub>2</sub> DISSOUS

soutenue à Saint-Etienne, le 6 Janvier 2015

### Membres du jury

Président :	Christine BLANC	Professeur, ÉNSIACET, Toulouse
Rapporteurs :	Marion FREGONESE	Professeur, INSA Lyon, Villeurbanne
	Xavier FEAUGAS	Professeur, Université de La Rochelle, La Rochelle
Examineur(s) :	Claude DURET	Docteur-Ingénieur, Institut de la Corrosion, Fraisses
	Cédric BOSCH	Chargé de Recherche, EMSE, Saint-Etienne
Directeur(s) de thèse :	David DELAFOSSE	Professeur, EMSE, Saint-Etienne
Invité(s) éventuel(s):	Carol TARAVEL-	Docteur-Ingénieur, Technip, Le Trait
	CONDAT	

Spécialités doctorales  
 SCIENCES ET GÈNE DES MATÉRIEAUX  
 MÉCANIQUE ET INGÉNIEURIE  
 GÈNE DES PROCÈDES  
 SCIENCES DE LA TERRE  
 SCIENCES ET GÈNE DE L'ENVIRONNEMENT

Responsables :  
 E. Weiland, Directeur de recherche  
 L. Dupuis, professeur  
 F. Ouy, Maître de recherche  
 S. Gay, Directeur de recherche  
 D. Gratias, Directeur de recherche

Spécialités doctorales  
 MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES  
 INFORMATIQUES  
 IMAGE, VISION, SONAR  
 GÈNE INFORMATIQUE  
 MICROÉLECTRONIQUE

Responsables  
 O. Roussel, Maître-assistant  
 D. Roussel, Professeur  
 X. Pons, Professeur  
 A. Delpech, Professeur  
 S. Ducasse-Perez, Professeur

**ENSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs associés à détenir des titres de docteurs (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

ABET	Nabil	CR		CMP
AYNEL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CR
BALBO	Florent	PR2		FAYCE
BAISSEAU	Jean-François	PR		SM
BATTOLINUSSET	Murielle	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYCE
BENDES DOUCE	Sébastien	PR2		FAYCE
BENHACHE-ASSOLLANT	Dalio	PR	Optique des Procédés	CR
BEGOT	Jean Pierre	MR(DR)	Génie des Procédés	EPN
BELAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	EPN
BOSSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYCE
BORSELY	André	MR(DR)	Sciences et génie des matériaux	SM
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYCE
BRODRAC	Christophe	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYCE
BREUCON	Jules	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	SM
BRELAT	Franck	PR2	Génie Industriel	FAYCE
COUREL	Michel	PR	Optique des Procédés	DR
DARRIGLAT	Michel	SM	Sciences et génie des matériaux	SM
DAUSSE-PÉREZ	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Jean	CR	Image Vision Signal	CR
DELAFOISE	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SM
DESRAVAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SM
DOLGÉ	Alexandre	PR	Génie Industriel	FAYCE
DRAZEN	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SM
FELLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FENOITE	Gilles	PR1	Optique des Procédés	EPN
FRACCHINOWICZ	Alex	DR	Sciences et génie des matériaux	SM
GARCIA	David	MR(DR)	Optique des Procédés	EPN
GERINON	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CR
GERBEROT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SM
GRABLOT	Dalio	DR	Sciences et génie de l'environnement	EPN
GRASSEAU	Philippe	DR	Optique des Procédés	EPN
GRIVY	Fredéric	PR1	Optique des Procédés	EPN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	EPN
HAN	Woo-Iluk	CR	Mécanique et ingénierie	SM
HERRI	Jean-Michel	PR1	Optique des Procédés	EPN
KERMOUCHE	Olivier	PR2	Mécanique et ingénierie	SM
KLOCKER	Hélène	DR	Sciences et génie des matériaux	SM
LAFORÊT	Valérie	MR(DR)	Sciences et génie de l'environnement	FAYCE
LEBOCHE	Eudryde	CR	Mécanique et ingénierie	FAYCE
LI	Jean-Michel		Mécatronique	CMP
MALLARAS	George	PR1	Mécatronique	CMP
MELMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CR
MONTHELLET	Franck	DR	Sciences et génie des matériaux	SM
MOUTTE	Jacques	CR	Optique des Procédés	EPN
NEUBERT	Gilles			FAYCE
NECLOVSKI	Jean-Pierre			CMP
NORTIER	François	PR1		EPN
POGLAT	Christophe	PR	Optique des Procédés	EPN
POGLAT	Murielle	PR1	Optique des Procédés	EPN
PONCI	Jean-Charles	PR	Image Vision Signal	CR
POUSCHÉ	Jérémy	CR	Optique des Procédés	CR
ROBINSON	Bruno			CMP
ROUSSEY	Agathe	MA(MDC)		CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYCE
ROUX	Christian	PR		CR
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SM
THIA	Alexis	Ingenieur de recherche	Mécatronique	CMP
VALDIVIAO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SM
VIRELLE	Jean-Paul	MR(DR)	Optique des Procédés	EPN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SM
XE	Xavier	PR1	Génie Industriel	CR
YUSMA	Oufan	CR	Génie Industriel	CMP
<b>ENSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs associés à détenir des titres de docteurs (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)</b>				
BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et ingénierie	ENR
BERTRAND	Philippe	MCF	Optique des procédés	ENR
DUBUET	Philippe	PU	Mécanique et ingénierie	ENR
FILS VARCH	François	MCF	Mécanique et ingénierie	ENR
FORTUNIER	Richard	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENR
GISSAROV	Andrey	Enseignant contractuel	Optique des procédés	ENR
NAMDI	Nabil	MCF	Mécanique et ingénierie	ENR
LYONNET	Franck	PU	Mécanique et ingénierie	ENR
RECH	Juël	PU	Mécanique et ingénierie	ENR
SMEROV	Igor	PU	Mécanique et ingénierie	ENR
TONCINO	Romain	PU	Mécanique et ingénierie	ENR
ZAKHARIE	Hassan	PU	Mécanique et ingénierie	ENR





# Remerciements

Je tiens à remercier Madame Christine Blanc pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je tiens également à remercier Monsieur Xavier Feugas et Madame Marion Fregonese pour avoir évalué mon travail.

Je remercie Carol Taravel-Condat ainsi que Sandra Leang et Nicolas Desamais pour leurs suivis et encouragements. Mais également pour m'avoir fait découvrir les arcanes du flexible lors de mes différentes visites.

Je remercie à David Delafosse, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueillie au laboratoire et m'avoir fait profiter de son savoir-faire. Je remercie également Cédric Bosch pour son encadrement et son soutien au cours de la thèse.

Merci infiniment à Claude Duret pour son enthousiasme, ses encouragements et ses conseils. J'ai grandement apprécié nos discussions.

Je remercie également tous les ingénieurs et techniciens du centre SMS qui m'ont aidée :

- Gilles, Marc et Bernard à l'atelier qui ont passé beaucoup de temps sur l'usinage des pièces ;
- Delphine et Annie à la chimie pour la préparation des solutions mais également pour leur bonne humeur ;
- Gilles Blanc à la métallo' pour m'avoir fait profiter de son savoir-faire mais également pour nos discussions ;
- Marilyne et Sergio à la microscopie électronique qui m'ont permis de faire de belles micros ;
- Claire aux essais méca. pour ses conseils « techniques », son aide, sa gentillesse et toutes nos interminables discussions.

Je remercie également Jaroslav qui a contribué aux résultats de cette thèse à travers son stage.

Enfin un grand merci à tous les doctorants du K4 pour tous ces bons moments scientifiques (un clin d'œil particulier à Flavien et Vincent, la « team hydrogène ») et ludiques passés à Saint-Etienne.

Merci enfin à ma famille pour m'avoir toujours soutenu au cours de ces années et de m'avoir fait le plaisir de venir à ma soutenance.



# SOMMAIRE

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
---------------------------	----------

<b>Chapitre I Contexte industriel et synthèse bibliographique .....</b>	<b>5</b>
---	----------

I.1	Introduction .....	7
I.2	Le flexible et les conditions environnementales dans l'annulaire .....	8
I.3	Les aciers utilisés dans la fabrication des fils d'armure .....	10
I.3.1	Procédé de mise en forme.....	10
I.3.2	Caractéristiques microstructurales et mécaniques des aciers perlitiques.....	11
I.3.3	Conclusions .....	17
I.4	Le problème industriel.....	19
I.4.1	Les conditions d'exploitation .....	19
I.4.2	Le retour d'expérience.....	20
I.4.3	Conclusions .....	24
I.5	Mécanismes de corrosion sous contrainte (CSC) .....	25
I.5.1	Modèles de CSC .....	25
I.5.2	Exemples de CSC d'aciers perlitiques fortement écrouis.....	27
I.5.3	Exemples de CSC en milieu peu hydrogénant : « near neutral pH SCC » des pipelines enterrés.....	29
I.5.4	Conclusions .....	31
I.6	Corrosion d'aciers faiblement alliés en présence de CO <sub>2</sub> .....	32
I.6.1	Influence des paramètres métallurgiques.....	33
I.6.2	Influence des paramètres environnementaux.....	34
I.7	Conclusions .....	36
I.8	Références .....	37

<b>Chapitre II Caractérisation des matériaux de l'étude et techniques expérimentales .....</b>	<b>43</b>
--	-----------

II.1	Introduction .....	45
II.2	Les matériaux de l'étude.....	45
II.2.1	Composition chimique.....	45
II.2.2	Mise en forme.....	45
II.2.3	Caractérisation microstructurale.....	46
II.3	Comportements mécaniques des aciers .....	52
II.3.1	Comportement en traction .....	52
II.3.2	Comportement en torsion .....	60
II.4	Techniques expérimentales pour l'étude de la CSC .....	64
II.4.1	Principe des essais de CSC.....	64
II.4.2	Mise en œuvre des essais de CSC.....	64
II.4.3	Les différents types d'éprouvette.....	66
II.4.4	Le milieu d'étude.....	68



II.5	Etude des produits de corrosion formés en milieu eau de mer confinée contenant du CO <sub>2</sub> dissous	70
II.5.1	Mesures de perte de masse	70
II.5.2	Description de l'analyse SDL	70
II.5.3	Etude de la corrosion des aciers étudiés : Analyse des résultats	71
II.6	Conclusions	80
II.7	Références	81

## **Chapitre III Effet de l'hydrogène..... 83**

III.1	Introduction	85
III.2	Rôle de l'hydrogène dans les mécanismes de fissuration	86
III.2.1	Mode de transport de l'hydrogène	86
III.2.2	Piégeage de l'hydrogène dans les aciers perlitiques	87
III.2.3	Notion de concentration critique en hydrogène	89
III.2.4	Modèles des mécanismes de fissuration assistée par l'hydrogène	90
III.2.5	Comportement sous hydrogène des aciers perlitiques globularisés	91
III.2.6	Comportement sous hydrogène des aciers perlitiques lamellaires	92
III.2.7	Conclusions	95
III.3	Résultats préliminaires : tractions lentes sous polarisation cathodique	96
III.4	Comportement de l'acier à perlite lamellaire (acier 1) sous polarisation cathodique	100
III.4.1	Analyses fractographiques de l'acier 1	100
III.4.2	Influence de la vitesse de déformation	103
III.4.3	Discussion	104
III.5	Influence de la microstructure sur les mécanismes de FPH	110
III.5.1	Analyse fractographique de l'acier 2	110
III.5.2	Analyse fractographique de l'acier 3	112
III.5.3	Discussion sur les mécanismes de FPH des aciers ferrito-perlitiques globularisés	115
III.5.4	Influence de la morphologie de la cémentite	116
III.5.5	Influence de la teneur en carbone	117
III.5.6	Conclusions	118
III.6	Effet d'entaille	119
III.6.1	Résultats des tractions lentes sur éprouvettes micro-entaillées	119
III.6.2	Rôle de l'entaille	119
III.7	Conclusions	122
III.8	Références	123

## **Chapitre IV Corrosion sous contrainte des matériaux de l'étude ..... 127**

IV.1	Introduction	129
IV.2	Comportement des aciers en CSC à potentiel libre	130
IV.2.1	Résultats des tractions lentes à potentiel libre	130
IV.2.2	Résultats d'essais d'immersion	137
IV.2.3	Mise en évidence du rôle de l'hydrogène dans la propagation de fissures	140
IV.3	Propagation des fissures de CSC dans les éprouvettes micro-entaillées	143
IV.3.1	Résultats des essais de traction lente effectués sur éprouvettes micro-entaillées	143
IV.3.2	Traction lente avec saut de potentiel	149

IV.4 Mécanismes d'amorçage et de propagation des fissures CSC.....	153
IV.4.1 Discussion sur les mécanismes impliqués dans la fissuration par CSC.....	153
IV.4.2 Influence des paramètres métallurgiques.....	154
IV.5 Conclusions .....	156
IV.6 Références .....	157

**Chapitre V Etude paramétrique de l'effet d'une pré-déformation en torsion...  
.....159**

V.1 Introduction .....	161
V.2 Caractérisation des changements microstructuraux induits par la torsion.....	162
V.3 Effet d'une pré-déformation en torsion sur les propriétés mécaniques .....	165
V.3.1 Résultats .....	165
V.3.2 Discussion.....	168
V.4 Effet d'une pré-déformation en torsion sur le comportement des aciers sous polarisation cathodique .....	170
V.4.1 Résultats .....	170
V.4.2 Discussion.....	176
V.5 Effet d'une pré-déformation en torsion sur la corrosion sous contrainte des aciers.....	178
V.5.1 Résultats .....	178
V.5.2 Discussion.....	183
V.6 Comparaison des différences de comportement des aciers étudiés au travers des paramètres métallurgiques .....	185
V.7 Conclusions .....	188
V.8 Références .....	189

**Conclusions et perspectives ..... 191**

**Annexe I. Résultats des filiations de dureté ..... 194**

**Annexe II ..... 196**

# Introduction

Les corrosions localisées constituent des formes de corrosion qui affectent plus particulièrement les alliages passivables, tels que les aciers inoxydables. Les aciers non alliés et faiblement alliés sont plutôt concernés par la corrosion généralisée, qui conduit à une réduction relativement uniforme de leur épaisseur sur toute la surface dans des milieux dans lesquels le métal se trouve à l'état actif. Cependant, dans certaines conditions particulières de milieux et de mise en œuvre, ils peuvent également souffrir de corrosions localisées et notamment de Corrosion Sous Contrainte (CSC). Il existe des conditions de pH et de potentiel pour lesquelles des films d'oxydes, d'hydroxydes ou de carbonates protègent le métal. L'affaiblissement ou la rupture locale de ces films conduit à la piqûration et à l'amorçage de fissure sur ces sites en présence de contraintes résiduelles et/ou de contraintes appliquées.

Ces situations peuvent se rencontrer sous certaines conditions particulières dans l'annulaire des conduites flexibles. Les conduites flexibles sont utilisées dans le transport de produits pétroliers et gaziers. Elles sont constituées de plusieurs couches de matériaux polymères et métalliques. Plusieurs couches de fils d'acier faiblement alliés sont comprises entre deux gaines polymères, l'une en contact avec les fluides pétroliers et l'autre avec l'eau de mer. Ces différentes couches constituent l'annulaire des conduites flexibles. Dans cet espace, l'électrolyte, emprisonné entre les différentes couches sous forme d'une couche mince, constitue un milieu confiné où les réactions de corrosion sont nettement différentes de celles qui existent en solution dite « en plein bain ». La chimie du milieu dans ces conditions est celle d'une eau minéralisée et désaérée pouvant, selon les conditions, contenir du  $\text{CO}_2$  et/ou du  $\text{H}_2\text{S}$  dissous. En présence de  $\text{CO}_2$ , cet environnement favorise la formation d'une couche protectrice de sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ), diminuant ainsi la vitesse de corrosion de l'acier par blocage partiel de la surface métallique et par inhibition du transport de matière à travers la couche. Toutes conditions de service entraînant des fluctuations de l'environnement (pH, potentiel, concentrations...), ou des contraintes appliquées s'ajoutant à d'éventuelles contraintes résiduelles, sont susceptibles de provoquer la rupture des conditions de ce pseudo-équilibre entre l'acier et son environnement protecteur, et d'amorcer ainsi le phénomène de CSC. Le but de ce travail de thèse est d'améliorer la compréhension des phénomènes de corrosion sous contrainte qui pourraient être rencontrés sur les fils d'armures présents dans l'annulaire des conduites flexibles. Pour cela nous nous intéresserons aux micro-mécanismes impliqués dans l'amorçage et la propagation des fissures dans les aciers ferrito-perlitiques fortement écrouis constituant les fils d'armure.

La conception des structures en acier exposées à des milieux acides et/ou présentant de l' $\text{H}_2\text{S}$  dissous (« sour service ») est un des cas de sélection de matériaux les mieux documentés pour les applications pétrolières et gazières. Il est décrit par la norme NACE MR 0175/ISO 15156. Dans ce cadre plutôt

bien maîtrisé, il est généralement admis que les propriétés mécaniques des aciers (mesurées par leur dureté ou leur limite d'élasticité) et leur résistance à la corrosion et à la fissuration par hydrogène dans des milieux d'agressivité croissante sont antagonistes. Des vitesses de corrosion trop importantes ou l'apparition de corrosions localisées peuvent être évitées en sélectionnant des nuances moins performantes d'un point de vue mécanique, parfois au prix de surépaisseurs significatives. De même, il est bien documenté dans ces conditions que le durcissement par écrouissage des aciers augmente fortement les vitesses de corrosion générale et la susceptibilité aux différentes formes de corrosion localisée. En est-il de même dans les milieux proches de la neutralité et contenant peu ou pas d'H<sub>2</sub>S de notre étude ? Les règles de sélection des matériaux sont-elles différentes dans ces milieux ? Les travaux menés depuis plus d'une décennie sur la CSC des conduites enterrées (« Near Neutral pH SCC »), pour lesquelles l'activité de l'hydrogène est considérée comme faible, convergent vers un scénario d'endommagement dans lequel les processus anodiques contrôlent l'amorçage des fissures, alors que la propagation est principalement due à des effets de l'hydrogène en présence de (micro-)plasticité locale. En va-t-il de même pour les milieux de type « eau de mer » confinée et désaérée de notre étude ? Les aciers de renforts de conduites flexibles sont soumis à des chemins complexes de déformation à froid pendant leur mise en œuvre. Quelle est leur influence sur les microstructures eutectoïdes de ces aciers et quelles en sont les conséquences, en particulier vis-à-vis de phénomènes de corrosion localisée à l'échelle de la microstructure ? Ce travail vise à poser un cadre méthodologique expérimental et une grille de lecture des modes d'endommagement qui soient à la fois spécifiques à ces composants et suffisamment larges pour analyser d'éventuels retours d'expérience sur les lignes existantes et orienter les choix de matériaux à venir.

Ce mémoire est articulé autour de cinq chapitres :

- Le premier chapitre présente le contexte industriel de l'étude. Le retour d'expérience présenté dans ce chapitre permettra de définir le cadre des études qui seront menées en laboratoire pour décrire le phénomène de fissuration rencontré. Des éléments de la littérature dans le domaine de la mise en forme de ces matériaux et des mécanismes de déformation plastique dans la perlite sont également présentés. Quelques exemples d'effet d'environnement sur le comportement d'aciers proches de cette étude sont ensuite donnés. Les mécanismes de CSC suggérés par les auteurs de ces travaux seront expliqués.
- Trois aciers sont étudiés. Les aciers désignés 1 et 2 ont une composition chimique proche d'un acier eutectoïde, l'acier 2 ayant subi un traitement thermique de recuit. L'acier 3 a une plus faible teneur en carbone. Dans un second chapitre, la microstructure et la caractérisation mécanique de ces aciers sont présentés. Les méthodes expérimentales employées pour l'étude sont également exposées. Le type d'essai de corrosion sous contrainte choisi est présenté, ainsi que les moyens d'essais mécaniques utilisés pour explorer les effets d'un pré-écrouissage en

torsion. Enfin, nous décrivons le comportement en corrosion des aciers dans le milieu de l'étude, à savoir une solution de « type eau de mer » confinée et saturée en  $\text{CO}_2$ .

- Dans le troisième chapitre, nous nous intéressons au comportement des aciers en Corrosion Sous Contrainte sous polarisation cathodique. Les essais de traction lente menés sur différentes géométries d'éprouvettes sont présentés. L'influence de la plasticité et de l'anisotropie microstructurale à des échelles microscopiques et macroscopiques des différents aciers étudiés est examinée. Enfin, la comparaison des différentes microstructures permet d'évaluer l'influence des paramètres métallurgiques.
- Le chapitre quatre présente l'étude des mécanismes de fissuration à potentiel libre. Des essais de traction lente sont menés d'une part sur des éprouvettes lisses et d'autre part sur des éprouvettes micro-entaillées. Ainsi, nous mettons en évidence les rôles respectifs de l'hydrogène et des processus anodiques dans l'amorçage et la propagation des fissures de CSC.
- Dans le chapitre cinq, l'action des chemins de pré-déformation sur l'évolution microstructurale et le comportement en traction des aciers est décrite. Ensuite, l'influence du pré-écrouissage en torsion sur le comportement en corrosion sous contrainte des aciers est étudiée.



# **Chapitre I Contexte industriel et synthèse bibliographique**





## I.1 Introduction

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte de l'industrie du pétrole et du gaz. Il s'agit d'améliorer la compréhension des phénomènes de corrosion sous contrainte qui pourraient être rencontrés sur les fils d'armures présents dans l'annulaire des conduites flexibles. Dans un premier temps, nous présenterons les conduites flexibles et les aciers constituant les fils d'armure. Nous verrons les caractéristiques microstructurales et mécaniques particulières de ces aciers, engendrées par leur mise en forme. Les retours d'expertises menés sur des incidents rencontrés en service seront détaillés dans une troisième partie. L'analyse de ces incidents permettra de définir le cadre (matériaux et milieu) de cette étude.

Les résultats issus de la bibliographie seront ensuite présentés. Après avoir rappelé les modèles de corrosion sous contrainte, une seconde partie permettra de discuter des résultats de corrosion sous contrainte d'aciers perlitiques fortement écrouis en milieu alcalin (armure d'acier pour béton précontraint) et en conditions de « near neutral pH ». Nous verrons que la prise en compte d'interactions corrosion-déformation est importante pour décrire les mécanismes de CSC de ces matériaux. Enfin nous verrons quels sont les produits de corrosion pouvant se développer dans une solution saline contenant du  $\text{CO}_2$  dissous. Le principal produit de corrosion formé à la surface des aciers en milieu  $\text{CO}_2$  est la sidérite (carbonate de fer). Il a été établi que la sidérite peut posséder un caractère protecteur vis à vis de la corrosion des aciers aboutissant à la réduction des vitesses de corrosion.

## I.2 Le flexible et les conditions environnementales dans l'annulaire

Les conduites flexibles permettent de transporter les fluides extraits des puits de pétrole et de gaz vers les installations situées à la surface de la mer. Une conduite flexible est constituée de différentes couches de polymère et d'acier. La structure de la conduite flexible (nombre de couches de fils d'acier par exemple) est adaptée aux conditions d'opération du projet auxquelles elles sont destinées. Les principales couches des conduites flexibles sont les suivantes, de la couche interne vers la couche externe de la conduite flexible (Figure I-1) :

1. Une carcasse en acier inoxydable (1) qui permet d'éviter des phénomènes d'écrasement dû aux pressions externes. Cette couche n'est pas étanche au fluide qui circule dans le flexible.
2. Une gaine interne en polymère (2) étanche au fluide.
3. Une ou deux couches en acier au carbone ou faiblement allié (3) qui permet de résister aux pressions internes exercées par le fluide. Cette couche est constituée d'une nappe de fils de forme agrafés (« zêta » ou « téta »), à laquelle s'ajoute parfois une nappe de fils plats au – dessus. Uniquement la première couche en contact avec la gaine de pression est constituée de fils de forme agrafés pour éviter le fluage de la gaine polymère dans les déjoints des fils.
4. Deux ou quatre couches de fils d'amure en acier au carbone ou faiblement allié (4) qui assurent la résistance à la traction des conduites. Les fils d'armure sont des fils plats prismatiques obtenus par passes de tréfilage et laminage successifs.
5. Une gaine externe en polymère (5) assurant l'étanchéité à l'eau de mer (environnement externe).

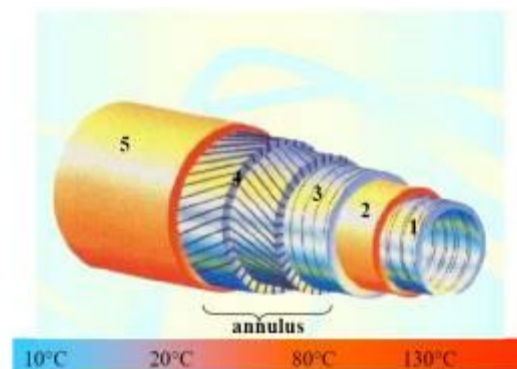


Figure I-1. Schéma d'une conduite flexible [1]

Les fils d'acier auxquels on s'intéresse dans cette étude sont contenus dans le volume compris entre la gaine interne et externe du flexible. Cet espace est appelé l'espace annulaire. Suivant les conditions d'exploitation, la température peut varier entre 20°C et 80°C dans l'annulaire.

L'espace annulaire étant très réduit, des phénomènes de saturation et précipitation de certaines espèces sont attendus. On définit un taux de confinement par le rapport V/S, volume de l'électrolyte dans

l'annulaire sur la surface exposée des fils d'armure en acier. Dans les conditions opérationnelles, il est compris entre 0.01 mL/cm<sup>2</sup> et 0.06 mL/cm<sup>2</sup>. Ce rapport peut être localement plus élevé, par exemple entre les jeux de deux fils d'acier appartenant à deux couches différentes.

Le fluide circulant dans les conduites flexibles est un mélange de composés liquides et gazeux sous une pression variable. Les gaz identifiés, selon les conditions opérationnelles, sont principalement le méthane, le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) et de l'eau (H<sub>2</sub>O) (Figure I-2). L'ensemble de ces espèces traverse par perméation la gaine interne en polymère et peut se retrouver dans l'espace annulaire au contact de l'acier. L'eau est également susceptible de se condenser. L'introduction de l'eau de mer dans l'annulaire est aussi possible en cas de déchirure de la gaine externe. L'environnement en contact avec les fils d'acier est ainsi constitué d'eau de condensation ou d'eau de mer contenant des gaz « acides » dissous, et peut alors être corrosif.

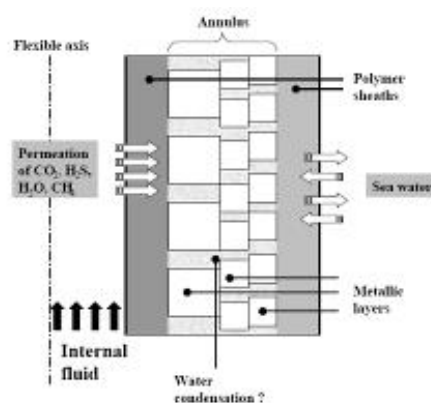


Figure I-2. Vue schématique en coupe des différentes couches constituant le flexible [2]

Les vitesses de corrosion des aciers mesurées sur des lignes ayant opérées sur site, ou après test pleine échelle, sont très faibles, inférieures à la dizaine de micromètres/an. En milieu confiné et sous pression partielle de CO<sub>2</sub>, le niveau de sursaturation en Fe (II) entraîne la formation d'une couche protectrice de sidérite (FeCO<sub>3</sub>) qui ralentit les vitesses de corrosion. Les processus physico-chimiques intervenant lors de la corrosion uniforme des fils d'armure en acier dans ce type d'environnement sont illustrés sur la Figure I-3.

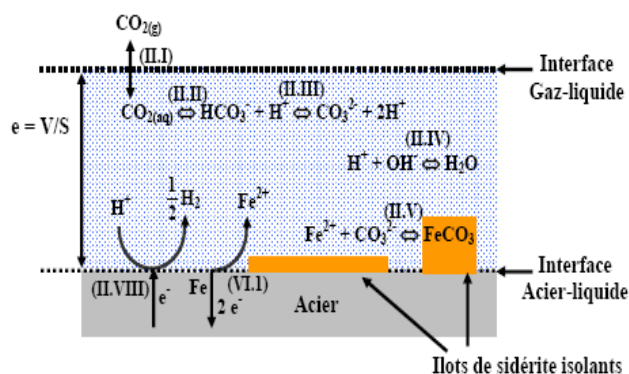


Figure I-3. Représentation schématique de l'environnement dans l'annulaire [3]

### **I.3 Les aciers utilisés dans la fabrication des fils d'armure**

Les fils d'armure sont fabriqués avec des aciers au carbone ou faiblement alliés. Dans notre étude, nous nous intéressons au fils d'armure constitués d'acier au carbone ferrito-perlitique. Trois nuances seront étudiées : deux aciers de composition proche de l'eutectoïde dont l'un aura subi un traitement thermique suite à sa mise en forme à froid et un acier ferrito-perlitique contenant environ 0,3% de carbone, également traité thermiquement. Pour leur donner leur forme de fils plats et de hautes propriétés mécaniques, ces aciers subissent une mise en forme particulière. Cette mise en forme induit une importante évolution microstructurale.

Dans cette partie, nous exposerons les résultats de la littérature concernant les évolutions microstructurales au cours de déformations de tréfilage et de laminage et les conséquences sur le comportement mécanique de ces matériaux. Nous examinerons également les conséquences d'un traitement thermique sur la microstructure et les propriétés mécaniques de ce type d'aciers.

#### **I.3.1 Procédé de mise en forme**

L'acier, reçu sous forme de fil de section circulaire, subit un traitement de patentage. Le patentage est un traitement thermique qui consiste en une austénitisation, suivie d'un refroidissement dans un bain de plomb à une température supérieure à 500°C durant un certain temps. Ce traitement permet d'obtenir une structure perlitique très fine et homogène. Suite à ce traitement thermique, les aciers subissent une mise en forme à froid qui se compose de passes successives de tréfilage, puis de laminage. Nous verrons dans le chapitre II que certains des aciers étudiés subissent un traitement thermique suite à leur mise en forme à froid, ce qui entraîne une globularisation de la cémentite dans la microstructure perlitique.

Lors de la mise en forme à froid, la répartition de la déformation plastique et des contraintes résiduelles est hétérogène dans la section d'un fil. Massé [4] a effectué une simulation numérique des procédés de mise en forme de fils plats d'acier perlitique selon que l'on considère un comportement isotrope ou anisotrope du matériau. Il montre que le procédé de tréfilage est plus homogène en termes de déformation comparé au procédé de laminage. En tréfilage, la déformation maximale est située en surface alors qu'en laminage, la déformation est en partie localisée dans la croix de forgeron, comme le montre la Figure I-4.

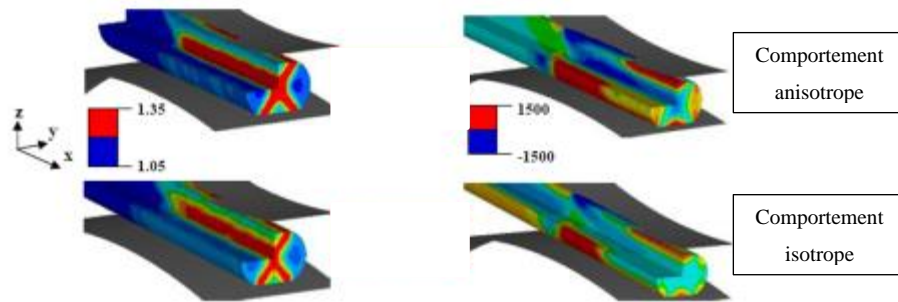


Figure I-4. Comparaison des états de déformation (à gauche) et de contrainte longitudinale (à droite) pour un comportement anisotrope (en haut) et isotrope (en bas) à la suite d'une opération de laminage à froid [4]

### I.3.2 Caractéristiques microstructurales et mécaniques des aciers perlitiques

#### I.3.2.1 Evolution de la microstructure pendant la mise en forme

L'évolution microstructurale de fils d'aciers perlitiques au cours du tréfilage a été largement étudiée [5–9]. La microstructure a été caractérisée dans toutes les directions du fil. Dans une coupe longitudinale, le tréfilage conduit à un alignement progressif des lamelles de cémentite le long de l'axe du fil (Figure I-5a). L'espace interlamellaire diminue avec l'augmentation du taux de déformation. Les lamelles de cémentite s'amincissent. Dans la direction transverse, la microstructure est « tortueuse » (Figure I-5b). La courbure des lamelles de cémentite est due à l'orientation radiale des directions [100] de la ferrite dans cette section. Par ailleurs, certains auteurs ont mis en évidence la présence de microcavités dans cette microstructure fortement déformée [10].

En outre, les déformations importantes induites par le tréfilage du fil d'acier entraînent la formation d'une texture de fibre  $\langle 110 \rangle$  dans la ferrite, qui contribue également au caractère anisotrope des propriétés mécaniques [11]. Enfin, il a été rapporté que de très forts taux de tréfilage peuvent entraîner une dissolution des lamelles de cémentite due à une augmentation de la solubilité du carbone dans la ferrite écrouie [12–14]. La diffusion du carbone de la cémentite vers la ferrite conduit ainsi à augmenter légèrement la teneur locale en carbone dans les lamelles de ferrite.

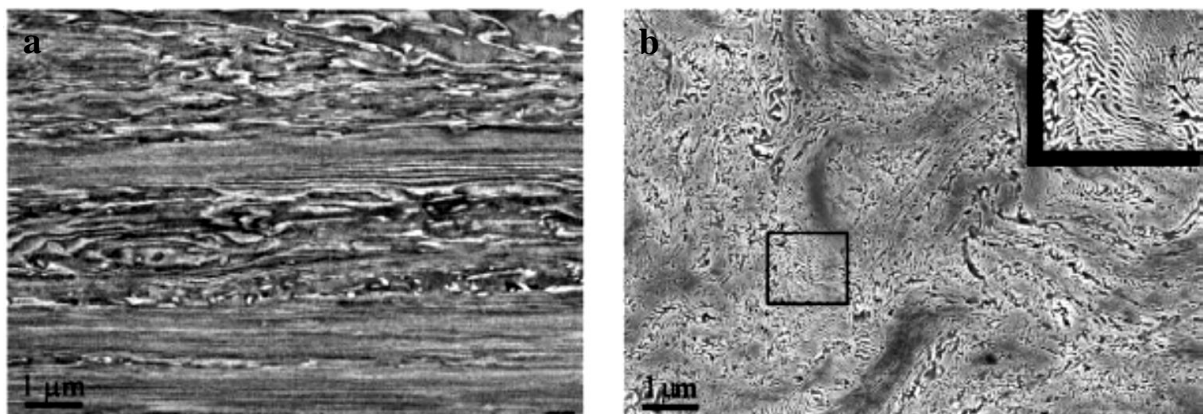


Figure I-5. Microstructure d'un acier perlitique (0,7% C) ayant subi une déformation de 2.7 par tréfilage. (a) section longitudinale et (b) section transversale. [6]

Tagashira et al. [15] classent les différents types de structure perlitique dans les aciers en trois catégories telles que représentées sur le schéma de la Figure I-6. Ces types de microstructure sont obtenus par laminage d'un acier de composition eutectoïde. La perlite fine (FL) est formée au début du laminage à froid dans les colonies de perlite orientées quasi parallèlement à la direction de laminage. Si les colonies sont orientées perpendiculairement à la direction de laminage, des lamelles irrégulièrement courbées se forment (IBL) lors de leur mise en forme. Lorsque la déformation augmente, les lamelles courbées peuvent être converties en bandes de cisaillement (CLS). La formation de ces morphologies particulières de la perlite aux grandes déformations s'accompagne par ailleurs de la nucléation et du développement de microcavités, comme observé par certains auteurs [10].

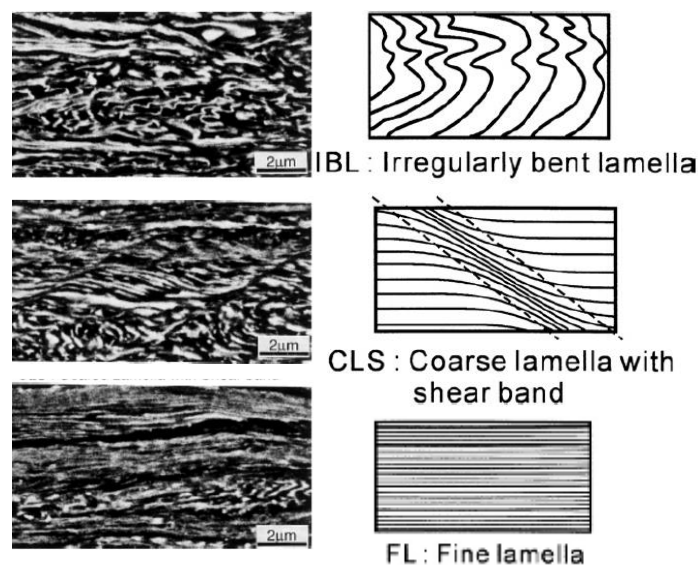


Figure I-6. Les différents types de microstructure perlitique observés après laminage [15]

Massé [4] a étudié les évolutions microstructurales d'un acier perlitique lors du passage du tréfilage au laminage. Il observe que la déformation causée par le laminage stoppe l'alignement des lamelles de cémentite provoqué par le tréfilage, mais entraîne la rupture d'un grand nombre de lamelles. L'hétérogénéité du laminage engendre une microstructure très différente entre le cœur et les bords du plat. Les grains sont plus aplatis à cœur, là où les déformations sont les plus importantes.

### I.3.2.2 *Influence du traitement thermique sur la microstructure et les propriétés mécaniques*

Plusieurs auteurs [16–18] ont étudié l'influence d'un recuit sur la microstructure et les propriétés mécaniques d'un acier après tréfilage. Au cours d'un traitement de recuit, il se produit une fragmentation puis une sphéroïdisation des lamelles de cémentite, accompagnées par une recristallisation de la ferrite.

Sur la Figure I-7, on distingue deux types de comportement suivant la température du recuit de globularisation. Aux basses températures de recuit et pour des temps supérieurs à 1 minute, la limite d'élasticité du matériau croît. A ces températures (200°C-300°C), la mobilité du carbone en solution solide est suffisante pour ségréger sur les dislocations et limiter la restauration de la ferrite écrouie [19]. C'est une gamme de température où l'acier est sensible au vieillissement dynamique. Revenu à température ambiante, l'acier se trouve ainsi durci par un effet d'épinglage des dislocations par le carbone [17]. Aux plus hautes températures, la baisse de la limite d'élasticité est due à la globularisation des lamelles de cémentite et la recristallisation de la ferrite.

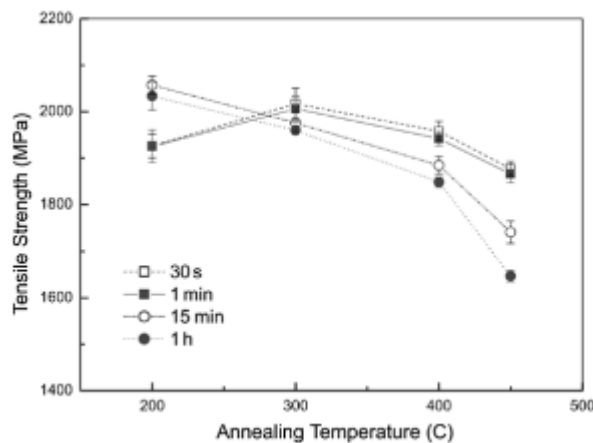


Figure I-7. Variation de la limite élastique en fonction de la température de recuit pour différents temps de recuit dans les aciers perlitiques tréfilés [16]

### I.3.2.3 Mécanismes de déformation et endommagement de la perlite

#### I.3.2.3.1 Micro-mécanismes de déformation

Du point de vue des caractéristiques mécaniques, pour une teneur en carbone fixée comprise entre 0,6% et 0,8%, la limite d'élasticité d'un acier perlitique est contrôlée par l'espace interlamellaire  $\lambda$ . Elle suit une loi de type Hall et Petch [10,20,21]:

$$\sigma_f = \sigma_0 + k \lambda^{-1/2} \quad (I.1)$$

$\sigma_0$  et  $k$  sont des constantes. La ductilité de ces aciers, mesurée à partir de la réduction de section, est également améliorée avec la diminution de l'espace interlamellaire [10]. Nam et al. [22] montrent que la ductilité (réduction de section à rupture) d'un fil d'acier perlitique (de 0,52% à 0,92% de carbone) tréfilé est fonction de l'épaisseur des lamelles de cémentite.

De nombreux auteurs se sont intéressés aux mécanismes de déformation et à la rupture des aciers perlitiques, où la cémentite joue un rôle majeur. Les mécanismes de déformation dépendent fortement de l'espace interlamellaire de la perlite et de l'orientation des lamelles de cémentite par rapport à la direction de traction [10,21]. La rupture en traction de la perlite est déterminée par des mécanismes

localisés dans les colonies de perlites dont les lamelles de cémentite sont parallèles ou légèrement inclinées à l'axe de traction. Les travaux de Meyers et Aschworth [23] montrent qu'il existe des contraintes et déformations incompatibles et donc des sources de dislocations activées plus importantes aux interfaces entre la cémentite et la ferrite quand les lamelles sont sollicitées parallèlement à l'axe de traction.

La limite d'élasticité et le durcissement sont contrôlés par des mécanismes de déformation dans la ferrite [21]. Trois types de mécanismes de déformation sont identifiés : le glissement des dislocations dans la ferrite dans un plan parallèle au plan des lamelles, le glissement dans la ferrite à travers les lamelles de cémentite et le glissement dans l'interphase aux interfaces ferrite/cémentite [10,20]. La déformation plastique, mise en évidence par le développement de structures de dislocations ont été largement observées dans la ferrite mais également dans la cémentite, ce qui témoigne d'un niveau de contrainte locale très élevé pour activer ainsi du glissement dans  $Fe_3C$  en raison du caractère covalent des liaisons atomiques entre les éléments de la cémentite [20,24].

Les structures de dislocations dépendent de l'espace interlamellaire de la perlite [10]. Une perlite est qualifiée de grossière si l'espace interlamellaire est compris entre 200 nm et quelques micromètres, et de perlite fine si l'espace interlamellaire est inférieur à 150 nm.

Dans la perlite grossière, la déformation est fortement hétérogène et se localise dans les bandes de cisaillement résultant d'instabilités plastiques. Ces instabilités proviennent d'avalanches de dislocations qui s'empilent sur les lamelles de cémentite et, du fait du comportement fragile de la cémentite, finissent par les cisailer mécaniquement [21,25]. A titre d'illustration, la Figure I-8 montre l'arrangement des dislocations générées aux interfaces cémentite/ferrite formant des empilements et la déformation de la perlite par cisaillement. L'amorçage des fissures est ainsi favorisé aux interfaces cémentite rompue/ferrite. Ce mode de déformation de la perlite grossière est décrit par le mécanisme de Miller et Smith [25] dont le schéma est représenté Figure I-9. Zhang et al. [26] observent que les bandes de cisaillement sont formées le long les plans  $\{110\}$  ou  $\{112\}$  de la ferrite.



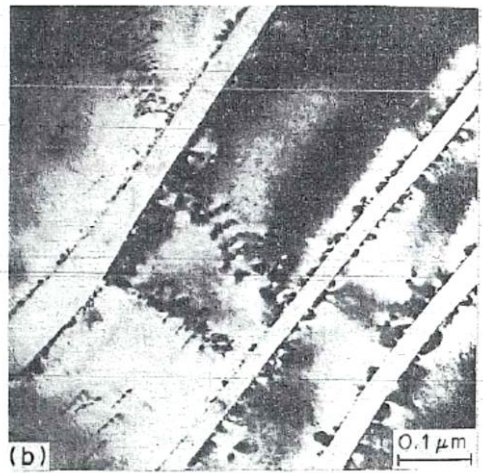


Figure I-8. Images MET de l'empilement de dislocations dans une perlite grossière orientée quasi-parallèlement à la direction de traction [21]

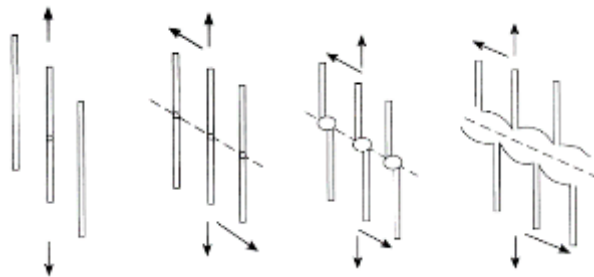


Figure I-9. Mécanisme de Miller-Smith [25]

Dans le cas d'une perlite fine, la déformation est plus homogène. Le libre parcours moyen des dislocations est réduit à l'espace interlamellaire, ce qui limite les empilements de dislocations et leur intensité le long des interfaces ferrite/cémentite. Cependant, des bandes de cisaillement peuvent être observées si une colonie de perlite fine présente localement un espace interlamellaire plus important [21].

A de forts taux de déformation, la déformation de la perlite entraîne une flexion des lamelles de cémentite et leur rupture. Enos et Scully [27] ont remarqué que le cisaillement des lamelles de cémentite conduit à la formation de cavités selon le modèle de Miller et Smith. La croissance de ces cavités dans la ferrite peut conduire à la formation d'une fissure macroscopique. En conséquence, le mécanisme de Miller et Smith conduisant à la rupture par cisaillement des lamelles de cémentite, combiné à une déformation plastique locale, peut provoquer la croissance et la coalescence des cavités à travers la ferrite.

### I.3.2.3.2 Rupture ductile

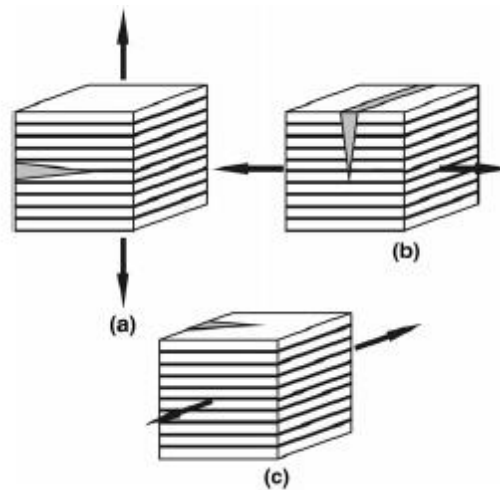
La rupture ductile comporte trois étapes : (i) la formation de cavités, (ii) leur croissance et (iii) leur coalescence. La surface de rupture résultant de ce processus de déformation est caractérisée par la présence de cupules. Dans les aciers, en raison de la présence de carbures non-déformables, des

concentrations de contraintes et de déformations peuvent se localiser autour de ces carbures lorsqu'ils sont sollicités en traction. Des cavités peuvent alors se former aux interfaces matrice/carbure et également matrice/inclusions par un mécanisme de décohésion ou par rupture de ces carbures [28,29]. De ce fait, la quantité, la taille, la forme et la distribution de ces carbures ont une grande influence sur le processus de rupture ductile.

Pour des aciers sphéroïdisés ayant une teneur en carbone supérieure à 0,3%, les mécanismes de décohésion sont à l'origine de la formation de cavités aux interfaces matrice/carbure [28]. Park et Thompson [30] observent la formation de cavités préférentiellement aux interfaces matrice/carbure à proximité des joints de grains.

#### 1.3.2.4 *Influence de l'anisotropie microstructurale sur la résistance à rupture*

Hohenwarter et al. [31] ont soumis des disques d'aciers perlitiques (contenant 0,76% de carbone) à des essais de torsion sous haute pression. Cette technique permet d'appliquer des déformations plastiques sévères. Avec l'augmentation de la déformation, la microstructure développe une forte anisotropie : les lamelles de cémentite s'alignent progressivement le long de la direction tangentielle des disques et l'espace interlamellaire décroît. Des éprouvettes de type CT ont été réalisées selon les trois directions de l'espace : (A) parallèle à la direction tangentielle, (B) parallèle à la direction axiale et (C) parallèle à la direction radiale. Le schéma de la Figure I-10 indique le sens du plan de fissuration des éprouvettes vis-à-vis de l'orientation des lamelles de cémentite.



*Figure I-10. Illustration schématique des orientations de la perlite avec l'axe de sollicitation pour les mesures de ténacité*

Les résultats des mesures de la résistance à la rupture sont présentés dans la Figure I-11a. La résistance à la fissuration est fortement dégradée lorsque le plan de fissure est parallèle à l'orientation des lamelles de cémentite. Pour les orientations B et C, la ténacité est bien supérieure à celle de l'orientation A. Les auteurs observent une déviation de la fissure dans une direction parallèle aux lamelles de cémentite. Le faciès de rupture de l'éprouvette d'orientation C est constitué de

délaminations et de zones ductiles. Ces délaminations présentent un caractère fragile. Elles sont attribuées aux fissures se propageant dans une direction parallèle aux lamelles de cémentite, la résistance à la rupture étant moindre dans cette direction.

Kammerhofer et al. [32] ont étudié l'influence d'un traitement thermique de 2 heures à différentes températures sur la résistance à la rupture du même acier déformé par torsion sous haute pression. Le traitement thermique provoque la globularisation de la cémentite et la recristallisation de la ferrite. Les résultats (Figure I-11b) montrent que le comportement mécanique du matériau reste anisotrope pour des recuits inférieurs à 600°C. Cependant, le traitement thermique après déformation améliore la ténacité du matériau.

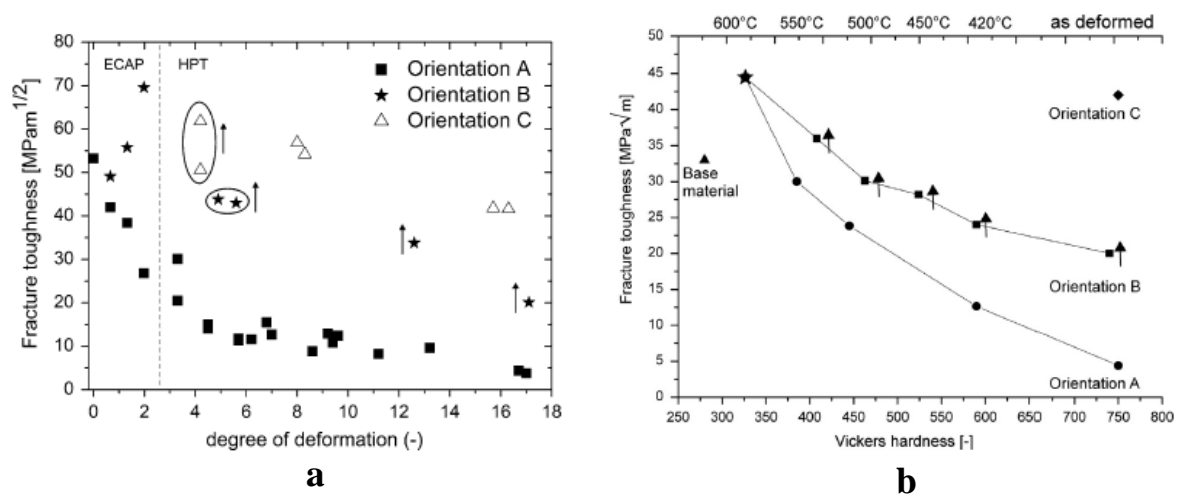


Figure I-11. Mesure de la résistance à la rupture en fonction de la déformation [31] (a) et en fonction de la température de recuit [32] (b) pour les trois types d'orientation des fissures

### I.3.3 Conclusions

Les aciers ferrito-perlitiques sont utilisés dans la fabrication des fils d'armure. Ces aciers subissent un procédé de mise en forme qui leur permet d'acquérir de hautes propriétés mécaniques et leur forme prismatique (« fils plats »). Cette mise en forme consiste en un patentage et des passes successives de tréfilage puis de laminage. La microstructure d'un acier patenté est composée de ferrite et de perlite lamellaire. Nous avons vu que les procédés de mise en forme, tels que le tréfilage et le laminage, produisent une forte anisotropie microstructurale. En effet, il est observé que les lamelles de cémentite s'alignent progressivement avec la direction de tréfilage et/ou de laminage ce qui s'accompagne d'une réduction de l'espace interlamellaire. Plus l'espace interlamellaire diminue, plus les propriétés mécaniques (limite d'élasticité et résistance mécanique) augmentent.

Par ailleurs, nous avons vu que le comportement mécanique de la perlite est influencé par les paramètres microstructuraux, tels que l'orientation des lamelles de cémentite par rapport à la direction de sollicitation, l'espace interlamellaire et la morphologie des carbures. Nous pouvons retenir que la

déformation d'une perlite grossière s'effectue de façon inhomogène et peut être décrite par le modèle de Miller et Smith [25] alors que la déformation d'une perlite fine est homogène.

Enfin, nous avons montré que la forte anisotropie de la microstructure des fils tréfilés et laminés est à l'origine de leur faible ténacité en mode I lorsque le plan de la fissure est parallèle à la direction principale de la microstructure. Au contraire, si le plan de la fissure est perpendiculaire à la direction de laminage, la ténacité augmente, mais la fissure est déviée dans la direction parallèle aux lamelles de cémentite.

## **I.4 Le problème industriel**

La corrosion des fils d'armure dans l'annulaire est une corrosion généralisée uniforme. Néanmoins, certains cas de rupture en service de ces fils ont été attribués à des phénomènes de corrosion localisée, tels que la corrosion sous contrainte. L'apparition de cet endommagement peut en effet se produire, dès lors que des fluctuations de l'environnement (pH, potentiel cathodique...) ou l'application de contraintes peuvent entraîner la perte des conditions d'équilibre de la couche protectrice de sidérite et amorcer ainsi des phénomènes de corrosion sous contrainte. Dans cette partie, nous décrirons ces cas de rupture et le travail d'expertise mené sur les fissures rencontrées en service.

### **I.4.1 Les conditions d'exploitation**

Trois incidents ont eu lieu en service sur des lignes de type « flowline » qui reposent sur les fonds marins. Ces conduites ne comportent que deux couches de fils d'armure dans l'espace annulaire. Elles transportent du gaz constitué essentiellement de méthane, d'éthane et du dioxyde de carbone. Certaines peuvent contenir des traces d'H<sub>2</sub>S (0,7ppm). Ces lignes fonctionnent au voisinage de la température ambiante (4-10°C). La pression maximale en opération est de 169 bar. Le gaz transporté est dit « dry dehydrated gas » donc aucune eau de condensation n'est attendue dans l'annulaire. Ces conduites ont été conçues pour le « sweet » service. Le terme « sweet service » est utilisé dans l'industrie pétrolière et gazière pour décrire des milieux ne contenant pas d'H<sub>2</sub>S. Dans le cas contraire, le terme « sour service » est d'usage.

Sur ce type de lignes, des fuites de gaz ont été reportées. Lors de l'inspection et de la dissection des sections de conduites flexibles endommagées, des déchirures de la gaine externe et des ruptures de fils d'armure ont été constatées. Les fils d'armure de ces lignes sont constitués d'acier ferrito-perlitique contenant environ 0,7% de carbone (nommé acier 1 dans cette étude). Ces derniers présentent une croix de laminage très marquée, comme le montre la Figure I-12, avec une hétérogénéité de déformation qui affecte sur la microstructure. Les fils mis en cause dans les incidents répondaient aux spécifications aussi bien en termes de composition chimique que de propriétés mécaniques.

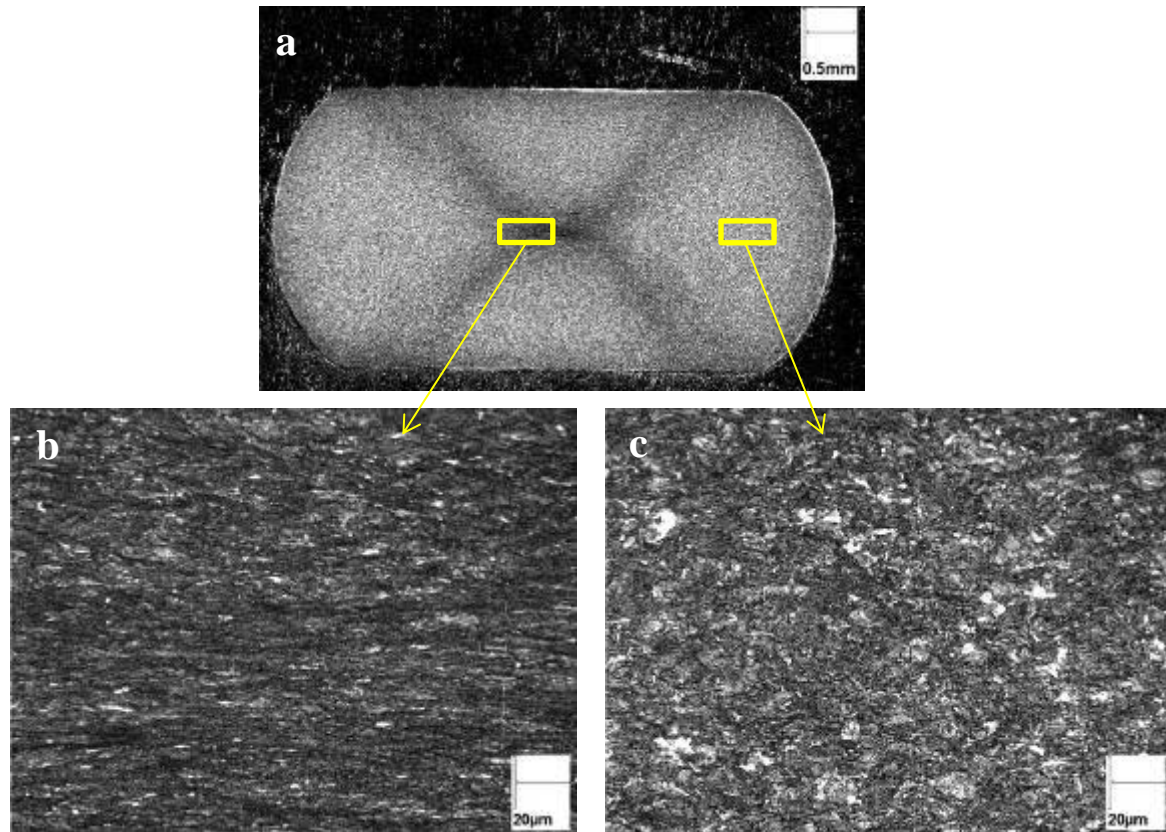


Figure I-12. Coupe transverse (a) d'un fil rompu en service de format 6x3mm<sup>2</sup> observé au microscope optique. La figure b est observée au centre de la croix de laminage.[33]

## 1.4.2 Le retour d'expérience

### 1.4.2.1 La localisation des fissures

Les fissures sont principalement observées sur une face du fil (celle qui se trouve en tension) et dans des bandes obliques espacées régulièrement correspondant aux zones exposées au milieu agressif (Figure I-13.). Les fissures sont réparties en colonies. La rupture des fils est localisée dans ces zones (Figure I-13.b). Les ruptures de fils sont toutes observées dans la zone proche de la déchirure de gaine externe.

Les amorces de fissures observées sont nommées « indentations ». Des indentations sont également présentes sur la partie supérieure du chant du fil. Certaines indentations montrent des signes de corrosion importante, celles-ci sont largement ouvertes (Figure I-14). Les analyses de surface effectuées dans les zones corrodées montrent la présence d'éléments pouvant provenir de l'eau de mer (Cl, S, Na, Al, Si, Ca, K). Dans les indentations proches de la rupture, une forte teneur en Cl est observée (chlorures). Ces indentations sont de couleur rouille et les produits riches en chlore se sont très probablement développés après la rupture.

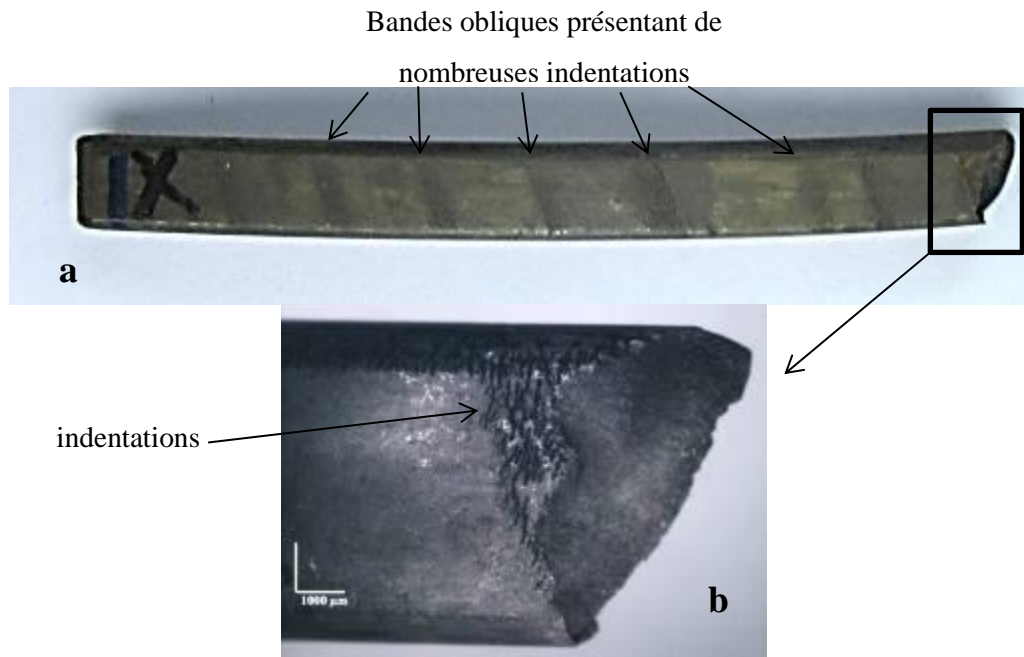


Figure I-13. Section de fil rompu en service (a) et agrandissement de la zone rompue (b) [33]

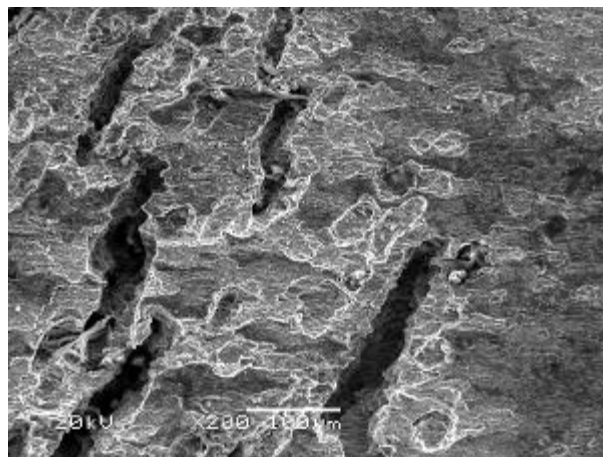


Figure I-14. Indentations observées au MEB [33]

#### 1.4.2.2 La morphologie des fissures

Les fissures ont été examinées sur des coupes métallographiques (Figure I-15). Deux types de fissures sont principalement observés. D'une part, des fissures d'une profondeur de 100 μm à 300 μm qui sont dormantes ; elles sont présentes en plus grande quantité. D'autre part, des fissures de l'ordre du millimètre se propageant dans une direction se rapprochant de la direction de laminage (DL). Ces fissures présentent toutes de petites ramifications qui sont parallèles à la direction de laminage (Figure I-15).

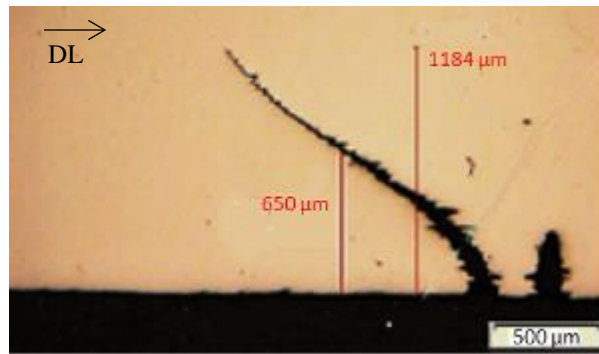


Figure I-15. Coupes métallographiques de fils rompus en service. Observation de fissures amorcées à la surface. La flèche indique le sens de laminage (DL) [34]

Le long des fissures, des traces de dissolution sont notées, le milieu provoquant même une dissolution sélective de la ferrite. Cette attaque de la ferrite pourrait expliquer la direction prise par les ramifications. La propagation fait penser à une propagation en escalier qui est observée dans la fragilisation par hydrogène (fissuration interne d'aciers ferrito-perlitiques présentant des structures anisotropes, de type « Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking » (SOHIC)).

Pour quelques cas, des fissures très fines sont observées proches de la mi-épaisseur du fil. Elles montrent une absence de corrosion de la ferrite à partir de ces flans (Figure I-16). L'aspect de cette fissure fait penser à un phénomène de fissuration interne. Elle pourrait aussi bien correspondre à une fissure provoquée par ouverture mécanique lors de la rupture du fil.

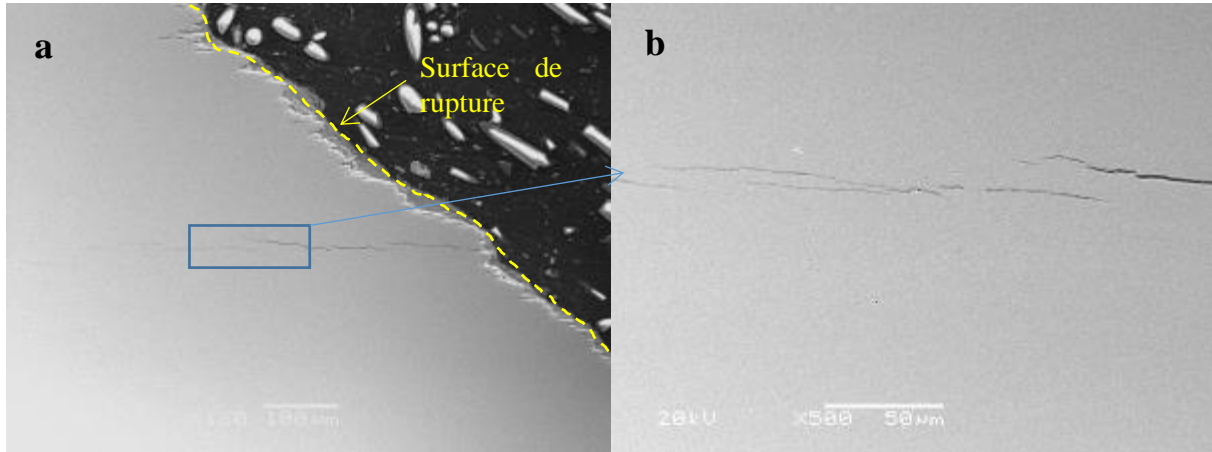


Figure I-16. (a) Fissures observées à mi-largeur du fil. (b) agrandissement du cadre bleu [33]

#### I.4.2.3 Les faciès de rupture

Certains faciès de rupture montrent un profil en biseau. Pour permettre leur observation au microscope électronique à balayage (MEB), les faciès de rupture ont subi un décapage, permettant de dissoudre les produits de corrosion. Cependant, cette opération de décapage est délicate et peut altérer la surface de rupture ce qui rend difficile son interprétation.

Néanmoins, il semble que les surfaces de rupture des fils présentent de petites cupules caractéristiques d'une rupture ductile (Figure I-17). L'amorçage des fissures sont les indentations observées en surface.



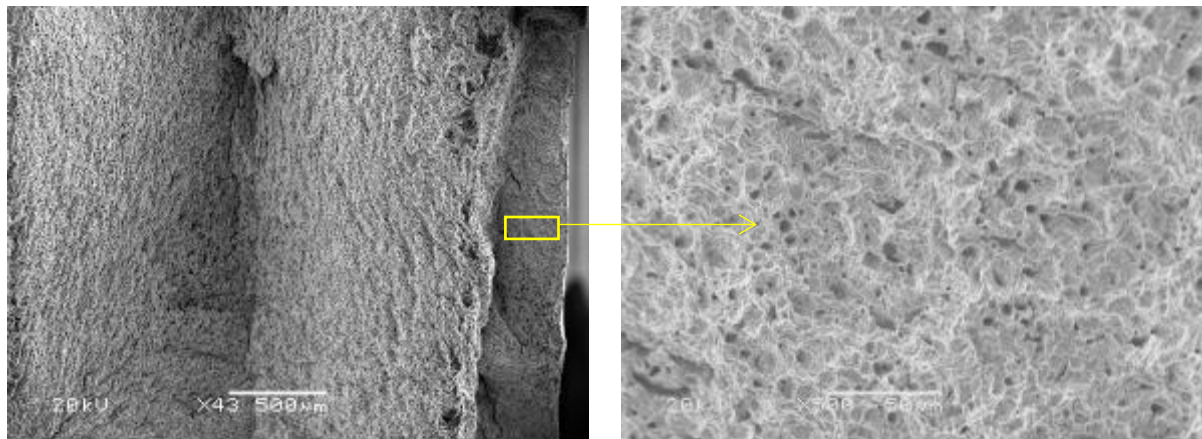


Figure I-17. Faciès de rupture d'un fil rompu en service [33]

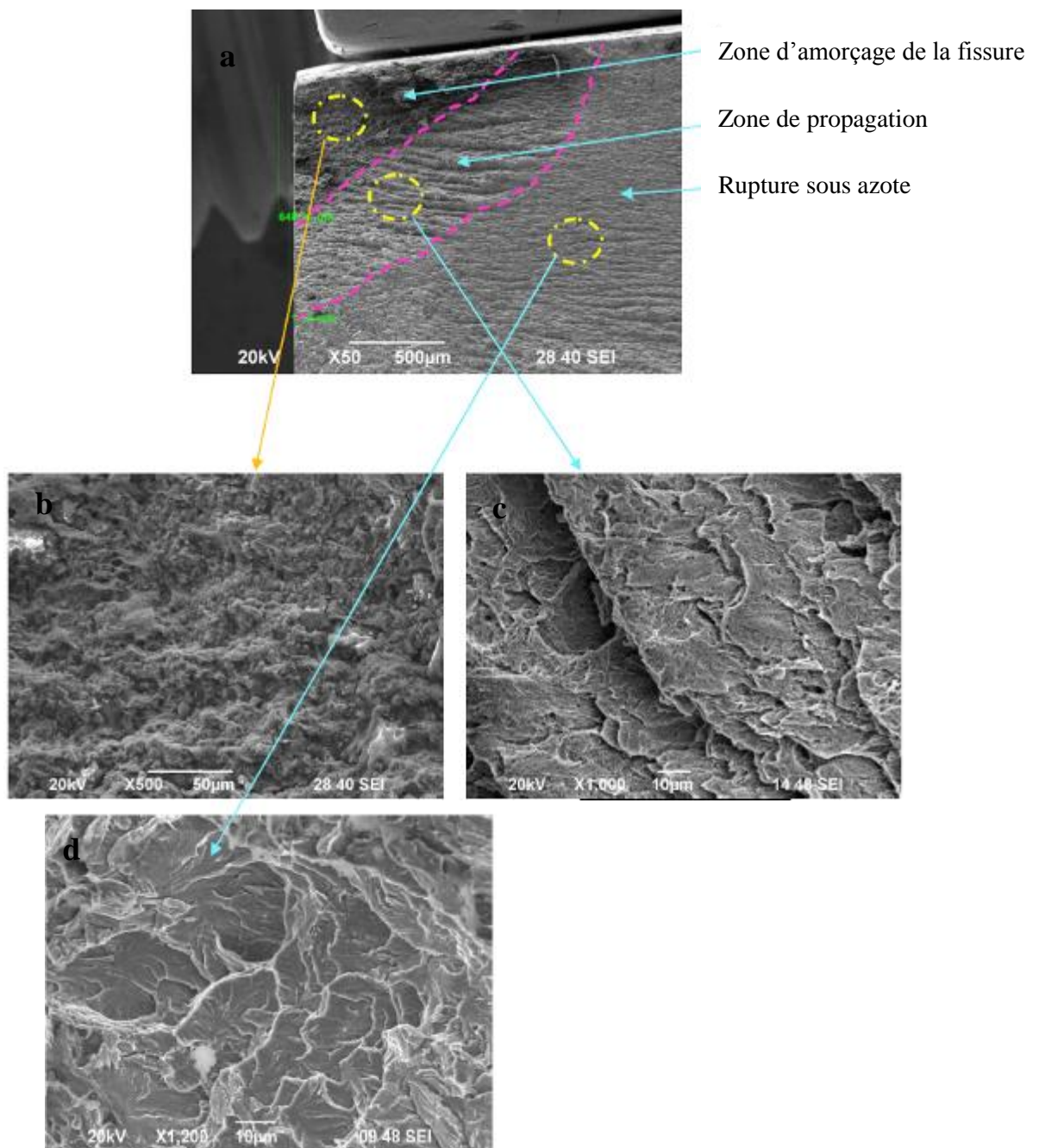


Figure I-18. Faciès de rupture (a) de la fissure observée sur la figure I.15 [34]

La fissure de la Figure I-15 a été ouverte sous azote afin d'en observer la surface de rupture. On peut distinguer trois zones : l'une correspondant à l'amorçage très marqué par la dissolution (Figure I-18b), une autre correspondant à la propagation de la fissure (Figure I-18c) et enfin une troisième zone fragile qui correspond à la rupture sous azote (Figure I-18d). Nous pouvons remarquer que les faciès de rupture dans la zone de propagation et celle obtenue sous azote sont très semblables, avec des zones d'apparence clivée.

### **I.4.3 Conclusions**

Les réseaux de fissures observés sur les faces des fils sont localisés dans les zones en tension en contact avec le milieu agressif (région dont le taux de confinement est le plus élevé). La dissolution préférentielle de la ferrite observée le long des fissures montre qu'un processus de dissolution anodique se produit. Cette dissolution s'accompagne d'une réaction cathodique de réduction rendant possible l'absorption d'hydrogène dans le matériau. En effet, la morphologie des fissures se propageant en escalier fait penser à des mécanismes de fragilisation par l'hydrogène [35]. Ce type de fissure pourrait également s'expliquer par des interactions entre la dissolution sélective et l'état de contrainte local [36]. Le phénomène de fissuration des fils d'armures dans les conduites flexibles semblent bien correspondre à un mécanisme de corrosion sous contrainte, avec des effets de synergie entre contraintes et conditions environnementales.

## I.5 Mécanismes de corrosion sous contrainte (CSC)

### I.5.1 Modèles de CSC

La corrosion sous contrainte (CSC) est un phénomène complexe faisant intervenir de nombreux paramètres : métallurgiques, électrochimiques et mécaniques. De nombreux modèles ont été proposés dans la littérature pour tenter d'expliquer ce phénomène d'endommagement et comprendre les cas de rupture observés. L'identification des mécanismes mis en jeu lors de la fissuration par CSC reste une tâche compliquée et beaucoup d'exemples montrent en définitive que plusieurs mécanismes sont activés. Dans cette partie, nous détaillerons certains modèles qui nous semblent pertinents pour interpréter les résultats, notamment ceux basés sur les effets de dissolution anodique et ceux faisant intervenir des effets de synergie entre les réactions électrochimiques (dissolution anodique et décharge de l'hydrogène) et la localisation de la plasticité, modèles apparaissant les plus appropriés pour discuter du cas de corrosion sous contrainte décrit précédemment.

#### I.5.1.1 *Slip dissolution model*

Ce modèle proposé par Ford [37] fait intervenir la rupture périodique d'un film passif par émergence des bandes de glissement à la surface du matériau. La dissolution du métal mis à nu peut alors se produire. L'avancée de la fissure se fait par enlèvement de matière consécutif à une déformation plastique locale en fond de défaut. Il existe donc une synergie entre la dissolution anodique et la plasticité. La dissolution permet également par la suite la reconstitution du film passif. La fissure se propage par la répétition de cet événement chaque fois que les conditions mécaniques conduisent à la rupture de la couche passive. Dans ce modèle, la vitesse de propagation des fissures est contrôlée par la vitesse de déformation en fond de fissure et les cinétiques de passivation et repassivation. Alors qu'une vitesse de repassivation trop élevée conduira à une avancée de fissure négligeable, une vitesse de repassivation trop faible conduira à l'émoussement de la fissure et à son arrêt.

Les vitesses de propagation de fissures de CSC peuvent être déduites de cette équation en appliquant la loi de Faraday :

$$\frac{da}{dt} = \frac{M}{nF\rho} \frac{Q_f}{\varepsilon_f} \dot{\varepsilon}_{ct} \quad (1)$$

où  $M$ ,  $n$ ,  $\rho$  et  $F$  sont respectivement la masse atomique, le nombre d'électrons impliqués dans la réaction d'oxydo-réduction, la masse volumique du métal et la constante de Faraday.  $Q_f$  est la densité de charges,  $\varepsilon_f$  la déformation nécessaire à rupture du film passif et  $\dot{\varepsilon}_{ct}$ , la vitesse de formation en fond de fissure. D'un point de vue expérimental, la vitesse de déformation en fond de fissure ne peut être

déterminée. Ce modèle est appuyé par des travaux de Parkins [38], qui observe une corrélation entre les courants de dissolution et les vitesses de propagation de fissures dans de nombreux systèmes.

Ce modèle ne permet pas de décrire les fissurations de type transgranulaires présentant des facettes de clivage. Mais il est intéressant car il fait intervenir des interactions dissolution-plasticité. La plasticité, en se localisant, peut induire une augmentation locale de la dissolution anodique.

#### ***1.5.1.2 Modèles basés sur les interactions corrosion-plasticité***

Des modèles de CSC prenant en compte les interactions corrosion-plasticité ont été décrits et largement commentés dans la littérature. On peut citer le modèle de Jones reposant sur l'injection de lacunes [39], le modèle de Magnin [40,41] qui prend en compte les effets de synergie entre la corrosion et les déformations en pointe de fissure. Ces modèles envisagent un effet indirect de la dissolution anodique sur une augmentation locale de la plasticité du matériau ce qui favorise la mobilité des dislocations et la diffusion de l'hydrogène vers les zones fortement déformées.

Le modèle de Jones concerne les matériaux recouverts d'une couche protectrice et sollicités dans un domaine de potentiel où une dissolution anodique localisée peut intervenir. La dissolution du métal entraîne une sursaturation en lacunes sur la surface (dans la première couche atomique). Les lacunes facilitent la mobilité des dislocations ce qui provoque un adoucissement local du matériau. Ce type de mécanisme a notamment permis d'expliquer l'augmentation du fluage du cuivre en solution d'acide acétique [42]. Dans le modèle décrit par Jones, le matériau se rompt sous l'action conjointe de l'accumulation des bi-lacunes sur les plans prismatiques  $\{100\}$  et  $\{110\}$  et de la restriction du glissement résultant de la forte triaxialité des contraintes. La diffusion massive de bi-lacunes n'a jamais été observée expérimentalement, ce qui ne permet pas de conclure quant-à la validité de ce modèle.

Le modèle proposé par Magnin concerne les alliages passivables, ductiles et de structure CFC, sollicités en corrosion sous contrainte dans des conditions où une dissolution anodique peut intervenir par un effet de dépassivation localisée. L'augmentation de la plasticité locale en pointe de fissure est provoquée par l'absorption d'hydrogène et la production de lacunes. L'hydrogène provient de la décharge cathodique qui accompagne la réaction de dissolution. Dans la zone adoucie en fond de fissure, des empilements de dislocations sont formés à la frontière avec les zones durcies préalablement avec l'accommodation de la plasticité. Lorsque la contrainte qui en résulte devient suffisamment importante, cela provoque la rupture par clivage de la zone adoucie (éventuellement assistée par la diminution de l'énergie de cohésion du fait de la présence d'hydrogène). Ce modèle, même s'il ne s'applique que dans le cas de matériaux de structure CFC, rend compte des interactions

possibles entre la plasticité locale et l'hydrogène provenant de la dissolution localisée du matériau en pointe de fissure.

D'autres modèles, qui seront décrits dans le chapitre III, tiennent compte des effets de l'hydrogène sur les propriétés du matériau. Les deux cas de fissuration exposés dans les parties suivantes permettront de comprendre d'une part, les mécanismes de fissuration pouvant se produire dans un premier temps pour des aciers similaires à notre étude et d'autre part, dans des milieux électrolytiques peu hydrogénants comparables à celui retenu pour l'étude. Ce second cas concerne les aciers de pipeline rigide dans des conditions de « near neutral pH ».

### 1.5.2 Exemples de CSC d'aciers perlitiques fortement écrouis

Les aciers perlitiques tréfilés sont très utilisés dans la fabrication du béton précontraint pour leurs hautes propriétés mécaniques. La sensibilité à la corrosion sous contrainte de ces matériaux a été étudiée par de nombreux auteurs [43–47].

Parkins et al. [44] observent deux régimes de fissuration en fonction du potentiel appliqué, le pH n'ayant pas d'influence sur le mode de rupture. L'étude est basée sur des essais de traction lente réalisés sur des éprouvettes entaillées et pré-fissurées, dans un milieu de type  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  à pH compris entre 6 et 8,6 (Figure I-19). Aux potentiels les plus élevés, c'est une dissolution préférentielle de la ferrite dans la perlite qui est observée. Un mécanisme de dissolution peut expliquer les fissures observées dans le domaine de potentiel correspondant à la transition activité/passivité en milieu bicarbonate de sodium [48]. Il y a une compétition entre la formation du film passif et la dissolution du métal induite par la rupture mécanique du film passif.

La rupture des éprouvettes est facilitée par l'entrée d'hydrogène dans l'acier pour des potentiels inférieurs à -900mV/ECS (Figure I-19). Les faciès de rupture associés à ces ruptures montrent quatre régions différentes : (i) une zone ductile marquée par des cupules, (ii) une zone de quasi-clivage normale à l'axe de traction entourée de zones ductiles, (iii) des régions marquées par du délaminage, (iv) une zone de rupture par cisaillement en périphérie de l'éprouvette. Aux potentiels les plus bas, la surface de la zone de quasi-clivage augmente. Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus par Cherry et Price [43] qui n'observent qu'une rupture ductile des éprouvettes, sous polarisation cathodique comme à potentiel libre. Les essais sont menés sur le même type d'acier dans une solution saline à 0.1M NaCl de pH compris entre 10 et 14. Les essais sous polarisation cathodique sont effectués à des vitesses de déformation élevées, de l'ordre de  $10^{-3}\text{s}^{-1}$ . A ces vitesses, le transport de l'hydrogène par les dislocations ne peut être effectif. Dans leur étude, la rupture des éprouvettes à potentiel libre est attribuée à la perte de section due à la corrosion généralisée.

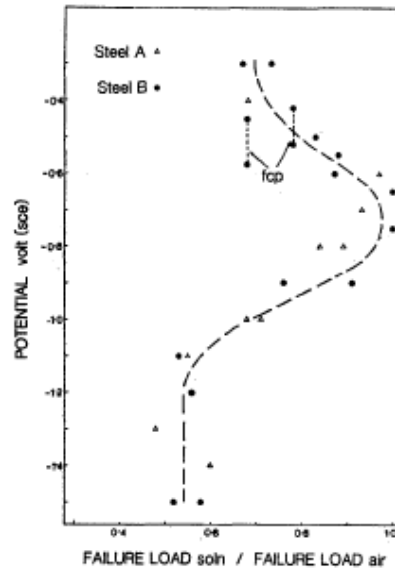


Figure I-19. Effet du potentiel appliqué sur la sensibilité à la CSC d'éprouvettes entaillées dans une solution contenant  $1\text{g.L}^{-1}$   $\text{Ca(OH)}_2$  à pH 6-8.5 [44]. Les aciers A et B sont des aciers perlitiques tréfilés contenant 0,85% et 0,71% de carbone.

Alonso et al. [46] montrent, au travers d'essais de traction lente en milieu bicarbonate de sodium (pH 8,3), que des effets de l'hydrogène sont impliqués dans la propagation de fissures de CSC en régime anodique. Ils ont observé des faciès de rupture, présentant du quasi-clivage, comparables à ceux observés pour des potentiels cathodiques. Ils suggèrent que l'amorçage de la fissure se produit par dissolution anodique puis que l'hydrogène assiste la propagation de fissures. Les mêmes constatations sont faites par Proverbio et Longo [47]. Ils suggèrent que les effets hydrogène se manifestent par des mécanismes de mobilité de surface proposés par Galvele [49]. Dans ces mécanismes, l'avancée de la fissure est provoquée par la capture de lacunes en fond de fissure. La fissure avance d'une distance inter-atomique par « remplacement » d'un atome par une lacune.

Toribio et al. [36,50,51] décrivent également deux types de mécanismes de fissuration possibles selon l'environnement électrochimique du fil d'acier perlitique en milieu alcalin ( $1\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{Ca(OH)}_2$  et  $0,1\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$ ) : un mécanisme de « Hydrogen assisted cracking » (HAC) en régime cathodique et un mécanisme de « Localized anodic dissolution » (LAD) en régime anodique. Dans les deux cas, les fissures observées présentent de fortes déviations dues à l'anisotropie de la microstructure de l'acier. La propagation de la fissure en mode I est déviée quasi-parallèlement à l'axe de laminage pour laquelle la ténacité est la plus faible [27]. Toutefois, cette déviation est moins marquée dans le mécanisme « LAD ». L'auteur suggère que la présence des contraintes locales favorise la dissolution anodique en fond de fissure. Le changement de direction de propagation est alors attribué à la présence d'espaces inter-lamellaires plus larges présents dans la structure perlitique. Il y a donc une dissolution anodique suivant le mode de propagation de la fissure puis déviation quand la fissure rencontre un défaut (Figure I-20).

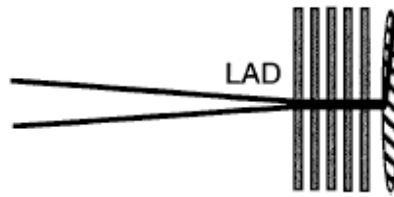


Figure I-20. Mécanisme LAD [36]

### I.5.3 Exemples de CSC en milieu peu hydrogénéant : « near neutral pH SCC » des pipelines enterrés

De nombreux cas de fissuration sous décollement de revêtement des conduites rigides en aciers perlitiques ont été relevés. L'électrolyte emprisonné entre le revêtement et la surface de l'acier peut être assimilé à un milieu confiné. Le milieu concerné est à un pH proche de la neutralité. On utilise le terme « near neutral pH » pour décrire ces milieux. Dans ces cas, des colonies de fissures ont été observées (Figure I-21). Les fissures sont de type transgranulaire, avec des zones de quasi-clivage (Figure I-22) [52,53].

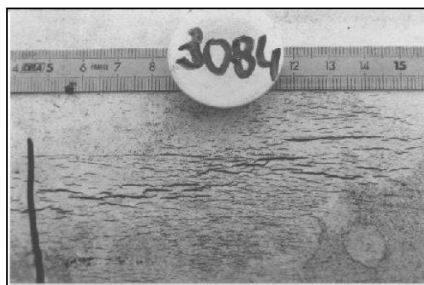


Figure I-21. Colonie de fissures observée sur la surface externe de conduite rigide

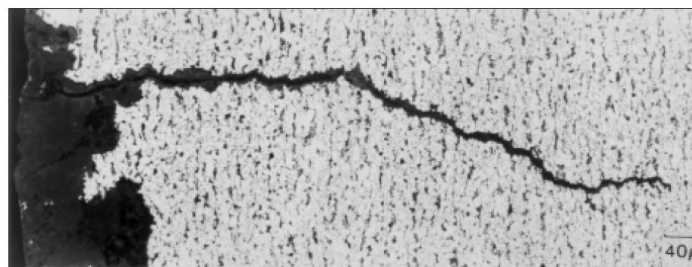


Figure I-22. Morphologie des fissures observées en milieu near neutral pH

De nombreuses études ont été dédiées au mécanisme de fissuration en milieu « near neutral pH » [52,54–56]. Il est admis que l'hydrogène joue un grand rôle dans les mécanismes de CSC dans ces conditions. La dissolution anodique ne peut pas expliquer à elle seule les vitesses de propagation des fissures observées. De plus, les zones fragiles de quasi-clivage présentes sur les faciès de rupture rappellent parfois le phénomène de HIC, « Hydrogen Induced Cracking ». En suivant l'évolution de la réduction de section lors d'essais de traction lente, Parkins [57] a mis en évidence le rôle de

l'hydrogène en constatant une diminution de la ductilité à potentiel cathodique, attribuée à l'hydrogène.

Les paramètres mécaniques jouent également un grand rôle dans la propagation des fissures. Aucune fissure n'est observée sous chargement constant [58]. Seules des sollicitations mécaniques sévères permettent de promouvoir des interactions dissolution-plasticité. Des sollicitations dynamiques permettent de créer des conditions favorables à l'entrée d'hydrogène en localisant la déformation en pointe de fissure. Les atomes d'hydrogène pénètrent dans l'acier et viennent s'accumuler en fond de fissure où la triaxialité des contraintes est élevée. Lors de la propagation de la fissure, il y a un effet synergique entre dissolution et hydrogène [55,56]. D. Le Friant [55,59] a proposé un mécanisme de propagation (Figure I-23) faisant intervenir les effets des inclusion de sulfures, dont les étapes sont les suivantes :

1. Adsorption de l'hydrogène. Etape favorisée par la mise à nu du métal (en fond de fissure) lors de sa dissolution
2. Diffusion sous contrainte de l'hydrogène produit en fond de fissure vers les zones de plus forte contrainte hydrostatique.
3. A cause de la forte triaxialité : décohésion mécanique des interfaces matrice/inclusion.
4. Clivage en fond de fissure.
5. Arrêt de la fissure, le processus se répète.

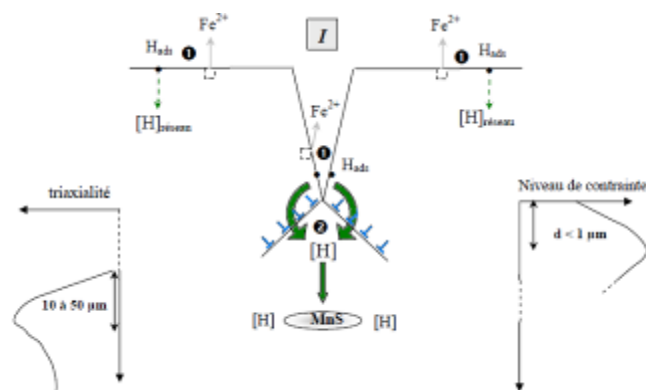


Figure I-23. Mécanismes de propagation d'une fissure [55]

D'autre part, une corrélation a été faite entre la présence de contraintes résiduelles de tension et la présence de colonies de fissures [52]. Van Boven [60] s'est également intéressé à l'influence des contraintes résiduelles sur la corrosion des aciers de pipelines dans un environnement « near neutral pH ». Il a observé la formation de piqures préférentiellement dans les régions où les contraintes en traction sont les plus élevées.

En rapprochant les conditions de service des mécanismes mis en jeu lors de la fissuration par CSC en milieu « near neutral pH », il a pu être mis en évidence que les fluctuations de pression et de protection cathodique jouent un rôle important dans la propagation de fissures [55,61,62]. Les



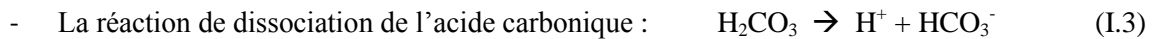
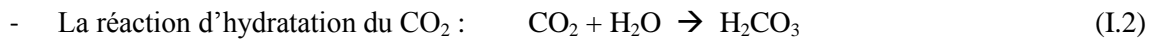
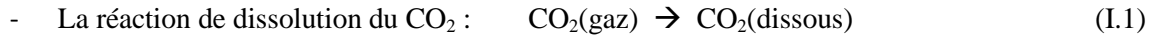
fluctuations de pression peuvent créer des conditions favorables à l'endommagement par CSC. En effet, les entrées d'hydrogène en pointe de fissure sont favorisées par la mise à nu répétée du métal.

#### 1.5.4 **Conclusions**

Dans cette partie, nous avons vu que la prise en compte d'interactions corrosion-déformation est importante pour décrire les mécanismes de CSC des matériaux. Les études menées sur des aciers à hautes caractéristiques mécaniques dans des milieux peu hydrogénants rendent bien compte de la complexité des phénomènes mis en jeu dans les mécanismes de CSC. Dans ces milieux, les conditions de l'obtention d'une fissuration par CSC assistée par l'hydrogène peuvent être atteintes au travers d'une localisation des concentrations de contrainte et de déformation en pointe de fissure. D'autre part, pour les aciers perlitiques fortement anisotropes, il se produit des déviations de fissures qui sont à relier aux paramètres microstructuraux. La prise en compte de ces paramètres microstructuraux semble indispensable pour expliquer les mécanismes de fissuration.

## I.6 Corrosion d'aciers faiblement alliés en présence de CO<sub>2</sub>

Le phénomène de corrosion sous contrainte se manifeste lorsque les aciers présentent une pseudo-passivité liée à la formation de produits de corrosion spécifiques aux conditions environnementales [63]. En présence de gaz carbonique (CO<sub>2</sub>), l'acidification de la solution aqueuse se produit par trois réactions successives :



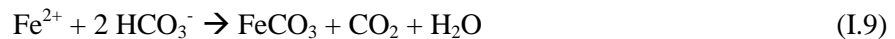
La principale réaction cathodique ayant lieu dans ces milieux est la réaction de réduction des protons :



La principale réaction anodique est la réaction de dissolution du fer :



La sidérite ou carbonate de fer FeCO<sub>3</sub> est le principal produit de corrosion susceptible de se former en présence de CO<sub>2</sub> dissous en solution aqueuse. La réaction de précipitation de la sidérite se fait selon :



Cette réaction se déroule préférentiellement à la surface de l'acier du fait de l'élévation locale du pH et de la concentration en Fe<sup>2+</sup> dissous au voisinage de cette surface. La réaction de précipitation est lente ce qui entraîne des concentrations en ion ferreux plus élevées que ce que prévoit l'équilibre thermodynamique [64].

On définit le niveau de sursaturation en ion Fe<sup>2+</sup>, S par [65] :

$$S = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_s} \quad (\text{I.10})$$

[Fe<sup>2+</sup>] et [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] sont respectivement les concentrations en ions Fe<sup>2+</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et K<sub>s</sub> la constante d'équilibre associée à la réaction de précipitation de la sidérite.

La formation d'une couche de sidérite sur la surface de l'acier peut réduire la vitesse de corrosion si le taux de précipitation de la sidérite est de l'ordre de grandeur de la vitesse de corrosion. Le caractère protecteur de la sidérite est lié à la fois au blocage partiel de la surface de l'acier et à l'inhibition du transport de matière induit par la présence de ces films [3]. Des auteurs [66,67] ont observé une hausse du potentiel d'abandon qui s'accompagne d'une importante diminution de la vitesse de corrosion lorsque la surface de l'acier est recouverte d'une couche de sidérite. Ils caractérisent ce comportement

pseudo-passif. La pseudo-passivation est encore mal comprise. Han et al. [66] évoquent la possibilité de la formation d'hydroxyde fer  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  entre la sidérite et la surface de l'acier pour expliquer la passivité de l'acier en milieu aqueux saturé en  $\text{CO}_2$ . L'hydroxyde de fer serait responsable de la passivation de l'acier.

Le caractère protecteur et la pseudo-passivité de cette couche dépendent de beaucoup de facteurs notamment de la microstructure de l'acier, de la composition de milieu, du taux de confinement, de la pression partielle en  $\text{CO}_2$ , de la température et des conditions hydrodynamiques.

### **I.6.1 Influence des paramètres métallurgiques**

Dans les solutions salines contenant du  $\text{CO}_2$  dissous, les produits de corrosion se formant à la surface des aciers au carbone et des aciers faiblement alliés sont constitués de sidérite mais également de cémentite [68]. Il est admis que la cémentite a un potentiel plus noble que la ferrite conduisant à une dissolution préférentielle de la ferrite [69]. Dugstad et al. [70] montrent que la formation d'un réseau cémentite/sidérite est possible pour les aciers ferrito-perlitique ayant une teneur en carbone supérieure à 0.15%. La formation de ce réseau confère à cette couche un caractère protecteur vis-à-vis de la corrosion uniforme de l'acier du fait d'une concentration locale en ion  $\text{Fe}^{2+}$  plus importante entre les lamelles de cémentite. L'adhérence de la couche de sidérite est souvent liée à la présence et à la morphologie des carbures présents dans la couche [71–74]. Les carbures peuvent renforcer la couche de sidérite et servir d'ancrage à la sidérite précipitée à la surface. Palacios et al. [72] ont montré que les aciers constitués de perlite ont une meilleure résistance à la corrosion que les aciers martensitiques et bainitiques. Dugstad et al. [75] ont étudié l'influence d'un traitement thermique sur la corrosion d'un acier contenant 0,15% C. Ils montrent que les aciers ne contenant pas de carbures et ceux contenant les carbures les plus importants présentent les vitesses de corrosion les plus faibles.

Crolet et al. [73] ont relié le caractère protecteur des dépôts de sidérite à leur morphologie. Ces auteurs mettent en évidence que si la teneur en ion  $\text{Fe}^{2+}$  est suffisante au moment de la mise en contact de l'acier avec le milieu corrosif, alors la sidérite qui précipite à la surface du métal est protectrice. Par contre, si la teneur en ion ferreux augmente après une période d'incubation, alors un réseau de cémentite non dissous est formé, provoquant une acidification interne et retardant la précipitation de la sidérite. Dans ce cas, la couche de sidérite est non adhérente au métal et par conséquent non protectrice.

Sun et al. [76] ont décrit les mécanismes de formation de carbonate de fer à la surface d'un acier ferrito-perlitique contenant 0,16%C dans une eau de formation saturée en  $\text{CO}_2$ . La surface de l'acier subit des maintiens potentiostatiques de 0,15V au-dessus du potentiel d'abandon à la température ambiante. Ils observent, dans les premiers stades de l'exposition de la surface de l'acier au milieu, la

dissolution préférentielle de la ferrite (proeutectoïde et eutectoïde) ce qui laisse un réseau vide de lamelles de cémentite à la surface (Figure I-24b). Ils ne mentionnent pas d'acidification, contrairement aux auteurs précédents. Une concentration élevée en ion  $Fe^{2+}$  entre les lamelles de cémentite est atteinte ce qui provoque la précipitation de sidérite dans la perlite à la surface de l'acier (Figure I-24c). Avec l'augmentation du temps d'exposition, au bout de 24 heures, toute la surface est recouverte de sidérite ce qui se traduit par une diminution de la vitesse de corrosion (Figure I-24d).

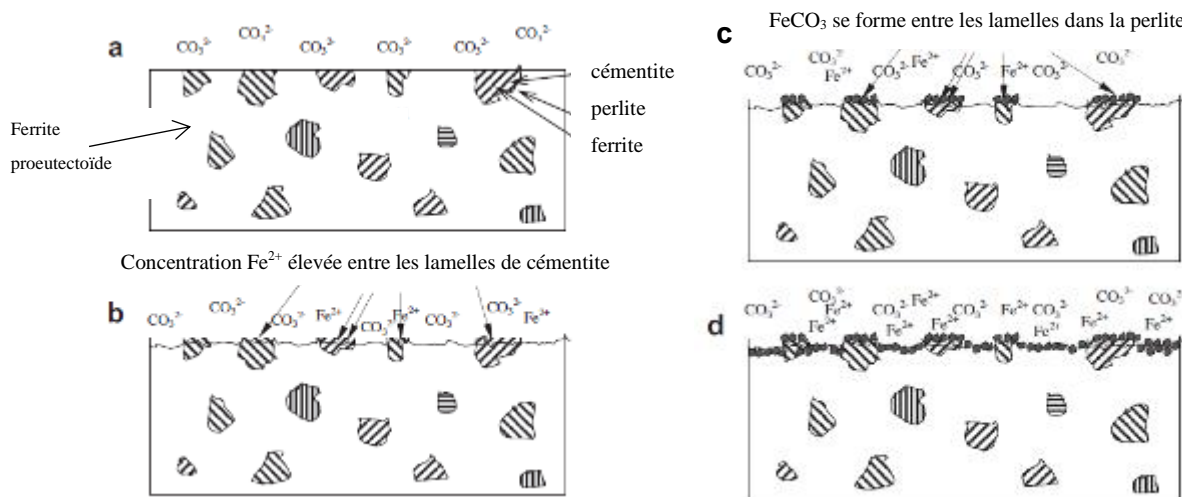


Figure I-24. Représentation schématique de la formation de carbonate de fer à la surface d'un acier faiblement allié (0,16%C) dans une solution saline saturée en  $CO_2$  [76]

## I.6.2 Influence des paramètres environnementaux

### I.6.2.1 Le pH

Le pH a une forte influence sur la pseudo-passivité de la couche de carbonate de fer. Une baisse de pH produit une diminution de l'effet protecteur de la sidérite. Les vitesses de corrosion diminuent lorsque le pH augmente. Li et al.[67] observent une couche de sidérite pseudo-passive pour des pH supérieurs ou égaux à 6 à 80°C.

### I.6.2.2 La température

Plus la température est élevée et plus la solubilité du carbonate de fer diminue. Johnson et Tomson [77] ont montré que la vitesse de formation du carbonate de fer est de 0.005 mm/an à 20°C contre 0.12 mm/an à 80°C. A 80°C dans une eau pure saturée en  $CO_2$ , la formation d'une couche de sidérite dense et une diminution de la vitesse de corrosion sont observées par Dugstad [74] sur un acier au carbone.

### I.6.2.3 Les cations contenus dans les solutions type « eaux de mer »

Dans certaines solutions de type « eau de mer », les cations  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ou  $Zr^{2+}$  peuvent réagir avec l'acide carbonique  $H_2CO_3$  et former des carbonates. Murata et al. [78] ont observé la précipitation

hétérogène de carbonate de calcium dans la couche de sidérite dans de l'eau de mer synthétique. Ueda et al. [71] montrent que les produits de corrosion sont constitués de carbonate de fer et de carbonate de calcium à la surface d'un acier ferrito-perlitique (0,52% de carbone) immergé dans une solution contenant 4,7% de  $\text{CaCl}_2$  sous 3 bar de  $\text{CO}_2$  à  $80^\circ\text{C}$ . Ils observent que le carbonate de fer précipite dans la structure perlitique, plus précisément entre les lamelles de cémentite où la concentration en ions  $\text{Fe}^{2+}$  est élevée, alors que le carbonate de calcium précipite au droit de la phase ferritique.

#### I.6.2.4 *La concentration en ion $\text{Fe}^{2+}$ (taux de confinement)*

Dugstad [74] montre que le niveau de sursaturation en  $\text{Fe}^{2+}$  est atteint au bout de 7 jours dans une eau pure saturée en  $\text{CO}_2$  (1 bar) à température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ ) pour un acier au carbone. Il observe également une diminution de la vitesse de corrosion avec le temps d'immersion, suivie d'une nouvelle augmentation pour des temps longs. Mora-Mendoza et al. [79] ont également constaté une augmentation de la vitesse de corrosion lorsque le temps d'immersion s'allonge, dans le cas d'un acier au carbone. Ce phénomène est attribué à l'accroissement de la fraction de cémentite non dissoute, favorisant l'augmentation de surfaces actives disponibles pour la réaction cathodique (effet de couplage).

Fu et al. [80] ont caractérisé le comportement électrochimique d'un acier X70 recouvert d'un film mince d'électrolyte, constitué de solution de type NS4<sup>1</sup> en milieu désoxygéné. Ils montrent que pour une couche d'électrolyte inférieure à  $60\mu\text{m}$ , un film pseudo-passif se forme. Le film est constitué de carbonate de fer  $\text{FeCO}_3$ . Sa formation est attribuée à la concentration en ions  $\text{Fe}^{2+}$  qui est élevée dans ces conditions.

### I.6.3 **Conclusions**

Les produits de corrosion formés en solution aqueuse saturée en  $\text{CO}_2$  sont principalement constitués de carbonate de fer (ou sidérite),  $\text{FeCO}_3$ . Une solution aqueuse contenant une concentration en ion  $\text{Fe}^{2+}$  importante (i.e. fort confinement, faible V/S) est propice à la formation d'une couche de sidérite protectrice. Par ailleurs, nous pouvons retenir que la présence de cémentite dans le dépôt de sidérite tend à augmenter la résistance à la corrosion des aciers ferrito-perlitiques.

Pour les matériaux de l'étude et dans le milieu retenu, la précipitation d'une couche de sidérite protectrice pourrait être possible. La sidérite se développant à la surface des aciers peut avoir un rôle déterminant vis à vis de l'amorçage d'une corrosion sous contrainte du fait de son caractère protecteur. Toutes conditions de service entraînant des fluctuations de l'environnement (pH, potentiel, concentrations...), ou des contraintes appliquées s'ajoutant à d'éventuelles contraintes résiduelles, sont

---

<sup>1</sup> 0,483 g/L  $\text{NaHCO}_3$  ; 0,122 g/L  $\text{KCl}$  ; 0,181g/L  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ; 0,131 g/L  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

susceptibles de provoquer la rupture des conditions de ce pseudo-équilibre entre l'acier et son environnement protecteur, et d'amorcer ainsi le phénomène de CSC. Dans le chapitre II du manuscrit, les produits de corrosion se formant à la surface des aciers dans le milieu de l'étude seront donc caractérisés.

## I.7 Conclusions

Le but de notre étude est de déterminer les principaux facteurs de l'endommagement des aciers ferrito-perlitiques en milieu confiné afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans les processus conduisant à la corrosion sous contrainte de ces aciers. Nous avons vu que des processus de dissolution anodique localisée en pointe de défaut peuvent être responsables de l'amorçage de la fissuration, mais ils ne peuvent expliquer à eux seuls les vitesses de propagation des fissures et les faciès de rupture observés, parfois peu affectés par la dissolution. Bien souvent l'hydrogène joue un rôle important dans les mécanismes d'endommagement et notamment au travers des interactions avec la plasticité localisée en pointe de fissure. Il s'agira donc de modifier différents paramètres pour trouver les conditions qui permettent de reproduire en laboratoire les effets de synergies responsables de la fissuration sur le terrain. Des processus de dissolution anodique et des effets de l'hydrogène devront donc être pris en compte pour expliquer les mécanismes de fissuration. C'est pourquoi, nous étudierons le comportement de ces aciers en laboratoire à la fois à potentiel libre et sous polarisation cathodique.

Dans un premier temps, nous présenterons les matériaux de l'étude. L'un des matériaux retenus est l'acier ayant donné lieu à des ruptures en service. Cet acier sera nommé acier 1 par la suite. Le comportement de cet acier sera comparé à celui d'aciers ayant subi un traitement thermique suite à leur mise en forme : l'un de même composition chimique, l'autre de teneur en carbone plus faible. La corrosion de ces aciers sera examinée dans le milieu d'étude choisi, l'eau de mer synthétique confinée et saturée en CO<sub>2</sub>. Ce milieu est considéré comme représentatif des conditions rencontrées dans l'annuaire des conduites flexibles qui ont présenté des incidents.

Dans les chapitres suivants, nous nous focaliserons sur le comportement de ces aciers sous polarisation cathodique (chapitre III) et à potentiel libre (chapitre IV). Ces essais menés sous différentes conditions électrochimiques nous permettront de dissocier les rôles respectifs joués par l'hydrogène et la dissolution dans les étapes d'amorçage et de propagation. Au travers de cette étude sur différentes microstructures, nous pourrions mettre en évidence le rôle des paramètres métallurgiques sur la résistance à la fissuration de ces aciers. Dans une dernière partie, nous déterminerons l'influence d'un pré-écrouissage en torsion sur la résistance à la fissuration de ces aciers.

## I.8 Références

- [1] C. Taravel-Condat, N. Desamais, Qualification of High Strength Carbon Steel Wires for Use in Specific Annulus Environment of Flexible Pipes Containing CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S, in: Vol. 3 Saf. Reliab. Mater. Technol. Douglas Faulkner Symp. Reliab. Ultim. Strength Mar. Struct., ASME, 2006: pp. 585–591. doi:10.1115/OMAE2006-92394.
- [2] F. Dupouiron, C. Taravel-condat, High strength metallic materials for flexible pipes specific environments and corrosion behaviour, Corr. NACE Conf. (2003) Paper 113.
- [3] E. Remita, Etude de la corrosion d'un acier faiblement allié en milieu confiné contenant du CO<sub>2</sub> dissous, Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- [4] T. Massé, Study and optimization of high carbon steel flat wires, MINES ParisTech, 2010.
- [5] J.. Embury, R.. Fisher, The structure and properties of drawn pearlite, Acta Metall. 14 (1966) 147–159. doi:10.1016/0001-6160(66)90296-3.
- [6] X. Zhang, A. Godfrey, N. Hansen, X. Huang, W. Liu, Q. Liu, Evolution of cementite morphology in pearlitic steel wire during wet wire drawing, Mater. Charact. 61 (2010) 65–72. doi:10.1016/j.matchar.2009.10.007.
- [7] M. Zelin, Microstructure evolution in pearlitic steels during wire drawing, Acta Mater. 50 (2002) 4431–4447. doi:10.1016/S1359-6454(02)00281-1.
- [8] J. Languillaume, G. Kapelski, B. Baudalet, Evolution of the tensile strength in heavily cold drawn and annealed pearlitic steel wires, Mater. Lett. 33 (1997) 241–245. doi:10.1016/S0167-577X(97)00109-2.
- [9] G. Langford, A study of the deformation of Patented Steel Wire, Metall. Trans. 1 (1970) 465–477.
- [10] D.A. Porter, K.E. Easterling, G. Smith, Dynamic studies of the tensile deformation and fracture of pearlite, Acta Mater. 26 (1978) 1405–1422.
- [11] P. Kumar, N.P. Gurao, A. Haldar, S. Suwas, Progressive Changes in the Microstructure and Texture in Pearlitic Steel during Wire Drawing, Evolution (N. Y). 51 (2011) 679–684.
- [12] V.G. Gavriljuk, Decomposition of cementite in pearlitic steel due to plastic deformation, Mater. Sci. 345 (2003) 81–89.
- [13] N. Min, W. Li, H. Li, X. Jin, Atom Probe and Mössbauer Spectroscopy Investigations of Cementite Dissolution in a Cold Drawn Eutectoid Steel, J. Mater. Sci. Technol. 26 (2010) 776–782. doi:10.1016/S1005-0302(10)60123-5.
- [14] J. Park, S.-D. Kim, S.-P. Hong, S.-I. Baik, D.-S. Ko, C.Y. Lee, et al., Quantitative measurement of cementite dissociation in drawn pearlitic steel, Mater. Sci. Eng. A. 528 (2011) 4947–4952. doi:10.1016/j.msea.2011.03.051.

- [15] S. Tagashira, K. Sakai, T. Furuhashi, T. Maki, Deformation Microstructure and Tensile Strength of Cold Rolled Pearlitic Steel Sheets, *ISIJ Int.* 40 (2000) 1149–1156. doi:10.2355/isijinternational.40.1149.
- [16] J.W. Lee, J.C. Lee, Y.S. Lee, K.T. Park, W.J. Nam, Effects of post-deformation annealing conditions on the behavior of lamellar cementite and the occurrence of delamination in cold drawn steel wires, *J. Mater. Process. Technol.* 209 (2009) 5300–5304. doi:10.1016/j.jmatprotec.2009.03.019.
- [17] D.B. Park, J.W. Lee, Y.S. Lee, K.T. Park, W.J. Nam, Effects of the Annealing Temperature and Time on the Microstructural Evolution and corresponding the Mechanical Properties of Cold-Drawn Steel Wires, *Met. Mater. Int.* 14 (2008) 59–64. doi:10.3365/met.mat.2008.02.059.
- [18] T. Furuhashi, T. Mizoguchi, T. Maki, Ultra-fine Duplex Structure Formed by Cold Rolling and Annealing of Pearlite, *Met. Mater. Int.* 11 (2005) 392–398.
- [19] P. Watté, J. Van Humbeeck, E. Aernoudt, I. Lefever, Strain ageing in heavily drawn eutectoid steel wires, *Scr. Mater.* 34 (1996) 89–95.
- [20] V.I. Izotov, V.A. Pozdnyakov, E. V Luk, O.Y. Usanova, G.A. Filippov, Influence of the Pearlite Fineness on the Mechanical Properties, Deformation Behavior, and Fracture Characteristics of Carbon Steel, *Phys. Met. Metallogr.* 103 (2007) 519–529. doi:10.1134/S0031918X07050122.
- [21] M. Dollar, I.M. Bernstein, A.W. Thompson, Influence of deformation substructure on flow and fracture of fully pearlitic steel, *Acta Metall.* 36 (1988) 311–320. doi:10.1016/0001-6160(88)90008-9.
- [22] W.J. Nam, H.R. Song, C.M. Bae, Effect of Microstructural Features on Ductility of Drawn Pearlitic Carbon Steels, *ISIJ Int.* 45 (2005) 1205–1210. doi:10.2355/isijinternational.45.1205.
- [23] M.A. Meyers, E. Ashworth, A model for the effect of grain size on the yield stress of metals, *Philos. Mag. A.* 46 (1982) 737–759. doi:10.1080/01418618208236928.
- [24] B.L. Bramfitt, A.R. Marder, A Transmission-Electron-Microscopy Study of the substructure of High-purity Pearlite, *Metallography.* 6 (1973) 483–495.
- [25] L.E. Miller, G.C. Smith, Tensile fractures in carbon steels, *J. Iron Steel Inst.* 208 (1970) 998–1005.
- [26] X.D. Zhang, A. Godfrey, W. Liu, Q. Liu, Study on dislocation slips and deformation of cementite in cold drawn pearlitic steel wires from medium to high strain, *Mater. Sci. Technol.* 27 (2011) 562–566.
- [27] D.G. Enos, J.R. Scully, A Critical-Strain Criterion for Hydrogen Embrittlement of Cold-Drawn, Ultrafine Pearlitic Steel, *Metall. Mater. Trans. A.* 33A (2002) 1151 – 1166.
- [28] J. Pospiech, Ductile fracture of Carbon Steel: a review, *J. Mater. Eng. Perform.* 4 (1995) 82–89.



- [29] D. Kwon, Interfacial Decohesion around spheroidal carbide particles, *Scr. Metall.* 22 (1988) 1161–1164.
- [30] I.-G. Park, A.W. Thompson, Ductile fracture in spheroidized 1520 steel, *Acta Metall.* 36 (1988) 1653–1664.
- [31] A. Hohenwarter, A. Taylor, R. Stock, R. Pippan, Effect of Large Shear Deformations on the Fracture Behavior of a Fully Pearlitic Steel, *Metall. Mater. Trans. A.* 42 (2011) 1609–1618. doi:10.1007/s11661-010-0541-7.
- [32] C. Kammerhofer, a. Hohenwarter, S. Scheriau, H.P. Brantner, R. Pippan, Influence of morphology and structural size on the fracture behavior of a nanostructured pearlitic steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 585 (2013) 190–196. doi:10.1016/j.msea.2013.07.032.
- [33] C. Duret, A. Vancostenoble, Note Technique NT/725/11/AV, 2011.
- [34] Technip, Fiche Labo 2011714678, 2011.
- [35] E. Proverbio, P. Longo, Sub critical crack growth in hydrogen assisted cracking of cold drawn eutectoid steel, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2421–2435. doi:10.1016/j.corsci.2006.12.005.
- [36] J. Toribio, E. Ovejero, Composite Microstructure of Cold-Drawn Pearlitic Steel and Its Role in Stress Corrosion Behavior, *J. Mater. Eng. Perform.* 9 (2000) 272–279. doi:10.1361/105994900770345917.
- [37] F.P. Ford, Slip Dissolution Model, in: D. Desjardin, R. Oltra (Eds.), *Corros. Sous Contrainte. Phénoménologie Mécanismes*, Les Editions de la physique, 1990.
- [38] R.N. Parkins, Mechanisms of Stress-corrosion Cracking, in: *Corros.* (Third Ed., 1994: pp. 8:3–8:31. doi:10.1016/B978-0-08-052351-4.50064-9.
- [39] D.A. Jones, A unified mechanism of stress corrosion cracking and corrosion fatigue, *Metall. Trans.* 16 (1985) 113–1141.
- [40] T. Magnin, A. Chambreuil, B. Bayle, The Corrosion-Enhanced Plasticity Model for Stress Corrosion Cracking in ductile fcc alloys, *Acta Mater.* 44 (1996) 1457–1470.
- [41] T. Magnin, *Advances in Corrosion-Deformation Interactions*, Materials , Trans Tech Publications Ltd, 1996.
- [42] R.. Revie, H.. Uhlig, Effect of applied potential and surface dissolution on the creep behavior of copper, *Acta Metall.* 22 (1974) 619–627. doi:10.1016/0001-6160(74)90159-X.
- [43] B.W. Cherry, S.M. Price, Pitting, crevice and stress corrosion cracking studies of cold drawn eutectoid steels, *Corros. Sci.* 20 (1980) 1163–1183. doi:10.1016/0010-938X(80)90089-X.
- [44] R.N. Parkins, M. Elices, V. Sanchez-Galvez, L. Caballero, Environment sensitive cracking of pre-stressing steels, *Corros. Sci.* 22 (1982) 379–405. doi:10.1016/0010-938X(82)90017-8.
- [45] N. Sarafianos, Environmentally assisted stress-corrosion cracking of high-strength carbon steel patented wire, *J. Mater. Lett.* 8 (1989) 1486–1488.

- [46] M.C. Alonso, R.P.M. Procter, C. Andrade, M. Sáenz de Santa María, Susceptibility to stress corrosion cracking of a prestressing steel in NaHCO<sub>3</sub> solutions, *Corros. Sci.* 34 (1993) 961–973. doi:10.1016/0010-938X(93)90073-P.
- [47] E. Proverbio, P. Longo, Failure mechanisms of high strength steels in bicarbonate solutions under anodic polarization, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2017–2030. doi:10.1016/S0010-938X(03)00037-4.
- [48] M.C. Alonso, M.C. Andrade, The electrochemical behaviour of steel reinforcements in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and NaHCO<sub>3</sub> solutions in relation to stress corrosion cracking, *Corros. Sci.* 29 (1989) 1129–1139. doi:10.1016/0010-938X(89)90049-8.
- [49] J. Galvele, A stress corrosion cracking mechanism based on surface mobility, *Corros. Sci.* 27 (1987) 1–33. doi:10.1016/0010-938X(87)90117-X.
- [50] J. Toribio, L. Corufia, C. Universitaria, Factors influencing stress corrosion cracking of high strength pearlitic steels, *Corrosion.* 35 (1993) 521–530.
- [51] J. Toribio, E. Ovejero, Failure analysis of cold drawn prestressing steel wires subjected to stress corrosion cracking, *Eng. Fail. Anal.* 12 (2005) 654–661. doi:10.1016/j.engfailanal.2004.12.021.
- [52] M. Yunovich, Z. Xia, Z. Szklarska-Smialowska, Factors Influencing Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Diluted Bicarbonate Environments, *Corrosion.* 54 (1998) 155. doi:10.5006/1.3284839.
- [53] S. Rousserie, Amorçage de la fissuration des pipelines en milieu bicarbonaté à pH neutre, Université de Bordeaux 1, 2000. doi:FTA 2333.
- [54] R.N. Parkins, Predictive approaches to stress corrosion cracking failure, *Corros. Sci.* 20 (1980) 147–166. doi:10.1016/0010-938X(80)90128-6.
- [55] D. Le Friant, Fissuration assistée par l'hydrogène et Corrosion sous contrainte des aciers de pipelines, Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne, 2000.
- [56] M. Li, Y. Cheng, Mechanistic investigation of hydrogen-enhanced anodic dissolution of X-70 pipe steel and its implication on near-neutral pH SCC of pipelines, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 8111–8117. doi:10.1016/j.electacta.2007.07.015.
- [57] R.N. Parkins, W.K.B. Jr, B.S. Delanty, Transgranular Stress Corrosion Cracking of High-Pressure Pipelines in Contact with Solutions of Near Neutral pH 8, *Corros. Eng.* (1994).
- [58] W. Zheng, F. MacLeod, R.W. Revie, W.R. Tyson, G. Shen, D. Kiff, et al., Recent progress in the study of transgranular SCC in line pipe steels, in: *Corros. Deform. Interact.*, 1996: pp. 282–292.
- [59] D. Le Friant, B. Bayle, C. Adam, T. Magnin, Stress corrosion cracking of pipeline steels in simulated ground water: from mechanisms to a ranking test, in: *Proc. EUROCORR 2000*, London, UK.

- [60] G. Van Boven, W. Chen, R. Rogge, The role of residual stress in neutral pH stress corrosion cracking of pipeline steels. Part I: Pitting and cracking occurrence, *Acta Mater.* 55 (2007) 29–42. doi:10.1016/j.actamat.2006.08.037.
- [61] J.A. Beavers, Integrity Management of Natural Gas and Petroleum Pipelines subject to Stress Corrosion Cracking, *Corrosion.* 70 (2014) 3–18.
- [62] R. N., Parkins, A review of stress Corrosion Cracking of high pressure gas pipeline, *Corr. NACE Conf.* (2000) Paper 363.
- [63] R.N. Parkins, Localized Corrosion and Crack Initiation \*, *Mater. Sci. Eng. A.* 103 (1988) 143–156.
- [64] E.W.J. Van Hunnik, B.F.. Pots, E.L.J.A. Hendriksen, The formation of protective FeCO<sub>3</sub> corrosion product layers in CO<sub>2</sub> corrosion, *Corrosion NACE Conference* (1996) Paper 6.
- [65] W. Sun, S. Netic, M. Technology, Basics revisited: kinetics of iron carbonate scale precipitation in CO<sub>2</sub> corrosion, *Corrosion.* (2006) 365.
- [66] J. Han, Y. Yang, S. Nešić, B. Brown, Roles of passivation and galvanic effects in localized CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel, *Corr. NACE Conf.* (2008), Paper 332.
- [67] W. Li, B. Brown, D. Young, S. Nešić, Investigation of pseudo-passivation of mild steel in CO<sub>2</sub> corrosion, *Corr. NACE Conf.* (2013) Paper 2149.
- [68] D.A. López, T. Pérez, S.N. Simison, The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO<sub>2</sub> corrosion. A state-of-the-art appraisal, *Mater. Des.* 24 (2003) 561–575. doi:10.1016/S0261-3069(03)00158-4.
- [69] H.J. Cleary, N.D. Greene, *Electrochemical Properties of Fe and Steel*, 9 (1969) 3–13.
- [70] A. Dugstad, L. Lunde, Parametric study of CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel, *Corr. NACE Conf.* (1994) Paper 14.
- [71] M. Ueda, H. Takabe, Effect of environmental factor and microstructure on morphology of corrosion products in CO<sub>2</sub> environments, *Corr. NACE Conf.* (1999) Paper 13.
- [72] C.A. Palacios, J.R. Shadley, Characteristics of Corrosion Scales on Steels in a CO<sub>2</sub> -Saturated NaCl Brine, *Power.* (1991) 122–127.
- [73] J.-L. Crolet, N. Thevenot, S. Netic, Role of conductive corrosion products on the protectiveness of corrosion layers., *Corr. NACE Conf.* (1996) Paper 4.
- [74] A. Dugstad, The importance of FeCO<sub>3</sub> supersaturation on the CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steels, *Corr. NACE Conf.* (1996) Paper 14.
- [75] A. Dugstad, H. Hemmer, M. Seiersten, Effect of steel microstructure upon corrosion rate and protective iron carbonate film formation, *Corr. NACE Conf.* (2000) Paper 24.
- [76] J.B. Sun, G. a. Zhang, W. Liu, M.X. Lu, The formation mechanism of corrosion scale and electrochemical characteristic of low alloy steel in carbon dioxide-saturated solution, *Corros. Sci.* 57 (2012) 131–138. doi:10.1016/j.corsci.2011.12.025.

- [77] M.L. Johnson, M.B. Tomson, Ferrous carbonate precipitation kinetics and its impact CO2 Corrosion, Corr. NACE Conf. (1991) Paper 268.
- [78] T. Murata, E. Sato, R. Matsushashi, Factors controlling corrosion of steels in CO2-saturated environments, Adv. CO2 Corros. 1 (1984) 64.
- [79] B.M. Gonzalez, L.A. Marchi, E. José, Measurement of Dynamic Strain Aging in Pearlitic Steels by Tensile Test, 43 (2003) 428–432.
- [80] A. Q. Fu, X. Tang, Y.F. Cheng, Characterization of corrosion of X70 pipeline steel in thin electrolyte layer under disbonded coating by scanning Kelvin probe, Corros. Sci. 51 (2009) 186–190. doi:10.1016/j.corsci.2008.10.018.

## **Chapitre II    Caractérisation des matériaux de l'étude et techniques expérimentales**



## II.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux et les techniques expérimentales qui seront utilisés dans cette étude. L'étude porte sur les fils d'armure qui sont des aciers ferrito-perlitiques. Trois aciers de composition et de microstructure différentes seront étudiés. Leurs microstructures sont constituées pour l'un de perlite lamellaire et de ferrite (acier 1) et pour les autres de perlite globulaire et de ferrite (aciers 2 et 3). Dans un premier temps, la caractérisation microstructurale et la caractérisation de l'endommagement mécanique seront présentées. Le comportement mécanique des matériaux est décrit pour les différents modes de sollicitation (traction, torsion). Dans un second temps, les techniques expérimentales liées à l'étude de la corrosion sous contrainte seront présentées. Enfin, nous nous intéresserons au comportement des aciers étudiés dans le milieu d'étude choisi.

## II.2 Les matériaux de l'étude

### II.2.1 Composition chimique

La composition chimique des aciers 1 à 3 est indiquée dans le Tableau II-1. Les aciers 1 et 2 ont une teneur en carbone proche de la composition eutectoïde, tandis que l'acier 3 est un acier hypoeutectoïde. Les aciers 1 et 2 présentent une teneur plus élevée en soufre avec en conséquence une fraction attendue de sulfures de manganèse plus importante.

	C	S	Si	Mn	P	Cr	Ni	Al
<b>Acier 1</b>	0.71	0.011	0.24	0.54	0.014	0.046	0.024	-
<b>Acier 2</b>	0.65	0.0076	0.24	0.75	0.013	0.019	0.006	0.03
<b>Acier 3</b>	0.35	0.0018	0.24	0.75	0.014	0.009	0.015	0.07

*Tableau II-1. Composition chimique des différents fils en %massique*

Les éléments d'alliage tels que le silicium et le manganèse favorisent la diminution de l'espace interlamellaire dans la perlite, ce qui entraîne une augmentation des propriétés mécaniques. Ils permettent également de retarder la globularisation de la cémentite [1].

### II.2.2 Mise en forme

La mise en forme des fils se fait en trois étapes :

- Un traitement thermique de patentage permettant d'affiner la structure perlitique. Ce traitement thermique consiste en une austénitisation entre 900°C et 1000°C (dépendant de la teneur en carbone) suivie d'un refroidissement en bain de plomb à une température comprise entre 550° et 600°C.

- Des passes successives de tréfilage et de laminage à froid qui confèrent une anisotropie microstructurale aux fils. Lors de ces étapes de mise en forme, la perlite lamellaire prend une direction préférentielle. Les lamelles de cémentite s'alignent parallèlement à la direction de laminage comme rappelé dans la partie I.2 du chapitre I.
- Un recuit de détensionnement est ensuite appliqué aux aciers 2 et 3. Au cours de ce traitement thermique, la structure perlitique lamellaire se globularise et la ferrite est recristallisée.

## II.2.3 Caractérisation microstructurale

### II.2.3.1 Méthodologie

Sur la Figure II-1 ci-dessous sont désignées les notations des plans de coupe utilisés pour l'analyse de la microstructure.

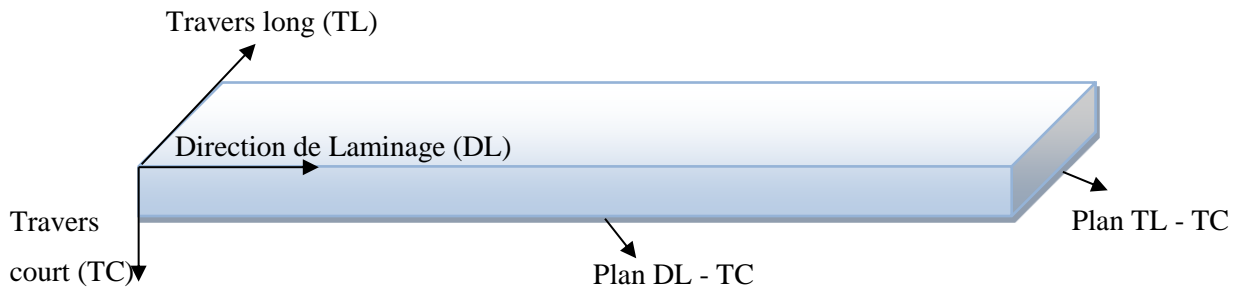


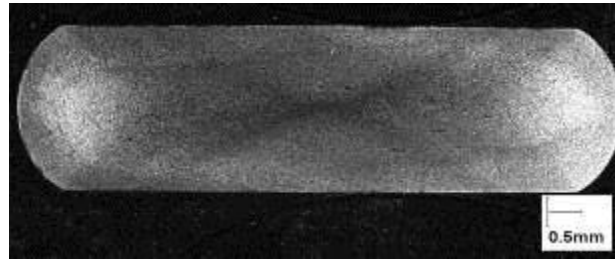
Figure II-1. Schéma des plans de coupe

La microstructure des échantillons est révélée après une attaque au Nital à 2%. Les préparations métallographiques sont observées en microscopie optique et au microscope électronique à balayage (MEB).

### II.2.3.2 Macrostructure des fils d'aciers

L'observation macroscopique des plans de coupe transverse (plan TL-TC) révèle une croix de laminage dans les trois fils d'acier (Figure II-2). Cette structure résulte de l'écoulement dirigé de la matière au cours du procédé de mise en forme. Elle suggère des niveaux d'érouissage différents dans la section du fil. Des filiations de dureté ont été effectuées sur des coupes transverses des aciers étudiés. Les résultats sont présentés dans l'Annexe 1. Il est clairement mis en évidence que les taux d'érouissage les plus élevés se situent dans la croix de laminage. Il existe une différence d'environ 100 HV entre la surface et le cœur du fil pour l'acier 1. Cette différence est réduite de moitié lorsque les fils d'acier ont subi un traitement thermique. Le cœur du fil présente la plus grande dureté.





*Figure II-2. Croix de laminage observée sur la coupe transverse TL-TC d'un fil d'acier 1 de format 2,5x4 mm*

### II.2.3.3 *Microstructures des fils d'acier*

Les microstructures des aciers sont présentées dans le Tableau II-2. Elles sont observées à cœur dans la section transverse TL-TC (mi-épaisseur et mi-largeur) et à mi-épaisseur dans le plan TC-DL et TL-DL

L'acier 1, qui n'a pas subi de recuit, est constitué de perlite lamellaire et de ferrite. Les grains ont une forme allongée dans la direction de laminage. Dans la perlite lamellaire, les lamelles de cémentite sont alignées préférentiellement dans la direction de laminage. L'espace inter-lamellaire  $\lambda$  dans les colonies de perlite dépend de leur orientation par rapport à la direction de laminage. Pour les colonies de perlite fines parallèles à la direction de laminage,  $\lambda$  est compris entre 60 nm et 90 nm, tandis qu'il est compris entre 120 et 240 nm dans les perlites de type IBL et CSL définies dans la partie bibliographique. Dans ces dernières, les lamelles de cémentite ne sont pas alignées par rapport à la direction de laminage.

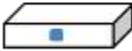
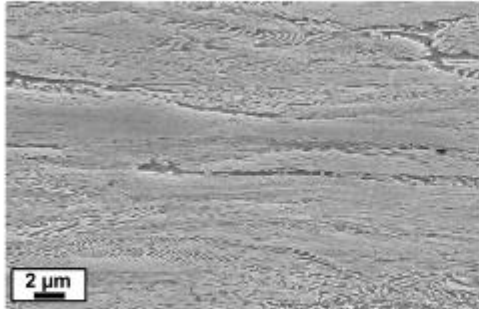
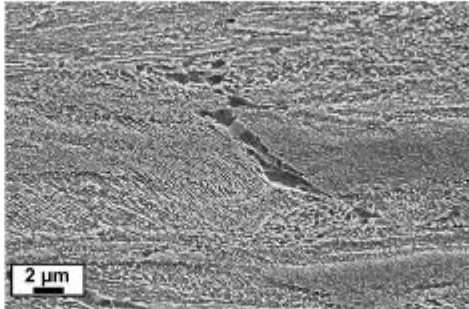
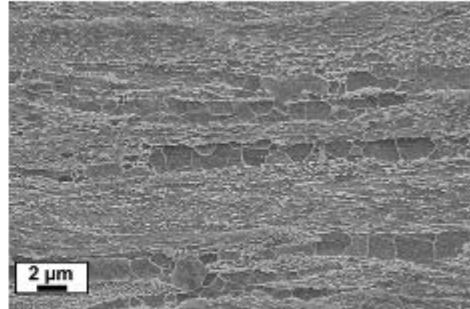
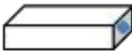
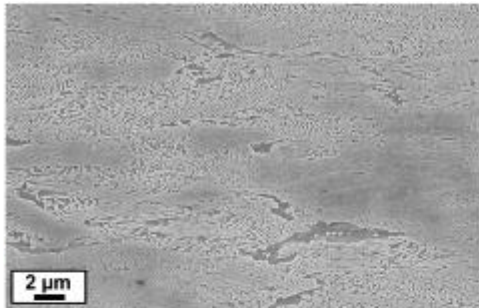
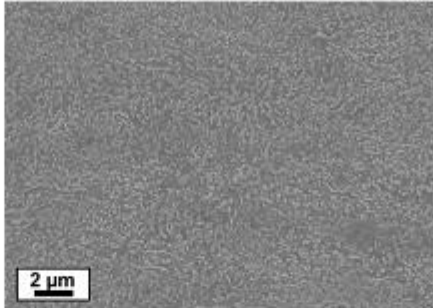
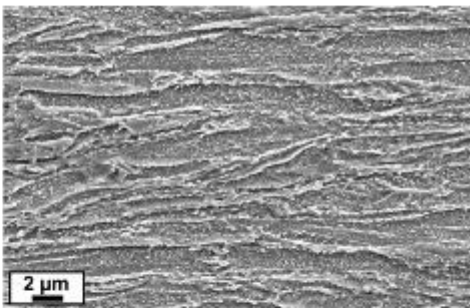

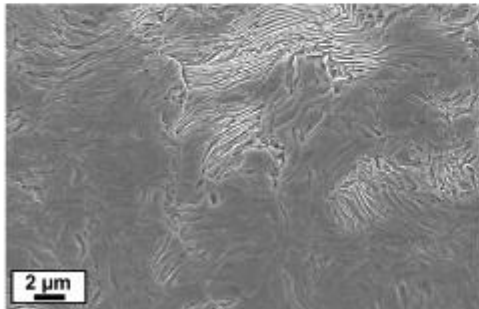
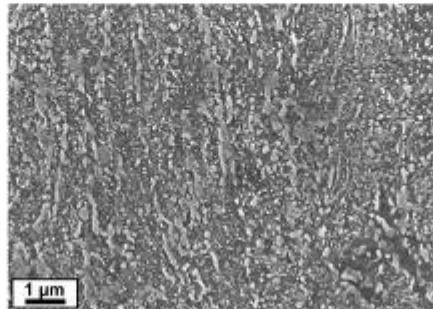
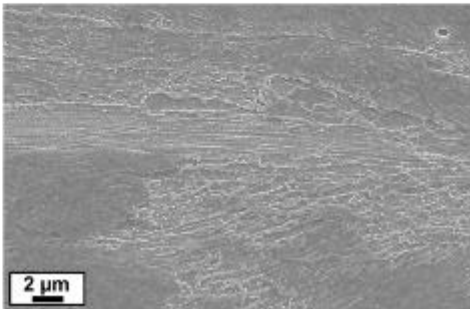
	Acier 1	Acier 2	Acier 3
Plan DL-TC 			
Plan TL-TC 			
Plan TL-DL 			

Tableau II-2. Microstructures des aciers (attaquées au Nital 2%)

L'espace inter-lamellaire évolue également dans l'épaisseur du fil (Figure II-3). Lors du laminage, les déformations sont plus importantes à mi-épaisseur qu'au bord du fil. On mesure ainsi un espace inter-lamellaire de l'ordre 60 nm à mi-épaisseur, alors qu'il est de 90 nm dans la perlite fine. On observe également que les lamelles de cémentite défavorablement orientées par rapport à la direction de laminage sont fragmentées à cœur (Figure II-3c).

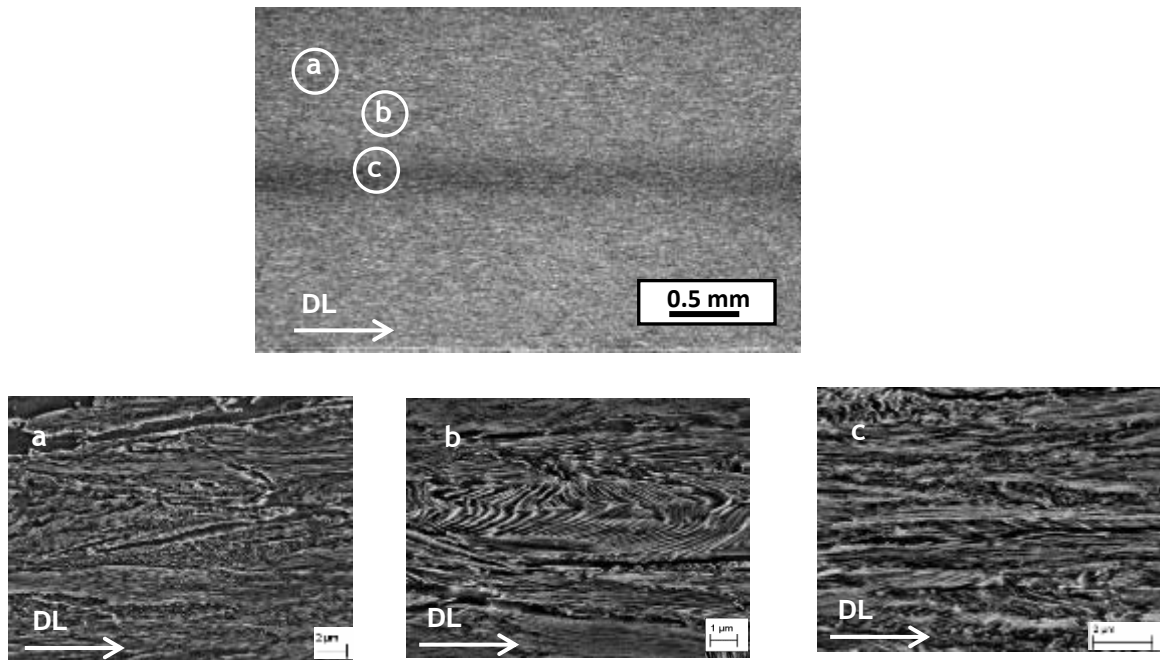
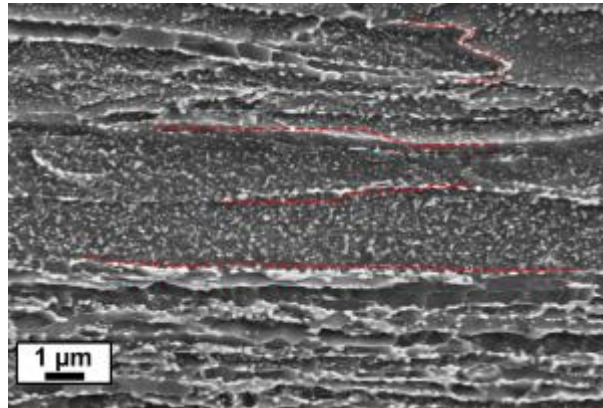


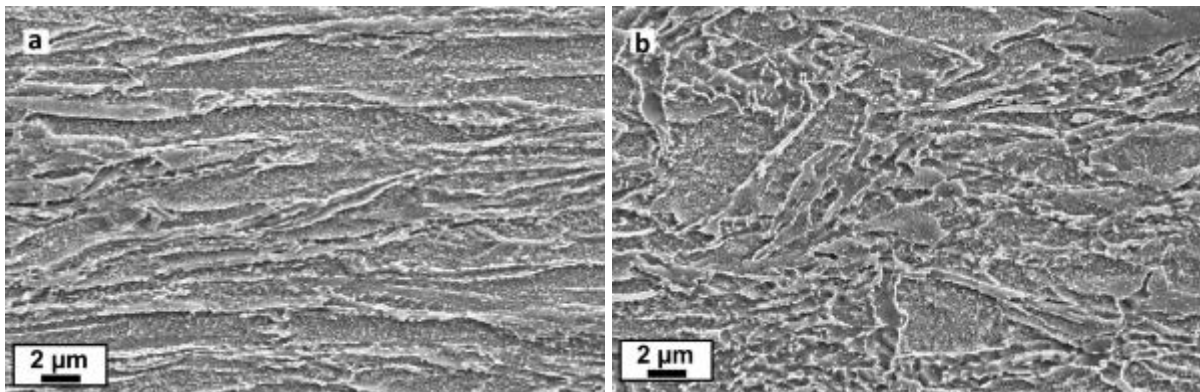
Figure II-3. Microstructure dans l'épaisseur d'un fil d'acier 1

Suite au traitement thermique subi par les aciers 2 et 3 après leur mise en forme (tréfilage/laminage à froid), la ferrite est recristallisée et la perlite est globularisée. Ceci est mis en évidence par le caractère équiaxe des grains dans les plages de ferrite et par la discontinuité de la cémentite due à sa globularisation. On note cependant qu'à une échelle intermédiaire, de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ , la texture morphologique de laminage est conservée. Les plages de ferrite sont allongées dans la direction de laminage et sont séparées par la perlite. La taille des grains de ferrite est de l'ordre du micron dans ces deux aciers. Les globules de cémentite de plus grande taille se situent aux joints de grains de la ferrite et entre deux colonies de perlite adjacentes comme indiqué en rouge sur la Figure II-4.



*Figure II-4. Microstructure de l'acier 3 dans le plan TC-DL. Les pointillées rouges indiquent les alignements de carbures entre deux colonies de perlite adjacentes*

Dans le plan transverse, l'orientation des colonies de perlite est aléatoire, tandis qu'à cœur, on retrouve le caractère anisotrope de la microstructure. Dans l'acier 1, les lamelles de cémentite se trouvent, à cœur, alignées dans la direction travers long. Dans les aciers 2 et 3, ce sont les alignements de carbures entre deux colonies de perlite adjacentes et les plages ferritiques qui indiquent l'orientation préférentielle de la microstructure. Sur la Figure II-5, une coupe microstructurale de l'acier 3, réalisée dans le plan TL-TC, montre cette différence.



*Figure II-5. Microstructure de l'acier 3 observée dans le plan TL-TC à cœur (a) et proche de la surface (b)*

En surface des fils d'acier, une couche décarburée, plus riche en ferrite, peut être présente. Sur la Figure II-6, la ferrite apparaît en blanc et la perlite en noir. Les profondeurs de décarburation sont estimées par observation directe au microscope optique. Pour les aciers 1 et 3, les profondeurs mesurées à partir des micrographies de la Figure II-6 sont d'environ 25µm. Cependant, cette décarburation est très hétérogène pour les trois nuances. Elle est liée aux conditions de traitements. En effet, la surface des aciers peut en être dépourvue à certains endroits et la décarburation peut atteindre 50 µm à d'autres.

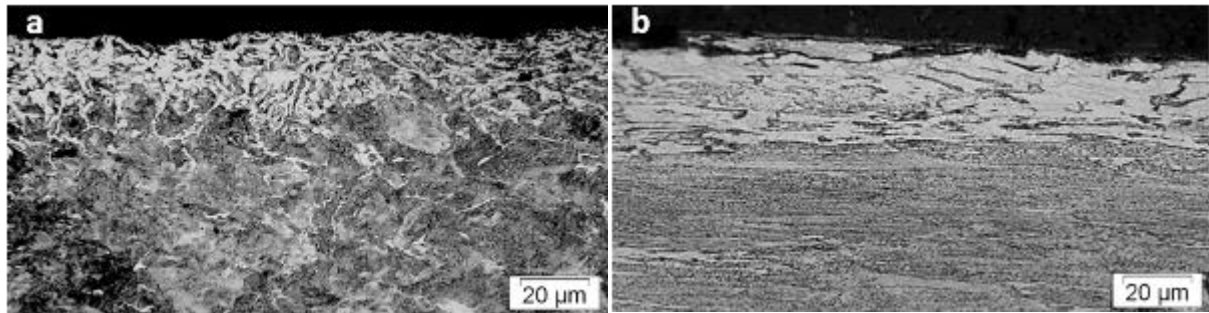


Figure II-6. Surface des aciers 1 (a) et 3 (b) observées dans le plan TL-TC

On note la présence d'inclusions dans les trois fils. Celles-ci sont de deux natures différentes : les inclusions de sulfure de manganèse (MnS) qui ont une forme allongée dans le sens du laminage, et les inclusions d'aluminate de calcium qui ont une forme plus sphérique (Figure II-7a). Les inclusions de MnS sont présentes en plus grande quantité que les aluminates. L'acier 1 est celui qui possède le plus d'inclusions de MnS, en conformité avec sa teneur en soufre plus élevée. A cœur, on peut retrouver une grande concentration de MnS alignés avec la direction de laminage (Figure II-7b).

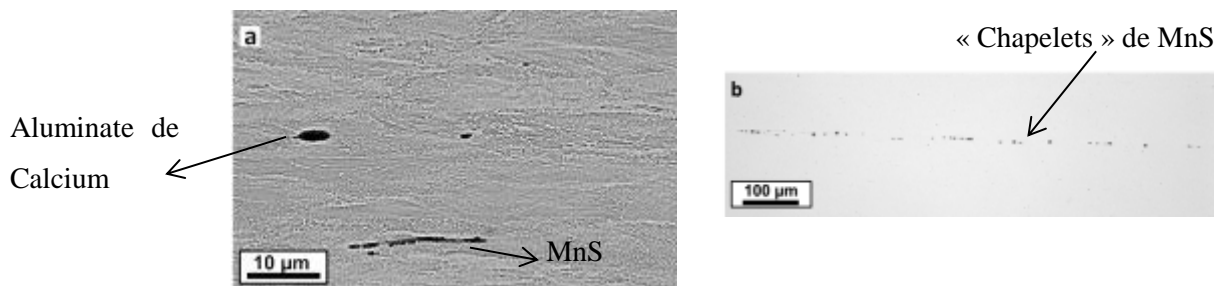


Figure II-7. Observation des inclusions(a) et de MnS alignés à mi-épaisseur du fil (b) dans l'acier 2 dans le plan TC-DL

## II.3 Comportements mécaniques des aciers

Il est nécessaire de bien comprendre les mécanismes de déformation de ces aciers, afin de pouvoir distinguer par la suite les effets liés à l'environnement de ceux purement mécaniques. Tout d'abord, les endommagements macro et micromécaniques de ces aciers seront étudiés au moyen d'essais de traction conventionnels et sur micro-éprouvettes en MEB in situ.

L'effet d'un pré-écrouissage en torsion des aciers sur leur sensibilité à la CSC sera exploré au chapitre V à partir de l'analyse des chemins de déformation suivis et des conséquences sur la microstructure. Il est donc important de caractériser le comportement en torsion de ces matériaux. Les résultats des essais de torsion des aciers étudiés seront présentés dans la seconde partie de cette section.

### II.3.1 Comportement en traction

#### II.3.1.1 Essais de traction conventionnels

Les essais conventionnels sont réalisés sur les éprouvettes de traction prismatiques (la description détaillée de ces éprouvettes est présentée dans le paragraphe II.4.3.1 de ce chapitre). Ces dernières ont une section utile de  $4 \times 2,5 \text{ mm}^2$  et une longueur utile de 12 mm. L'épaisseur des éprouvettes correspond à l'épaisseur du fil dans lequel elles sont prélevées dans le sens longitudinal. Avant le prélèvement des éprouvettes, les fils sont pré-déformés de 1% en traction. La vitesse de déformation appliquée est de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . La mesure de la déformation est effectuée avec un extensomètre de longueur de jauge de 5 mm.

##### II.3.1.1.1 Courbes de traction

Sur la Figure II-8 sont représentées les courbes de traction obtenues à l'air, pour les trois aciers étudiés. L'acier 1 présente les caractéristiques mécaniques les plus élevées. L'acier 2 présente des caractéristiques intermédiaires comparées à celles des aciers 1 et 3. En effet, l'acier 2 a une composition chimique proche de l'acier 1 mais le recuit effectué après la mise en forme a pour effet d'adoucir le matériau. L'acier qui a la teneur en carbone la plus faible possède les caractéristiques les plus basses. On note également la présence d'un palier de Lüders pour cet acier.

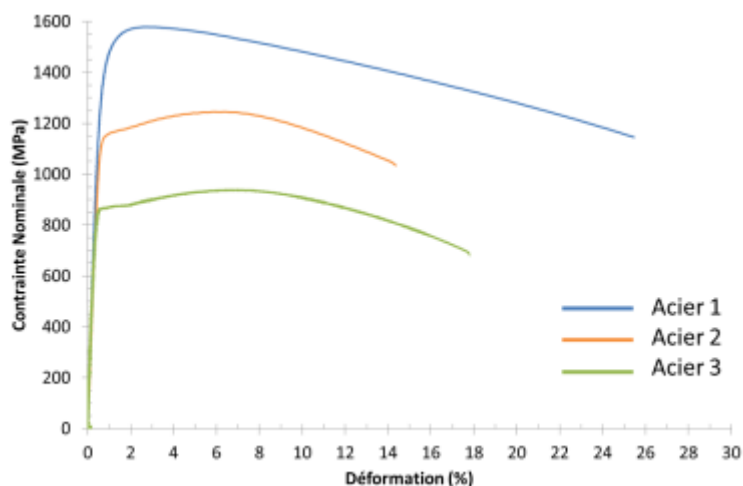


Figure II-8. Courbes de traction

Les propriétés mécaniques mesurées à partir des essais de traction sont résumées dans le Tableau II-3, ainsi que les mesures de dureté HV effectuées dans le plan TL-TC. La limite élastique ( $R_{p0,2}$ ) est mesurée à 0,2% de déformation. Les allongements sont mesurés à rupture (A) et au niveau de la résistance mécanique,  $R_m$  ( $A_{R_m}$ ). Les valeurs d'allongement à rupture obtenues sont nettement supérieures à celles données par les spécifications. Ceci est dû à une faible longueur calibrée de l'éprouvette qui sera utilisée dans l'étude de la CSC en comparaison aux essais de caractérisation habituellement menés sur fil. La striction se développe ainsi sur une portion bien plus importante de la longueur calibrée et entraîne un allongement à rupture élevé. Les allongements mesurés à la  $R_m$  (avant striction) sont également indiqués. Cette donnée est indépendante de la longueur utile de l'éprouvette testée.

	$R_{p0,2}$ (MPa)	$R_m$ (MPa)	A (%)	$A_{R_m}$ (%)	Dureté HV
<b>Acier 1</b>	1350	1579	24,9	2,8	485 ± 22
<b>Acier 2</b>	1120	1241	13,8	6,4	406 ± 10
<b>Acier 3</b>	860	941	17,5	7	345 ± 9

Tableau II-3. Propriétés mécaniques des aciers mesurées sur des éprouvettes prélevées dans des fils préformés de 1% en traction.

### II.3.1.1.2 Analyses fractographiques

Les figures II-9 à II-11 présentent les faciès de rupture des trois aciers observés au MEB. Pour les trois aciers, la fissure principale se propage selon deux directions préférentielles: l'une perpendiculaire à l'axe de traction et l'autre orientée à environ 45° par rapport à la direction de traction. La fissuration parallèle à la direction de traction correspond à un phénomène de délamination. Cette rupture apparaît après la striction, lorsque la triaxialité des contraintes dans cette zone est suffisamment grande pour

ouvrir les fissures dans ce sens. Cette rupture précède la rupture ductile finale de l'éprouvette, caractérisée par la présence de cupules sur le faciès de rupture.

Aucune délamination traversant l'éprouvette à mi-épaisseur n'est observée sur le faciès de rupture de l'acier 2 (Figure II-10). L'acier 2 est le matériau présentant la striction la plus faible. Il est possible que les contraintes triaxiales atteintes à cœur ne soient pas suffisantes pour entraîner la délamination totale du matériau.

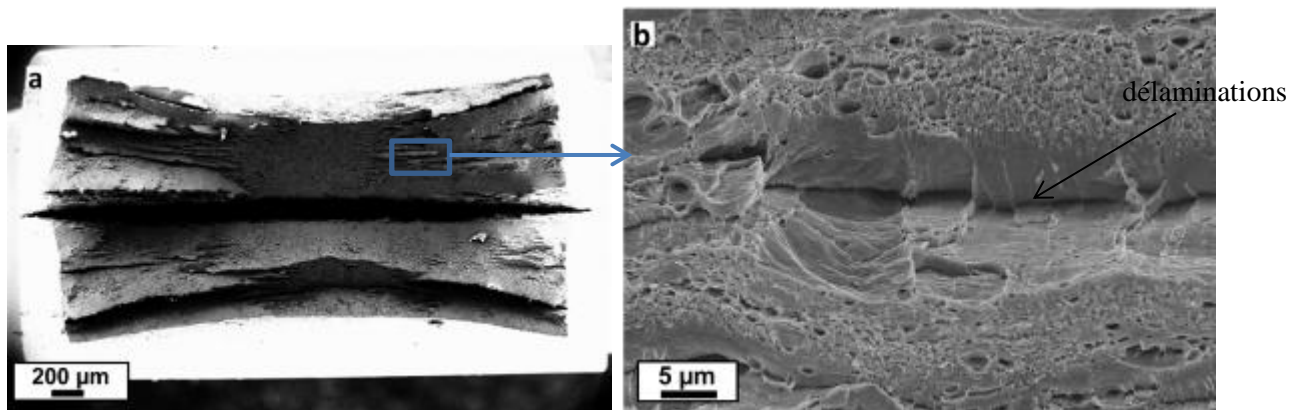


Figure II-9. Faciès de rupture de l'acier 1

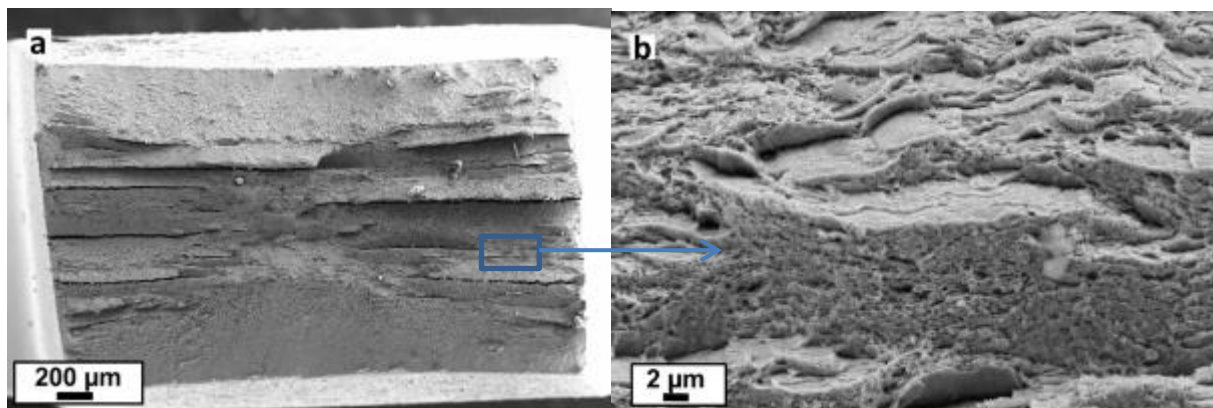


Figure II-10. Faciès de rupture de l'acier 2

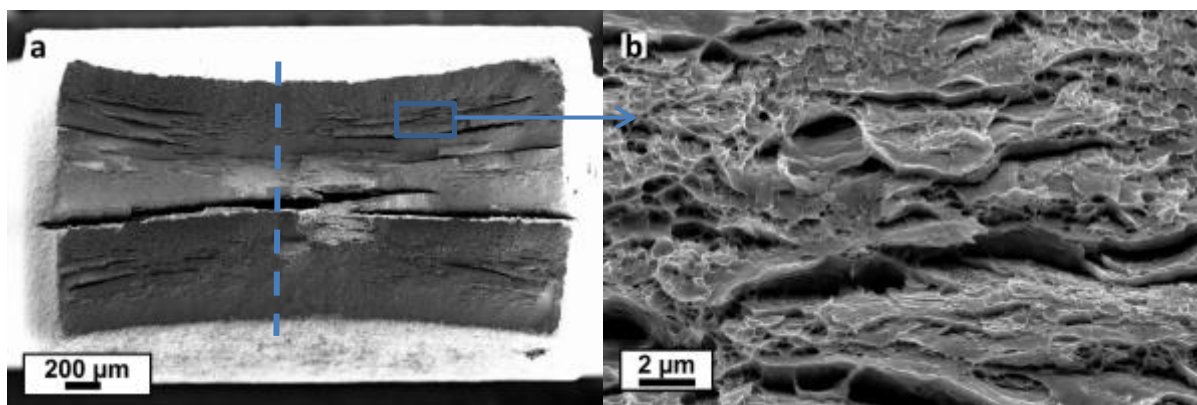
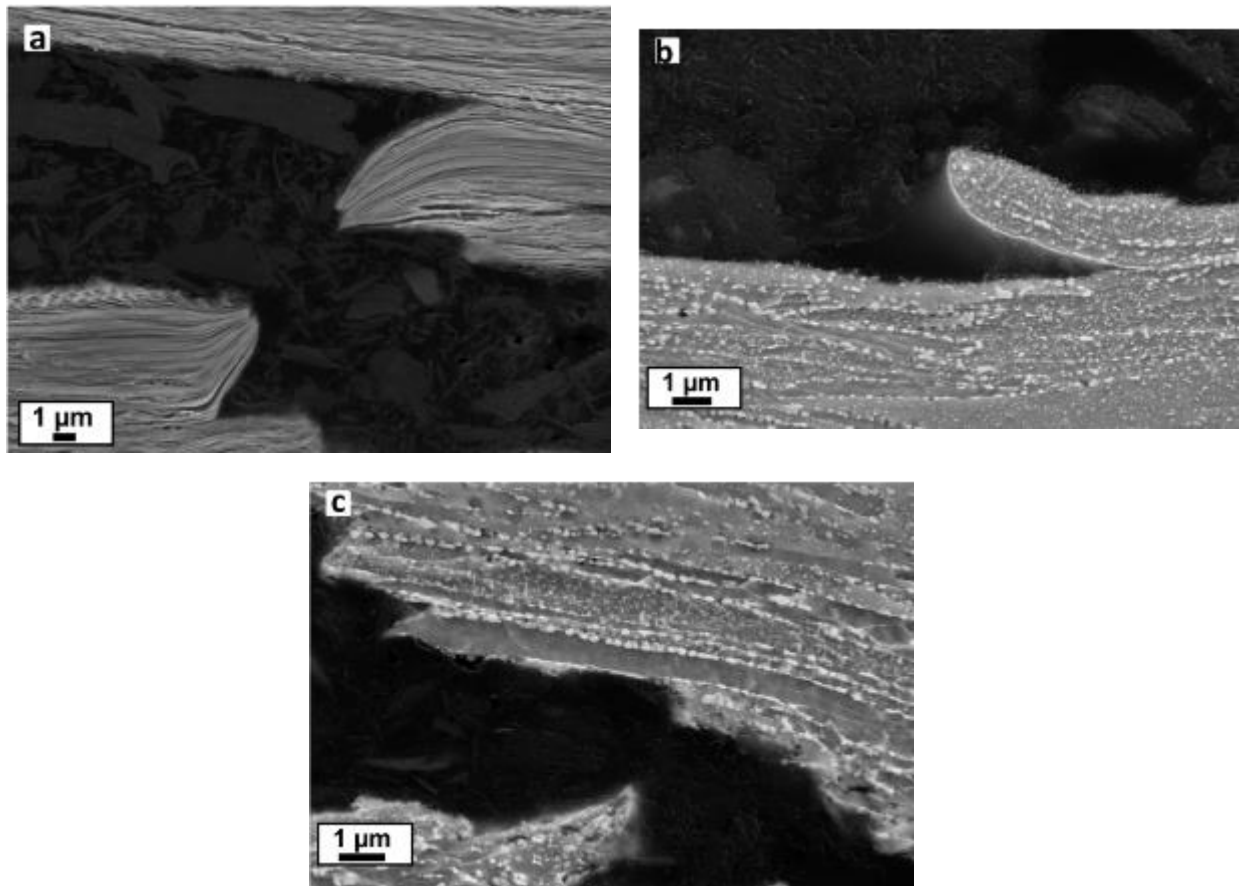


Figure II-11. Faciès de rupture de l'acier 3



L'observation de coupes métallographiques dans le plan TC-DL des faciès de rupture a permis de déterminer les caractéristiques microstructurales des délaminations. Ces coupes sont réalisées selon le trait de coupe indiqué en pointillés bleus sur la Figure II-11a. Dans l'acier 1, constitué principalement de perlite lamellaire, les délaminations résultent de la décohésion des interfaces perlite/ferrite ou des interfaces cémentite/ferrite dans la perlite grossière. La perlite fine, dont les lamelles de cémentite sont alignées le long de la direction de traction, conserve une grande ductilité comme observé sur la Figure II-12a. Dans les aciers 2 et 3, les délaminations sont attribuées aux décohésions se produisant aux interfaces ferrite/perlite et le long de deux colonies de perlite adjacentes (Figure II-12b) et entre les plages ferritiques et perlitiques (Figure II-12c).



*Figure II-12. Observation de délaminations dans les aciers 1(a) et 3 (b,c) dans le plan TC – DL*

On observe également pour ces trois matériaux la présence de nombreuses cavités proches des faciès de rupture, là où la triaxialité des contraintes est la plus élevée. Dans l'acier 1, les cavités s'observent essentiellement dans la ferrite à l'interface avec la perlite comme illustré sur la Figure II-13a. On peut également les observer dans la perlite grossière. Dans les aciers 2 et 3, les cavités sont observées à l'interface avec les globules de cémentite. Elles se trouvent majoritairement sur les plus gros globules (Figure II-13b). Ces deux résultats montrent que les cavités se développent sur les sites où apparaissent des incompatibilités de déformation entre deux phases.

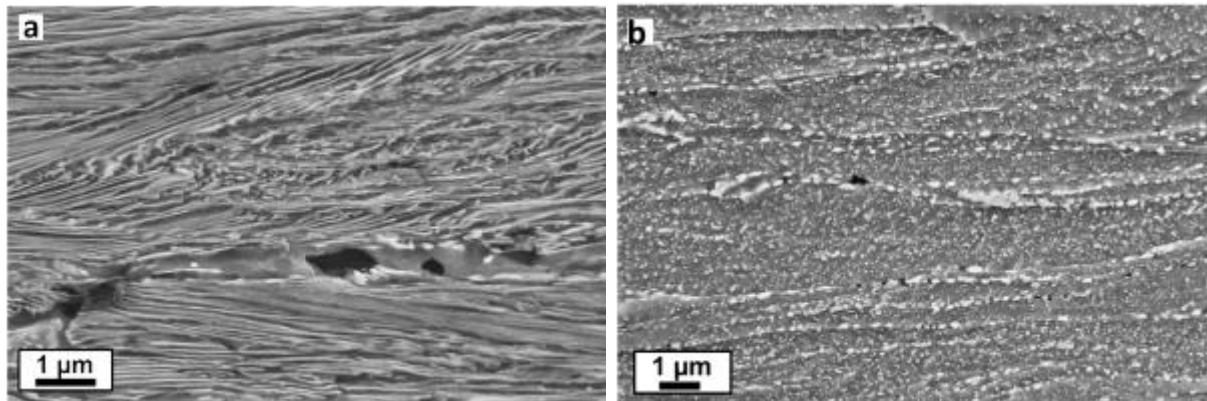


Figure II-13. Observation de cavités sur une coupe métallographique à proximité du faciès de rupture dans les aciers 1 (a) et 3 (b) dans le plan TC - DL

### II.3.1.2 Endommagement micromécanique : essais de traction *in situ* sous MEB

#### II.3.1.2.1 Description de l'essai de traction *in-situ* sous MEB

Le dispositif de traction utilisé sous MEB est montré sur la Figure II-14. Il comporte une cellule de force et des capteurs LVDT. L'éprouvette de traction est insérée et serrée mécaniquement dans les mors de la machine de traction avant son introduction dans la chambre du MEB.



Figure II-14. Banc de traction *in-situ* sous MEB

La vitesse de traction est de  $0,2 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , ce qui correspond à une vitesse de déformation de  $4\cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Elle est imposée par le déplacement d'un des mors mobile du dispositif. Les paramètres mesurés (force et déplacement) sont enregistrés et visualisés sur ordinateur pendant toute la durée du test. La mise en charge est arrêtée pour permettre l'analyse microstructurale et l'acquisition d'images. Pour se faire, le mors mobile est maintenu en position ce qui entraîne la relaxation du matériau. La relaxation se traduit par une diminution de la force sur la courbe force-déplacement.

Les dimensions des éprouvettes sont indiquées sur la Figure II-15. Compte tenu de la géométrie des fils d'acier et de la forme des éprouvettes, seules des observations dans le plan DL-TL peuvent être effectuées. Les zones d'observation de la microstructure se situent au centre des faces de l'éprouvette,

où se développera très probablement la striction. Les éprouvettes sont polies jusqu'au micron. Ensuite, une attaque au Nital à 2% de l'éprouvette est effectuée afin de révéler la microstructure sous le MEB.

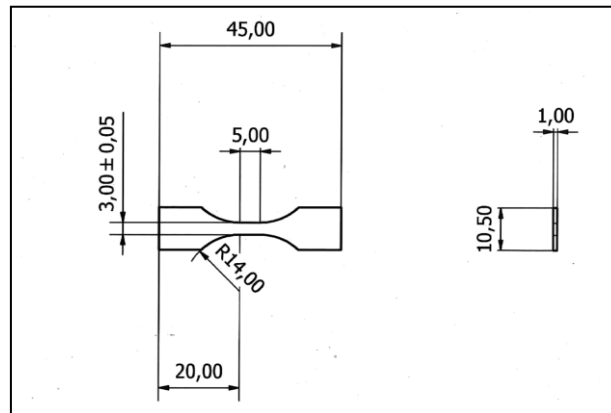


Figure II-15. Schéma de l'éprouvette de traction

Afin de comparer l'endommagement de la perlite lamellaire et celui de la perlite globulaire, des essais de traction in-situ sont réalisés sur les matériaux 1 et 2.

### II.3.1.2.2 Résultats des essais de traction in-situ sur l'acier 1

La zone d'observation de l'endommagement se situe au voisinage de la zone de striction. Sur la Figure II-16, cette zone est observée avant et après déformation suite à la rupture de l'éprouvette de traction, soit à 24% de déformation totale.

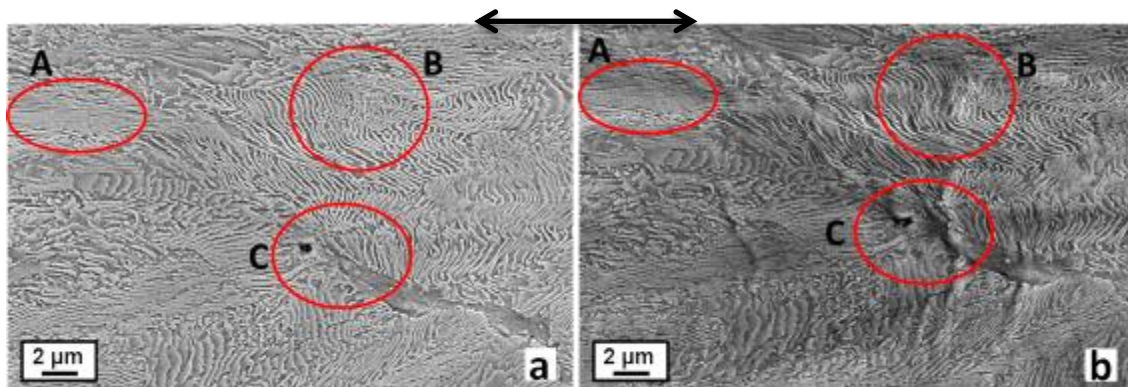
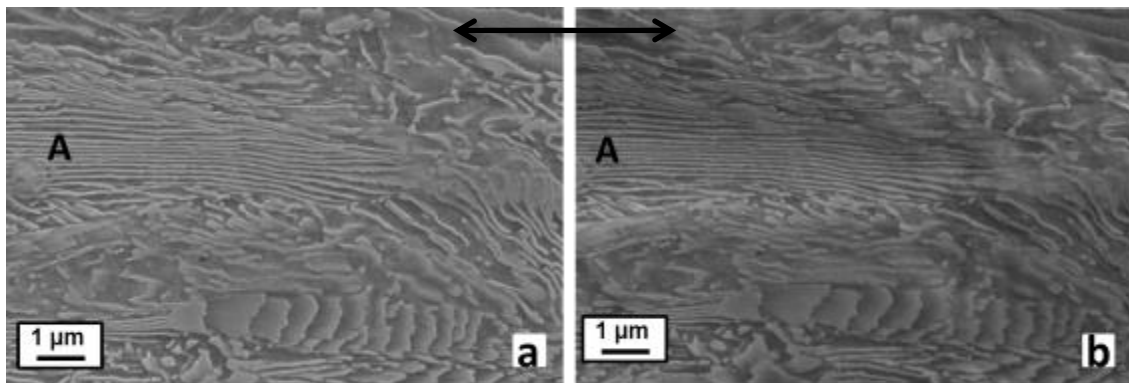


Figure II-16. Microstructure de l'acier 1 avant (a) et après 24% de déformation totale (b). La double flèche indique la direction de traction. Les régions A, B et C montrent respectivement la déformation subi par une colonie de perlite fine, une colonie de perlite grossière et par la ferrite.

Le développement de bandes de cisaillement est principalement observé dans la perlite grossière défavorablement orientée et dans la ferrite, comme illustré ici par les régions B et C de la Figure II-16. La déformation plastique se localise essentiellement dans les plages ferritiques. La formation de ces bandes de cisaillement peut conduire à la formation de microfissures entraînant la rupture du matériau. Cependant, pour ce type d'essai, notons que les observations ne peuvent se faire qu'en surface. Des

défauts internes au matériau qui n'atteignent pas la surface peuvent être responsables des bandes de cisaillement observées.

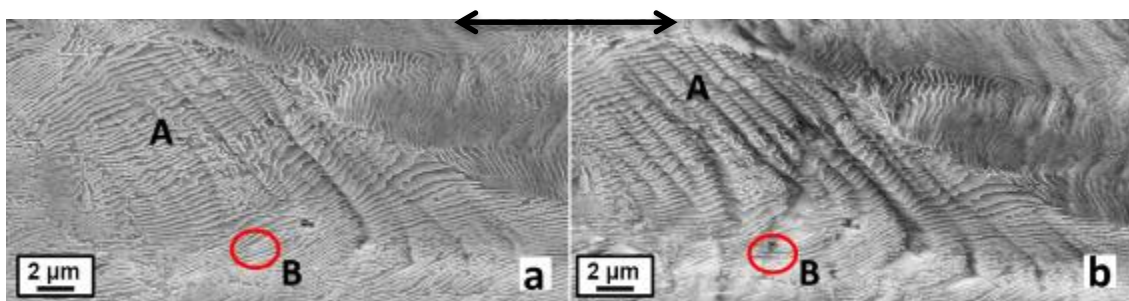
La déformation de la perlite fine dont les lamelles de cémentite sont alignées le long la direction de traction se produit de façon homogène. Ces colonies de perlite subissent un amincissement de l'espace interlamellaire et un allongement. A titre d'exemple, la colonie de perlite A observée sur la Figure II-17, a subi un allongement de 15%.



*Figure II-17. Perlite fine avant (a) et à 21% de déformation totale (b). La double flèche indique la direction de traction. La région A montre la déformation subie par une colonie de perlite fine*

A contrario, comme reporté dans la littérature [2,3], la perlite présentant un espace inter-lamellaire important subit une déformation hétérogène conduisant au cisaillement des lamelles de cémentite. La déformation de la perlite grossière est décrite par le modèle de Miller et Smith [4]. La région A de la Figure II-18 illustre ce mécanisme. On note la présence de plusieurs bandes de cisaillement traversant les lamelles de cémentite.

On peut également observer la fragmentation des lamelles de cémentite dans ce type de colonies. Cette fragmentation peut également conduire à la formation de nano-cavités comme observé dans la région B de la Figure II-18.



*Figure II-18. Perlite grossière à 17% (a) et 21% (b) de déformation totale. La double flèche indique la direction de traction. Dans les régions A et B sont observées respectivement la déformation de la perlite par cisaillement des lamelles de cémentite et l'apparition de cavités.*

### II.3.1.2.3 Résultats des essais de traction in-situ sur l'acier 2

Dans cet acier, les bandes de cisaillement se développent principalement dans les colonies de perlite globularisées comme illustré sur la Figure II-19. Comme dans l'acier 1, la déformation semble se localiser dans les plages ferritiques. Dans ces zones de grande déformation plastique, on observe la formation de cavités aux interfaces des plus gros carbures qui se situent à la frontière des plages ferritiques et perlitiques (Figure II-20). Les cavités apparaissent préférentiellement entre deux carbures proches. La croissance des cavités entraîne leur séparation. Dans les colonies de perlite globularisée se situant proches des plages ferritiques, peu de cavités sont observées aux interfaces carbures/ferrite.

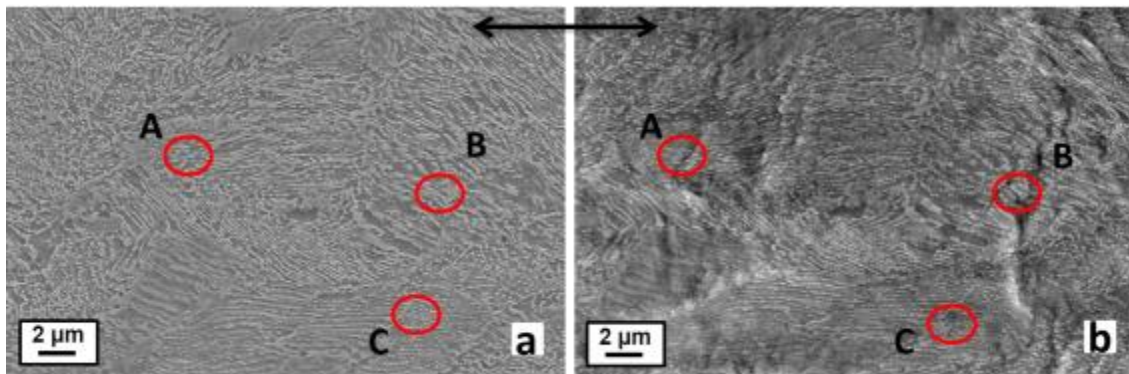


Figure II-19. Microstructure de l'acier 2 avant (a) et après rupture de l'éprouvette (b), soit à 20% de déformation totale. La double flèche indique la direction de traction. Les régions A, B et C montrent le développement de bandes de cisaillement dans la perlite globularisée

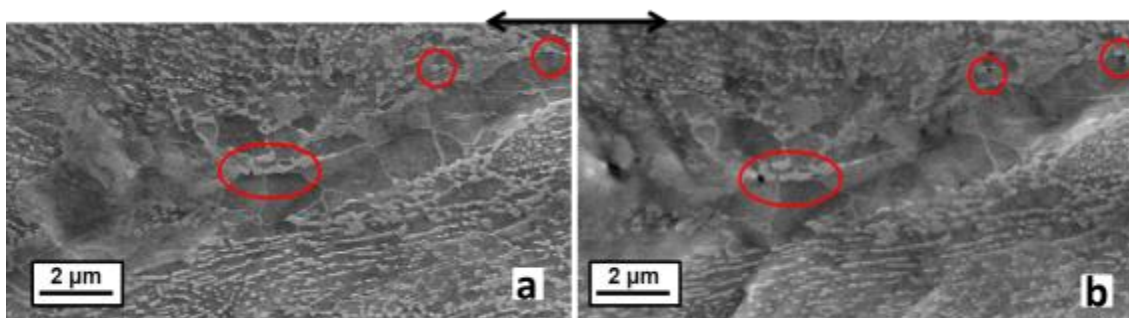


Figure II-20. Acier 2 : Ferrite à 16% de déformation totale (a) et après rupture de l'éprouvette (b). La double flèche indique la direction de traction. Dans les zones en rouge, on observe la formation de cavités.

### II.3.1.3 Discussion sur les mécanismes de déformation et d'endommagement en traction des aciers étudiés

Bien que ces aciers présentent le même mode de rupture macroscopique caractérisé par la présence de cupules et de délaminations, leurs modes de déformation diffèrent d'un point de vue microscopique. Les mécanismes de déformation des aciers étudiés sont fortement dépendants de la microstructure. Il faut en effet distinguer les mécanismes de déformation de la perlite lamellaire (acier 1) et de la perlite globularisée (aciers 2 et 3).

Dans le cas de l'acier 1, composé majoritairement de perlite lamellaire, l'origine des délaminations peut être attribuée à plusieurs mécanismes:

- une rupture par cisaillement des lamelles de cémentite de la perlite grossière dont les lamelles de cémentite sont alignées dans la direction de traction. Cette rupture par cisaillement est décrite dans le modèle de Miller et Smith [4].
- La formation, la croissance et la coalescence de cavités dans la ferrite et aux interfaces ferrite/cémentite dans la perlite grossière de type IBL. Les incompatibilités de déformation entre les deux phases constituant la perlite sont des sites de concentration de contraintes internes locale et peuvent entraîner l'amorçage de l'endommagement.
- Enfin, les inclusions peuvent servir de sites d'amorçage à la propagation de fissures par décohésion.

La formation des microfissures par l'un des mécanismes décrits ci-dessus peut entraîner la propagation de fissures « fragiles » dans la direction de traction. En effet, l'anisotropie du matériau induite par le procédé de mise en forme à froid facilite l'ouverture de fissures dans ce sens [5].

Dans les aciers 2 et 3, le mode de rupture peut être décrit par un processus ductile. Cependant, nous constatons que les lieux privilégiés de formation de cavités sont les plus gros carbures. Or, ceux-ci sont alignés dans la direction de traction puisqu'ils se situent le long de deux colonies de perlite adjacentes ou entre les plages ferritiques et perlitiques. La coalescence de ces cavités peut donc être à l'origine des délaminations observées dans ce sens pour les mêmes raisons que celles évoquées pour l'acier 1. Le plus grand nombre d'interfaces entre les phases perlitiques et ferritiques dans l'acier 3 peut expliquer le plus grand nombre de délaminations observé dans cet acier par rapport à l'acier 2.

### II.3.2 Comportement en torsion

Une étude des effets d'une pré-déformation en torsion sur le comportement des aciers à la fissuration par CSC sera présentée dans le chapitre V. Le comportement en torsion des aciers a donc également été étudié. Dans ce but, des essais de torsion sont réalisés sur les trois aciers utilisés dans cette étude. Les éprouvettes utilisées sont axisymétriques de diamètre 3 mm et sont décrites dans la partie II.4.3.3.

#### II.3.2.1 *Mise en œuvre des essais de torsion*

Les essais de torsion sont effectués au moyen d'une machine de torsion hydraulique. Lors de l'essai, le couple de torsion  $\Gamma$  appliqué à l'éprouvette et l'angle de rotation  $\Phi$  sont enregistrés en fonction du temps. L'angle de rotation est donné par la relation suivante :

$$\phi = 2\pi N ; \text{ avec } N \text{ nombre de tours.} \quad (1)$$

L'acquisition de ces deux paramètres  $\Gamma$  et  $N$  permet le dépouillement des essais à partir des formules de Fields et Backoffen [6,7]. Ainsi nous obtenons l'évolution de la contrainte équivalente  $\sigma_0$  en fonction de la déformation plastique équivalente cumulée  $\varepsilon$ . Ces relations sont définies ci-dessous :

$$\varepsilon = \frac{2\pi R}{\sqrt{3} L} N \quad (2)$$

$$\sigma_0(R) = \frac{\sqrt{3}}{2\pi R^3} \Gamma (3 + \tilde{n} + \tilde{m}) \quad (3)$$

$$\text{avec } \tilde{n} = \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \ln N} \text{ et } \tilde{m} = \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \ln R} \quad (4)$$

$R$  et  $L$  sont respectivement le rayon et la longueur utile de l'éprouvette.

La vitesse de déformation appliquée est de  $10^{-3} \text{s}^{-1}$ . La particularité de l'essai de torsion est qu'il n'entraîne pas de striction dans le fût de l'éprouvette. L'état de contrainte jusqu'à rupture est ainsi un état de cisaillement pur, sans triaxialité (contrainte hydrostatique nulle). Cependant les contraintes tangentielles et les déformations sont inhomogènes dans la section de l'éprouvette cylindrique testée : le maximum est à la surface et le minimum se trouve au centre de la section.

### II.3.2.2 Courbes de torsion

Des essais de torsion menés jusqu'à rupture sont réalisés pour déterminer les caractéristiques en cisaillement des aciers. Les courbes de torsion obtenues sont présentées sur la Figure II-21. Les caractéristiques mécaniques mesurées à partir de ces essais sont indiquées dans le Tableau II-4.  $\sigma_{0,2}$ ,  $A$ , et  $\theta$  désignent respectivement la limite élastique mesurée à 0,2% de déformation, l'allongement à rupture et le taux d'érouissage mesuré à 10% de déformation. Les aciers 1 et 2 présentent un allongement similaire.

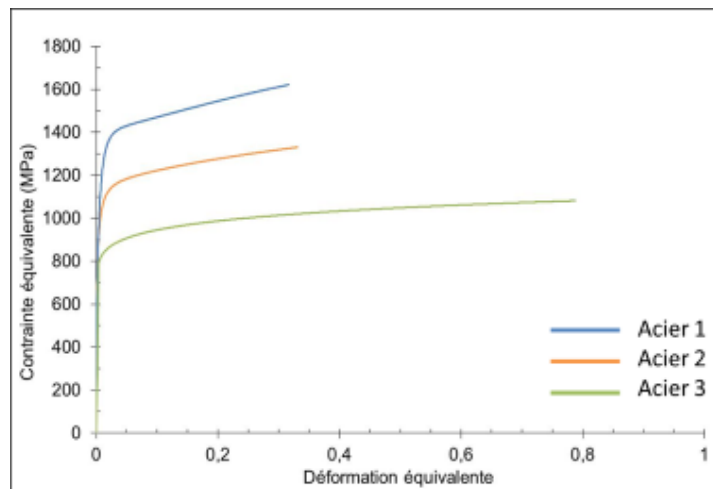
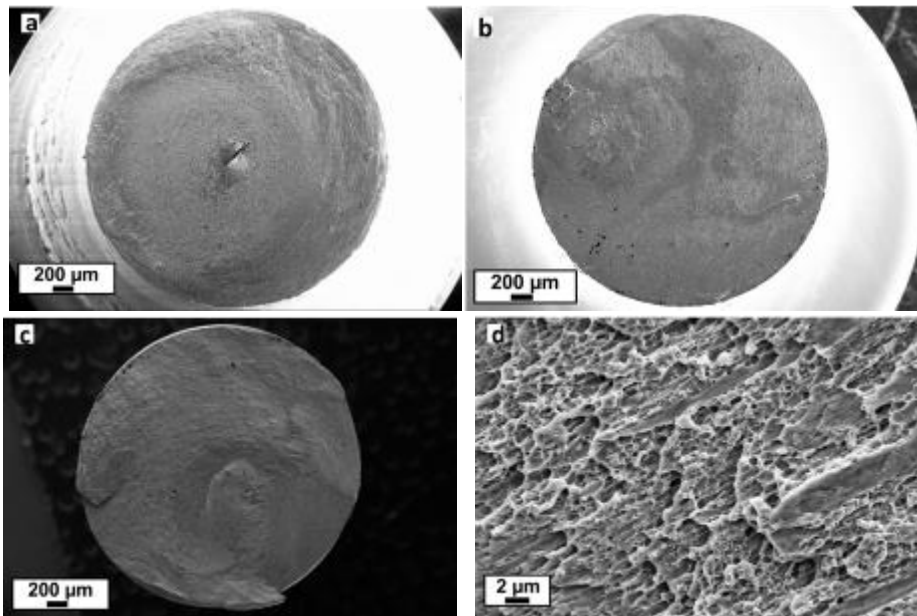


Figure II-21. Courbes de torsion

	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	A (%)	$\theta(d\sigma/d\varepsilon)$ à $\varepsilon=0,1$
<b>Acier 1</b>	1200	31	1430
<b>Acier 2</b>	1020	32,5	870
<b>Acier 3</b>	815	78,5	530

*Tableau II-4. Valeurs mesurées à partir des courbes de torsion*

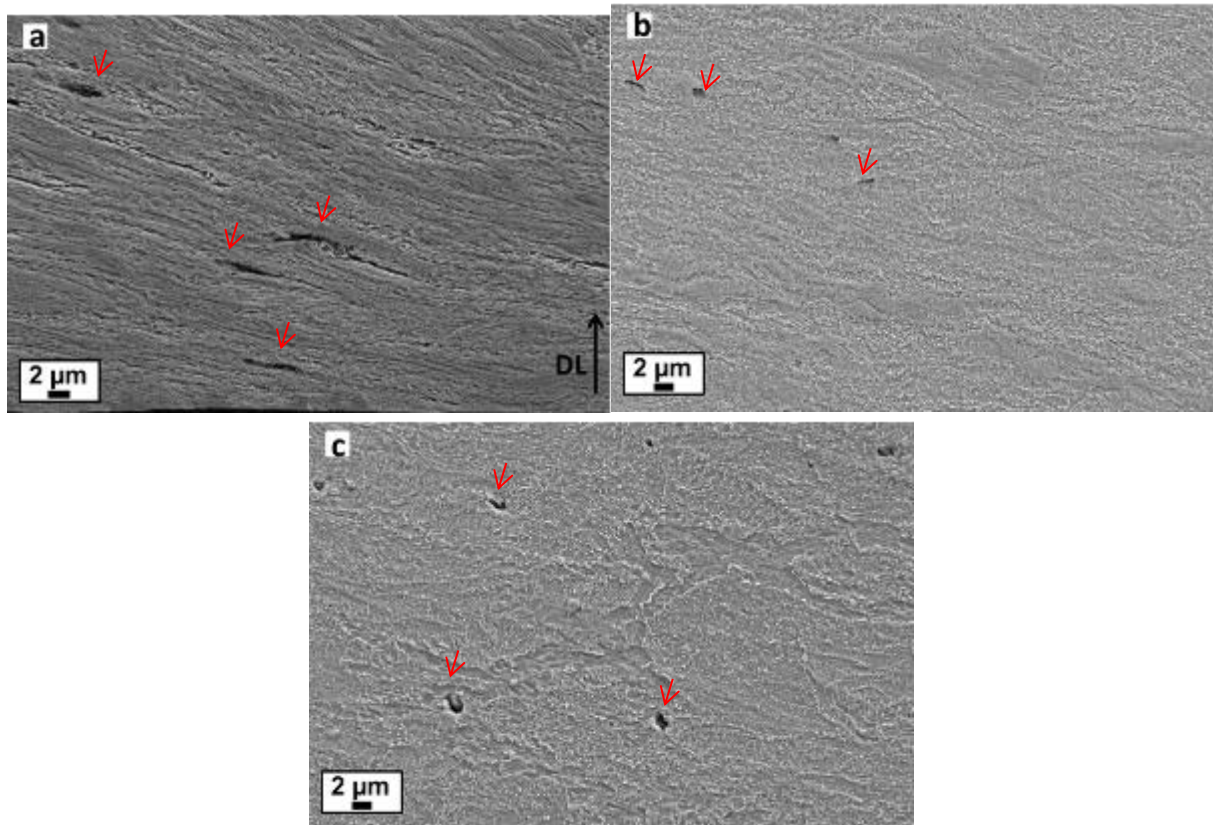
La rupture en torsion de ces aciers est caractérisée par une rupture transversale dans un plan net perpendiculaire à l'axe du fil (Figure II-22). Cette rupture survient dans le plan de cisaillement maximal. D'un point de vue microscopique, la rupture est entièrement ductile (Figure II-22d). Cependant dans l'acier 1, on note que la fibre neutre est rompue par délamination (Figure II-22a).



*Figure II-22. Faciès de rupture de torsion des aciers 1 (a), 2 (b) et 3 (c). Détails du faciès de rupture de l'acier 1 (d)*

La microstructure est observée sur des coupes proches des faciès de rupture (Figure II-23). L'analyse microstructurale révèle un changement dans l'orientation de la microstructure et la présence de microfissures aux interfaces cémentite/ferrite comme le montre la Figure II-23.





*Figure II-23. Microstructures des aciers obtenues après rupture par torsion - acier1(a) ; acier 2(b) ; acier 3(c). Les flèches rouges indiquent la présence de microfissures.*

L'allongement à rupture par cisaillement de l'acier 3 est bien supérieur à celui des aciers 1 et 2. Il semble que la proportion de ferrite a une influence sur le comportement en torsion de ces aciers. Enfin, la cémentite peut faire obstacle au mouvement des dislocations [8]. Une plus faible proportion de perlite dans l'acier 3, lui procure donc une plus grande ductilité en torsion.

## II.4 Techniques expérimentales pour l'étude de la CSC

### II.4.1 Principe des essais de CSC

Plusieurs types d'essai de corrosion sous contrainte peuvent être utilisés selon les objectifs recherchés. Les essais à charge constante, assez représentatifs des conditions de service d'une structure, requièrent en général des temps d'essais longs et souvent prohibitifs lorsque l'on reproduit les niveaux de chargement réels. Ils sont largement utilisés dans la pratique industrielle, à des fins de caractérisation, l'objectif étant la sélection des matériaux sur la base de la non-fissuration dans des conditions données. Pour les essais de laboratoire, on cherche à étudier les mécanismes de fissuration en environnement, les résultats étant obtenus dans un temps relativement court comparé à la durée de vie des composants. L'essai à vitesse de déplacement imposée, ou traction lente, est souvent utilisé dans ce contexte. Cet essai est très sévère car il impose un niveau de contrainte et de déformation continuellement croissant jusqu'à la rupture de l'échantillon. La sévérité de l'essai augmente ainsi avec le temps. L'essai de traction consiste à solliciter une éprouvette en traction en maintenant sa partie utile en contact avec le milieu d'essai. Pour permettre l'évaluation de la tenue à la corrosion sous contrainte du matériau, les résultats de traction lente obtenus en milieu agressif sont comparés à ceux effectués en milieu inerte. Cet essai ne permet pas d'évaluer le temps d'incubation des fissures de CSC mais il est très utile lorsque le mécanisme de fissuration est associé à la déformation plastique du matériau. Au cours de l'essai, les dislocations produites alimentent en permanence le fond d'entaille ou de la fissure, ou de manière plus générale le défaut critique d'où s'amorcera la fissure de CSC.

### II.4.2 Mise en œuvre des essais de CSC

#### II.4.2.1 *Chargement et instrumentation*

Les essais de traction lente sont menés sur une machine de traction électromécanique. Lors de l'essai, la vitesse de traverse est imposée et la déformation des éprouvettes est mesurée par des capteurs LVDT positionnés au-dessus des têtes d'amarrage de l'éprouvette.

Les vitesses nominales de déformation explorées sont comprises entre  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . Les essais en milieu agressif sont effectués aux vitesses de déformation les plus faibles, comprises entre  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , pour tenir compte des cinétiques des réactions électrochimiques vis à vis de l'endommagement mécanique imposé par la traction lente. Pour de trop faibles vitesses de déformation, aucune fissure de CSC ne pourra s'amorcer à cause d'une corrosion générale du matériau trop importante en régime de corrosion active. Alors que pour de fortes vitesses de déformation, l'endommagement mécanique sera

trop rapide pour permettre l'activation de processus électrochimiques. Il faut donc choisir une vitesse de déformation intermédiaire pour observer une synergie entre ces effets [9,10].

#### II.4.2.2 Cellule de Corrosion Sous Contrainte

Différentes conditions électrochimiques seront explorées, à potentiel libre et sous polarisation cathodique, permettant de discriminer le rôle de la dissolution et celui des effets de l'hydrogène impliqués dans les mécanismes de fissuration par corrosion sous contrainte. Pour cela, une cellule de corrosion à trois électrodes est montée sur la machine de traction lente. Le schéma du banc d'essai est représenté sur la Figure II-24. La cellule de corrosion en verre, dans laquelle se situe l'éprouvette de traction, est alimentée en permanence pendant l'essai via une boucle de distribution et une pompe de circulation entre la cellule et le réservoir principal. Au cours de l'essai, la teneur en oxygène est mesurée en permanence avec une sonde Orbisphère. Le pH est mesuré au début et en fin d'essai.

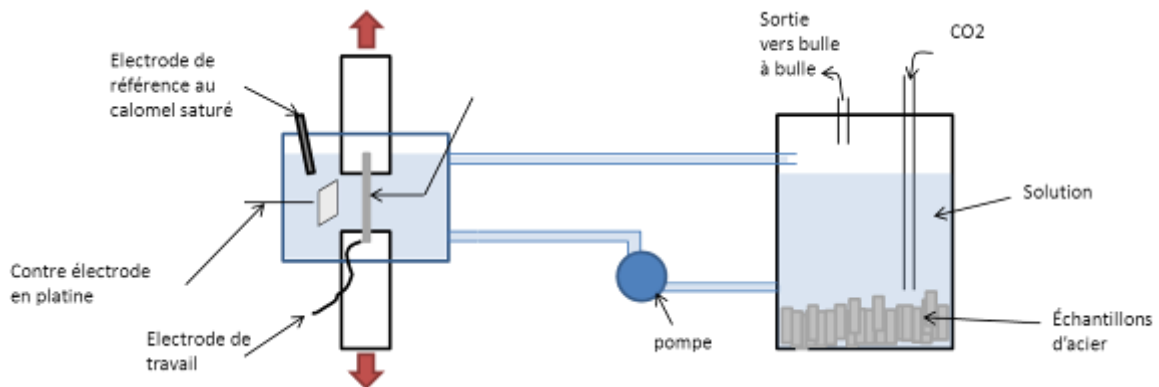


Figure II-24. Schéma du circuit de corrosion sous contrainte

Les essais de corrosion sous contrainte menés à potentiel libre sont effectués en milieu confiné simulé. Pour cela, des morceaux d'aciers de composition proche des aciers testés sont ajoutés à la solution dans le réservoir. Les essais à potentiel libre sont réalisés avec un taux de confinement de 0,3 mL/cm<sup>2</sup>. Cette valeur en condition d'essai correspond à un ajout de 25 m de fils d'acier de section 12x4 mm<sup>2</sup>, soit 6800 cm<sup>2</sup> de surface d'acier, dans un réservoir contenant 2 litres de solution.

La désaération de la solution et la saturation en CO<sub>2</sub> sont obtenues à l'aide d'un bullage du gaz dans le réservoir. Une fois la désaération de la solution et du circuit effectuée, on transfère la solution vers la cellule de corrosion sous contrainte dans laquelle se trouve l'éprouvette de traction. La teneur en oxygène est inférieure à 5 ppb en fin de désaération. La traction est lancée à la vitesse de déformation désirée dès que l'éprouvette est immergée dans la solution. Des piquages sur la cellule permettent de placer l'électrode de référence (ECS) et une contre-électrode de platine reliées à un potentiostat. On peut ainsi mesurer le potentiel libre ou appliquer une polarisation cathodique lors de l'essai de traction.

L'allongement de l'éprouvette est suivi par l'intermédiaire des deux capteurs de déplacement (LVDT) placés de part et d'autre de la cellule (Figure II-25).

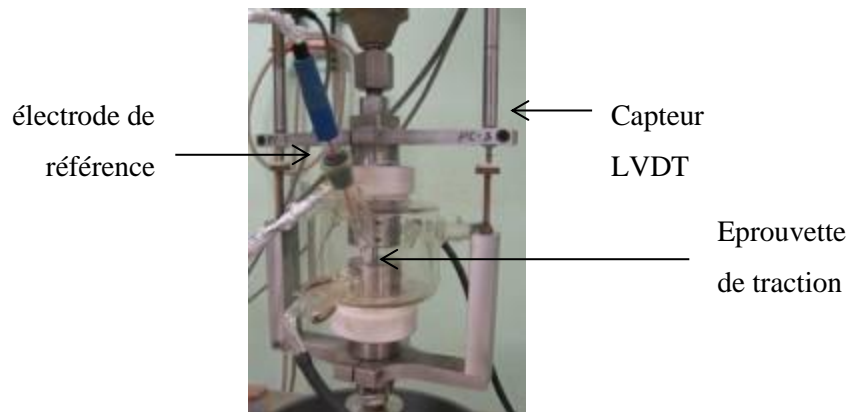


Figure II-25. Photo de la cellule de corrosion sous contrainte

L'acquisition des grandeurs mécaniques et électrochimiques est assurée en continu via une carte Analogique/Numérique (A/N) et un PC gérés par un programme d'acquisition.

Le dépouillement des essais de corrosion sous contrainte en traction lente comprend :

- La mesure des allongements à rupture et des réductions de section afin d'évaluer et comparer la sensibilité à la CSC entre les différents aciers.
- L'analyse fractographique de la fissuration au MEB sur les faciès de rupture et sur coupes métallographiques. Ces analyses seront confrontées aux mécanismes de CSC connus (dissolution anodique, effet de l'hydrogène...)

### II.4.3 Les différents types d'éprouvette

#### II.4.3.1 *Eprouvette de traction lisse*

Cette éprouvette est utilisée pour les essais de traction lente dans l'étude phénoménologique de la CSC. Elle est prélevée dans le fil dans le sens longitudinal. Compte tenu de la courbure des fils à la livraison, qui peut être variable, il a été décidé d'imposer une pré-traction d'1% de déformation totale sur chacun d'eux. Cet état constituera à un état de référence pour l'ensemble de l'étude.

La section utile de l'éprouvette est de géométrie rectangulaire de dimensions 4x2,5 mm<sup>2</sup>. Les dimensions de l'éprouvette permettent de conserver les faces du fil dites « brutes de réception ». Sur la Figure II-26 est représentée, sur une coupe transversale des fils, la section utile des éprouvettes. Les parties usinées sont systématiquement polies au papier abrasif jusqu'au grade P1500. La longueur utile des éprouvettes est de 12 mm (Figure II-27).

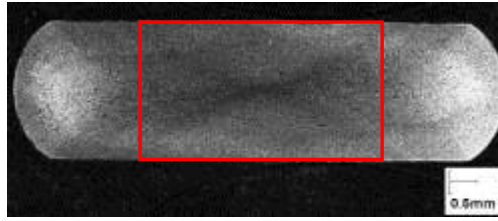


Figure II-26. Sections des éprouvettes (cadre rouge) représentée sur une coupe transversale

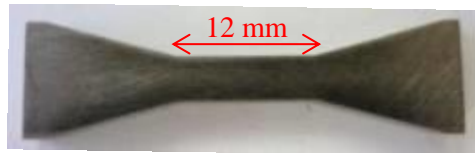


Figure II-27. Epreuve de traction

#### II.4.3.2 Epreuves de traction micro-entaillées

Des essais sur éprouvettes micro-entaillées ont également été réalisés. L'entaille a pour effet de localiser les interactions corrosion/déformation favorables au déclenchement du phénomène de CSC. Elle localise la déformation plastique, les réactions électrochimiques de dissolution du fait de la dépassivation localisée en fond d'entaille [11,12], et dans une certaine mesure en fonction de la conductivité du milieu, la réduction de l'hydrogène par l'établissement d'une chute de potentiel dans la profondeur de l'entaille. De plus, au regard du rôle de l'hydrogène dans les mécanismes d'endommagement, l'entaille peut contribuer, d'une part à l'augmentation de la concentration locale en hydrogène piégé sur les dislocations par l'effet de la triaxialité sur le potentiel chimique et d'autre part, au piégeage de l'hydrogène mobile dans la zone plastique localisée [9,13,14].

Les micro-entailles sont faites à la scie à fil dans l'épaisseur du fil sur les éprouvettes prismatiques comme indiqué sur la Figure II-28. Elles ont une profondeur de 100  $\mu\text{m}$  et un rayon de courbure en fond d'entaille de 40  $\mu\text{m}$ . Ces entailles sont dites « artificielles ».

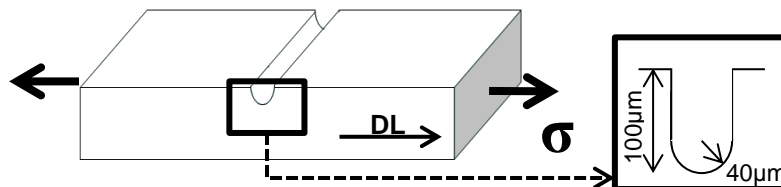


Figure II-28. Schéma de la  $\mu$ -entaille

### II.4.3.3 *Eprouvette de torsion et traction pour l'étude paramétrique de l'effet des chemins de déformation*

Des éprouvettes de torsion et traction axisymétriques sont utilisées dans l'étude paramétrique des effets des chemins de déformation sur la sensibilité à la CSC des aciers. Ces résultats seront présentés au chapitre V de ce mémoire. Pour ce type d'éprouvette, seule la section à cœur du fil est testée, comme indiqué sur la Figure II-29a. Les éprouvettes ont une section cylindrique de diamètre 3 mm et une longueur utile de 30 mm, Figure II-29b. Les éprouvettes ont une longueur totale de 115 mm. Elles sont polies graduellement au papier puis à la pâte diamantée 1  $\mu\text{m}$ . Le problème de la courbure des fils s'étant également posé pour les éprouvettes de cette partie de l'étude, elles sont redressées avant usinage, sans imposer de pré-traction à 1% de déformation. En pratique, cela signifie qu'une contre-flexion a été nécessaire jusqu'à un niveau de déformation plastique suffisant pour les redresser. Bien qu'aucun calcul n'ait été fait pour le vérifier, on considère que cette déformation se limite aux fibres externes du fil, le cœur restant peu affecté. Cependant, il n'est pas exclu que ceci soit une source de dispersion des résultats obtenus.

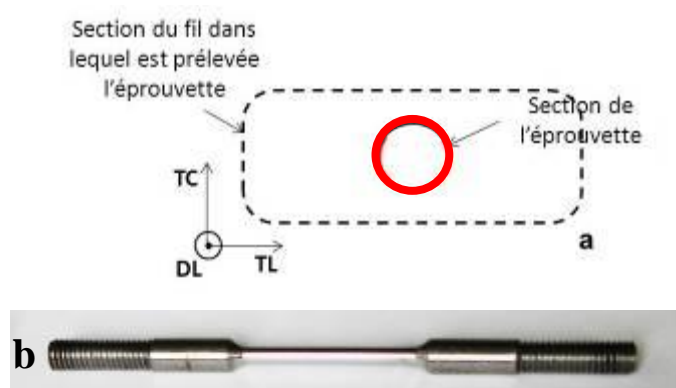


Figure II-29. Eprouvette cylindrique de torsion

### II.4.4 Le milieu d'étude

Le milieu retenu pour l'étude est constitué d'eau de mer synthétique, obtenue selon la norme ASTM D1141 (solution sans métaux lourds), « confinée », désaérée et saturée avec du  $\text{CO}_2$  sous pression atmosphérique. La composition de l'eau de mer est rappelée dans le tableau II.5. Les produits utilisés sont des produits pour analyses dilués dans de l'eau distillée. Tous les essais sont réalisés à la température ambiante.

Composés	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	KCl	NaHCO <sub>3</sub>	KBr	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	SrCl <sub>2</sub>	NaF
Concentration (g/L)	24.53	5.20	4.09	1.16	0.695	0.201	0.101	0.027	0.025	0.003

Tableau II-5. Composition de l'eau de mer synthétique, ASTM D114

Pour les essais menés sous polarisation cathodique, l'eau de mer synthétique est remplacée par une eau salée à 30g/L de NaCl également saturée en CO<sub>2</sub>. Ce changement de solution est effectué pour s'affranchir de la précipitation des carbonates de calcium et de strontium qui peut survenir à la surface des éprouvettes, du fait de l'augmentation de pH à l'interface. Les essais sous polarisation cathodique sont menés sans confinement de la solution. En milieu confiné, la réaction de réduction des ions Fe<sup>2+</sup> entraîne la formation de fer à la surface de l'acier à potentiel cathodique.

## II.5 Etude des produits de corrosion formés en milieu eau de mer confinée contenant du CO<sub>2</sub> dissous

### II.5.1 Mesures de perte de masse

Des tests d'immersion sont réalisés dans le milieu d'étude « eau de mer » synthétique confinée et saturée en CO<sub>2</sub>. Avant immersion dans la solution, les échantillons sont dégraissés à l'acétone puis pesés. Les parties usinées des échantillons sont protégées par un vernis protecteur. Les essais d'immersion sont de durées variables, allant de 1 à 4 semaines d'exposition. Après immersion, les échantillons sont retirés du milieu et nettoyés dans un bain d'acétone pour permettre la dissolution du vernis protecteur, puis en bain d'éthanol sous ultra-sons. Les échantillons destinés à l'analyse par spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) sont placés dans une étuve sous vide à 110°C pendant une nuit puis conservés dans un dessiccateur avant analyse.

Suite à l'essai, les échantillons sont pesés afin de déterminer les pertes de masse. Une première pesée est réalisée immédiatement après le nettoyage des échantillons. Une seconde est réalisée après un léger décapage (20 secondes) dans de l'acide chloridrique inhibé. La vitesse de corrosion,  $v_{corr}$  peut être estimée à partir des données de perte de masse selon la relation suivante :

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{\rho S \Delta t} \quad (5)$$

$\Delta m/\Delta t$  est la perte de masse par unité de temps

$\rho$  est la densité volumique

$S$  est la surface exposée au milieu corrosif

### II.5.2 Description de l'analyse SDL

La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) est une méthode de caractérisation des surfaces permettant d'obtenir des profils de concentrations élémentaires. Lors de l'application d'une tension continue entre la cathode constituée par l'échantillon et l'anode tubulaire entre lesquelles se trouve un gaz d'argon maintenu à basse pression, l'échantillon subit un bombardement ionique conduisant à une érosion régulière de la surface [15]. Les atomes pulvérisés qui ont été excités émettent des radiations lumineuses caractéristiques de chaque élément. Le schéma de principe de la technique est présenté sur la Figure II-30.



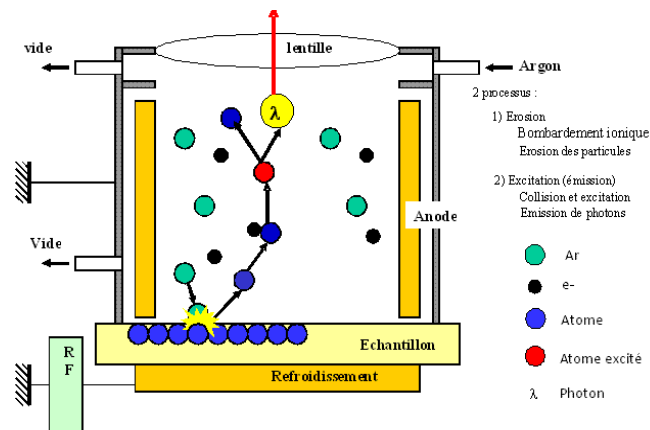


Figure II-30. Schéma de principe de la SDL

L'érosion se produit à une vitesse faible et constante pour un matériau homogène, si bien que l'émission instantanée correspond à l'évolution d'une couche très mince de matière, et que l'on peut tracer l'évolution en profondeur des concentrations des divers éléments présents dans l'échantillon.

Lors des analyses SDL, deux types de profils sont obtenus :

- Les profils quantitatifs des éléments constituant l'acier et celui de l'oxygène, exprimés en concentration atomique en fonction de la profondeur érodée, depuis la surface jusqu'au cœur de l'acier,
- Les profils qualitatifs de Fe, O, OH et des éléments constituant la solution de type « eau de mer » présents dans les couches superficielles, depuis la surface jusqu'au cœur de l'acier. Dans ce cas, chaque profil est présenté en intensité arbitraire normalisée par la lumière totale en fonction du temps d'érosion.

Par convention, on définit l'épaisseur de la couche de produits de corrosion à partir de l'intersection des profils de l'Oxygène et du Fer. Les profils de ces éléments se retrouvent donc dans les deux types de profils (qualitatifs et quantitatifs).

### II.5.3 Etude de la corrosion des aciers étudiés : analyse des résultats

Les essais d'immersion sont effectués sur des coupons prélevés dans les fils d'aciers. Les conditions d'essai sont identiques pour chaque matériau. Les surfaces exposées sont « brutes de réception ». Les coupons sont immergés dans l'eau de mer confinée durant 4 semaines. Les coupons sont des morceaux de fils de 3 à 4 cm de longueur. Les valeurs de perte de masse et les vitesses de corrosion ( $v_{\text{corr}}$ ) calculées sont indiquées dans le tableau II- 6. Ces données sont obtenues à partir de deux échantillons pour chaque matériau.

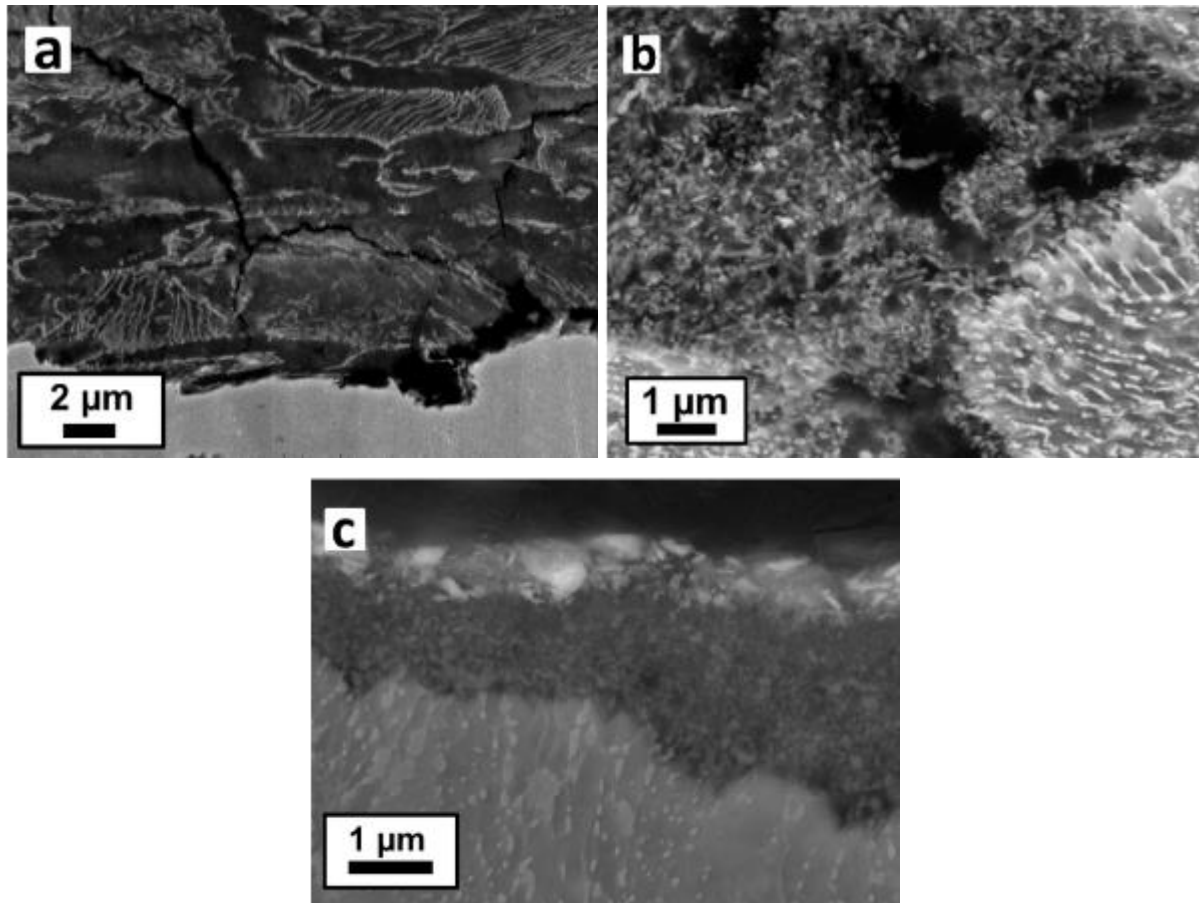
	Acier 1	Acier 2	Acier 3
Perte de masse ( $\times 10^{-2}$ )	$3,9 \pm 0,5$	$1,1 \pm 0,1$	$0,17 \pm 0,1$
$v_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )	$640 \pm 90$	$180 \pm 20$	$27 \pm 3$

*Tableau II-6. Valeurs des pertes de masse et vitesses de corrosion pour les trois matériaux*

Les vitesses de corrosion calculées sont plus importantes que celles mesurées en condition de service dans les conduites flexibles (inférieures à la dizaine de micromètres par an). Une des explications avancées pour expliquer cette différence sont les conditions hydrodynamiques de l'essai. En effet, il a été observé que la vitesse de corrosion sous dépôt de sidérite augmente avec la vitesse d'écoulement [16]. Le milieu est stagnant dans l'annulaire des conduites flexibles alors qu'il est en circulation continu dans la cellule d'essai d'immersion. Il faut également tenir compte de la variation de la vitesse de vitesse de corrosion au cours du temps. Cette vitesse est décroissante au cours du temps. La durée assez courte de l'essai d'immersion (4 semaines) ne permet pas de tenir compte de ces variations ce qui conduit à une surestimation des vitesses de corrosion calculées. Ces conditions d'essai, même si elles ne sont pas exactement représentatives du milieu annulaire, permettent de classer ces aciers vis-à-vis de leur résistance à la corrosion généralisée.

L'acier 1 présente la vitesse de corrosion la plus élevée. La vitesse de corrosion la plus faible est obtenue pour l'acier 3. La perlite globulaire semble posséder une meilleure résistance à la corrosion que la perlite lamellaire, ce qui confirme les résultats obtenus par Dugstad [17].

Des coupes métallographiques des coupons de corrosion sont réalisées afin d'observer la morphologie de la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ). Pour ces trois matériaux, la sidérite précipite à la surface de l'acier dans un réseau de cémentite non dissous, Figure II-31.



*Figure II-31. Morphologie de la sidérite dans l'acier 1 (a), 2 (b) et 3 (c)*

Afin d'évaluer le caractère protecteur ou non vis-à-vis de la corrosion de la couche formée, des analyses SDL sont réalisées sur des coupons de corrosion de l'acier 1 exposé en milieu confiné simulé et non confiné. Les Figure II-32 et Figure II-33 présentent les profils des éléments d'alliage de l'acier et des éléments présents dans la solution obtenus sur des coupons de corrosion exposés pendant 1 semaine. Ces analyses sont également effectuées sur des coupons immergés durant 2, 3 et 4 semaines. Les profils ainsi obtenus présentent les mêmes caractéristiques que ceux présentés ci-dessous bien qu'on note une augmentation de l'épaisseur de la couche de sidérite avec le temps.

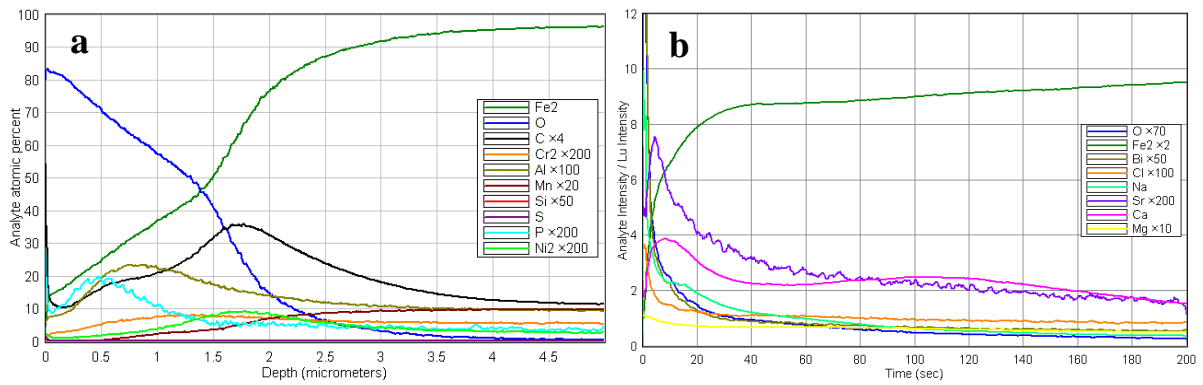


Figure II-32. Profil de la concentration des éléments d'alliage (a) et des éléments de la solution (b) après 1 semaine d'immersion en milieu confiné

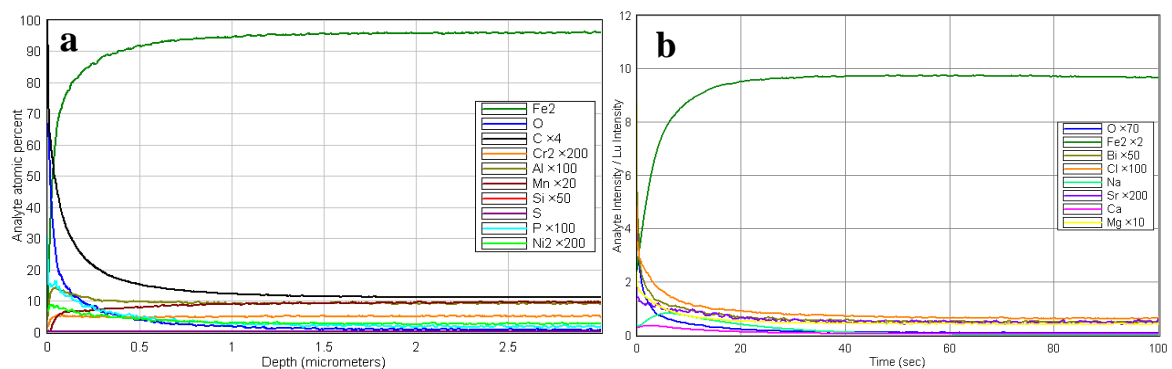


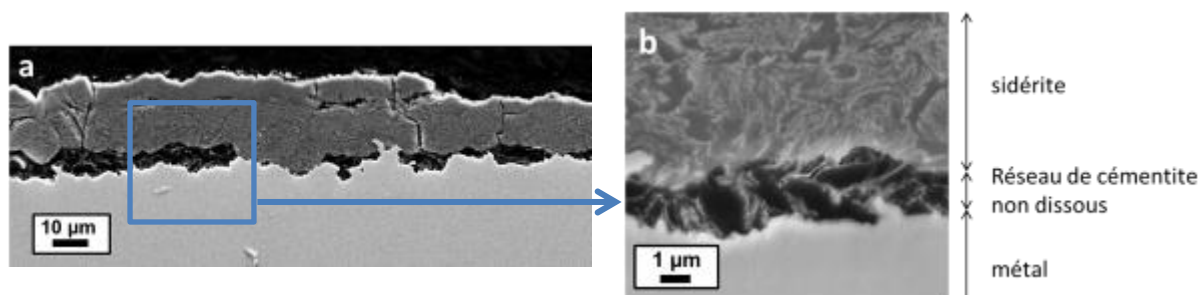
Figure II-33. Profil de la concentration des éléments d'alliage (a) et des éléments de la solution (b) après 1 semaine d'immersion en milieu non confiné

Les observations faites à partir des profils SDL sont résumées dans le Tableau II-7:

	Milieu confiné	Milieu non confiné
<b>Eléments présents dans la solution d' « eau de mer »</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pic de sodium et de chlore indiquant la présence de sels en surface</li> <li>- Pic de calcium et de strontium</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Eléments de la solution non présents dans la couche de produit de corrosion excepté le sodium et le chlore</li> </ul>
<b>Eléments d'alliage</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Epaisseur des produits de corrosion croissante avec la durée d'immersion</li> <li>- Présence de phosphore dans la couche de produits de corrosion</li> <li>- Présence d'un pic de carbone à l'interface sidérite/métal</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Epaisseur des produits de corrosion inférieure à 100 nm</li> <li>- Disparition du pic de phosphore</li> </ul>

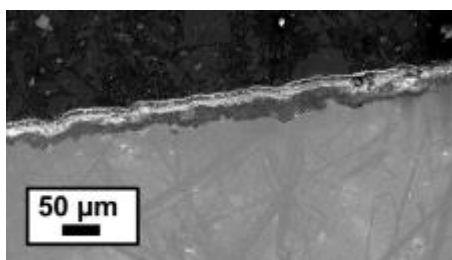
Tableau II-7. Résumé des analyses par SDL

Des coupes métallographiques sont réalisées sur ces coupons (Figure II-34 et Figure II-35). Pour permettre l'observation de la couche de sidérite formée en milieu non confiné, les échantillons d'immersion n'ont pas été nettoyés dans un bain aux ultra-sons. La couche formée en milieu non confiné est poreuse (Figure II-34a). Sur la Figure II-34b, on note la présence d'un réseau de cémentite non dissous et non rempli de sidérite à l'interface avec l'acier.



*Figure II-34. Observation de la couche de sidérite en milieu non confiné*

Au contraire, en milieu confiné, la couche de sidérite est adhérente au métal de base, comme le montre la Figure II-35.



*Figure II-35. Observation de la couche de sidérite en milieu confiné*

Ces observations ont été couplées à des analyses EDX, qui ont montré la présence de strontium et de calcium dans la couche de sidérite dans les deux types de milieu, ce qui corrobore les pics observés sur les profils SDL.

De ces différentes analyses, des hypothèses sur l'adhérence et le caractère protecteur de la couche de produits de corrosion constituée essentiellement de sidérite peuvent être faites :

- La présence du phosphore est liée à une couche de phosphatation contenant du zinc sur la surface des fils (couche de procédé). De ce fait, il peut être pris comme marqueur de la corrosion généralisée des échantillons. Sa présence est ainsi le signe d'une corrosion peu importante, ce qui est le cas du milieu confiné. En milieu non confiné les échantillons subissent une corrosion plus importante même si la couche de sidérite observée en milieu confiné est plus épaisse.
- Comme attendu d'après la bibliographie [18,19], un réseau de cémentite non dissoute rempli de sidérite est observé pour tous les aciers étudiés. Il est caractérisé par le pic de carbone en

surface sur le profil de concentration SDL de l'acier 1. Par ailleurs, ce pic est également observé sur des profils SDL réalisés sur des échantillons de l'acier 2 soumis aux mêmes conditions.

- La présence de strontium et de calcium indique la formation de carbonates de strontium et de calcium. Ces carbonates sont susceptibles de se former en milieu aqueux contenant du  $\text{CO}_2$  dissous. Dans une solution de  $\text{CaCl}_2$  sous 3 bar de  $\text{CO}_2$ , Ueda [20] montre notamment que du carbonate de fer précipite entre les lamelles de cémentite, tandis que la formation de carbonate de calcium est observée dans les plages ferritiques dans un acier ferrito-perlitique contenant 0,52% de carbone.
- L'absence de sidérite et de carbonates de calcium et de strontium en surface des échantillons immergés en milieu non confiné peut être expliquée par la non-adhérence de cette dernière au métal. Lors du nettoyage des échantillons après immersion cette couche a pu se détacher.

Les analyses SDL couplées à l'observation sur coupe au microscope électronique mettent en évidence la compétition entre vitesse de précipitation de la sidérite et vitesse de corrosion dans la formation d'un dépôt protecteur. En milieu non confiné, avant d'atteindre localement une concentration en ions  $\text{Fe}^{2+}$  suffisante pour la précipitation de la sidérite, la vitesse de corrosion est importante. Un couplage galvanique entre cémentite et ferrite entraîne la dissolution préférentielle de la ferrite. Il y a formation au contact de l'acier d'un réseau de cémentite non dissoute exempte de sidérite ce qui confère au dépôt de sidérite un caractère non protecteur. En milieu confiné, le film protecteur et adhérent de sidérite est caractérisé par la formation d'un réseau de cémentite non dissoute rempli de sidérite. En milieu confiné, le niveau de sursaturation en ions  $\text{Fe}^{2+}$  est élevé, la vitesse de précipitation de la sidérite est plus élevée que la vitesse de corrosion. Ces conclusions sont en accord avec les travaux de Crolet [18] décrits dans le chapitre I. La présence d'un film protecteur vis-à-vis de la corrosion joue un rôle déterminant dans l'amorçage de la corrosion localisée.

### **Influence de la microstructure des aciers sur la vitesse de corrosion**

Les pertes de masse mesurées sont plus importantes pour l'acier 1 que pour les aciers 2 et 3. Dans la perlite, il existe un couplage galvanique entre la cémentite et la ferrite entraînant la dissolution préférentielle de la ferrite. La cémentite joue le rôle de cathode. L'observation de la surface des aciers exposés au milieu confiné montre clairement cette dissolution préférentielle (Figure II-36). L'effet du couplage galvanique est fortement dépendant du rapport des surfaces entre les deux phases. Plus la surface de la cathode est grande, plus le courant galvanique est important. La surface active des cathodes est plus importante dans l'acier 1 que pour les aciers 2 et 3 du fait de la présence de la perlite sous forme lamellaire. Le schéma de la Figure II-37 illustre cette différence entre les rapports de surface cathodique et anodique entre les aciers.

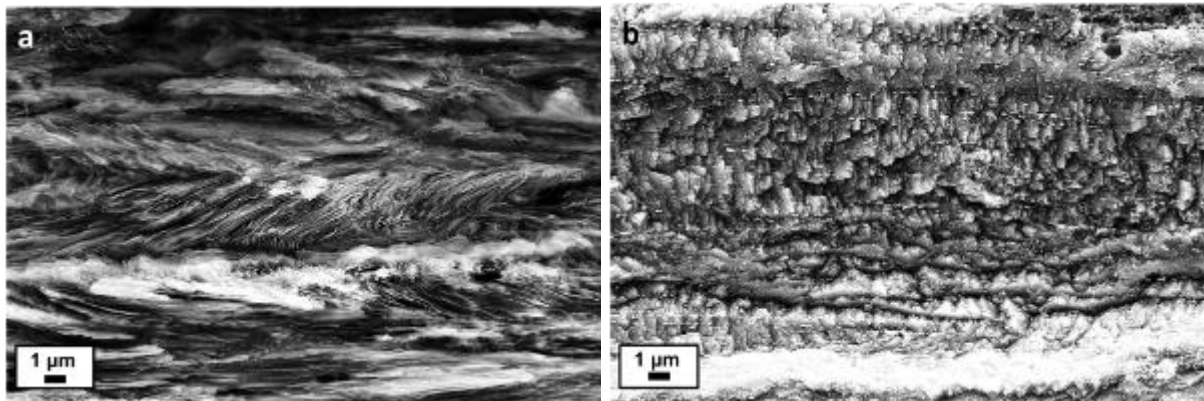


Figure II-36. Surface des aciers 1 (a) et 3 (b) exposées au milieu confiné pendant 1 semaine

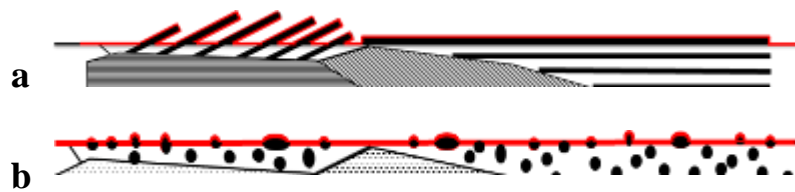


Figure II-37. Schématisation de la surface active d'un acier présentant une perlite lamellaire (a) et une perlite globulaire (b)

La différence de vitesse de corrosion entre les aciers 2 et 3 est à relier à la proportion de ferrite présente dans ces deux aciers. Il existe également un effet de couplage galvanique entre les plages perlitiques, plus cathodiques, et les plages ferritiques. Plus la teneur en carbone de l'acier est élevée, plus la proportion de perlite est importante et par conséquent plus le couplage galvanique sera fort. Ainsi l'acier 3 est le matériau qui possède la meilleure résistance à la corrosion.

L'hétérogénéité de la microstructure entraîne des cinétiques de dissolution qui peuvent localement être différentes à l'échelle de quelques grains. Afin d'évaluer l'influence de cette hétérogénéité sur l'acier 1, des essais d'immersion d'une durée de 1 mois sont effectués. Les échantillons sont constitués des fûts d'éprouvettes cylindriques. Ces échantillons ont été polis jusqu'au micron avant immersion dans la solution d'eau de mer synthétique confinée et saturée en  $\text{CO}_2$ . Après immersion, les échantillons sont nettoyés aux ultra-sons dans l'éthanol. L'observation macroscopique permet de mettre en évidence une dissolution plus importante dans le plan TC-DL, soit dans l'épaisseur du fil, comme indiqué sur le schéma de la Figure II-38. A cet endroit de l'éprouvette, les lamelles de cémentite sont orientées parallèlement à la direction de laminage et à la direction travers long (TL).

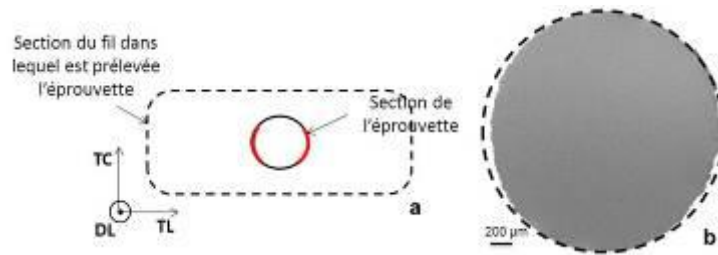


Figure II-38. Schéma (a) et micrographie MEB (b) de la section de l'éprouvette dans le plan TC-TL. En rouge sont indiqués les sites préférés d'amorçages de la dissolution pour les échantillons non pré-déformés.

Sur la Figure II-39a, on observe que la dissolution est favorisée:

- Dans les colonies de perlite dont les lamelles de cémentite sont favorablement orientées (parallèle à la direction de laminage)
- Dans les colonies de perlite grossière, orientée ou légèrement inclinée par rapport à la direction de laminage, possédant un espace interlamellaire inférieur à 100 nm
- Dans la phase ferritique

Comme l'illustre la Figure II-39a, les lamelles de cémentite agissent comme des barrières à la dissolution dans une direction perpendiculaire à celles-ci (zones rouges du schéma). En résumé, la dissolution dépend d'un point de vue microstructural de l'espace interlamellaire et de l'orientation des lamelles de cémentite par rapport à la surface dans un acier à perlite lamellaire.

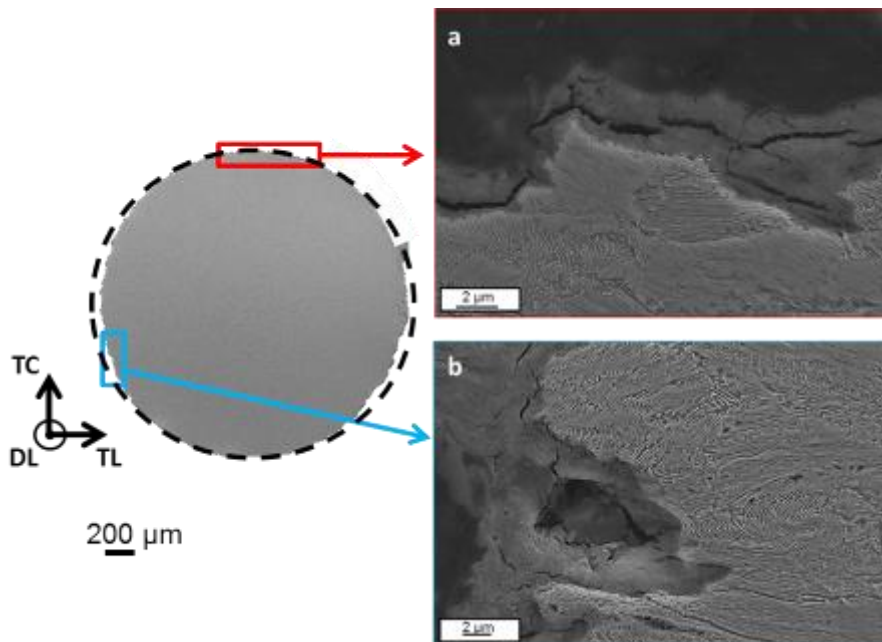


Figure II-39. Micrographie MEB de la section d'une éprouvette non pré-déformée dans le plan TC-TL



Pour les aciers 2 et 3, la globularisation de la cémentite induite par les traitements thermiques conduit à une microstructure plus homogène. Les paramètres microstructuraux influant sur les cinétiques de dissolution sont, dans ce cas, la répartition des globules de cémentite et la proportion de plages ferritiques. Au cours d'essai d'exposition de la surface des aciers ferrito-perlitiques globularisés, nous pouvons observer que la dissolution semble également dépendre de l'orientation cristallographique des grains de ferrite. Les essais menés n'ont pas pu mettre en évidence l'influence de l'orientation cristallographique ou de la répartition et de la taille des globules de cémentite. Cependant, il est fort probable qu'une répartition homogène des carbures conduise à une meilleure résistance à la corrosion de ces aciers.

## II.6 Conclusions

Dans ce chapitre les matériaux de l'étude ont été présentés. Il s'agit d'aciers ferrito-perlitiques qui présentent une forte anisotropie microstructurale. Ils se différencient par la structure de la perlite, qui est soit lamellaire soit globulaire. L'endommagement mécanique se localise principalement dans la phase ferritique pour tous ces matériaux. Cependant, la perlite joue un rôle important dans les mécanismes de déformation. La forte localisation de la plasticité dans la phase ferritique entraîne la rupture par cisaillement des lamelles de cémentite de la perlite grossière, tandis que la perlite fine montre un comportement plus ductile. Dans la perlite globulaire, nous avons observé la formation de nano-cavités aux interfaces ferrite/cémentite. Leur croissance et coalescence entraîne l'amorçage de microfissures.

Dans le milieu de référence choisi, nous avons montré qu'une couche protectrice vis-à-vis de la corrosion se forme en milieu confiné. Cette couche est constituée de carbonate de fer précipité dans un réseau non dissous de cémentite. Cette couche a un rôle primordial dans l'amorçage de la corrosion localisée. Nous avons aussi observé que la morphologie de la perlite influence la vitesse de dissolution des aciers.

Dans la suite, ces matériaux présentant un comportement mécanique et électrochimique différents seront étudiés. L'étude de la CSC permettra d'analyser l'influence des paramètres métallurgiques sur la tenue à la CSC de ces matériaux. Nous nous intéresserons particulièrement au comportement de ces aciers sous polarisation cathodique. En effet, nous pouvons envisager que les chemins de dissolution et de diffusion et piégeage de l'hydrogène seront différents selon que l'on s'intéressera à une structure lamellaire ou globulaire. Afin d'étudier ces phénomènes, des éprouvettes lisses et micro-entaillées seront sollicitées en traction lente.

## II.7 Références

- [1] W. Fu, T. Furuhashi, T. Maki, Effect of Mn and Si Addition on Microstructure and Tensile Properties of Cold-rolled and Annealed Pearlite in Eutectoid Fe-C Alloys, *ISIJ Int.* 44 (2004) 171–178. doi:10.2355/isijinternational.44.171.
- [2] D.A. Porter, K.E. Easterling, G. Smith, Dynamic studies of the tensile deformation and fracture of pearlite, *Acta Mater.* 26 (1978) 1405–1422.
- [3] M. Dollar, I.M. Bernstein, A.W. Thompson, Influence of deformation substructure on flow and fracture of fully pearlitic steel, *Acta Metall.* 36 (1988) 311–320. doi:10.1016/0001-6160(88)90008-9.
- [4] L.E. Miller, G.C. Smith, Tensile fractures in carbon steels, *J. Iron Steel Inst.* 208 (1970) 998–1005.
- [5] A. Hohenwarter, A. Taylor, R. Stock, R. Pippan, Effect of Large Shear Deformations on the Fracture Behavior of a Fully Pearlitic Steel, *Metall. Mater. Trans. A.* 42 (2011) 1609–1618. doi:10.1007/s11661-010-0541-7.
- [6] D.S. Fields, W.A. Backofen, Determination of strain hardening characteristics by torsion testing, *Proceeding ASTM.* 57 (1957) 1259–1272.
- [7] J.J. Jonas, F. Montheillet, L.S. Toth, C. Ghosh, Effects of varying twist and twist rate sensitivities on the interpretation of torsion testing data, *Mater. Sci. Eng. A.* 591 (2014) 9–17. doi:10.1016/j.msea.2013.10.069.
- [8] N. Guo, B. Luan, Q. Liu, Influence of pre-torsion deformation on microstructures and properties of cold drawing pearlitic steel wires, *Mater. Des.* 50 (2013) 285–292. doi:10.1016/j.matdes.2013.02.047.
- [9] T. Magnin, *Advances in Corrosion-Deformation Interactions*, Materials , Trans Tech Publications Ltd, 1996.
- [10] R.N. Parkins, M. Elices, V. Sanchez-Galvez, L. Caballero, Environment sensitive cracking of pre-stressing steels, *Corros. Sci.* 22 (1982) 379–405. doi:10.1016/0010-938X(82)90017-8.
- [11] E.M. Gutman, G. Solovioff, D. Eliezer, The mechanochemical behavior of type 316L stainless steel, 38 (1996) 1141–1145.
- [12] D. Large, R. Sabot, X. Feaugas, Influence of stress–strain field on the dissolution process of polycrystalline nickel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution: An original in situ method, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7746–7753. doi:10.1016/j.electacta.2006.12.064.
- [13] D. Le Friant, *Fissuration assistée par l'hydrogène et Corrosion sous contrainte des aciers de pipelines*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne, 2000.

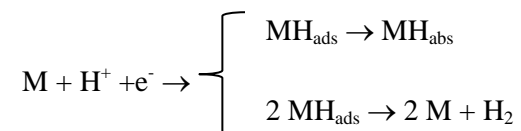
- [14] F. Vucko, Etude expérimentale et modélisation des effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques et le comportement en fatigue d'un acier à haute limite d'élasticité, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2014.
- [15] W. Grimm, Nouvelle lampe à décharge lumineuse pour l'analyse spectrale d'émission, *Spectrochim. Acta.* 23B (1968) 443.
- [16] D.A. López, T. Pérez, S.N. Simison, The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO<sub>2</sub> corrosion. A state-of-the-art appraisal, *Mater. Des.* 24 (2003) 561–575. doi:10.1016/S0261-3069(03)00158-4.
- [17] A. Dugstad, H. Hemmer, M. Seiersten, Effect of steel microstructure upon corrosion rate and protective iron carbonate film formation, *Corr. NACE Conf.* (2000) Paper 24.
- [18] J.. Crolet, N. Thevenot, S. Netic, Role of conductive corrosion products on the protectiveness of corrosion layers., *Corr. NACE Conf.* (1996) Paper 4.
- [19] J.L. Mora-mendoza, S. Turgoose, Fe 3 C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO<sub>2</sub> systems under turbulent flow conditions, 44 (2002) 1223–1246.
- [20] M. Ueda, H. Takabe, Effect of environmental factor and microstructure on morphology of corrosion products in CO<sub>2</sub> environments, *Corr. NACE Conf.* (1999) Paper 13.

## **Chapitre III Effet de l'hydrogène**



### III.1 Introduction

La CSC se produit dans les systèmes matériau/environnement dans lesquels un phénomène de corrosion localisée est possible. De manière générale, la corrosion résulte d'une réaction anodique de dissolution et d'une réaction cathodique. En milieu désaéré, cette dernière est la réduction de l'eau qui peut conduire à un dégagement d'hydrogène. A ces réactions électrochimiques peut s'ajouter une réaction chimique d'hydrolyse des cations dissous qui produit des protons  $H^+$  et abaisse ainsi le pH de la solution. Dans un matériau qui présente une passivité ou pseudo-passivité, la déformation plastique est à l'origine de la rupture locale du film passif à sa surface. La réduction des protons à la surface du métal mis à nu est l'étape nécessaire à l'adsorption puis l'absorption de l'hydrogène dans le matériau. Une partie de cet hydrogène peut se recombinaison sous forme de dihydrogène. Les réactions suivantes résument ces processus :



Sous polarisation cathodique, les réactions d'absorption et de dégagement d'hydrogène sont prépondérantes et peuvent conduire à des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène. A potentiel libre, la dissolution localisée et l'hydrolyse des cations métalliques produisent une grande quantité de protons. De fortes concentrations d'hydrogène absorbé peuvent être ainsi atteintes localement en pointe de fissure comme l'on démontré Brass et al. Sur des aciers HSLA [1]. La contribution de l'hydrogène peut conduire à un mécanisme de CSC assisté par l'hydrogène. Afin de déterminer la part jouée par l'hydrogène dans les mécanismes de CSC, il est important de mettre en évidence les mécanismes de fragilisation par hydrogène (FPH) des matériaux de l'étude.

Dans ce but, des essais de traction lente ont été effectués sous polarisation cathodique sur les différents aciers considérés. Après avoir rappelé le rôle de l'hydrogène dans les mécanismes de fissuration des aciers en général, nous discuterons plus spécifiquement des mécanismes de FPH des aciers perlitiques globularisés et lamellaires. Ensuite, les résultats des essais de traction lente et les analyses fractographiques et microstructurales des aciers seront présentées. Une attention particulière sera portée à l'influence de la plasticité et de l'anisotropie microstructurale à une échelle microscopique et macroscopique au travers des résultats obtenus sur l'acier 1. Le comportement de l'acier 1 sera comparé à celui des deux autres matériaux pour évaluer l'influence de la morphologie des carbures. La comparaison entre les comportements des aciers 2 et 3 permettra d'évaluer l'effet bénéfique ou délétère de la présence de la phase ferritique vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène.

## III.2 Rôle de l'hydrogène dans les mécanismes de fissuration

Le rayon atomique de l'hydrogène est du même ordre de grandeur que la taille des sites interstitiels dans un réseau métallique. L'hydrogène peut donc entrer facilement en solution d'insertion dans les sites tétraédriques d'un métal à structure cubique centrée. La mobilité de l'atome d'hydrogène est très élevée. Il diffuse par sauts d'un site interstitiel à un autre. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la ferrite est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ . L'hydrogène présente également une faible solubilité dans le fer, ce qui entraîne une tendance de l'hydrogène à ségréger dans les défauts microstructuraux. Ses propriétés électroniques particulières lui confèrent également un volume molaire partiel élevé, malgré sa petite taille, ce qui tend à générer des distorsions du réseau cristallin.

### III.2.1 Mode de transport de l'hydrogène

#### Diffusion sous contrainte

Troiano [2] a observé une corrélation entre la position du maximum des contraintes triaxiales et celle d'amorçage de fissures sous hydrogène. Dans les régions de fortes contraintes hydrostatiques de tension, le potentiel chimique de l'hydrogène en solution solide est diminué ce qui entraîne une augmentation du flux d'hydrogène diffusible vers ces zones et une augmentation locale de la concentration en hydrogène. Ainsi le flux d'hydrogène  $J$  peut alors s'exprimer [3] :

$$J = D \nabla C + \frac{D C \bar{V}_H}{RT} \nabla \sigma_h \quad (1)$$

Avec  $D$  le coefficient de diffusion de l'hydrogène,  $C$  la concentration en hydrogène,  $\bar{V}_H$  le volume molaire de l'hydrogène,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température et  $\sigma_h$  la contrainte hydrostatique définie comme suit :

$$\sigma_h = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (2)$$

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène est le plus souvent mesuré expérimentalement, par analyse d'essais de perméation, c'est-à-dire par l'analyse de l'évolution en fonction du temps du flux d'hydrogène au travers d'une paroi métallique.

#### Transport par les dislocations

Le transport de l'hydrogène par les dislocations a été suggéré pour la première fois par Bastien et Azou [4]. Kumnick et Johnson [5] ont montré au moyen d'essais de perméation que le piégeage de l'hydrogène dépend de la déformation plastique du matériau. L'augmentation de la densité de dislocations associée à la déformation plastique d'un matériau mis au contact de l'hydrogène se traduit



par une augmentation importante de la concentration en hydrogène dans la zone plastifiée. Ce mode de transport a été mis en évidence par la mesure du flux de désorption du tritium pré-introduit dans une éprouvette soumise à un essai de traction [6]. Tien [7] montre que les dislocations en mouvement ne doivent pas dépasser une vitesse critique  $v_c$  fonction de l'énergie de piégeage, du coefficient de diffusion réticulaire et de la température pour que le transport de l'hydrogène soit effectif.

Maier et al [8] ont également évalué l'influence de la vitesse de déformation sur la sensibilité d'un acier contenant de la cémentite globularisée à 0.89% de carbone. Ils ont noté que la perte de ductilité est d'autant plus importante que la vitesse de déformation est basse. L'effet plus fragilisant de l'hydrogène aux faibles vitesses de déformation est expliqué par l'activation du mécanisme de transport de l'hydrogène par les dislocations. Le transport de l'hydrogène par les dislocations peut conduire localement à des surconcentrations d'hydrogène dans le matériau au niveau des obstacles tels que les carbures, qui bloquent le mouvement des dislocations.

### III.2.2 Piégeage de l'hydrogène dans les aciers ferrito-perlitiques

La faible solubilité et la grande mobilité de l'hydrogène sont à l'origine des phénomènes de piégeage de l'hydrogène dans les aciers ferritiques. Le piégeage de l'hydrogène est associé à une diminution de sa mobilité, qui dépend de l'énergie de piégeage. Le phénomène de piégeage a pour conséquence d'augmenter la solubilité apparente de l'hydrogène, de diminuer sa diffusivité apparente et de favoriser les phénomènes de concentration locale qui sont à l'origine des phénomènes de fragilisation par hydrogène. La répartition de l'hydrogène dans les pièges va dépendre de l'énergie de liaison et de la concentration d'hydrogène dans les sites du réseau avoisinant le piège.

Les pièges sont classés suivant leur énergie de piégeage comme réversibles ou irréversibles. Conventionnellement, cette distinction est arbitraire. Les pièges réversibles ont une énergie de piégeage faible. Ce type de piège relâche l'hydrogène piégé dans la matrice dès que l'activité externe d'hydrogène diminue. Les sites de piégeage irréversibles se caractérisent par une forte énergie de piégeage; l'hydrogène piégé a une probabilité très faible d'être libéré dans la matrice à la température ambiante.

Des techniques expérimentales permettent de localiser les sites de piégeages et d'en déterminer les grandeurs caractéristiques. Il existe en particulier l'autoradiographie au tritium et les techniques de perméation et de thermo-désorption.

Dans les aciers perlitiques (perlite lamellaire ou globulaire), les sites de piégeage réversibles sont principalement les interfaces matrice/carbures mais on retrouve également les dislocations, les joints de grains ou les inclusions de type MnS [9,10]. La technique de thermo-désorption (TDS) permet d'identifier la nature des pièges et de quantifier leur énergie de piégeage. Cette technique consiste à

chauffer un échantillon à une vitesse de montée en température donnée et d'étudier le flux sortant d'hydrogène. Des résultats de thermo-désorption [11,12] montrent l'apparition de deux pics de désorption dans les aciers perlitiques tréfilés. Les énergies de piégeage calculées à partir de ces pics sont de 26.8 kJ/mol et 66.3 kJ/mol et sont attribués respectivement aux piégeages par les dislocations et par les interfaces ferrite/cémentite.

L'autoradiographie est une technique permettant de visualiser directement la répartition de l'hydrogène au sein d'une microstructure. Elle repose sur l'activation, par le rayonnement  $\beta$  du tritium (isotope de l'hydrogène), des grains de bromures d'argent sur un film déposé sur la surface du matériau préalablement chargé en tritium. Le et Bernstein [13] ont utilisé cette technique pour étudier l'influence de la déformation plastique sur le piégeage de l'hydrogène aux interfaces carbures/matrice dans un acier ferrito-perlitique contenant 0,18 % de carbone. En l'absence de déformation plastique, l'hydrogène ségrége aux interfaces entre la matrice et les carbures et les inclusions type MnS et  $Al_2O_3$ . L'accumulation d'hydrogène sur les défauts microstructuraux tels que les carbures est plus importante lorsque le matériau est sollicité au-delà de la striction. Luu et Wu [14] ont également observé au moyen de cette technique, une localisation préférentielle des atomes d'hydrogène aux interfaces ferrite/carbures dans deux aciers contenant 0,45% de carbone : l'un normalisé (perlite lamellaire) et l'autre recuit (perlite globulaire). Ichitani et Kanno [15] ont fait les mêmes observations par la technique de micro-impression qui utilise la capacité de l'hydrogène à réduire les ions argent pour mettre en évidence la répartition des atomes d'hydrogène. Ils montrent également par des essais de perméation que le coefficient de diffusion apparent diminue avec l'augmentation de la teneur en carbone. Cette diminution est attribuée au piégeage de l'hydrogène sur les carbures, la fraction volumique des carbures et la quantité d'interfaces augmentant avec la teneur en carbone. Ces résultats appuient ceux de Johnson et al. [16] et Jeng et al. [9] qui observent également que la solubilité apparente de l'hydrogène et le nombre de pièges augmentent avec la fraction d'interfaces ferrite/cémentite. Les valeurs de coefficient de diffusion et de solubilité mesurées par des essais de perméation sont indiquées dans le Tableau III-1.  $S_v$  représente la surface spécifique d'interfaces.

Lee et Chan [17] et Tau et Chan [18] ont étudié l'influence de la microstructure sur le coefficient de diffusion d'un acier AISI 4130 (contenant 0,30% de carbone) laminé à froid et constitué d'une microstructure en bandes ferrite/perlite. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène est mesuré dans les trois directions suivantes : parallèle à la direction de laminage (L), parallèle à la direction transverse (T) et perpendiculaire à la direction de laminage (S). Leurs résultats sont résumés dans le Tableau III-2. Les plus faibles valeurs du coefficient de diffusion obtenues dans la direction normale au laminage sont expliquées par un retard à la diffusion dû à un effet barrière de la structure perlitique.

Acier	Teneur en carbone (%)		$D_{eff}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$C_{app}$ (mol H.m <sup>-3</sup> )	$S_v$ (mm <sup>-1</sup> )	Références
<b>S45C normalisé</b>	0,45		2,78 x10 <sup>-6</sup>	1.29	-	[14]
<b>S45C Sphéroïdisé</b>	0,45		3,50 x10 <sup>-6</sup>	1.13	-	
<b>Perlite-AISI 1090</b>	0,93	grossière	13,7 x10 <sup>-6</sup>	1.13	4 800	[9]
		intermédiaire	5,97 x10 <sup>-6</sup>	1.84	12 360	
		fine	2,56 x10 <sup>-6</sup>	2.57	23 700	
<b>Sphéroïdisé-AISI 1050</b>	0,49		2,12 x10 <sup>-6</sup>	1.47	608	
			1,66 x10 <sup>-6</sup>	1.39	2 180	
<b>Perlite-AISI 1050</b>	0,49		9,5 x10 <sup>-6</sup>		5 800	
			7,2 x10 <sup>-6</sup>		10 000	
<b>Sphéroïdisé - AISI 1035</b>	0,34		3,40 x10 <sup>-6</sup>	0.85	596	[16]
<b>Sphéroïdisé - AISI 1050</b>	0,49		2,18 x10 <sup>-6</sup>	0.75	607	
<b>Acier hypo-eutectoïde</b>	0,29	(microstructure lamellaire)	5,4 x10 <sup>-6</sup>	1.42	-	[15]
<b>SAE 1008</b>	0,08	Perlite globulaire	3,47 x10 <sup>-6</sup>	0.29	-	[19]
		Perlite lamellaire	6,43 x10 <sup>-6</sup>	0.17	-	

Tableau III-1. Valeurs des coefficients de diffusion ( $D_{eff}$ ) et de solubilité apparente ( $C_{app}$ ) de l'hydrogène dans des aciers hypo-eutectoïdes constitués de perlite lamellaire ou de perlite globulaire mesurées par perméation à température ambiante

Acier	Direction	$D_{eff}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Références
<b>AISI 4130 (structure en bandes)</b>	L	15.9 x10 <sup>-7</sup>	[17]
	T	16.8 x10 <sup>-7</sup>	
	S	6.5 x10 <sup>-7</sup>	
<b>AISI 4130 (structure en bandes)</b>	L	7.73 x10 <sup>-7</sup>	[18]
	T	4.24 x10 <sup>-7</sup>	
	S	2.16 x10 <sup>-7</sup>	
<b>AISI 4130 (structure aléatoire)</b>	L	5.16 x10 <sup>-7</sup>	
	T	5.38 x10 <sup>-7</sup>	
	S	5.51 x10 <sup>-7</sup>	

Tableau III-2. Valeurs des coefficients de diffusion ( $D_{eff}$ ) de l'hydrogène dans l'acier AISI 4130 mesurées par perméation à température ambiante

### III.2.3 Notion de concentration critique en hydrogène

Preyssoire [20] a introduit la notion de concentration critique en hydrogène. Il a émis l'hypothèse que la fissuration se produit à la pointe d'un défaut lorsqu'une concentration critique en hydrogène est atteinte. Il s'agit de la concentration minimale en hydrogène à partir de laquelle la force cohésive

devient inférieure à la contrainte totale (somme des contraintes appliquées et résiduelles). Cette notion pourrait être utile pour expliquer le rôle de certains paramètres métallurgiques. Malheureusement, la mesure de la quantité d'hydrogène globale ne peut pas rendre compte de ce qui se passe localement à la pointe d'un défaut.

#### III.2.4 Modèles des mécanismes de fissuration assistée par l'hydrogène

Trois grandes classes de mécanismes de fissuration assistée par l'hydrogène sont décrits dans la littérature : rupture d'une phase fragile (hydrure), rupture par diminution des forces de cohésion (HEDE) et rupture par augmentation locale de la plasticité (AIDE – HELP). Ces modèles sont notamment présentés et analysés par Lynch dans un article de synthèse [21]. Le modèle basé sur la rupture de phase fragile ne sera pas abordé ici. En effet, ce modèle est basé sur la formation d'hydrure qui ne peut pas se former dans le type d'acier étudié. Les hydrures ne se forment que dans les matériaux Vb de la classification périodique de Medeleïv et pour les alliages de titane et de zirconium [22].

##### III.2.4.1 *Hydrogen-Enhanced Decohesion (HEDE)*

Ce mécanisme est basé sur les travaux de Troiano [2]. Cette théorie repose sur le fait que l'hydrogène cathodique introduit en fond de fissure lors des processus de corrosion s'accumule et réduit les forces de cohésion interatomique. Les modèles de décohésion reposent sur un principe de base : la rupture fragile intervient lorsque les contraintes locales dépassent les forces de liaisons interatomiques, ces dernières étant réduites par la présence d'hydrogène atomique dans le réseau cristallin. Par ce modèle, il est possible d'expliquer des comportements fragiles (clivage).

##### III.2.4.2 *Adsorption-Induced Dislocation-Emission (AIDE)*

Ce modèle a été proposé par Lynch [23]. Il est basé sur l'affaiblissement des liaisons atomiques en pointe de fissure, dû à l'adsorption d'hydrogène. L'hydrogène adsorbé facilite l'émission de dislocations. A cela vient s'ajouter la formation et la croissance de microcavités en pointe de fissure, dont la coalescence provoque une avancée de fissure. Les cupules résultant de ce type de fissuration apparaissent plus petites que celles dues à la rupture ductile du matériau dans un environnement inerte.

##### III.2.4.3 *Hydrogen-Enhanced Localised Plasticity (HELP)*

Beachem et Birnbaum [24,25] suggèrent que le mouvement des dislocations est facilité par la présence d'hydrogène. L'hydrogène est localisé en pointe de fissure où les contraintes hydrostatiques sont les plus élevées et où l'entrée de l'hydrogène dans le matériau est facilitée par l'émergence de plans de glissement. L'hydrogène augmente la mobilité des dislocations et diminue localement la contrainte

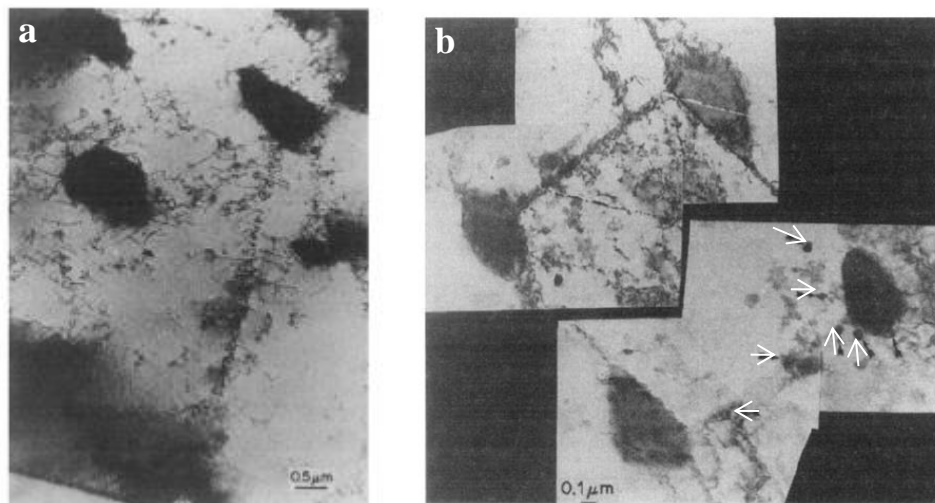
d'écoulement. La rupture est ductile et se produit par cisaillement dans ces régions adoucies. La propagation des fissures se fait par succession de cisaillement le long des plans de glissement. La fissure peut être transgranulaire ou intergranulaire suivant que l'hydrogène se localise à l'intérieur des grains ou aux joints de grains. Cette idée est appuyée par des observations qui ont montré des ruptures ductiles attribuables à la fragilisation par l'hydrogène. Le matériau ne devient pas fragile mais subit une perte de ductilité.

### III.2.5 Comportement sous hydrogène des aciers perlitiques globularisés

De nombreux auteurs [26,27] ont observé une perte de ductilité des aciers perlitiques globularisés, se traduisant macroscopiquement par une réduction de l'allongement à rupture, lors d'essais de traction lente menés sous chargement cathodique. Cependant, au niveau microscopique, le mode de rupture reste identique à celui observé à l'air. La rupture ductile des matériaux peut être divisée en trois étapes : (i) la formation, (ii) la croissance et (iii) la coalescence de micro-cavités. Ce mode de rupture est amorcé lors du développement de la striction au cours d'un essai de traction. De nombreuses études montrent que l'hydrogène assiste la rupture ductile des aciers perlitiques globularisés, en accélérant l'une de ces trois étapes [27–30]. Cialone et Asaro [27] ont observé, pour un allongement macroscopique donné, un plus grand nombre de microcavités avec l'augmentation de la concentration en hydrogène, menant à la rupture prématurée du matériau à un plus faible allongement macroscopique en présence d'hydrogène. Ils suggèrent que l'hydrogène diminue les forces de cohésion interfaciales entre les carbures et la matrice. Garber et al. [29] suggèrent que la formation de microcavités n'est pas affectée par l'hydrogène mais que ce dernier accélérerait le processus de croissance et de coalescence des cavités.

Différentes études [8,27,29,31] mettent en évidence une perte de ductilité due à des effets de l'hydrogène seulement si le chargement cathodique et la déformation plastique sont appliqués simultanément. Il est bien établi que l'hydrogène affecte la mobilité des dislocations et leur arrangement [32] et qu'il peut être transporté par les dislocations durant la déformation plastique du matériau [26]. Ce mode de transport de l'hydrogène conduit à une accumulation d'hydrogène aux interfaces ferrite/cémentite permettant de réduire les forces de cohésion entre la matrice et le carbure. Ainsi la nucléation de microcavités est favorisée [33]. Le transport de l'hydrogène par les dislocations permet aussi une localisation de la plasticité au niveau des carbures. Cette localisation de la plasticité favorise la croissance des cavités [8,29]. Le et Bernstein [32] ont observé, dans un acier perlitique globularisé chargé cathodiquement et déformé à 8% de déformation plastique (Figure III-1), une forte localisation de la plasticité aux interfaces des carbures et de la matrice résultant de l'empilement des dislocations sur les carbures. L'utilisation de la technique de micro-autoradiographie a permis de

mettre en évidence de l'hydrogène piégé sur ces structures de dislocations. Ces auteurs confirment ainsi le rôle joué par l'hydrogène dans la croissance de micro-cavités.



*Figure III-1. Arrangement des dislocations dans une éprouvette chargée cathodiquement et ayant subi une déformation plastique de 8% (a) et micro-autoradiographie de l'hydrogène (b) montrant le piégeage de l'hydrogène sur les dislocations. Les flèches indiquent la présence d'hydrogène [32].*

Le rôle du transport par les dislocations est bien établi dans les structures à cubiques faces centrées, où la diffusion réticulaire est limitante. Ce n'est pas le cas dans les structures à cubiques centrés dans lesquels la diffusion réticulaire est rapide. Dans ce cas, on peut en revanche observer une surconcentration locale dans les zones de fortes densités de dislocations, par piégeage (réversible) dans le cœur et/ou dans le champ de contrainte des dislocations. Nous pouvons ainsi retenir que les interactions hydrogène-dislocations semblent jouer un rôle important dans les mécanismes mis en jeu lors de la fragilisation par l'hydrogène des aciers perlitiques globularisés.

### III.2.6 Comportement sous hydrogène des aciers perlitiques lamellaires

Toribio et al. [34] ont étudié le phénomène de fragilisation par l'hydrogène d'aciers de composition eutectoïde. Ils relient la taille et la localisation de la zone affectée par l'hydrogène à la distribution des contraintes hydrostatiques en pointe de fissure, à partir d'essais de traction lente sur différentes géométries d'entaille. Ils suggèrent ainsi que la diffusion de l'hydrogène assistée par le gradient de contrainte en fond de fissure permet d'obtenir, dans ces zones, une concentration locale en hydrogène suffisante pour entraîner la propagation de fissures.

#### Effet de la mise en forme à froid

De nombreuses études sont consacrées au comportement d'aciers tréfilés de composition eutectoïde sous polarisation cathodique, afin d'identifier les mécanismes mis en jeu lors de la fragilisation par l'hydrogène. Ces matériaux sont utilisés comme renfort dans les bétons précontraints ou dans les

câbles de ponts suspendus. Pour ces applications, les fils d'acier peuvent être exposés à des milieux corrosifs (milieu alcalins ou corrosion atmosphérique).

Cherry et Price [35] observent des effets de l'hydrogène à partir du développement de la striction sur des aciers perlitiques tréfilés dans les milieux alcalins. Ils suggèrent que les délaminations résultent de la rupture ductile par cisaillement de la perlite. La rupture est ductile malgré l'observation d'une perte de ductilité marquée par une réduction de l'allongement à rupture. Les essais ont été menés sur des éprouvettes pré-chargées en hydrogène et la traction était effectuée à l'air. Les concentrations atteintes en hydrogène ne sont pas suffisantes pour observer des effets significatifs de l'hydrogène. D'autre part, les essais de traction lente sont effectués à une vitesse de déformation de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Cette vitesse est sans doute trop élevée pour que des effets de l'hydrogène se manifestent. En effet, la FPH est connue pour être dépendante de la vitesse de déformation à cause du rôle présumé du transport de l'hydrogène par les dislocations [36].

Toribio et al. [37–42] ont largement étudié le comportement des aciers tréfilés sous polarisation cathodique. A partir d'essais de traction lente, ils observent une rupture ductile des éprouvettes avec la présence de quelques facettes de clivage [43–45]. Le nombre de délaminations semble augmenter avec la concentration en hydrogène. Cherry et Price [35] observent également que la présence d'hydrogène réduit la longueur des délaminations. L'amorçage de la fissure est identifié comme étant des inclusions de MnS et des microfissures provoquées par la rupture par cisaillement des lamelles de cémentite suivant le modèle de Miller et Smith [46] décrit dans le chapitre 1.

Toribio et al. remarquent également que la propagation des fissures est déviée parallèlement à l'axe de traction lorsque l'acier est fortement déformé par passes successives de tréfilage. La figure III-2a montre les profils des fissures obtenus en fonction du nombre de passes de tréfilage. Plus la déformation subie en tréfilage est importante, plus l'angle de déviation est important. L'anisotropie microstructurale est mise en avant pour expliquer la déviation de la fissure. En effet, cette anisotropie entraîne une ténacité moins élevée et un coefficient de diffusion de l'hydrogène plus élevé dans la direction de laminage des fils (Figure III-2b). Le mécanisme pouvant intervenir est de type « HEDE » à l'interface ferrite/cémentite. Ainsi, le phénomène de délamination à l'interface ferrite-cémentite est facilité par l'entrée d'hydrogène dans le matériau.

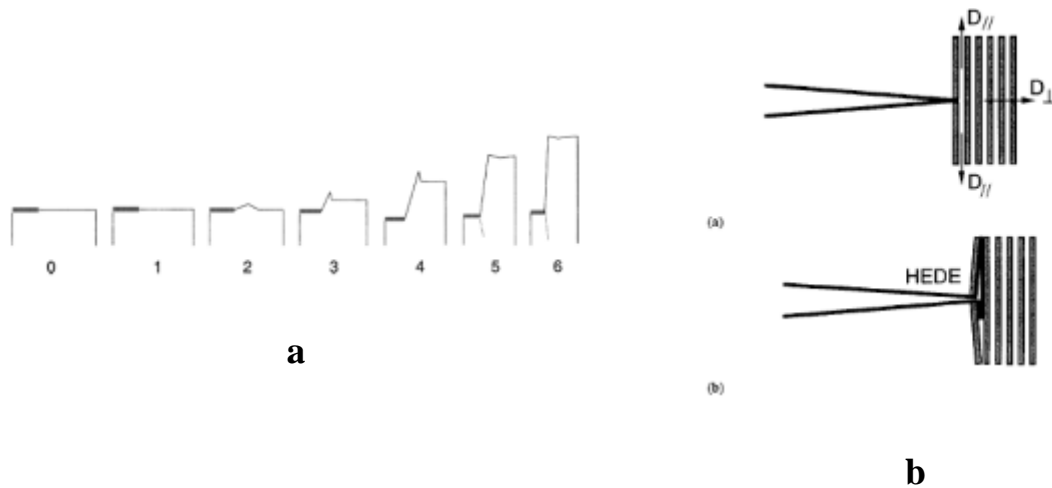


Figure III-2. Profil de la propagation de fissure à potentiel cathodique en fonction du nombre de passes successives de tréfilage (a) et schéma du mécanisme de HEDE (b)

Enos et Scully [46] ont étudié l'influence de l'hydrogène diffusible et de l'hydrogène piégé sur le développement de fissures amorcées par des effets de l'hydrogène à partir d'éprouvettes entaillées et pré-fissurées. Ils montrent par des mesures TDS que l'hydrogène est piégé en grande quantité principalement aux interfaces ferrite/cémentite. Ils suggèrent que la rupture de l'acier est due à la formation de microfissures induites par le cisaillement des lamelles de cémentite qui peuvent par la suite entraîner la propagation des fissures par délamination selon la direction de traction. Ils mettent en avant différents mécanismes susceptibles de se produire. Ils proposent que l'hydrogène pourrait assister la rupture par cisaillement des lamelles de cémentite, ou conduire à l'abaissement des forces cohésives entre la ferrite et la cémentite, ou assister également la formation et la croissance de cavités dans la ferrite dues à une forte localisation de la plasticité.



### III.2.7 Conclusions

De nombreux paramètres peuvent intervenir dans les mécanismes de FPH, rendant difficile une description générale des effets hydrogène sur le comportement des aciers ferrito-perlitiques. Les modèles proposés pour expliquer les phénomènes de FPH peuvent intervenir de façon combinée et de façon plus ou moins importante, en fonction notamment des conditions de chargement en hydrogène et des sollicitations mécaniques. Un certain nombre de facteurs semble jouer un rôle important dans les mécanismes de fissuration assistée par l'hydrogène dans les aciers ferrito-perlitiques :

- Le piégeage de l'hydrogène sur les défauts microstructuraux tels que les interfaces ferrite/cémentite et les dislocations. L'hydrogène piégé aux interfaces peut au-delà d'une certaine concentration critique entraîner des décohésions le long de ces interfaces.
- L'état de contrainte en pointe de défauts. L'hydrogène peut ségréger et atteindre une surconcentration locale dans le champ de contrainte hydrostatique présent à la pointe d'un défaut.
- Les interactions hydrogène-dislocations peuvent favoriser une augmentation locale de la plasticité.

D'autre part, l'état microstructural est un paramètre clé, qui est susceptible d'interférer avec l'ensemble de ces facteurs.

### III.3 Résultats préliminaires : tractions lentes sous polarisation cathodique

Des essais de traction lentes ont été réalisés sous polarisation cathodique ( $E_c = -1200 \text{ mV/ECS}$ ) sur des éprouvettes prismatiques à section rectangulaire et sur des éprouvettes cylindriques. Ces éprouvettes sont respectivement usinées à partir de fils de formats  $8 \times 2,5 \text{ mm}^2$  et  $14 \times 6 \text{ mm}^2$ . Les essais sont menés dans une solution saline contenant  $30 \text{ g/L}$  de  $\text{NaCl}$  et non confinée. Les vitesses de déformation imposées sont respectivement de  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  pour les essais effectués sur les éprouvettes prismatiques et les éprouvettes cylindriques. Un chargement cathodique de 24 heures est effectué avant le début de la traction des éprouvettes cylindriques.

Les figures III-3 et III-4 montrent les courbes contrainte-allongement obtenues respectivement pour les éprouvettes prismatiques et cylindriques pour les trois matériaux. Les courbes réalisées sous polarisation cathodique sont comparées à celles réalisées à l'air. Pour les trois matériaux, l'allongement à rupture est réduit sous polarisation cathodique comparé à l'air. Cependant, la rupture de ces matériaux sous polarisation cathodique survient pour de grandes déformations plastiques, après avoir atteint la contrainte maximale de l'acier, au cours du développement de la striction.

L'ensemble des essais ont été comparés à partir d'un critère de sensibilité du matériau défini comme suit :

$$I = \frac{Z_{\text{air}} - Z_{E_c}}{Z_{\text{air}}} \quad (3)$$

où  $Z_{\text{air}}$  et  $Z_{E_c}$  sont les réductions de section obtenues après la traction lente à l'air et sous polarisation cathodique. Les réductions de section sont mesurées par microscopie électronique à balayage. Cet indice est calculé pour les trois matériaux et reporté dans les tableaux III-3 et III-4.

Les indices de fragilité obtenus à partir des mesures de réduction de section sur les deux types d'éprouvettes doivent être comparés avec prudence. En effet, la section utile des éprouvettes testées présente des états microstructuraux et des états de contraintes et déformations résiduelles différents dans les deux cas. L'influence de ces paramètres sera étudiée en détails pour l'acier 1, dans la partie III.4.3.

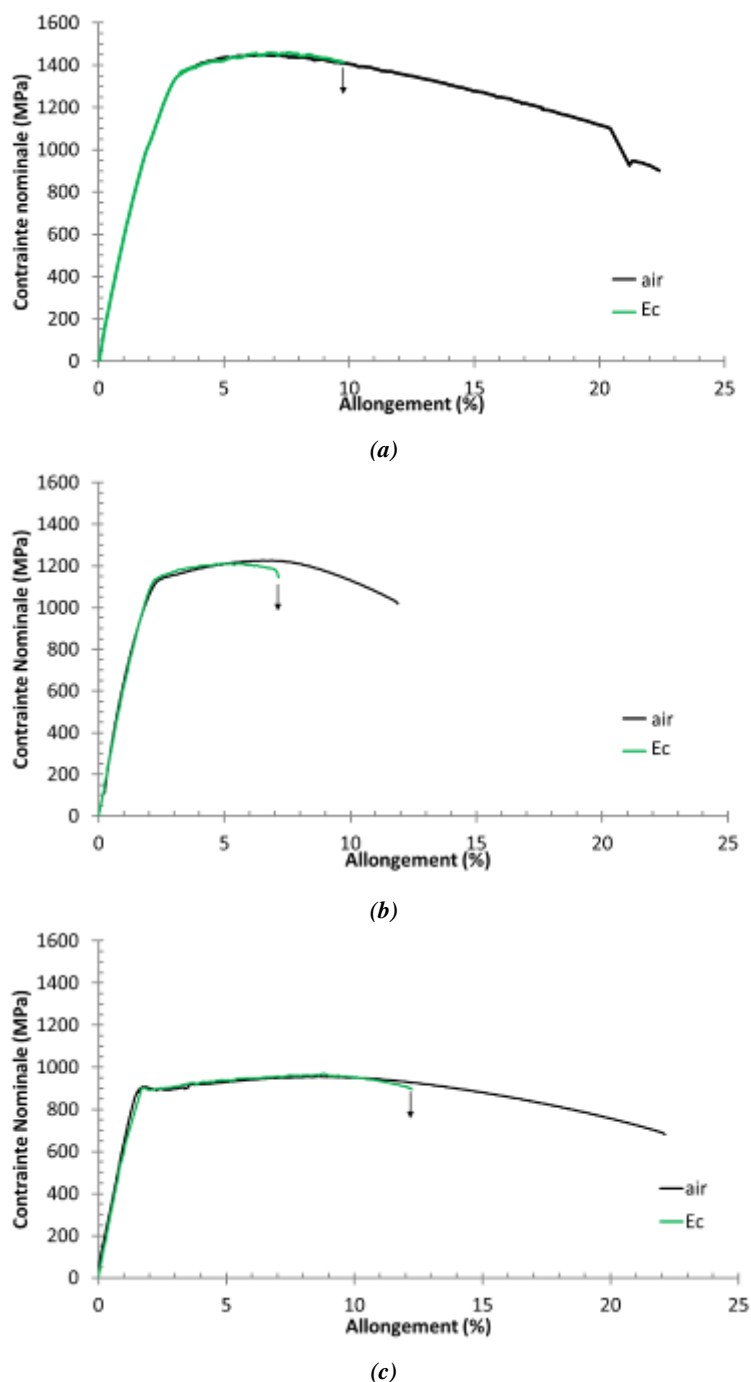


Figure III-3. Courbes traction lente obtenus à potentiel cathodique ( $E_c = -1200$  mV/ECS) sur éprouvettes prismatiques (a): Acier 1 ; (b) : Acier 2 ; (c) : Acier 3

	matériau	$\dot{\epsilon}$ ( $s^{-1}$ )	$A_t$ (%)	Z (%)	I
AIR	Acier 1	$10^{-6}$	20,4	50	-
	Acier 2		11,9	36	-
	Acier 3		22,1	55	-
Ec	Acier 1	$10^{-7}$	9,8	13	<b>0,74</b>
	Acier 2		7,1	24	<b>0,33</b>
	Acier 3		12,3	30	<b>0,45</b>

Tableau III-3. Allongements à rupture ( $A_t$ %) et Indices de fragilité calculés (I) à partir des réductions de section mesurées (Z%) à partir des essais de traction sur éprouvettes prismatiques

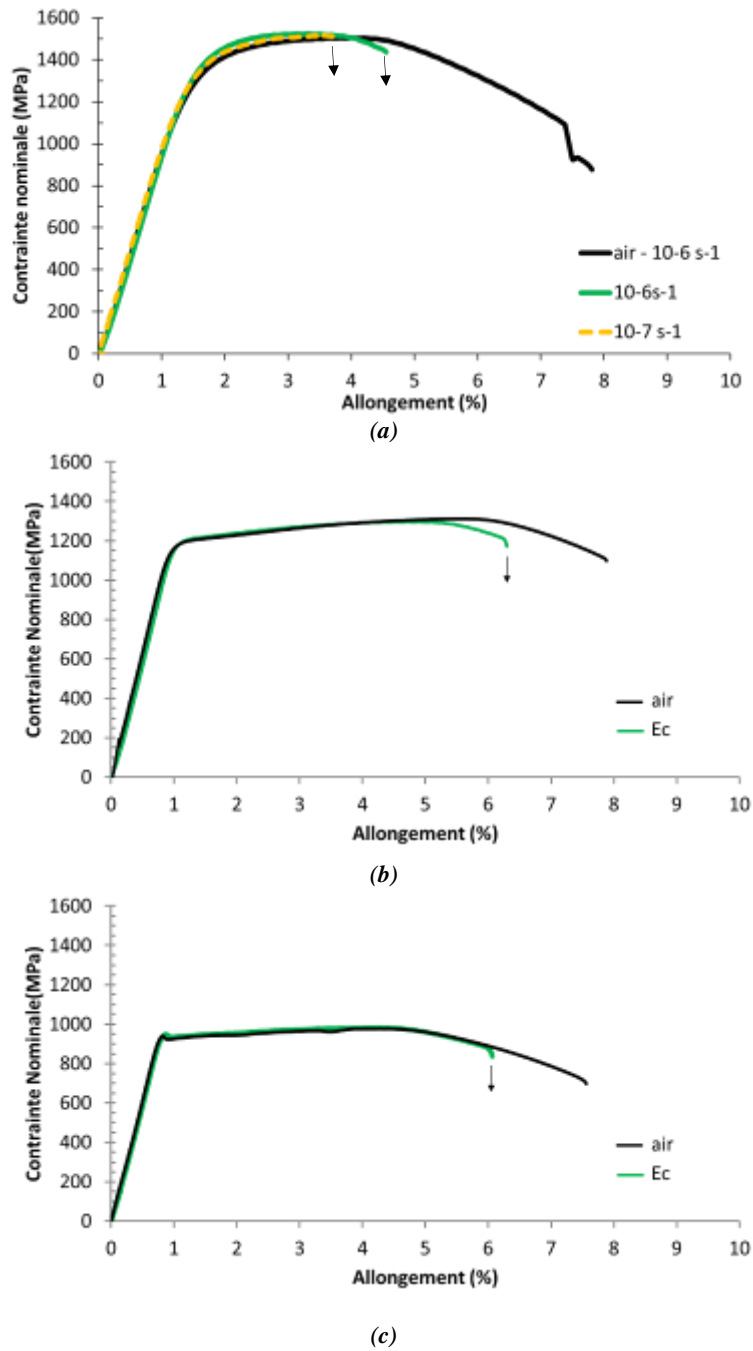


Figure III-4. Courbes traction lente obtenus à potentiel cathodique ( $E_c = -1200$  mV/ECS) sur éprouvettes cylindriques (a): Acier 1 ; (b) : Acier 2 ; (c) : Acier 3

	matériau	$\dot{\epsilon}$ ( $s^{-1}$ )	$A_t$ (%)	Z(%)	I
AIR	Acier 1	$10^{-6}$	7,4	49	-
	Acier 2		6,7	31	-
	Acier 3		7,6	53	-
Ec	Acier 1	$10^{-7}$	3,7	3	<b>0,94</b>
		$10^{-6}$	4,6	13	<b>0,69</b>
	Acier 2		6,3	23	<b>0,27</b>
	Acier 3		6,1	29	<b>0,45</b>

Tableau III-4. Allongements à rupture ( $A_t$ %) et Indices de fragilité calculés (I) à partir des réductions de section mesurées (Z%) à partir des essais de traction sur éprouvettes cylindriques

Une différence de sensibilité à la FPH apparait entre les aciers 2 et 3 d'une part et l'acier 1 d'autre part, laissant penser que le traitement de globularisation a un effet bénéfique sur la tenue du matériau. En effet, ce dernier présente la plus grande sensibilité à la fragilisation par hydrogène. Il sera donc intéressant de comparer le comportement des aciers du point de vue de la microstructure, ces deux groupes d'acier présentant deux types de perlite différents.

La sensibilité de l'acier 1 à la FPH semble dépendante de la vitesse de déformation. L'indice de fragilité et l'allongement à rupture sont fonction décroissante de la vitesse de déformation (Figure III-4a). Cette tendance est aussi observée sur les éprouvettes prismatiques ; mais elle n'est pas présentée ici. L'influence de la vitesse de déformation sera traitée dans la partie III.3.3.

L'analyse fractographique et métallographique des faciès de rupture nous permettra de discuter du rôle de l'hydrogène sur le comportement des matériaux étudiés sous hydrogène. Dans une première partie, seuls les résultats de l'acier 1 seront présentés. L'influence de la plasticité et de l'anisotropie microstructurale à des échelles microscopique et macroscopique sera abordée. Dans une seconde partie, le comportement de l'acier 1 sera comparé aux deux autres matériaux pour évaluer l'influence de la morphologie des carbures. Tandis que la comparaison des aciers 2 et 3 permettra d'évaluer l'effet bénéfique ou délétère de la présence de la phase ferritique.

## III.4 Comportement de l'acier à perlite lamellaire (acier 1) sous polarisation cathodique

### III.4.1 Analyses fractographiques de l'acier 1

Dans cette partie, nous détaillons l'examen microscopique des faciès de rupture de l'acier 1 obtenus suite à des tractions lentes menés sous polarisation cathodique à  $10^{-7}\text{s}^{-1}$  sur les éprouvettes prismatiques et cylindriques.

La Figure III-5 présente la surface de rupture de l'éprouvette prismatique de l'acier 1. Dans la zone repérée par des pointillés rouges au cœur de l'éprouvette, le faciès de rupture est marqué par des effets attribués à l'entrée d'hydrogène dans le matériau. Cette zone est caractérisée par une multiplication de petites délaminations reliées entre elles par des ligaments ductiles. Les ligaments entre chacune de ces délaminations sont des déchirements ductiles ne présentant pas ou très peu de cupules. Comme vu au chapitre II, les délaminations qui résultent de la propagation d'une fissure dans la direction de laminage, traduisent un certain caractère fragile de l'acier. Dans les zones entourées par des pointillés bleus, le mode de rupture est mixte. En effet, des délaminations et des régions ductiles caractérisées par la présence de cupules sont observées. Ce mode de rupture est identique à celui obtenu à l'air. De part et d'autre de ces zones, le faciès de rupture résulte de la rupture ductile finale du matériau.

La Figure III-6 montre la surface de rupture de l'éprouvette cylindrique de l'acier 1. Ici les zones caractéristiques des effets hydrogène se trouvent en surface, localisées le long de la direction travers long. Ces zones présentent les mêmes caractéristiques que celles observées précédemment, à savoir une multiplication du nombre de délaminations reliées entre elles par des déchirements ductiles.

L'examen de la surface latérale de l'éprouvette révèle la présence de fissures secondaires, Figure III-7. Ces fissures sont orientées perpendiculairement à la direction de traction et semblent reliées en partie à des défauts de surface.

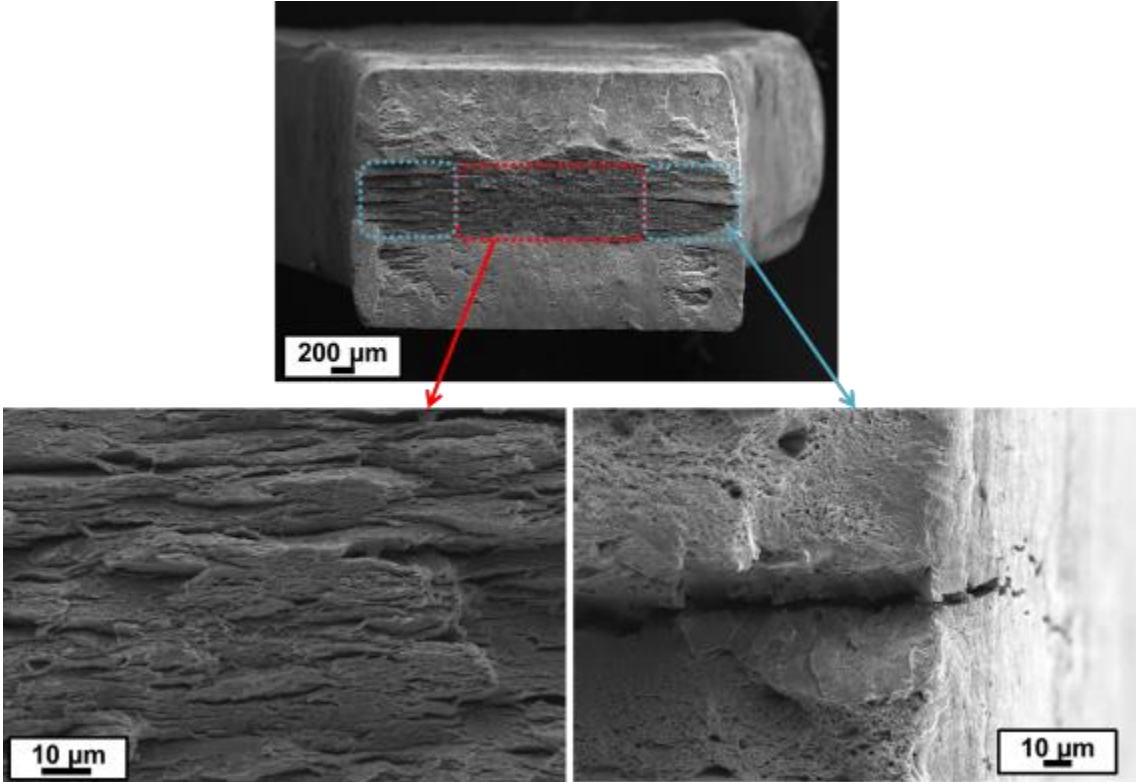


Figure III-5. Faciès de rupture de l'acier 1 obtenu à partir d'un essai de traction lente sous polarisation cathodique sur une éprouvette prismatique

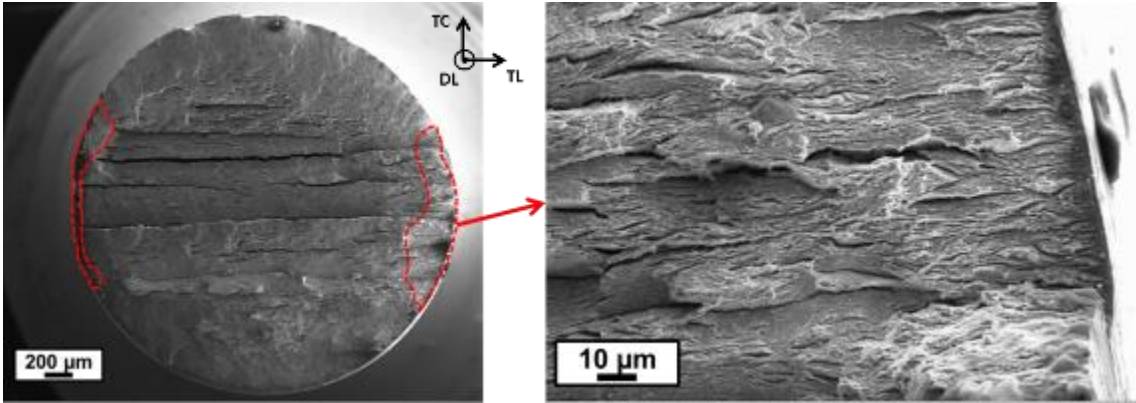


Figure III-6. Faciès de rupture de l'acier 1 obtenu à partir d'un essai de traction lente sous polarisation cathodique sur une éprouvette cylindrique

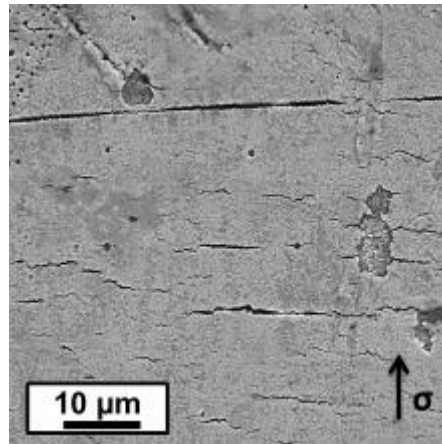


Figure III-7. Fissures secondaires observées sur le fût de l'éprouvette cylindrique rompue sous polarisation cathodique à  $10^{-7} s^{-1}$

Des coupes métallographiques prélevées au voisinage du faciès de rupture ont été observées en microscopie électronique. La Figure III-8 montre la présence de décohésions autour des inclusions de MnS proches de la surface ainsi que la présence de cavités qui sont localisées aux interfaces perlite/ferrite dans la ferrite et aux interfaces ferrite/cémentite dans la perlite. La Figure III-9 montre une fissure secondaire. Ces fissures se propagent perpendiculairement à la direction de traction. En amont de la fissure, les flèches indiquent la présence de cavités aux interfaces perlite/ferrite et cémentite/ferrite. Ces cavités peuvent être à l'origine de la propagation de délaminations.

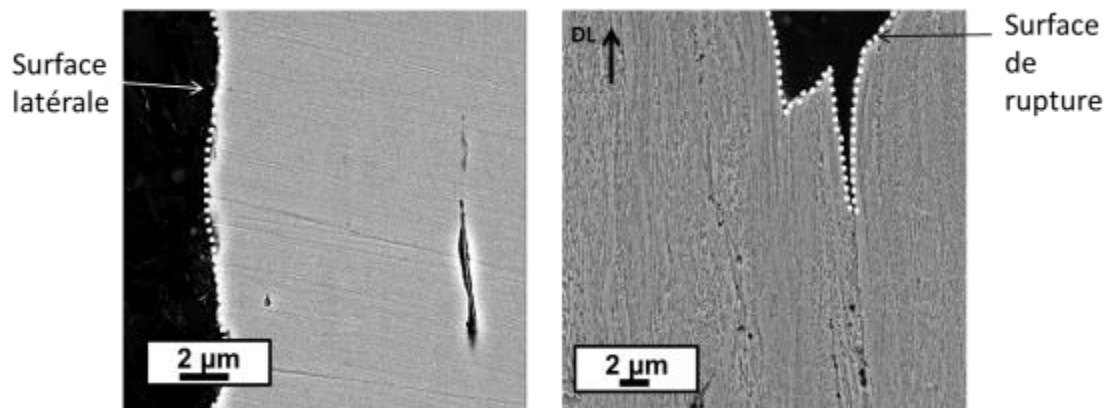


Figure III-8. Coupes métallographiques du faciès de rupture obtenues sous polarisation cathodique



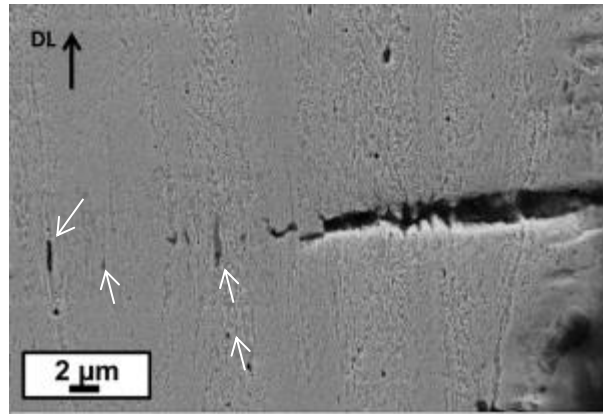
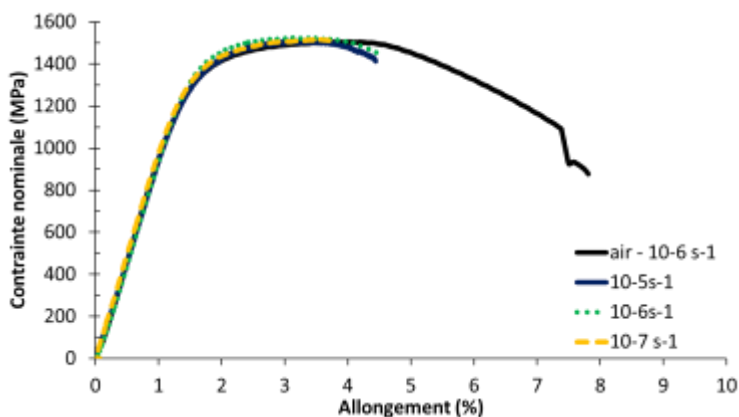


Figure III-9. Coupe métallographique d'une fissure secondaire obtenue sous polarisation cathodique sur une éprouvette cylindrique.

### III.4.2 Influence de la vitesse de déformation

Nous avons vu que la sensibilité de l'acier 1 à la FPH semble dépendante de la vitesse de déformation. Afin de conforter ces résultats, un essai de traction lente supplémentaire à une vitesse de déformation de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  a été réalisé. Il est rappelé qu'un chargement cathodique de 24h est effectué avant le début de la traction. Des essais de traction lente ont également été effectués à l'air aux mêmes vitesses de déformation. Ces essais n'ont pas révélé de sensibilité à la vitesse de déformation pour ce matériau et ces conditions de sollicitation. La Figure III-10a montre les courbes contrainte-allongement obtenues sous polarisation cathodique ( $E_c = -1200 \text{ mV/ECS}$ ) aux trois vitesses de déformation imposées. Pour les vitesses de déformation de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , la rupture du matériau survient après le développement de la striction. A  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , la rupture se produit à un niveau de contrainte correspondant à la résistance mécanique du matériau. Le tableau de la Figure III-10b indique les indices de fragilité. Cet indice augmente lorsque la vitesse de déformation diminue.



**a**

$\dot{\epsilon} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$A_t \text{ (}\% \text{)}$	<b>I</b>
$10^{-5}$	4,6	0,65
$10^{-6}$	4,4	0,69
$10^{-7}$	3,7	0,96

**b**

Figure III-10. Courbes de traction de l'acier 1 obtenues sous polarisation cathodique à différente vitesse de déformation (a) et tableau des valeurs d'allongement à rupture et d'indice de fragilité associées (b)

L'analyse fractographique des éprouvettes révèle, dans toutes les conditions de sollicitation, les mêmes caractéristiques que celles décrites précédemment dans le cas d'une éprouvette cylindrique dans la partie précédente. Les zones représentatives de l'effet hydrogène se trouvent de part et d'autre du faciès de rupture le long de la direction travers long.

Notons enfin, que les sites d'amorçage des fissures diffèrent selon la vitesse de déformation appliquée, comme illustré sur la Figure III-11. Pour une vitesse de déformation de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , les bandes de cisaillement émergeant à la surface de l'éprouvette semblent être le lieu d'amorçage de fissures, Figure III-11a. A  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , les fissures secondaires observées sur le fût de l'éprouvette sont orientées perpendiculairement à la direction de traction et sont amorcées en partie sur des défauts de surface, Figure III-11b.

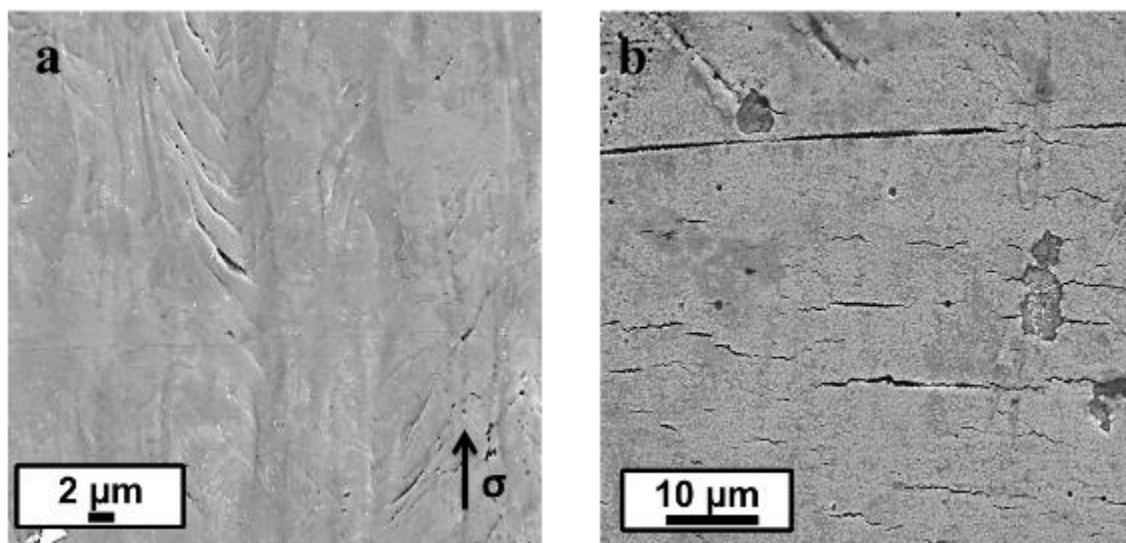


Figure III-11. Surfaces latérales des éprouvettes sollicitées à une vitesse de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (a) et  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  (b) sous polarisation cathodique

### III.4.3 Discussion

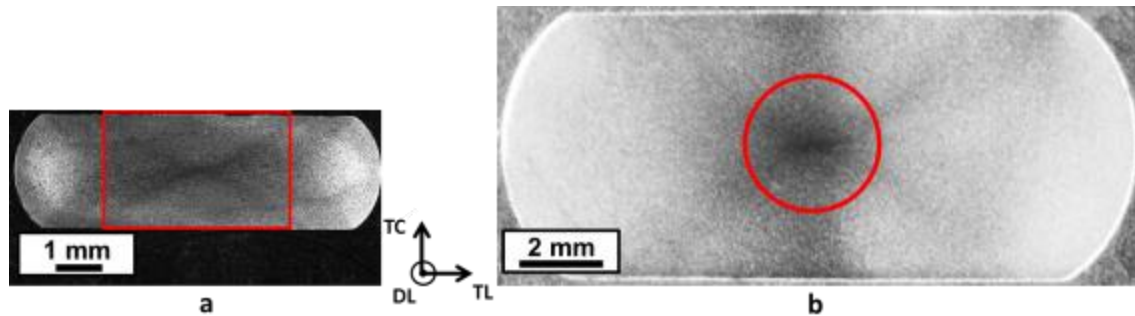
#### III.4.3.1 Influence de la plasticité

##### III.4.3.1.1 Influence de la déformation plastique induite par la mise en forme

L'utilisation des deux types d'éprouvettes, l'une cylindrique prélevée à cœur du fil, et l'autre prismatique à section plus large, permet d'étudier le rôle de l'écrouissage introduit lors de la mise en forme des fils dans les mécanismes liés aux effets de l'hydrogène.

Lors de la mise forme à froid des fils, nous avons vu dans le chapitre I que la déformation plastique et les contraintes résiduelles sont hétérogènes dans la section d'un fil. Une zone de forte déformation plastique est localisée dans la « croix de forgeron » suite au laminage. Il existe donc un gradient de

déformation entre le cœur du fil et la surface. La Figure III-12 montre la position de la section utile des éprouvettes par rapport à la « croix de forgeron ». La section utile des éprouvettes prismatiques rend compte de cette répartition hétérogène de déformation plastique, Figure III-12a, tandis que les éprouvettes cylindriques prélevées à cœur présenteront un état de déformation initial plus homogène, mais avec un fort taux d'écrouissage, Figure III-12b.



*Figure III-12. Superposition de la répartition de la déformation plastique induite par le procédé de mise en forme et de la section utile des éprouvettes de traction représentée en rouge*

Cet état de déformation hétérogène peut avoir des conséquences sur la tenue du matériau à la FPH. En effet, lors d'un essai de traction sur des éprouvettes prismatiques, les zones en peau, de dureté plus faible, ne se comportent pas de la même manière que les zones à cœur, plus déformées par l'opération de laminage. Au cours de la traction, les zones à cœur de l'éprouvette seront plastifiées avant les zones en peau entraînant un important gradient de contrainte. La diffusion de l'hydrogène est modifiée en présence d'un gradient de contrainte, vers la position du maximum de la contrainte hydrostatique. Nous pouvons ainsi relier la zone affectée par l'hydrogène à la zone présentant une triaxialité importante à cœur de l'éprouvette prismatique.

La triaxialité présente au moment du développement de la striction peut être reliée à l'état de contrainte présent en fond d'entaille. L'amorçage de fissure assisté par l'hydrogène est observé sur des défauts de surface présents sur le fût des éprouvettes cylindriques. Ces dernières sont des concentrateurs de contraintes et de déformation qui agissent comme des entailles sollicitées en mode I lors d'un essai de traction. La diffusion forcée dans la zone de forte triaxialité présente en avant de la pointe de fissure peut entraîner une surconcentration locale en hydrogène menant à une rupture prématurée du matériau. Nous verrons également que la forte hétérogénéité microstructurale peut mener à des concentrations locales importantes en hydrogène.

Nous pouvons ainsi rapprocher les zones affectées par l'hydrogène des zones les plus écrouies des éprouvettes : à cœur dans le cas d'éprouvettes prismatiques et en surface (en pointe d'un défaut de surface ou d'un embryon de fissure) dans le cas d'une éprouvette cylindrique.

#### III.4.3.1.2 Influence de la vitesse de déformation

L'augmentation de la vitesse de déformation conduit à une augmentation de l'allongement à la rupture et de la réduction de section lorsque le matériau est sollicité sous potentiel cathodique, alors que ces paramètres restent constants lors d'une sollicitation à l'air. La durée des essais de traction lente à  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  sont respectivement de 1,7h et 160h. A  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , l'amorçage des fissures sous polarisation cathodique est observé dans les bandes de cisaillement se développant à la surface du matériau alors qu'à plus faible vitesse de déformation ( $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ), on note la présence de nombreuses fissures, perpendiculaires à la direction de traction, localisées dans la zone de rupture sur le fût des éprouvettes.

Le transport de l'hydrogène par les dislocations est effectif dans les matériaux métalliques à structure cubique centrée, sous certaines conditions. En effet, pour que le drainage de l'hydrogène sous forme d'atmosphère de Cottrell par les dislocations soit possible celles-ci ne doivent pas dépasser une vitesse critique fonction de l'énergie de piégeage, de la température, du coefficient de diffusion de l'hydrogène et de la température [7]. Aux vitesses de déformations considérées dans notre étude, le transport de l'hydrogène par les dislocations doit être effectif et peut ainsi conduire à augmenter le flux d'hydrogène dans le matériau. Ainsi des surconcentrations en hydrogène peuvent être atteintes aux interfaces ferrite/cémentite (lieu de piégeage de l'hydrogène et de forte densité de dislocations). La localisation de la plasticité et la surconcentration locale en hydrogène peuvent entraîner la réduction des forces de cohésion entre la matrice et les carbures et/ou à l'accélération de la formation, la croissance et la coalescence des cavités aux interfaces ferrite/cémentite.

A faible vitesse de déformation, l'hydrogène dispose de plus de temps pour diffuser dans le matériau. Lorsque le flux d'hydrogène dans le matériau, qu'il s'agisse de sa diffusion en réseau ou de son transport par les dislocations, est suffisamment important, il y a une surconcentration de l'hydrogène aux interfaces ferrite/cémentite ce qui fragilise le matériau. En pointe de défaut où se développent une zone plastique et un champ de contrainte hydrostatique, des surconcentrations en hydrogène pourront également être atteintes. A  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , la rupture survient après le début de la striction. Les bandes de cisaillement émergentes à la surface sont le signe d'une forte localisation de la plasticité et agissent comme concentrateur de contrainte. Il est probable qu'une concentration en hydrogène suffisante ne soit pas atteinte à cette vitesse de déformation, aux interfaces ferrite/cémentite pour entraîner leur décohésion. A cette vitesse, de zones de forte localisation de la plasticité que sont les bandes de cisaillement, sont nécessaires à l'obtention de surconcentration en hydrogène suffisante pour fragiliser le matériau. Des interactions entre l'hydrogène, la localisation de la plasticité et la concentration de contrainte sont donc nécessaires à l'observation d'un endommagement assisté par l'hydrogène.

### III.4.3.2 Influence de la microstructure

#### III.4.3.2.1 A l'échelle macroscopique

L'hétérogénéité de déformation lors de la mise en forme des matériaux entraîne une forte anisotropie microstructurale. Dans le chapitre II, nous avons vu que cette anisotropie se traduit par l'alignement des lamelles de cémentite dans la direction de laminage. Dans le plan transverse des fils d'acier, l'orientation donnée par les colonies de perlite est aléatoirement répartie en peau, tandis qu'à cœur, on retrouve le caractère anisotrope de la microstructure. En effet, les lamelles de cémentite se trouvent alignées avec la direction travers long à cœur. Cette différence de microstructure est illustrée sur la Figure III-13 pour l'acier 1.

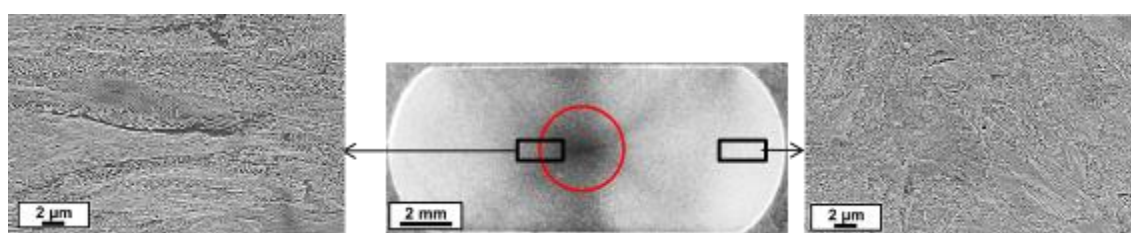


Figure III-13. Microstructures observées dans le plan TL-TC

Sur la surface de rupture, les zones affectées par l'hydrogène se situent dans les régions de l'éprouvette où l'orientation de la perlite est la plus favorable à la diffusion de l'hydrogène, comme indiqué sur le schéma, Figure III-14. Les lamelles de cémentite peuvent en effet agir comme une barrière à la diffusion de l'hydrogène pour un flux orienté dans une direction normale au plan de laminage du matériau. Cet effet de retard à la diffusion a été observé par Tau et Chan [18] et également mis en avant par Toribio [34] pour expliquer l'orientation des fissures observée sous polarisation cathodique.

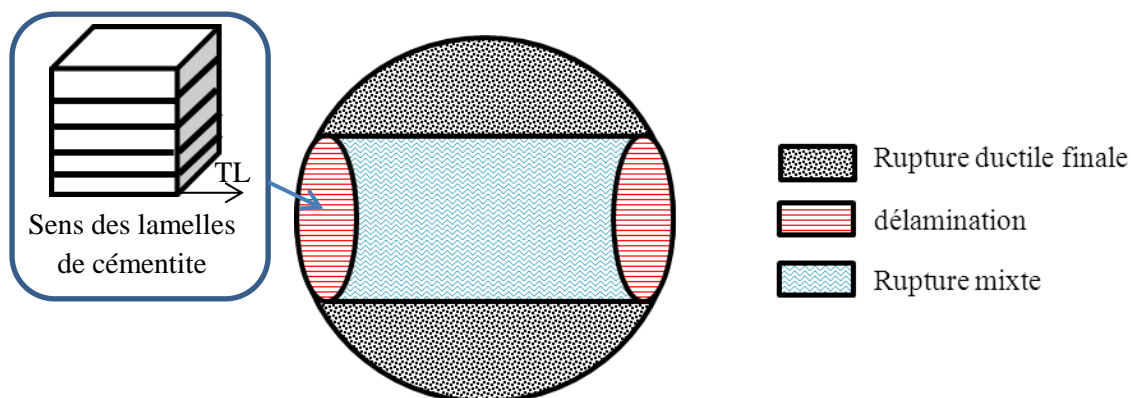


Figure III-14. Schéma du faciès de rupture de l'acier obtenu sous polarisation cathodique à partir d'une éprouvette cylindrique

#### III.4.3.2.2 A l'échelle microscopique

Nous avons vu que les sites d'amorçage des fissures secondaires observées sur le fût des éprouvettes pouvaient être reliés à des défauts de surface agissant comme des concentrateurs de contrainte et de

déformation plastique, permettant d'atteindre une surconcentration locale en hydrogène. Une autre hypothèse peut être avancée si l'on considère maintenant la microstructure de l'acier à une échelle plus fine. Bien que le matériau présente une forte anisotropie microstructurale, caractérisée par un alignement préférentiel des lamelles de cémentite avec la direction de laminage et la direction travers long au cœur du fil, localement, la microstructure peut présenter des hétérogénéités. Cette hétérogénéité peut être définie selon deux critères : (i) l'espace interlamellaire et (ii) l'orientation de la colonie de perlite donnée par les lamelles de cémentite. Cette orientation sera prise ici par rapport à la direction donnée par le flux d'entrée d'hydrogène,  $J_H$ .

Les résultats de la littérature [8, 13-18] nous permettent de penser que le coefficient de diffusion est largement influencé par ces paramètres microstructuraux et de faire les hypothèses suivantes :

- Une analogie peut être faite avec les observations réalisées sur un acier ferrito-perlitique présentant une structure en bandes. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène est probablement plus important dans une colonie de perlite dont les lamelles sont orientées parallèlement au flux d'hydrogène. A contrario, la diffusion de l'hydrogène sera « retardée » dans les colonies de perlite dont les lamelles sont perpendiculaires au flux d'hydrogène (zones bleues du schéma de la Figure III-15),
- On peut envisager, conformément aux observations de Jeng et al. [9], ayant montré que le coefficient de diffusion augmente avec l'espace interlamellaire, que l'hydrogène diffusera plus rapidement dans les colonies de perlite grossière dont les lamelles de cémentite sont favorablement orientées par rapport au flux d'entrée de l'hydrogène (zones rouges du schéma de la Figure III-15).

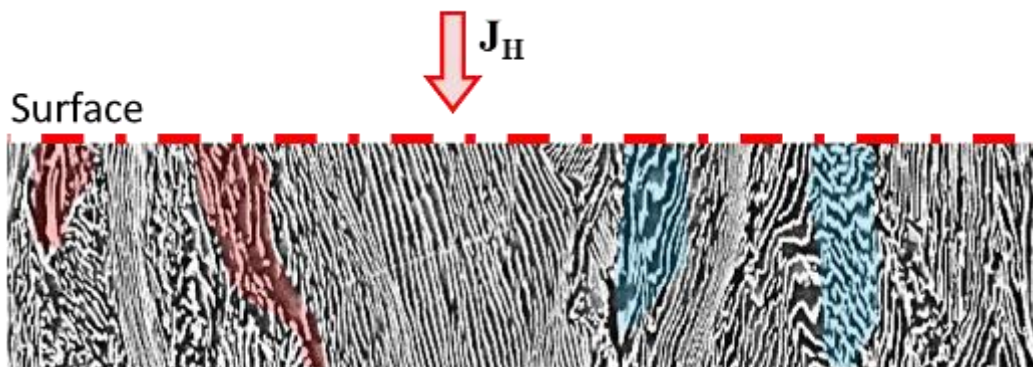


Figure III-15. Corrélation entre microstructure et diffusion de l'hydrogène

L'hydrogène diffusant de la surface vers le cœur de l'éprouvette, il existe donc un gradient de concentration en hydrogène entre le cœur et la surface. Du fait de l'hétérogénéité microstructurale, il est possible d'atteindre des surconcentrations locales en hydrogène pouvant conduire à l'amorçage d'un embryon de fissure en surface. D'un point de vue microstructural, la plus forte probabilité

d'obtenir des surconcentrations en hydrogène se trouve dans les colonies de perlite grossières dont les lamelles de cémentite sont favorablement orientées par rapport au flux d'entrée de l'hydrogène.

#### III.4.3.3 *Conclusions*

A travers l'effet de la vitesse de déformation, nous avons vu que les interactions hydrogène-dislocations ont un rôle important dans l'endommagement du matériau sous polarisation cathodique. Lors du développement de la striction, la déformation se localise au cœur de l'éprouvette, dans lequel un état de contrainte triaxial est établi. Les interactions hydrogène-dislocations ajoutées à l'état de contrainte dans cette zone peuvent promouvoir une surconcentration en hydrogène. L'hydrogène est piégé aux interfaces ferrite/cémentite et ferrite/perlite. Le piégeage de l'hydrogène par les dislocations contribue à augmenter la concentration en hydrogène sur ces interfaces. L'hydrogène peut affaiblir les liaisons aux interfaces entre les lamelles de perlite et réduire les forces de cohésions. Ce qui peut conduire à une accélération de la formation, la croissance et la coalescence des cavités aux interfaces ferrite/perlite. La coalescence des cavités entraîne la formation de microfissures dans cette zone. La rupture se produit après la striction de l'éprouvette dans la zone de forte triaxialité des contraintes (au cœur de l'éprouvette) par un phénomène de délamination. En effet, un état de contrainte triaxial est nécessaire à la propagation des fissures dans ce sens.

Les conditions de sollicitation ont une grande importance à cause de la modification des interactions hydrogène-dislocations. L'endommagement peut également être gouverné par les conditions d'entrée de l'hydrogène et notamment par l'état de surface des éprouvettes. L'utilisation des éprouvettes cylindriques permet de mettre en évidence le rôle joué par les défauts de surface. En présence de défauts de surface, la sensibilité du matériau est augmentée. Ces défauts agissent naturellement comme des concentrateurs de contraintes et de déformation et permettent une entrée localisée de l'hydrogène. Une surconcentration en hydrogène sur ces défauts peut conduire à l'amorçage d'un embryon de fissure. Ces défauts de surface peuvent provenir de l'état de surface induit par le polissage ou des défauts microstructuraux. La forte dépendance du coefficient de diffusion de l'hydrogène et de la déformation plastique avec les paramètres microstructuraux (espace interlamellaire et orientation des lamelles de cémentite) conduit à l'obtention de concentrations locales en hydrogène importantes, pouvant entraîner, du fait de l'augmentation des contraintes et de la déformation plastique, l'amorçage de fissures.

## III.5 Influence de la microstructure sur les mécanismes de FPH

### III.5.1 Analyse fractographique de l'acier 2

La Figure III-16 et la Figure III-17 présentent respectivement, les faciès de rupture obtenus sous polarisation cathodique ( $E_c = -1200$  mV/ECS) à partir d'une éprouvette prismatique à  $10^{-7}$  s $^{-1}$  et d'une éprouvette cylindrique à  $10^{-6}$  s $^{-1}$ . Le faciès de rupture de l'éprouvette prismatique est entièrement ductile et ne présente pas de différence d'un point vue microscopique avec celui obtenu à l'air. La rupture est ductile et se caractérise par la présence de cupules.

Le faciès de rupture obtenu à partir d'une éprouvette cylindrique est majoritairement ductile. Contrairement à l'éprouvette prismatique, on observe un mode de rupture mixte, composé de multitudes de petites délaminations séparées par des déchirements ductiles, localisées à la périphérie de la surface de rupture, Figure III-17. Ce mode de rupture est identique à celui observé sur l'acier 1. Néanmoins, pour cet acier, aucune localisation préférentielle de ce mode de rupture n'est observée le long de la direction travers long.

La Figure III-18 montre l'amorçage de fissures secondaires sur la surface des éprouvettes. Dans le cas de l'acier 1, ces fissures se sont amorcées majoritairement sur des défauts de surface, Figure III-18, alors que les bandes de cisaillement émergentes à la surface de l'acier 2 forment les sites d'amorçage des fissures, Figure III-18b, indiquant qu'une localisation de la plasticité est nécessaire à l'amorçage d'une fissure sous hydrogène.

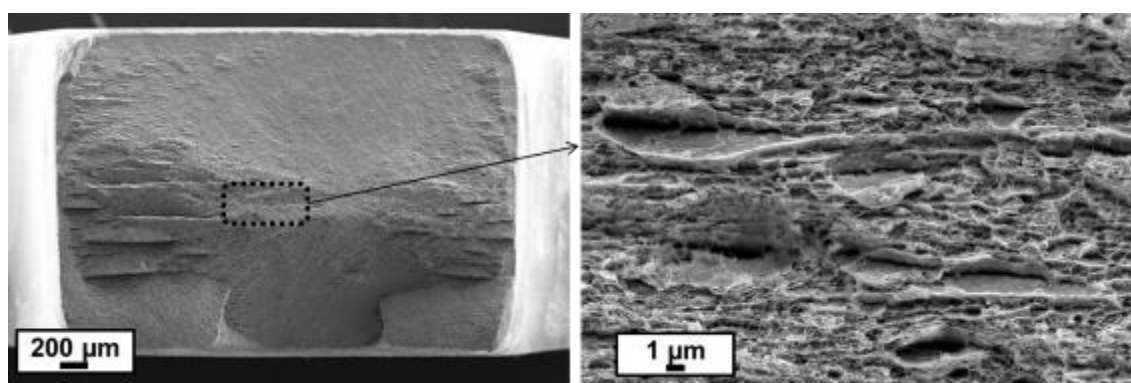


Figure III-16. Faciès de rupture de l'acier 2 obtenu à partir d'un essai de traction lente sous polarisation cathodique à  $10^{-7}$  s $^{-1}$  sur une éprouvette prismatique



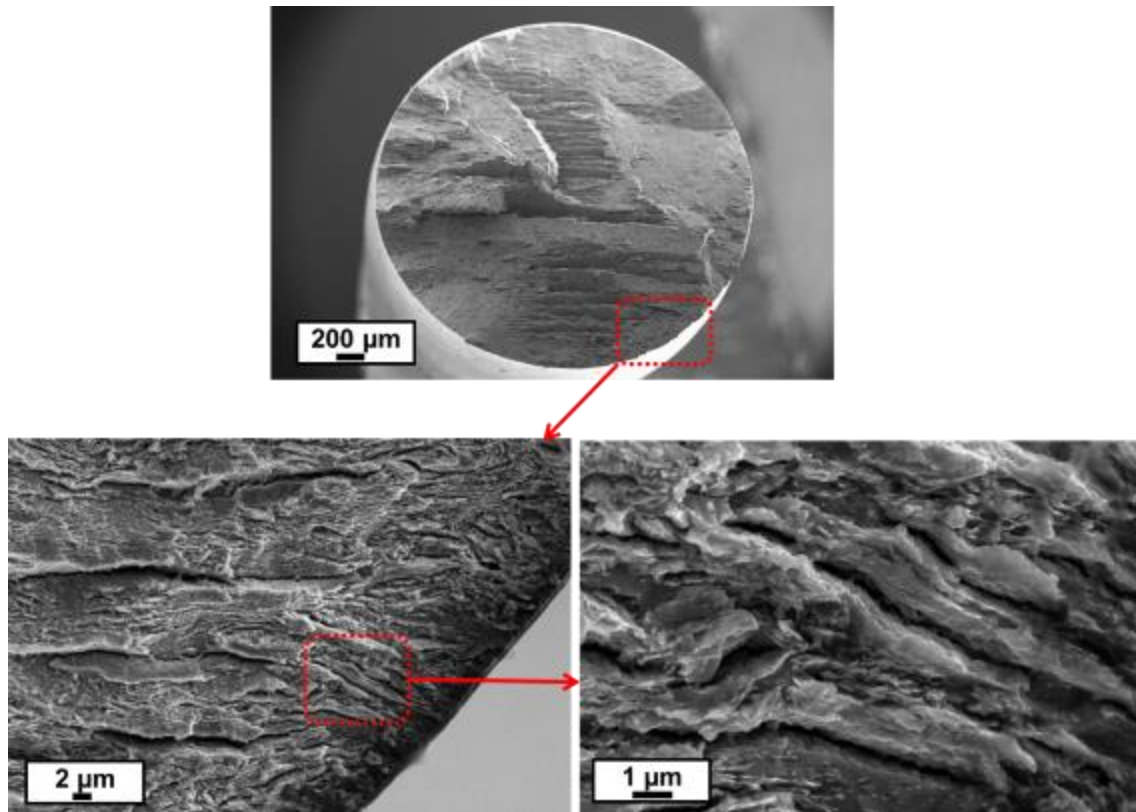


Figure III-17. Faciès de rupture de l'acier 2 obtenu à partir d'un essai de traction lente sous polarisation cathodique à  $10^{-6} s^{-1}$  sur une éprouvette cylindrique

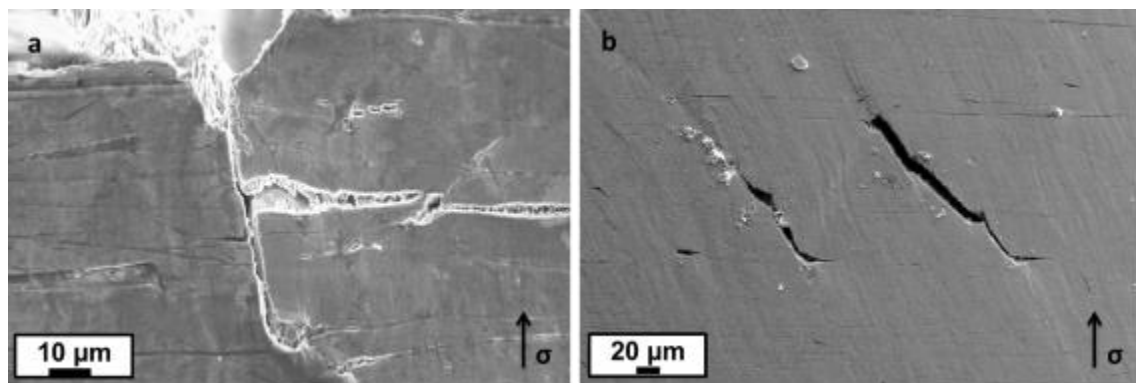
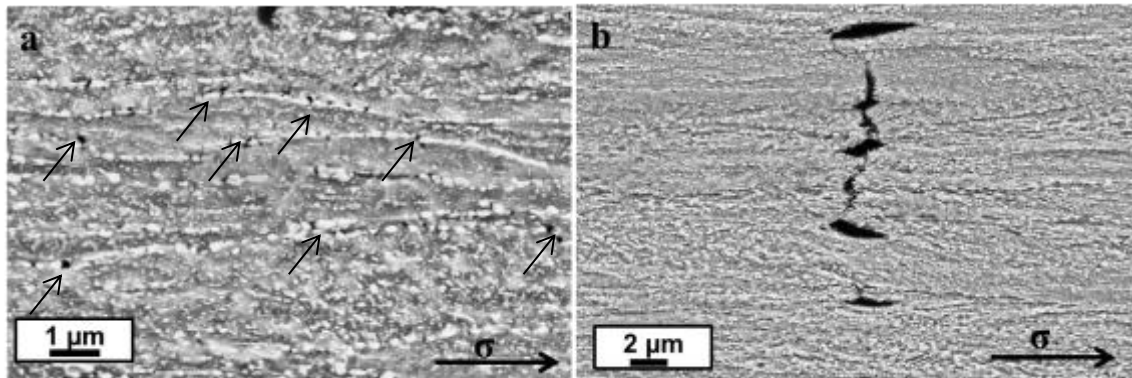


Figure III-18. Fissures secondaires observées sur la surface latérale des éprouvettes cylindriques issues de l'acier 1 (a) et de l'acier 2 (b) et obtenues à partir des essais de traction lente sous polarisation cathodique à  $10^{-6} s^{-1}$ .

La Figure III-19a montre une coupe métallographique prélevée à proximité du faciès de rupture, en avant de la pointe d'une fissure secondaire. De nombreuses cavités sont observées aux interfaces carbures / matrice. Les cavités sont préférentiellement localisées sur les plus gros carbures qui se situent le long de deux colonies de perlite adjacentes. La morphologie des fissures secondaires est observée sur la coupe métallographique présentée Figure III-19b. Deux directions de propagation sont observées, l'une perpendiculaire et l'autre parallèle à la direction de traction. Les fissures orientées parallèlement à la direction de traction sont associées aux délaminations observées sur le faciès de rupture. Les cavités formés sur les carbures, également alignées avec la direction de traction, sont

susceptibles de conduire à la propagation d'une fissure par délamination, si le taux de triaxialité est suffisamment important pour ouvrir les cavités dans ce sens.



*Figure III-19. Coupes métallographiques proche du faciès de rupture de l'acier 2 obtenu après une traction lente sous polarisation cathodique d'une éprouvette cylindrique. (a) Observation de cavités en avant d'une fissure secondaire. Les flèches noires indiquent les cavités. (b) Fissure secondaire*

### III.5.2 Analyse fractographique de l'acier 3

La Figure III-20 montre le faciès de rupture de l'acier 3, dans le cas de l'éprouvette prismatique rompue sous polarisation cathodique. Le mode de rupture de cet acier est majoritairement ductile. A plus fort grossissement, on observe un mode de rupture mixte à cœur, composé d'une multitude de petites délaminations, séparées par des ligaments rompus ductiles, et quelques facettes de clivage.

Les coupes métallographiques réalisées dans le plan transverse des éprouvettes sous la surface de rupture, permettent d'observer les délaminations (Figure III-21). Celles-ci se produisent le long des lignes de carbures présents entre deux colonies de perlite adjacentes.

La Figure III-22 montre le faciès de rupture de l'éprouvette cylindrique de l'acier 3, rompue sous polarisation cathodique. De nombreuses zones fragiles caractérisées par la présence de clivage sont observées sur la périphérie de la surface de rupture. Ces zones clivées sont entourées par de multiples délaminations reliées entre elles par des ligaments ductiles, identiques à celles observées au cœur de l'éprouvette prismatique.

Le chemin de fissuration des fissures secondaires a été mis en évidence sur des coupes métallographiques, Figure III-23. Il est très similaire à celui observé pour l'acier 2. Les fissures orientées parallèlement à la direction de traction sont associées aux délaminations présentes sur le faciès de rupture. De nombreuses cavités aux interfaces carbure/matrice sont également observées proche du faciès de rupture. Ces cavités sont en plus grande quantité et de plus grande taille que celles formées à l'air. Les délaminations semblent clairement résulter de la coalescence de ces cavités le long des alignements de carbures. Des fissures transgranulaires sont observées dans la ferrite. Ces fissures correspondent très probablement aux facettes de clivage observées sur le faciès de rupture. Par

ailleurs, sur la Figure III-23a, nous observons une décohésion autour d'une inclusion ; cette dernière n'est pas reliée à la fissure.

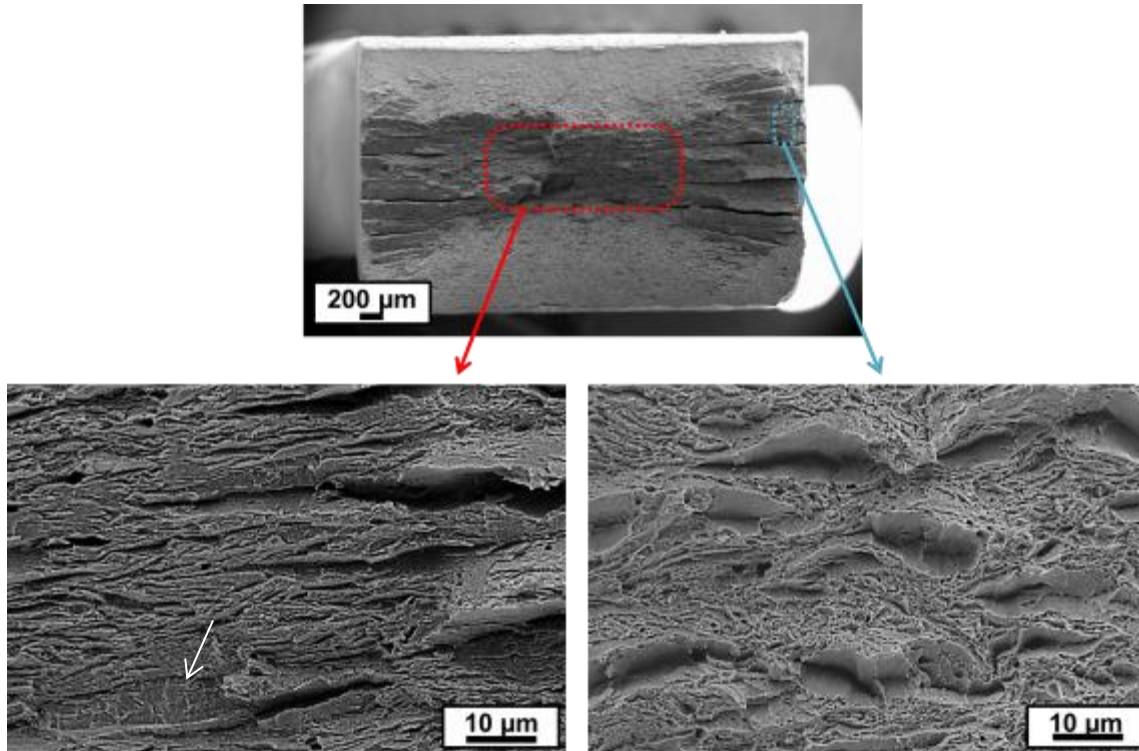


Figure III-20. Faciès de rupture de l'acier 3 obtenu à partir d'un essai de traction lente sous polarisation cathodique sur une éprouvette prismatique à  $10^{-7} s^{-1}$ . La flèche blanche indique la présence de facettes de clivage.

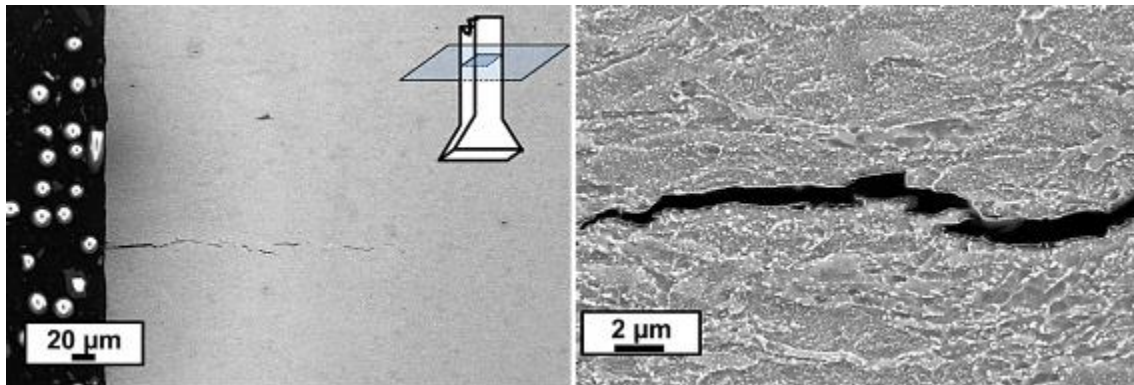


Figure III-21. Coupes métallographiques sous le faciès de rupture de l'acier 3 obtenu après une traction lente sous polarisation cathodique d'une éprouvette prismatique

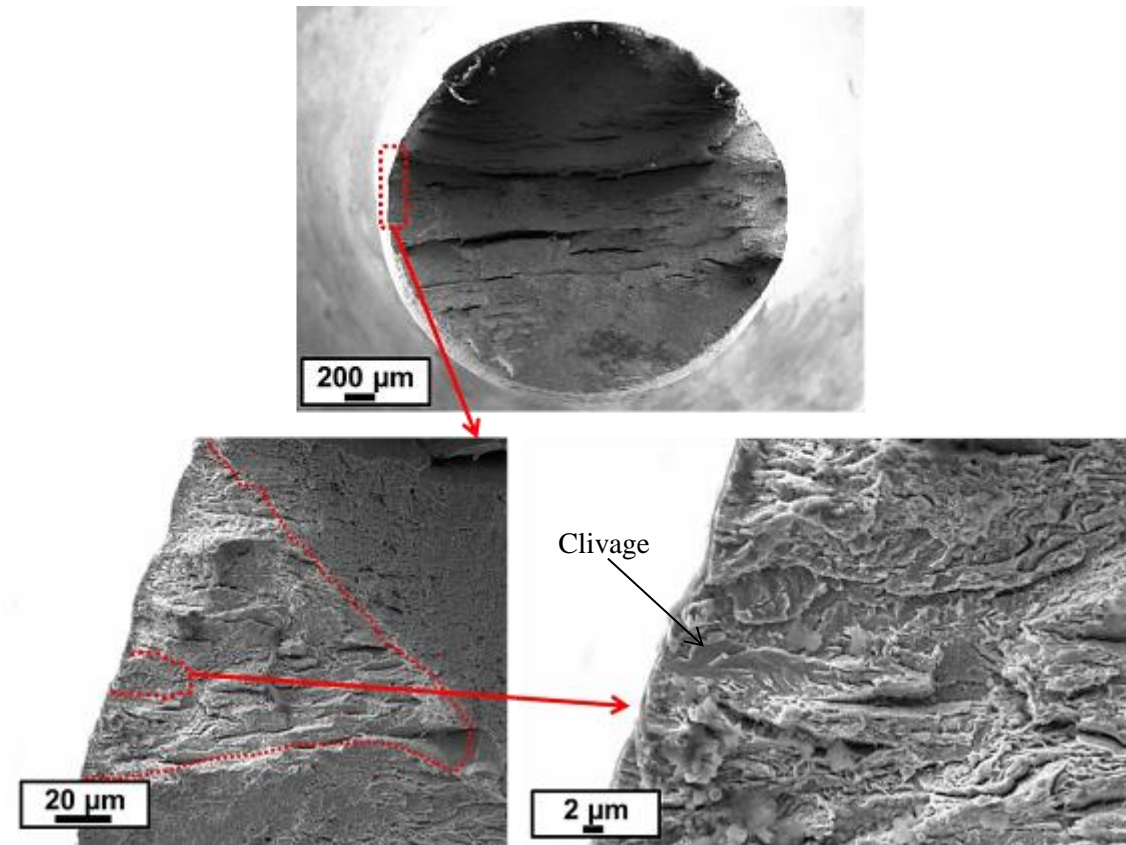


Figure III-22. Faciès de rupture de l'acier 3 obtenu à partir d'un essai de traction lente sous polarisation cathodique sur une éprouvette cylindrique à  $10^{-6} s^{-1}$ . Les zones en pointillées rouges indiquent les zones fragiles.

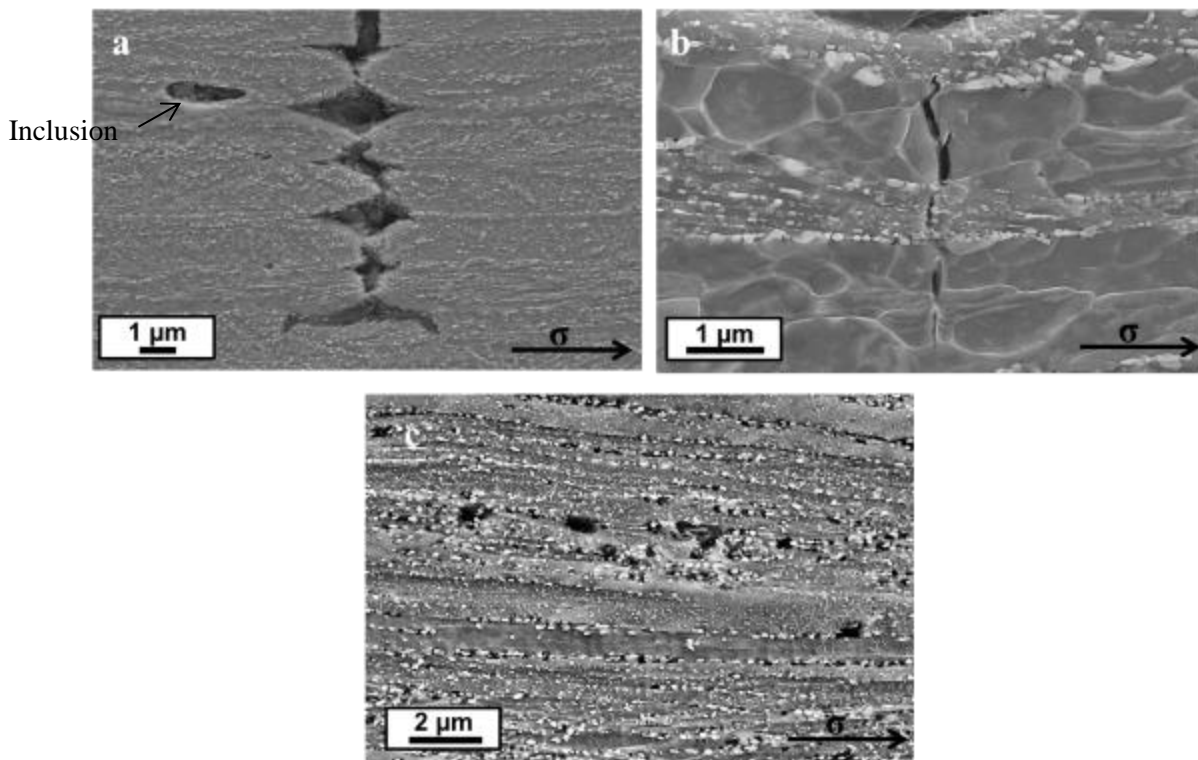


Figure III-23. Coupes métallographiques proche du faciès de rupture de l'acier 3 obtenu après une traction lente sous polarisation cathodique d'une éprouvette cylindrique (a,b) et d'une éprouvette prismatique (c)

### III.5.3 Discussion sur les mécanismes de FPH des aciers ferrito-perlitiques globularisés

Les courbes contrainte-élongation des aciers ferrito-perlitiques globularisés ont montré que l'environnement affecte la ductilité. Cet effet n'est observé en traction lente sur éprouvettes lisses que pour de très grandes déformations plastiques, après localisation de la déformation dans la zone de striction. L'endommagement mécanique se traduit par la formation et coalescence de microcavités aux interfaces ferrite/cémentite. Les sites de nucléation de ces microcavités sont préférentiellement les carbures présents entre deux colonies de perlite. La croissance puis la coalescence de ces microcavités entraîne des délaminations longitudinales (parallèles à la direction de traction) du fait de l'anisotropie microstructurale du matériau et de l'augmentation de la triaxialité des contraintes avec le développement de la striction.

Sous polarisation cathodique, les processus microscopiques menant à la rupture de l'acier 2 semblent identiques à ceux observés à l'air. Ces observations sont en accord avec celles décrites dans la littérature [26–30]. Les concentrations en hydrogène atteintes en volume ne sont pas suffisantes pour entraîner la rupture fragile du matériau. Cependant, nous avons vu dans la partie III.2.5 que les interactions hydrogène-dislocations pouvaient jouer un rôle important dans la fissuration assistée par l'hydrogène des aciers perlitiques globularisés. Le transport de l'hydrogène par les dislocations, ajouté à la forte localisation de la plasticité, peut permettre d'atteindre des surconcentrations locales en hydrogène aux interfaces carbures/matrice [32]. Ces auteurs suggèrent que l'hydrogène localisé sur les interfaces assiste la formation de cavités et par la suite leurs croissance et coalescence. L'augmentation du nombre et de la taille des cavités observées sous polarisation cathodique (Figure III-23) par rapport à celle observées à l'air va dans ce sens.

Le faciès de rupture obtenu à partir de l'essai mené sur éprouvette cylindrique montre un endommagement par l'hydrogène, se traduisant par une augmentation du nombre de délaminations. Cela suggère que la localisation de la plasticité en fond d'un défaut (bandes de cisaillement à la surface) est nécessaire pour observer un effet significatif de l'hydrogène sur le mode de rupture de ce type de matériau.

### III.5.4 Influence de la morphologie de la cémentite

Les aciers 1 et 2 sont comparés afin d'évaluer l'influence de la morphologie des carbures dans les mécanismes de fissuration sous polarisation cathodique. Le Tableau III-5 résume les différentes observations faites à partir des tractions lentes des deux matériaux.

	<b>Acier 1</b>	<b>Acier 2</b>
<b>Morphologie de la cémentite</b>	<b>Lamelles</b>	<b>Globules</b>
<b>Indice de fragilité</b>	0.74	0.33
<b>Comportement en traction</b>	Réduction de l'allongement à rupture La rupture survient après le développement de la striction	
<b>Faciès de rupture</b>	Endommagement localisé à la périphérie le long de la direction travers long caractérisé par une multiplication des délaminations	Endommagement localisé à la périphérie caractérisé par une multiplication des délaminations
<b>Amorçage</b>	défauts de surface + hétérogénéité microstructurale	Bandes de cisaillement émergentes à la surface

*Tableau III-5. Caractéristiques et observations faites à partir des tractions lentes sur les éprouvettes cylindriques des aciers 1 et 2*

L'indice de fragilité de l'acier 1 est bien supérieur à celui de l'acier 2, indiquant clairement une meilleure résistance à la fissuration assistée par l'hydrogène des aciers ferrito-perlitiques globularisés par rapport aux aciers ferrito-perlitiques lamellaires. Cependant, l'endommagement des aciers 1 et 2 sont très similaires. Il se traduit par une rupture ductile avec une forte augmentation du nombre de délaminations, comparativement à l'air. Ces délaminations résultent de la coalescence de cavités qui se sont formées aux interfaces ferrite/cémentite.

En présence d'hydrogène, la localisation de la plasticité et le transport de l'hydrogène par les dislocations sur les interfaces ferrite/cémentite conduisent à une accélération de la rupture ductile du matériau. L'hydrogène accumulé aux interfaces ferrite/cémentite assiste les étapes de formation, croissance et coalescence de cavités. Une plus forte densité de dislocations et une plus grande solubilité de l'hydrogène dans l'acier 1 entraînent de plus fortes concentrations en hydrogène à de plus faibles déformations plastiques dans l'acier 1 que dans l'acier 2, participant ainsi à sa plus grande sensibilité.

Dans l'acier 1, nous avons vu que l'hétérogénéité de la microstructure ajoutée à la présence de défauts de surface pouvait induire des surconcentrations locales en hydrogène à l'échelle de quelques colonies de perlite. En effet, le coefficient de diffusion de l'hydrogène dépend de l'orientation des lamelles de cémentite par rapport au flux d'entrée de l'hydrogène ainsi que de l'espace interlamellaire [14-17]. Le traitement thermique subi par l'acier 2 entraîne la fragmentation et la globularisation des lamelles de cémentite. A une échelle microscopique, l'acier 2 possède donc une microstructure plus homogène

annulant un possible effet barrière de la cémentite à la diffusion de l'hydrogène (Figure III-24). La répartition de l'hydrogène dans le matériau est de ce fait plus homogène. Les bandes de cisaillement émergentes à la surface sont donc nécessaires à l'obtention d'une surconcentration locale en hydrogène conduisant à l'amorçage d'une fissure. En effet, ces défauts favorisent l'entrée d'hydrogène au travers de la localisation de la plasticité. Il semble donc que la déformation plastique gouverne indirectement l'amorçage de fissure.

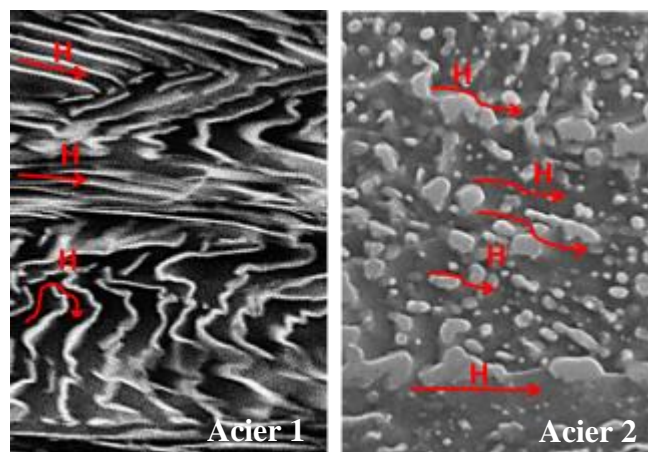


Figure III-24. Microstructures des aciers 1 et 2

### III.5.5 Influence de la teneur en carbone

Les aciers 2 et 3 sont comparés afin d'évaluer l'influence de la teneur en carbone sur le phénomène de fissuration sous polarisation cathodique. Le Tableau III-6 résume les différentes observations faites à partir des tractions lentes sous polarisation cathodique des deux matériaux.

	<b>Acier 2</b>	<b>Acier 3</b>
<b>Teneur en carbone (%m)</b>	<b>0.7</b>	<b>0.35</b>
<b>Indice de fragilité</b>	0.33	0.45
<b>Comportement en traction</b>	Réduction de l'allongement à rupture La rupture survient après le développement de la striction	
<b>Faciès de rupture</b>	Endommagement par l'hydrogène caractérisé par une multiplication des délaminations	Endommagement par l'hydrogène caractérisé par une multiplication des délaminations et la présence de clivage
<b>Amorçage</b>	Bandes de cisaillement émergentes à la surface	Amorçage dans la ferrite + défauts de surface

Tableau III-6. Caractéristiques et observations faites à partir des tractions lentes des aciers 2 et 3

Bien que l'acier 2 présente des propriétés mécaniques plus élevées, la résistance à la FPH de cet acier est supérieure à celle de l'acier 3. La différence majeure au niveau des caractéristiques microstructurales de ces aciers est la présence d'une plus grande quantité de ferrite dans l'acier 3, du

fait d'une teneur en carbone plus faible. Au niveau des faciès de rupture cela se traduit par la présence de clivage dans l'acier 3, résultant de la propagation de fissures transgranulaires dans la ferrite. Le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans la ferrite est bien supérieur à celui dans la perlite. Cette diminution est liée au piégeage de l'hydrogène sur les interfaces ferrite/perlite qu'il fragilise et entraîne la propagation de délaminations et/ou la propagation fragile de fissures transgranulaires dans la ferrite.

### III.5.6 Conclusions

La principale différence de comportement de ces aciers vis-à-vis de la FPH provient de la morphologie et de la répartition des carbures. Ces derniers possèdent une grande capacité de piégeage de l'hydrogène au niveau de leur interface avec la ferrite. La sensibilité des matériaux à la FPH dépend de la distribution de ces pièges et de leur énergie de piégeage. Il apparaît qu'une distribution homogène des carbures diminue l'effet fragilisant de l'hydrogène dans le matériau.

Nous avons vu également que les interactions entre hydrogène et dislocations jouent un rôle important dans les mécanismes de fissuration assistée par l'hydrogène. Par ailleurs, il a été montré que l'élément déterminant pour la fissuration est l'obtention de concentrations locales en hydrogène plus élevées que celles présentes en volume. L'utilisation d'éprouvettes micro-entaillées permet de se placer dans ces conditions. En effet, l'entaille permet de localiser les contraintes et la déformation plastique lors de la traction. Il est ainsi possible de se placer, dès le début de l'essai, dans les conditions qui permettent l'obtention d'une avancée de fissure via des effets d'interaction hydrogène-plasticité. En tête de fissure, il est possible d'atteindre une forte accumulation locale d'hydrogène sous l'effet combiné du champ de contrainte hydrostatique et de la multiplication des dislocations.



## III.6 Effet d'entaille

### III.6.1 Résultats des tractions lentes sur éprouvettes micro-entaillées

Les essais de traction lente ont été menés jusqu'à rupture sous polarisation cathodique ( $E_c = -1200\text{mV/ECS}$ ) à une vitesse de déplacement correspondant à une vitesse de déformation de  $10^{-6}\text{s}^{-1}$  sur une éprouvette lisse de mêmes dimensions. Les entailles ont une profondeur de  $100\ \mu\text{m}$ . Sur la Figure III-25, les courbes de traction obtenues dans ces conditions sont comparées à celle obtenues à l'air pour les trois aciers de l'étude. L'allongement à rupture de ces trois matériaux est considérablement réduit sous polarisation cathodique par rapport à celui obtenu à l'air.

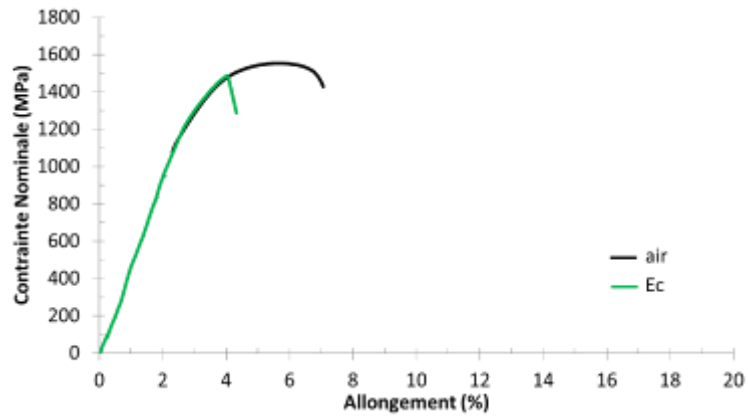
Sous polarisation cathodique, le faciès de rupture des trois matériaux est caractérisé par : (i) une zone pseudo-clivée proche de l'entaille (Figure III-26); (ii) suivie d'une zone présentant de multiples délaminations; (iii) et enfin après un changement de chemin de fissuration proche de la mi- épaisseur du fil, la rupture finale ductile du matériau caractérisée par la présence de cupules. La profondeur de la zone clivée varie selon les matériaux. Cette zone est de l'ordre de quelques microns pour l'acier 1 alors qu'elle est de quelques centaines de microns pour les matériaux 2 et 3.

La zone pseudo-clivée en fond d'entaille (i) s'est propagée selon un plan moyen quasi-perpendiculaire à la direction de sollicitation. Au contraire, celle présentant de multiples délaminations (ii) apparaît comme une fissure déviée par la succession de délaminations orientées dans la direction de laminage, et de ruptures ductiles des ligaments entre ces délaminations, orientant le plan moyen de la fissure dans une direction plus proche du plan de laminage du fil.

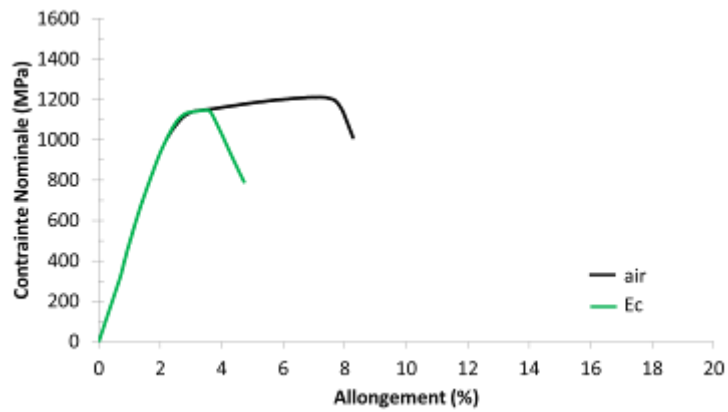
### III.6.2 Rôle de l'entaille

Les faciès de rupture obtenus à partir des éprouvettes micro-entaillées montrent la présence de clivage proche de l'entaille pour tous les matériaux de l'étude (Figure III-26). Cela suggère que la localisation de la plasticité en fond d'entaille est nécessaire pour observer un effet significatif de l'hydrogène sur le mode de rupture du matériau. La propagation d'une fissure par clivage est reliée à une diminution de l'énergie de cohésion due à l'hydrogène. Du fait de la présence d'un fort gradient de contrainte en fond d'entaille, l'hydrogène diffuse vers la position du maximum de contrainte hydrostatique en avant du fond d'entaille. Ce décalage est dû à la valeur finie (quelques dizaines de microns) du rayon de fond d'entaille. Il est ainsi possible d'avoir une forte concentration en hydrogène dans ces zones bien que les conditions d'essai soit peu hydrogénantes. De tels effets « d'amplification » des effets de l'hydrogène en fond d'entaille ont été démontrés au laboratoire dans plusieurs systèmes matériau-milieu : Near neutral pH SCC [47], aciers martensitiques revenus en milieu NaCl [48]. La présence

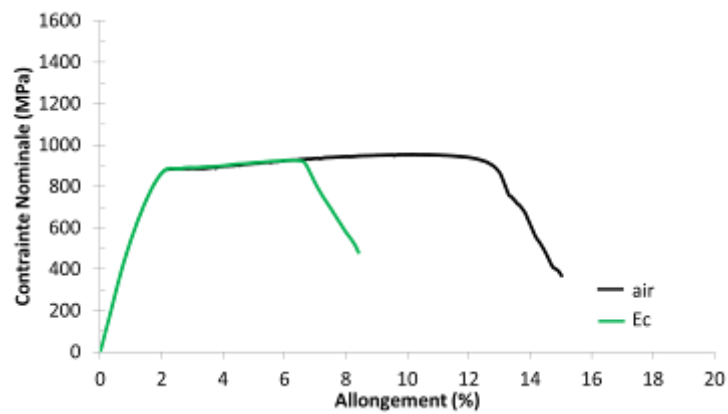
d'hydrogène associée à la concentration de contrainte en fond de fissure, qui peut avoisiner la résistance du matériau, peut conduire à une avancée de la fissure par clivage.



(a)

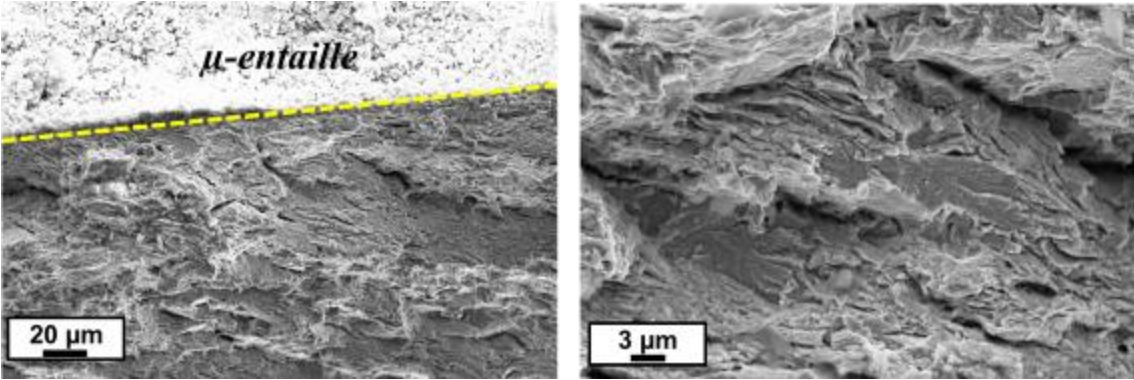


(b)

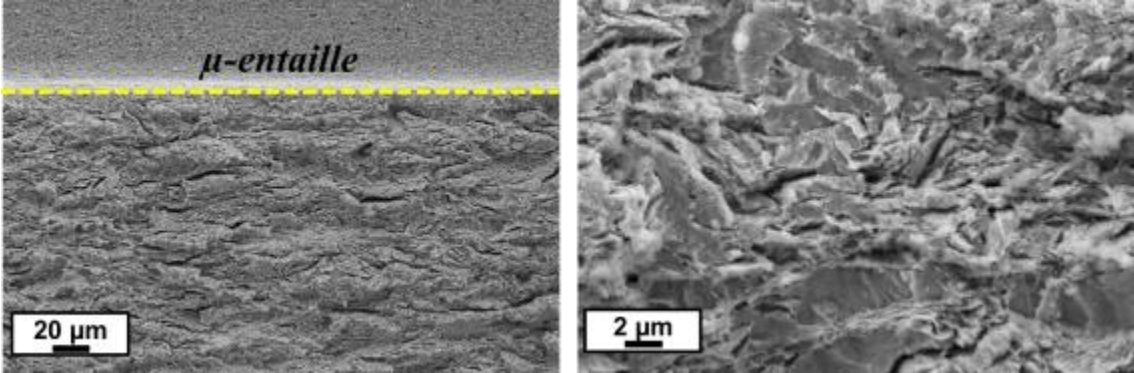


(c)

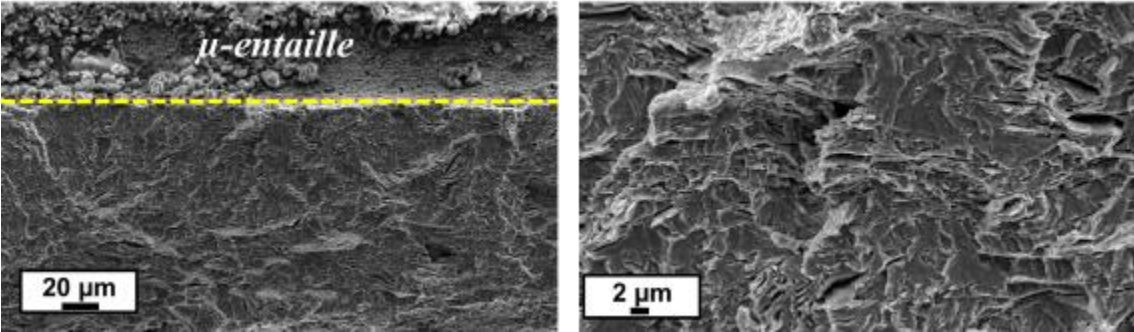
Figure III-25. Courbes de traction lente obtenues sous polarisation cathodique ( $E_c = -1200$  mV/ECS) sur éprouvettes  $\mu$ -entaillées  
(a): Acier 1 ; (b) : Acier 2 ; (c) : Acier 3



(a)



(b)



(c)

Figure III-26. Faciès de rupture observés proche de l'entaille  
(a): Acier 1 ; (b) : Acier 2 ; (c) : Acier 3

### III.7 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence plusieurs effets de l'hydrogène. Les interactions hydrogène-dislocations jouent un rôle majeur dans les phénomènes de FPH. L'utilisation d'éprouvettes micro-entaillées a permis d'observer des effets significatifs de l'hydrogène via des interactions hydrogène- plasticité. L'entaille réunit en un même lieu la localisation de la plasticité, une concentration de contrainte et une surconcentration locale en hydrogène qui sont les paramètres qui favorisent la fissuration.

Les mécanismes impliqués dans la fragilisation par l'hydrogène sont très similaires pour tous les aciers étudiés. L'hydrogène augmente la mobilité des dislocations, favorisant une localisation de la plasticité en pointe de fissure. La plasticité en fond de fissure est donc plus importante en présence d'hydrogène et permet d'atteindre une augmentation locale de la concentration en hydrogène. Parallèlement, les dislocations s'empilent sur les interfaces ferrite/cémentite (indépendamment de la morphologie des carbures) et relâchent à ces interfaces leur atmosphère d'hydrogène. La présence d'hydrogène à ces interfaces contribue à diminuer les forces de cohésion entre la matrice et les carbures conduisant à la formation de cavités aux interfaces ferrite/cémentite et ferrite/perlite. Ensuite, l'augmentation des contraintes conduit à la propagation des fissures par délaminations le long des interfaces.

L'influence de la morphologie de la cémentite et de la teneur en carbone a été étudiée. La perlite globulaire offre une meilleure résistance à la FPH que la perlite lamellaire. La résistance à la FPH augmente également avec la teneur en carbone pour les aciers globularisés. Ainsi, le matériau présentant la meilleure résistance à la FPH est l'acier 2.

Nous avons ainsi démontré que la relation communément admise entre la limite d'élasticité et la sensibilité aux effets de l'hydrogène pouvait ne pas être observée lorsque des microstructures particulières favorisent ou retardent les effets de l'hydrogène sans pour autant affecter la limite d'élasticité de la même manière.

### III.8 Références

- [1] A. M. Brass, J. Chene, A. Boutry-Forveille, Measurements of deuterium and tritium concentration enhancement at the crack tip of high strength steels, *Corros. Sci.* 38 (1996) 569–585. doi:10.1016/0010-938X(95)00146-B.
- [2] R. Trioano, The role of Hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals, *Trans. ASM.* 52 (1960) 54–80.
- [3] P. Sofronis, The influence of mobility of dissolved hydrogen on the elastic response of a metal, *J. Mech. Phys. Solids.* 43 (1995) 1385–1407. doi:10.1016/0022-5096(95)00037-J.
- [4] P. Bastien, P. Azou, *Compte-Rendu Des Séances l'Académie Des Sci.* 232 (1951) 1845.
- [5] A.J. Kumnick, H.H. Johnson, Deep Trapping states for Hydrogen in deformed iron, *Acta Metall.* (1979) 33–39.
- [6] J. Chêne, A.M. Brass, Hydrogen transport by mobile dislocations in Nickel base superalloy single crystals, *Scripta Mater.* 40 (1999) 537–542.
- [7] J.K. Tien, A.W. Thompson, I.M. Bernstein, R.J. Richards, Hydrogen Transport by Dislocations, *Metall. Trans. A.* 7 (1976) 821–828.
- [8] H.J. Maier, H. Kaesche, Plastic deformation: a major factor in hydrogen embrittlement of low alloy steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 117 (1989) L11 – L15.
- [9] H.W. Jeng, L.H. Chiu, D.L. Johnson, J.K. Wu, Effect of pearlite morphology on hydrogen permeation, diffusion, and solubility in Carbon Steels, *Metall. Trans. A.* 21 (1990) 3257–3259.
- [10] W.M. Robertson, A.W. Thompson, Permeation Measurements of Hydrogen Trapping in 1045 Steel, 1 (1980) 553–557.
- [11] J.S. Kim, Y.H. Lee, D.L. Lee, K.-T. Park, C.S. Lee, Microstructural influences on hydrogen delayed fracture of high strength steels, *Mater. Sci. Eng. A.* 505 (2009) 105–110. doi:10.1016/j.msea.2008.11.040.
- [12] M. Nagumo, K. Takai, N. Okuda, Nature of hydrogen trapping sites in steels induced by plastic deformation, *J. Alloys Compd.* 293-295 (1999) 310–316. doi:10.1016/S0925-8388(99)00322-9.
- [13] T.D. Le, I.M. Bernstein, Hydrogen trapping behavior of spheroidized 1520 steel as a function of plastic strain, *Scr. Metall.* 20 (1986) 1025–1029.
- [14] W.C. Luu, J.K. Wu, The influence of microstructure on hydrogen transport in carbon steels, *Corros. Sci.* 38 (1996) 239–245. doi:10.1016/0010-938X(96)00109-6.
- [15] K. Ichitani, M. Kanno, Visualization of hydrogen diffusion in steels by high sensitivity hydrogen microprint technique, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 4 (2003) 545–551. doi:10.1016/j.stam.2003.12.006.

- [16] D.L. Johnson, G. Krauss, J.K. Wu, K.P. Tang, Correlation of Microstructural Parameters and Hydrogen Permeation in Carbon Steel, 18 (1987).
- [17] H.-L. Lee, S. Lap-Ip Chan, Hydrogen embrittlement of AISI 4130 steel with an alternate ferrite/pearlite banded structure, *Mater. Sci. Eng. A.* 142 (1991) 193–201. doi:10.1016/0921-5093(91)90658-A.
- [18] L. Tau, S.L.I. Chan, Effects of ferrite/pearlite alignment on the hydrogen permeation in a AISI 4130 steel, *Mater. Lett.* 29 (1996) 143–147. doi:10.1016/S0167-577X(96)00140-1.
- [19] V.P. Ramunni, T.D.P. Coelho, P.E.V. de Miranda, Interaction of hydrogen with the microstructure of low-carbon steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 435-436 (2006) 504–514. doi:10.1016/j.msea.2006.07.089.
- [20] G. Preyssure, F. Faure, Quantitative Analysis of critical concentrations for Hydrogen-Induced-Cracking, in: *Hydrog. Embrittlement Prev. Control*, ASTM STP 962, 1988: pp. 353–371.
- [21] S.P. Lynch, Progress towards understanding mechanisms of Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, *Corr. NACE Conf.* (2007) Paper 493.
- [22] L. Coudreuse, Fragilisation par l'hydrogène et corrosion sous contrainte, in: D. Desjardin, R. Oltra (Eds.), *Corros. Sous Contrainte. Phénoménologie mécanismes1*, Les Editions de la physique, 1990: pp. 397–424.
- [23] S. Lynch, Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process, *Acta Metall.* 36 (1988) 2639–2661. doi:10.1016/0001-6160(88)90113-7.
- [24] C.D. Beachem, A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”), *Metall. Trans.* 3 (1972) 441–455. doi:10.1007/BF02642048.
- [25] H.K. Birnbaum, P. Sofronis, Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture, *Mater. Sci. Eng. A.* 176 (1994) 191–202. doi:10.1016/0921-5093(94)90975-X.
- [26] H.J. Maier, W. Popp, H. Kaesche, Effects of hydrogen on ductile fracture of a spheroidized low alloy steel, *Mat. Sci. Eng. A* 191 (1995) 17–26.
- [27] H. Cialone, R.J. Asaro, The role of hydrogen in the ductile fracture of plain carbon steels, *Metall. Trans. A.* 10 (1979) 367–375. doi:10.1007/BF02658347.
- [28] D. Kwon, R.J. Asaro, Hydrogen-assisted ductile fracture in spheroidized 1518 steel, *Acta Metall. Mater.* 38 (1990) 1595–1606.
- [29] R. Garber, I.M. Bernstein, A.W. Thompson, Hydrogen assisted ductile fracture of spheroidized carbon steels, *Metall. Trans. A.* 12 (1981) 225–234. doi:10.1007/BF02655195.
- [30] R.A. Oriani, P.H. Josephic, Hydrogen-enhanced nucleation of microcavities in AISI 1045 steel, *Scr. Metall.* 13 (1979) 469–471.
- [31] I.E. French, P.F. Weinrich, Weaver C. W., Hydrogen embrittlement of spheroidized steel, *Scr. Metall.* 13 (1979) 285–288.

- [32] T.D. Le, I.M. Bernstein, Effects of hydrogen on dislocation morphology in spheroidized steel, *Acta Metall. Mater.* 39 (1991) 363–372. doi:10.1016/0956-7151(91)90315-R.
- [33] R.A. Oriani, P.H. Josephic, Hydrogen-enhanced load relaxation in a deformed medium-carbon steel, *Acta Metall.* 27 (1979) 997–1005.
- [34] J. Toribio, Hydrogen-plasticity interactions in pearlitic steel: A fractographic and numerical study, *Mater. Sci. Eng. A.* 219 (1996) 180–191. doi:10.1016/S0921-5093(96)10425-1.
- [35] B.W. Cherry, S.M. Price, Pitting, crevice and stress corrosion cracking studies of cold drawn eutectoid steels, *Corros. Sci.* 20 (1980) 1163–1183. doi:10.1016/0010-938X(80)90089-X.
- [36] A. H.. Krom, H.. Maier, R.W. Koers, A. Bakker, The effect of strain rate on hydrogen distribution in round tensile specimens, *Mater. Sci. Eng. A.* 271 (1999) 22–30. doi:10.1016/S0921-5093(99)00276-2.
- [37] J. Toribio, E. Ovejero, Effect of Cold Drawing on Microstructure and Corrosion Performance of High-Strength Steel, *Mech. Time-Dependent Mater.* 2 (1998) 307–319.
- [38] J. Toribio, Micromechanical Modelling of Time-Dependent Stress-Corrosion Behaviour of High-Strength Steel, *Mech. Time-Dependent Mater.* 2 (1999) 229–244.
- [39] J. Toribio, E. Ovejero, Hydrogen assisted cracking in progressively drawn pearlitic steel, *Corros. Sci.* 49 (2007) 3539–3556. doi:10.1016/j.corsci.2007.03.016.
- [40] J. Toribio, a. M. Lancha, M. Elices, The tearing topography surface as the zone associated with hydrogen embrittlement processes in pearlitic steel, *Metall. Trans. A.* 23 (1992) 1573–1584. doi:10.1007/BF02647339.
- [41] J. Toribio, F.J. Ayaso, Optimization of round-notched specimen for hydrogen embrittlement testing of materials, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 4675–4678. doi:10.1023/B:JMSC.0000034169.51259.05.
- [42] J. Toribio, L. Corufia, C. Universitaria, Factors influencing stress corrosion cracking of high strength pearlitic steels, *Corrosion.* 35 (1993) 521–530.
- [43] J. Toribio, a. M. Lancha, Effect of cold drawing on environmentally assisted cracking of cold-drawn steel, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 6015–6024. doi:10.1007/BF01152153.
- [44] J. Toribio, Delamination fracture of prestressing steel: An engineering approach, *Eng. Fract. Mech.* 75 (2008) 2683–2694. doi:10.1016/j.engfracmech.2007.03.015.
- [45] J. Toribio, E. Ovejero, Composite Microstructure of Cold-Drawn Pearlitic Steel and Its Role in Stress Corrosion Behavior, *J. Mater. Eng. Perform.* 9 (2000) 272–279. doi:10.1361/105994900770345917.
- [46] D.G. Enos, J.R. Scully, A Critical-Strain Criterion for Hydrogen Embrittlement of Cold-Drawn , Ultrafine Pearlitic Steel, *Metall. Mater. Trans. A.* 33A (2002) 1151 – 1166.

- [47] D. Le Friant, B. Bayle, C. Adam, T. Magnin, Stress corrosion cracking of pipeline steels in simulated ground water: from mechanisms to a ranking test, in: Proc. EUROCORR 2000, London, UK.
- [48] C. Bosch, D. Delafosse, X. Longaygue, Effects of strain and trapping on hydrogen-induced cracking in high strength low alloy steels, in: Proc. EUROCORR 2010.



## **Chapitre IV    Corrosion sous contrainte des matériaux de l'étude**



## IV.1 Introduction

Les modèles de CSC mettent en jeu des processus de dissolution anodique localisée et des effets de l'hydrogène qui évoluent différemment au cours de l'amorçage et de la propagation de fissures. Le chapitre précédent traitait du comportement des aciers étudiés vis-à-vis de la FPH. L'influence des paramètres métallurgiques sur la sensibilité des aciers à la FPH a été étudiée. Nous avons montré qu'une structure perlitique lamellaire et une forte proportion de ferrite (qui résulte d'une faible teneur en carbone) diminuent la résistance de ces aciers à la FPH.

Dans ce chapitre, le comportement des aciers à potentiel libre sera étudié afin de déterminer les phénomènes mis en jeu lors de l'amorçage et de la propagation de fissures de CSC. Dans un premier temps, les résultats d'essais de traction lente seront décrits. Le rôle de la dissolution localisée sur l'amorçage des fissures sera mis en évidence. Dans un second temps, nous focaliserons l'étude sur la propagation de la fissure au travers de l'utilisation d'éprouvettes micro-entaillées. Nous mettrons en évidence le rôle de l'hydrogène dans la propagation des fissures de CSC. Enfin nous discuterons des mécanismes mis en jeu lors de la fissuration par CSC de ces aciers. Nous étudierons l'influence des paramètres métallurgiques sur l'amorçage et la propagation des fissures de CSC.

## IV.2 Comportement des aciers en CSC à potentiel libre

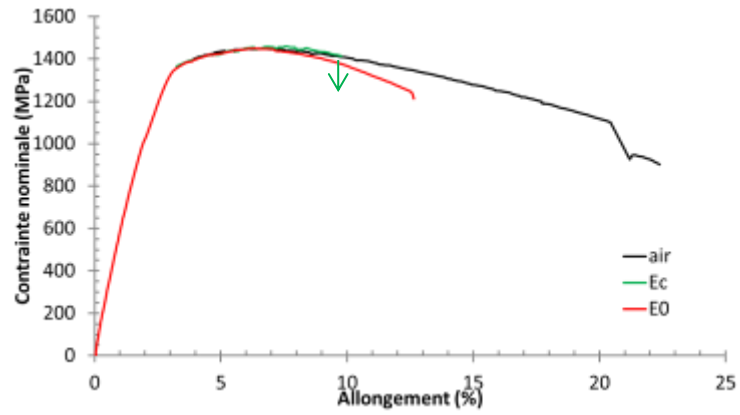
### IV.2.1 Résultats des tractions lentes à potentiel libre

Comme dans le chapitre précédent, les essais de traction lente sont menés sur deux types d'éprouvettes : (i) des éprouvettes prismatiques de section  $4 \times 2,5 \text{ mm}^2$  et (ii) des éprouvettes cylindriques de diamètre 3 mm. Les essais de traction lente à potentiel libre ( $E_0$ ) sont réalisés à une vitesse de déformation de  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  dans une solution d'eau de mer synthétique confinée ( $V/S \approx 0,3 \text{ mL/cm}^2$  d'acier) et saturée en  $\text{CO}_2$ . Le pH de cette solution est d'environ 6.

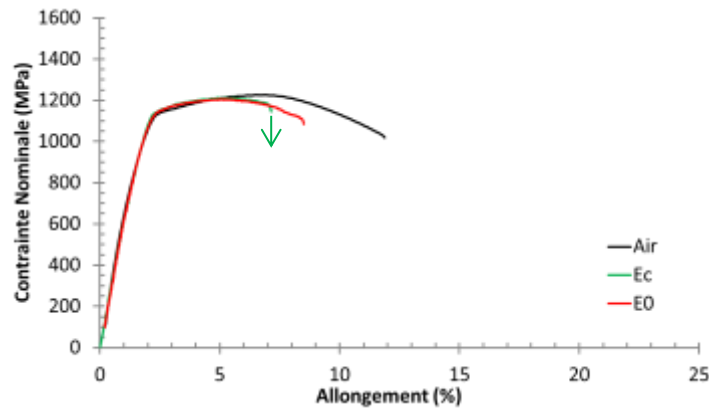
#### IV.2.1.1 Courbes de traction lente

Les Figure IV-1 et Figure IV-2 montrent les résultats obtenus respectivement à partir des éprouvettes prismatiques et des éprouvettes cylindriques. Les courbes obtenues à potentiel libre sont comparées à celles obtenues à l'air et sous polarisation cathodique ( $E_c = -1200 \text{ mV/ECS}$ ). Les valeurs des allongements à rupture et réductions de section ainsi que les indices de fragilité sont indiqués dans les tableaux Tableau IV-1 et Tableau IV-2. Les allongements à rupture sous potentiel libre sont bien inférieurs à ceux observés à l'air, la rupture survient cependant après la striction pour tous les aciers étudiés. Pour l'acier 3, l'allongement à rupture obtenu à potentiel libre est très similaire à celui obtenu sous polarisation cathodique. Pour l'acier 2, l'allongement à rupture est plus faible à potentiel cathodique que celui mesuré à potentiel libre pour les éprouvettes prismatiques alors qu'un comportement inverse est observé pour des éprouvettes cylindriques. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cet inversement de comportement suivant le type d'éprouvette considéré. La première est qu'il existe une grande hétérogénéité dans les éprouvettes testées. Cette hétérogénéité est accentuée avec l'utilisation des éprouvettes cylindriques, de faible section, qui peuvent être dans des états de contraintes et déformations résiduelles différents les uns des autres. Ceci est dû au mode de prélèvement et d'usinage des éprouvettes, comme indiqué au chapitre II. Ce changement de comportement peut également être expliqué par des états de contrainte et de déformation différents pour les deux types d'éprouvette. Il est possible que l'amorçage de fissures de CSC soit facilité pour les éprouvettes cylindriques. Nous verrons en effet que l'amorçage de fissures est fortement dépendant de la déformation plastique. Or les déformations résiduelles à cœur des éprouvettes sont plus élevées qu'en surface. L'amorçage peut donc être prématuré sur ce type d'éprouvette prélevée à cœur.

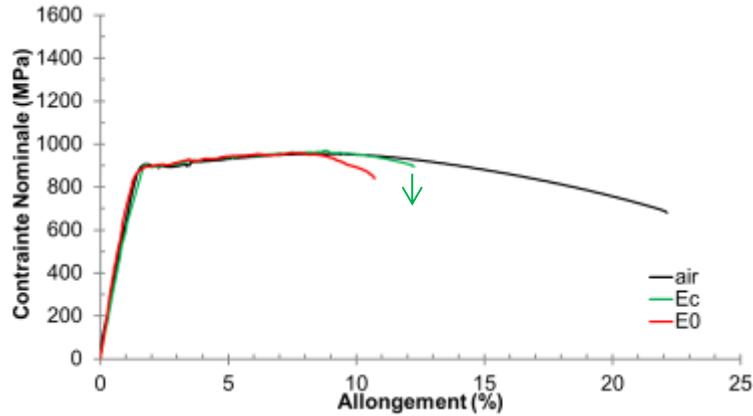
L'indice de fragilité est très semblable entre les éprouvettes prismatiques et cylindriques bien qu'une valeur légèrement plus faible soit constatée sur celui mesuré à partir des éprouvettes prismatiques. Cette différence peut encore être expliquée par la différence d'état de déformation des différentes éprouvettes. Au regard de cet indice de fragilité, les aciers 1 et 3 présentent une sensibilité à la CSC comparable. L'acier 2 possède la meilleure résistance à la CSC.



(a)



(b)

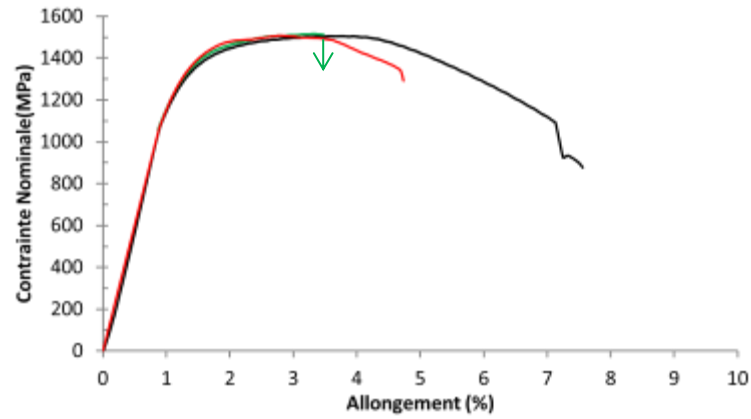


(c)

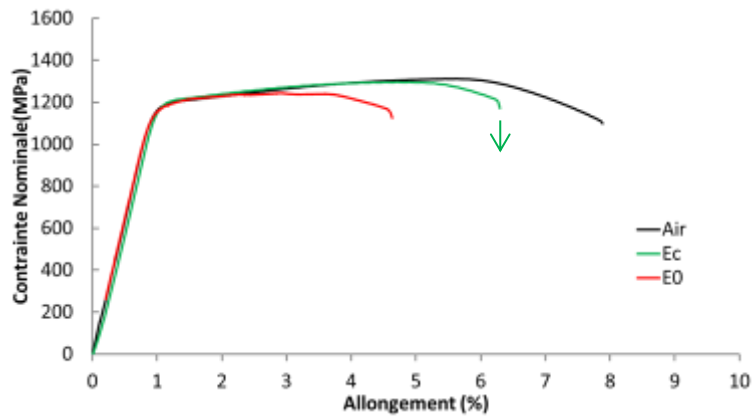
Figure IV-1. Courbes de traction lente obtenues à potentiel libre ( $E_0$ ) et sous polarisation cathodique sur éprouvettes prismatiques. Les flèches indiquent la rupture des éprouvettes. (a) : Acier 1 ; (b) : Acier 2 ; (c) : Acier 3

	matériau	$\dot{\epsilon}$ ( $s^{-1}$ )	$A_t$ (%)	Z (%)	I
AIR	Acier 1	$10^{-5}$	20,4	50	-
	Acier 2		11,9	36	-
	Acier 3		22,1	55	-
$E_0$	Acier 1	$10^{-7}$	12,6	34	<b>0,32</b>
	Acier 2		8,5	31	<b>0,16</b>
	Acier 3		10,7	39	<b>0,29</b>

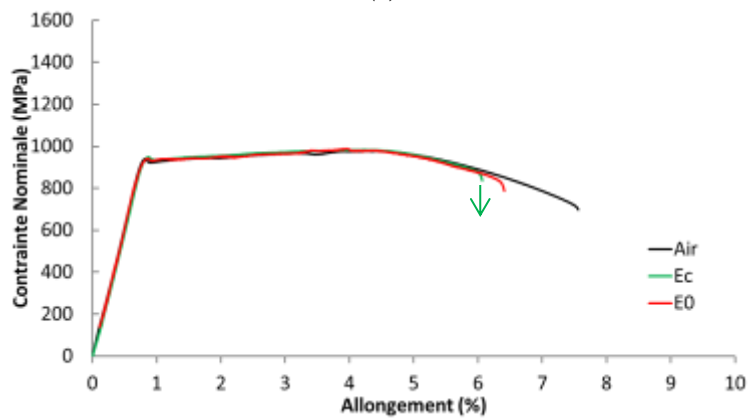
Tableau IV-1. Indices de fragilité calculés (I) à partir des allongements à rupture ( $A_t$ %) et réductions de section mesurées (Z%) à partir des essais de traction sur éprouvettes prismatiques



(a)



(b)



(c)

Figure IV-2. Courbes de traction lente obtenues à potentiel libre ( $E_0$ ) et sous polarisation cathodique sur éprouvettes cylindriques. Les flèches indiquent la rupture des éprouvettes. (a): Acier 1 ; (b) : Acier 2 ; (c) : Acier 3

	matériau	$\dot{\epsilon}$ ( $s^{-1}$ )	$A_t$ (%)	Z(%)	I
AIR	Acier 1	$10^{-6}$	7,4	49	-
	Acier 2		7,9	31	-
	Acier 3		7,6	53	-
$E_0$	Acier 1	$10^{-7}$	5	30	<b>0,39</b>
	Acier 2		4,6	25	<b>0,21</b>
	Acier 3		6,4	35	<b>0,34</b>

Tableau IV-2. Allongements à rupture ( $A_t$ %) et indices de fragilité (I) calculés à partir des réductions de section mesurées (Z%) à partir des essais de traction sur éprouvettes cylindriques

### IV.2.1.2 Analyses fractographiques

Une vue générale des faciès de rupture de ces trois aciers, obtenus à partir des essais ci-dessus, est montrée sur les Figures IV-3 à IV-8. Les faciès de rupture sont fortement marqués par la dissolution anodique. Pour tous les aciers, le mode de rupture est mixte, caractérisé par la présence de délaminations (fragiles) et de cupules (ductiles). L'observation en détail de ces faciès n'est pas suffisante pour obtenir des informations sur le mode d'amorçage et de propagation des fissures. Cependant, l'examen du fût des éprouvettes révèle la présence de fissures secondaires localisées dans l'épaisseur du fil, tandis qu'aucune fissure n'est observée sur les faces du fil sur les éprouvettes prismatiques (surfaces «brutes de réception»). Les fissures se sont amorcées depuis la surface des éprouvettes sur les faces perpendiculaires au plan de laminage. Elles sont amorcées sur les défauts de surface formés par dissolution anodique localisée dans les bandes de cisaillement, orientées à environ 45° de la direction de la contrainte appliquée (maximum de la contrainte de cisaillement). L'amorçage semble ainsi plus dépendant de l'état de déformation macroscopique que de la microstructure locale, tout au moins à cette échelle d'observation. Le nombre de fissures secondaires observées sur le fût des éprouvettes évolue de façon croissante avec la capacité du matériau à se déformer plastiquement. Ainsi l'acier 3 présente le plus grand nombre de fissures secondaires.

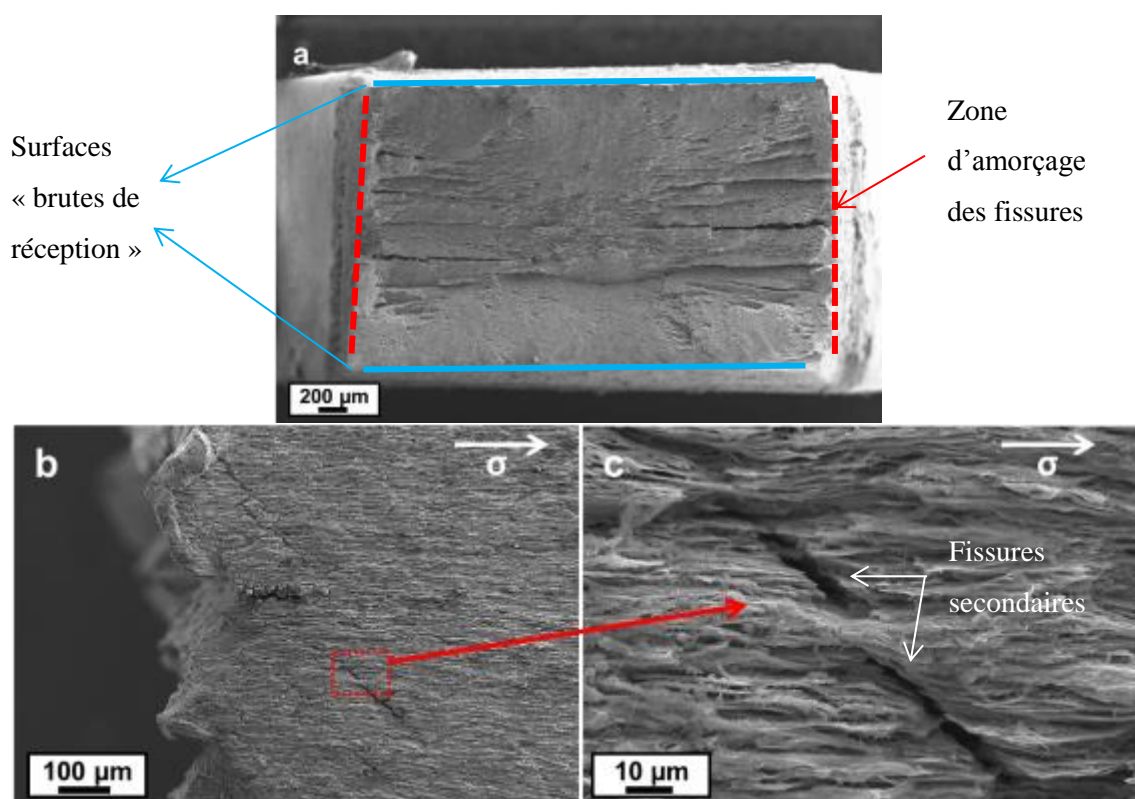


Figure IV-3. Acier 1: Faciès de rupture (a) et fût (b,c) de l'éprouvette prismatique rompue à potentiel libre

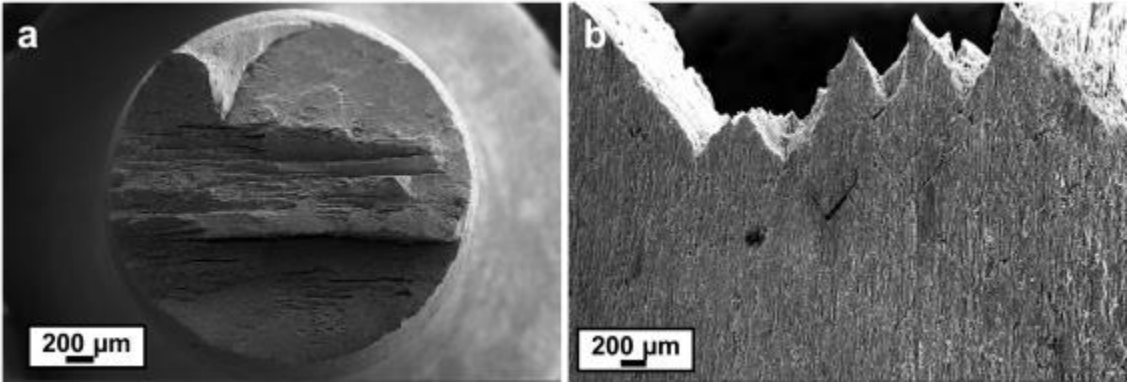


Figure IV-4. Acier 1: Faciès de rupture (a) et fût (b) de l'éprouvette cylindrique rompue à potentiel libre

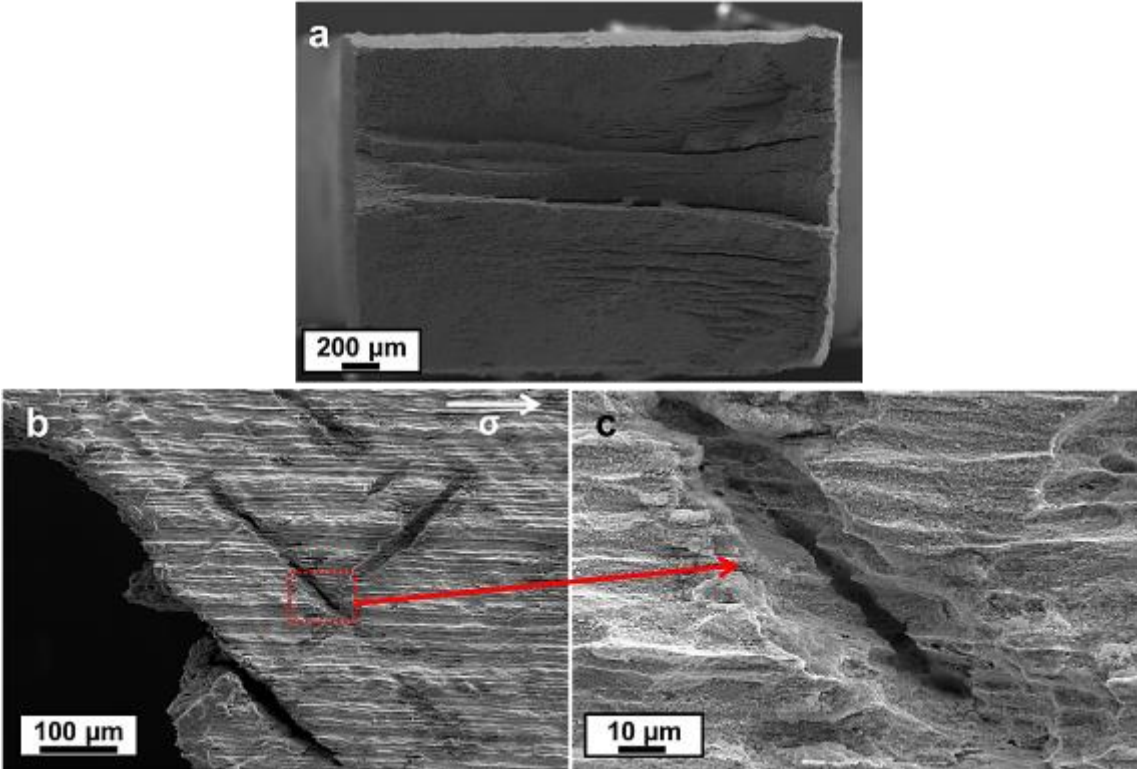


Figure IV-5. Acier 2: Faciès de rupture (a) et fût (b,c) de l'éprouvette prismatique rompue à potentiel libre

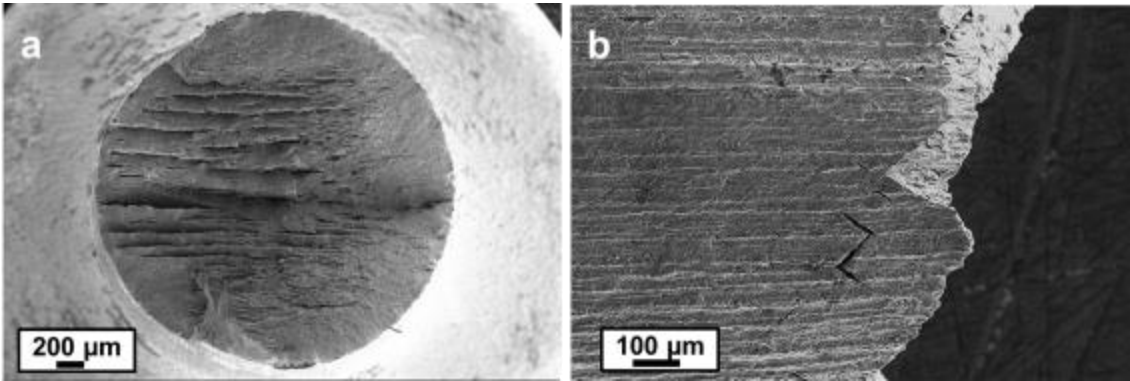
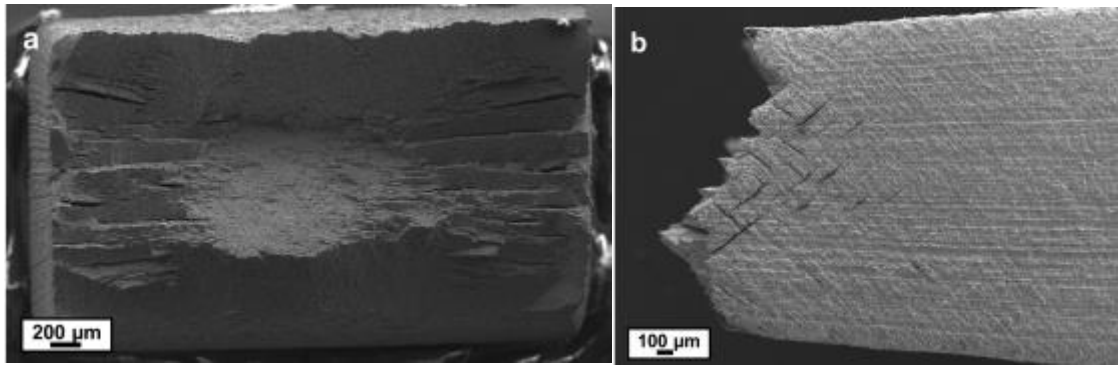
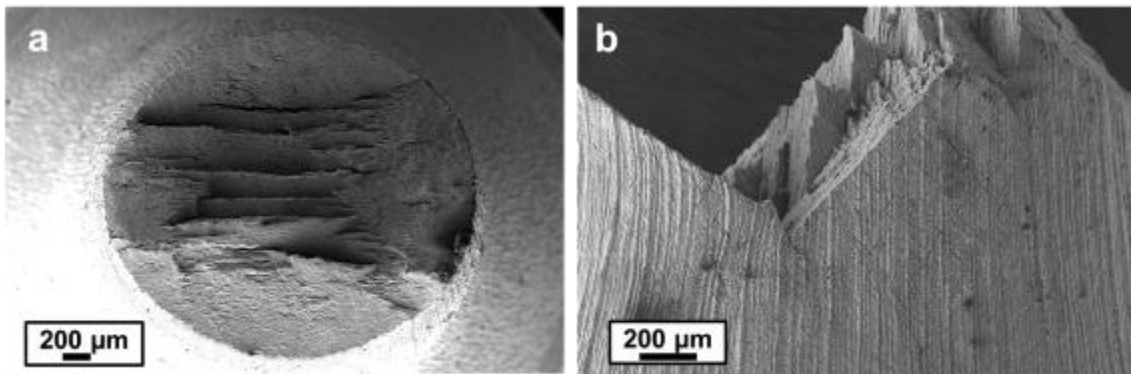


Figure IV-6. Acier 2: Faciès de rupture (a) et fût (b) de l'éprouvette cylindrique rompue à potentiel libre





*Figure IV-7. Acier 3: Faciès de rupture (a) et fût (b) de l'éprouvette prismatique rompue à potentiel libre*



*Figure IV-8. Acier 3: Faciès de rupture (a) et fût (b) de l'éprouvette cylindrique rompue à potentiel libre*

L'observation des fissures secondaires sur des coupes métallographiques permet d'étudier la morphologie et les chemins de fissuration en fonction de la microstructure. Des coupes métallographiques sont réalisées à partir des éprouvettes cylindriques dans le plan TC-DL. Ces coupes sont observées aux bords du fût des éprouvettes des aciers 1, 2 et 3 respectivement sur les Figure IV-9, IV-15 et IV-16.

Sur la Figure IV-9 (acier 1), les fissures se propagent dans une direction proche de 45° par rapport à la contrainte appliquée et présentent de nombreuses ramifications qui suivent une direction parallèle à la direction de traction. Un zoom sur les fissures ramifiées (Figure IV-9) permet de mettre en évidence le fait que les chemins de fissuration suivent préférentiellement les interfaces perlite/ferrite et ferrite/cémentite. Les ramifications sont très fines et assez peu marquées par la dissolution par rapport à la fissure principale.

Alors que la direction de propagation des fissures de CSC est la même pour les aciers 2 et 3, le nombre de ramifications observées est moins important. Sur la Figure IV-10b, la fissure secondaire observée paraît émoussée ce qui correspond à la fissure observée sur le fût de l'éprouvette sur la Figure IV-5c. En fond de fissure, on observe la dissolution de l'acier autour d'une inclusion. La propagation de la fissure semble stoppée par la dissolution de cette inclusion. Sur la Figure IV-10a, nous pouvons observer la propagation d'une fissure. Cette fissure prend une direction orientée à 45° de la direction de traction. Cette fissure ne présente pas de ramifications. Les ramifications observées sur les fissures

secondaires de l'acier 3, prennent également une direction parallèle à la direction de traction. Elles se propagent dans les plages ferritiques, le long des alignements de carbures où un couplage galvanique peut se produire aux interfaces ferrite/cémentite.

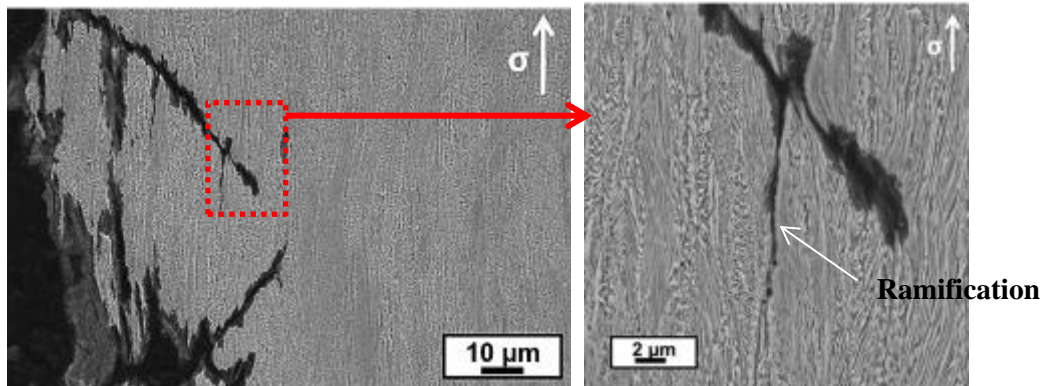


Figure IV-9. Coupes métallographiques observées proches du faciès de rupture observées dans le plan DL-TC – acier 1

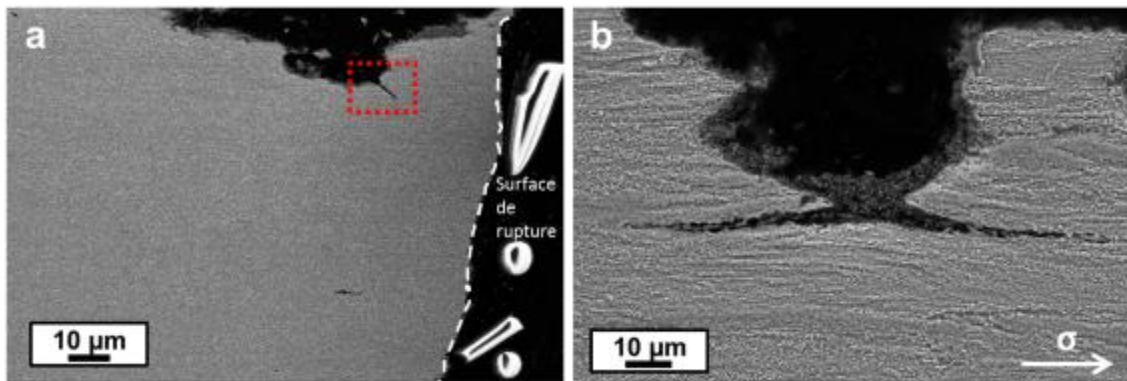


Figure IV-10. Coupes métallographiques observées proches du faciès de rupture observées dans le plan DL-TC – acier 2

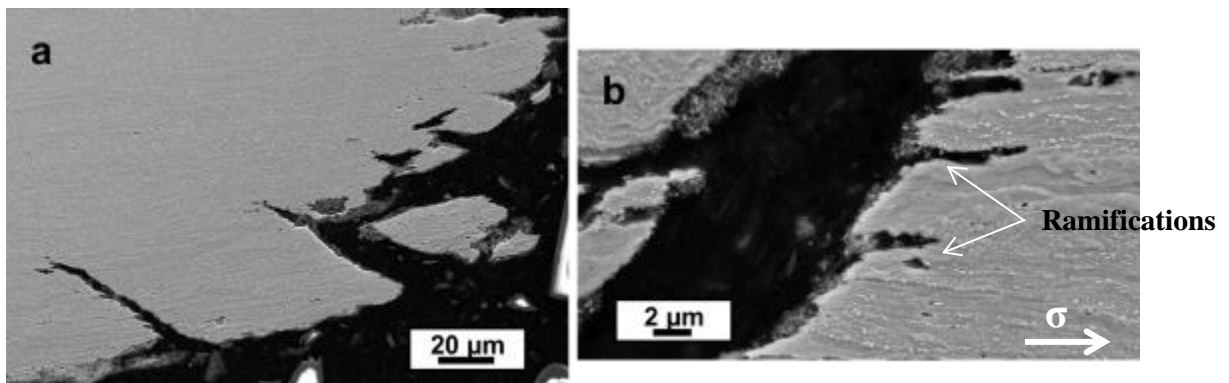


Figure IV-11. Coupes métallographiques observées proches du faciès de rupture (a) et agrandissement d'une fissure ramifiée observée dans le plan DL-TC – acier 3

#### IV.2.2 Résultats d'essais d'immersion

Les analyses fractographiques des essais de traction lente à potentiel libre ont montré que la dissolution anodique joue un rôle majeur dans la formation des sites (ou défauts critiques) d'amorçage des fissures. Elle se localise dans les bandes de cisaillement qui se développent en surface et témoignent de l'hétérogénéité de la déformation plastique à ces niveaux de déformation atteints au cours des essais. Afin de découpler les effets de la dissolution seule des effets dynamiques de la traction, l'influence d'un pré-écrouissage en traction sur le comportement en corrosion des aciers en l'absence de contrainte a été étudiée.

Des études [1–4] ont été dédiées à l'influence de la déformation plastique sur les processus de corrosion. Il a été démontré que la densité et la distribution des dislocations, les contraintes internes et appliquées, et l'émergence des bandes de glissement affectent les cinétiques des réactions électrochimiques. Notamment, Large et al. [2] observent que la rugosité de surface liée à l'émergence de bandes de glissement favorise la dissolution du Nickel en milieu  $H_2SO_4$ , en relation avec l'état électronique de la surface qui est relié à l'énergie minimum nécessaire à arracher un électron de l'intérieur du solide à une position juste en dehors. Xu et Cheng [5] ont également montré que l'application d'une pré-déformation entraîne un décalage du potentiel de corrosion d'un acier X100 (0.07%C) vers des valeurs plus négatives dans une solution type NS4 (milieu « near-neutral pH »), ce qui favorise les processus de dissolution anodique. Enfin, Rault et al. [6] ont étudié l'influence de la déformation plastique sur le comportement en corrosion de fils d'acier perlitique de composition proche de l'eutectoïde en solution saline. Ils observent une multiplication de la vitesse de corrosion par 3 après que l'acier ait subi une déformation plastique par tréfilage.

Dans notre étude, l'influence de la déformation plastique sur les processus de corrosion a été évaluée au moyen d'essais d'immersion sur des fûts d'éprouvettes pré-écrouies en traction. Dans ce but, des essais de traction interrompus ont été menés à l'air sur des éprouvettes prismatiques polies jusqu'au micron. Les essais de traction ont été interrompus à 0,2%, 1,5% et 8% de déformation totale pour l'acier 1 et à 0,2%, 5% et 12% de déformation totale pour les aciers 2 et 3 comme indiqué par les croix sur les courbes représentées Figure IV-12.

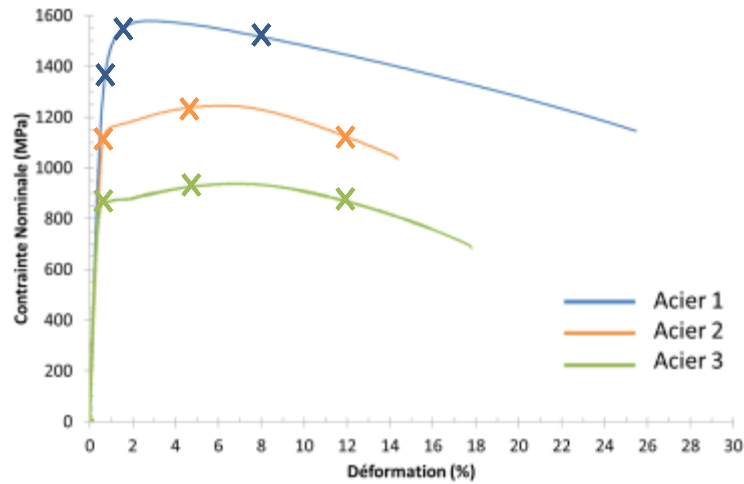


Figure IV-12. Courbes de traction des aciers étudiés. Les croix indiquent les déformations totales appliquées pour les essais interrompus, en bleu pour l'acier 1, en orange pour l'acier 2 et en vert pour l'acier 3

Les éprouvettes sont ensuite immergées pendant une semaine dans le milieu constitué d'eau de mer synthétique saturée en  $\text{CO}_2$  et confinée ( $V/S \approx 0,3 \text{ mL/cm}^2$  d'acier). A l'issue, les éprouvettes sont retirées et nettoyées aux ultra-sons dans un bain d'éthanol. L'analyse des échantillons consiste à observer au MEB la surface des échantillons et à les comparer à leur état initial avant exposition.

Les Figure IV-13 et Figure IV-14 montrent les surfaces des échantillons pré-déformés respectivement de 5% et 12% de l'acier 2 avant et après exposition au milieu agressif. Aucune corrosion localisée n'est observée à la surface des échantillons suite aux essais d'immersion. La dissolution ne se localise pas dans les bandes de cisaillement qui émergent à la surface de l'acier suite à la pré-déformation. Ce résultat est identique pour les trois aciers étudiés.

Néanmoins, le caractère anisotrope de la microstructure est révélé par la dissolution, indépendamment de la valeur de pré-déformation imposée avant l'exposition des échantillons. En effet, nous pouvons observer sur les fûts des éprouvettes des aciers 2 et 3 (Figure IV-13b et Figure IV-15b) que la dissolution est fortement hétérogène et fait apparaître des « bandes » de dissolution orientées suivant la direction de laminage. Cette dissolution est issue de la corrosion généralisée des éprouvettes. Elle a lieu lors des premiers stades de l'immersion des échantillons durant la formation de la couche de sidérite. Ce caractère hétérogène de la dissolution rend compte de l'anisotropie de la microstructure également dans l'acier 1. Néanmoins, les bandes de dissolution sont plus resserrées et plus étroites (Figure IV-15a) pour cet acier. Lors de la traction, les défauts ainsi créés, parallèles à la direction de traction, sont très peu sévères d'un point de vue mécanique. Ils ne sont donc pas à l'origine de l'amorçage des fissures de CSC.

Il est donc nécessaire que la dissolution et une déformation plastique dynamique se produisent simultanément pour que l'amorçage d'une fissure de CSC soit possible. Nous avons vu dans le chapitre II qu'une couche de carbonate de fer (sidérite) précipite à la surface des aciers ferrito-

perlitiques exposés au milieu confiné (solution d'« eau de mer » confinée et saturée en  $\text{CO}_2$ ). Cette couche protectrice limite les échanges et les transferts de charges et de matières avec la solution, ce qui permet de réduire les vitesses de corrosion des aciers lors de sollicitations statiques. En traction lente, la localisation de la déformation dans les bandes de cisaillement vient perturber localement l'adhérence de la couche de sidérite et son caractère protecteur, favorisant ainsi de manière répétée la dissolution de la ferrite pendant toute la durée de l'essai. La rupture de la couche de sidérite constitue la première étape dans l'amorçage de fissures de CSC.

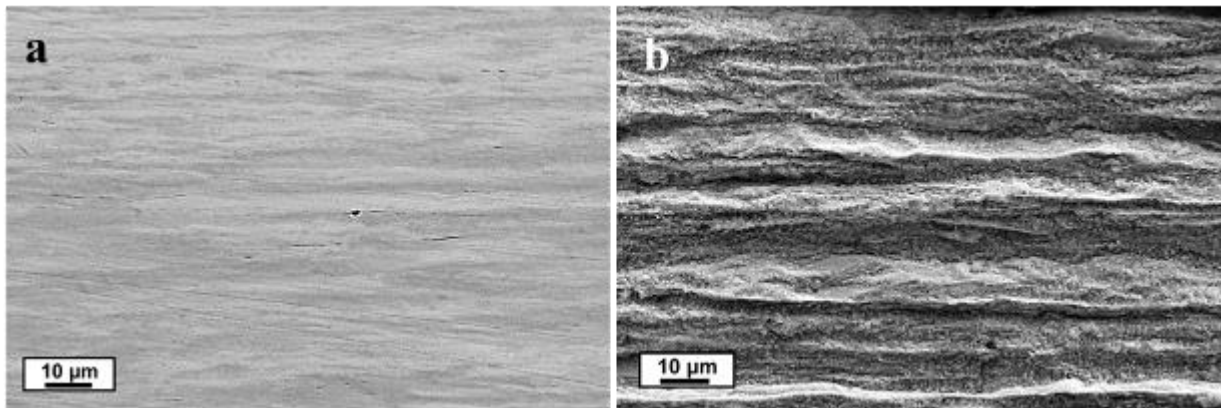


Figure IV-13. Acier 2: Surfaces des échantillons pré-déformés en traction de 5% de déformation totale avant (a) et après immersion (b)

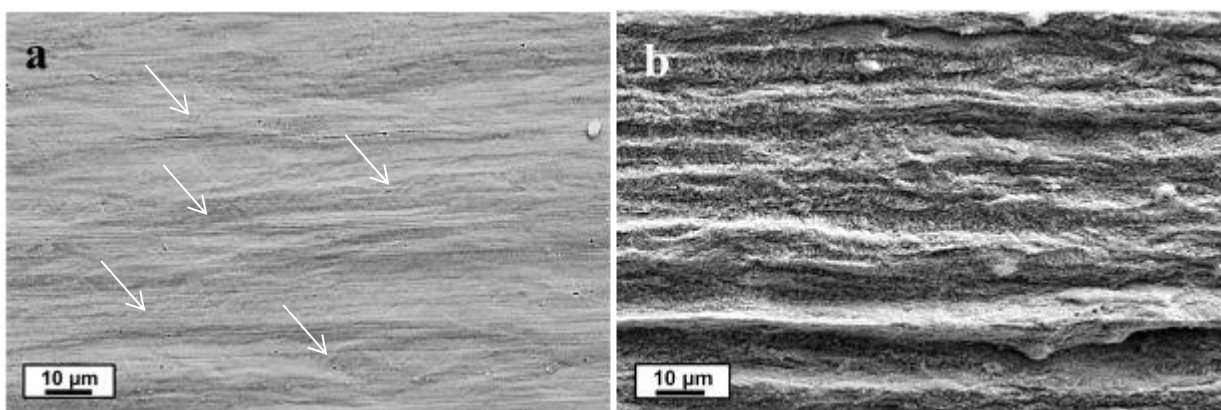
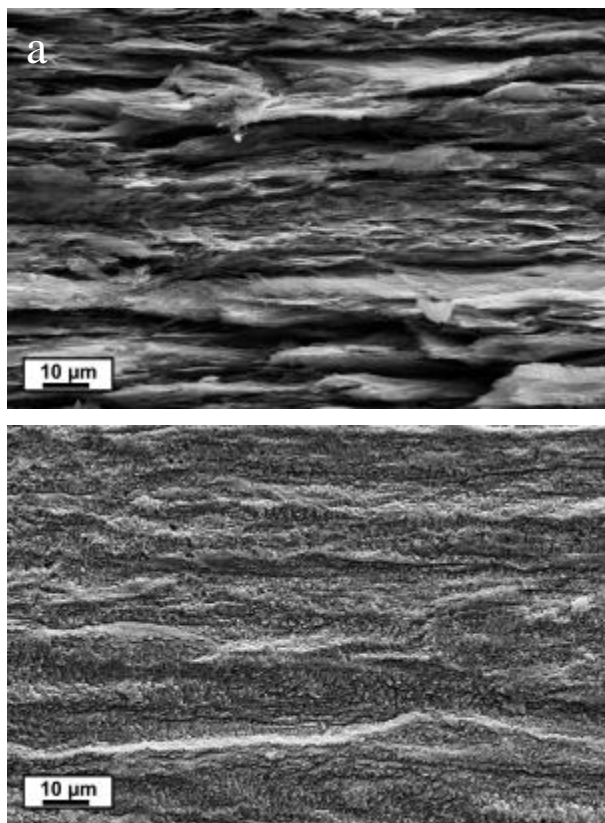


Figure IV-14. Acier 2: Surfaces des échantillons pré-déformés en traction de 12% de déformation totale avant (a) et après immersion (b). Les flèches indiquent l'émergence de bandes de cisaillement à la surface.



*Figure IV-15. Surfaces des échantillons exposés au milieu confiné pré-déformés en traction de 8% de déformation totale de l'acier 1 (a) et pré-déformés en traction de 12% de déformation totale de l'acier 3 (b).*

### IV.2.3 Mise en évidence du rôle de l'hydrogène dans la propagation de fissures

L'hydrogène est souvent évoqué dans les mécanismes de CSC. La dissolution anodique s'accompagne d'une réaction de réduction des protons sur la surface de l'acier. Dans le type de milieu considéré (solution saline désaérée et saturée en CO<sub>2</sub> de pH proche de la neutralité), la réduction de l'eau est probablement la réaction de réduction prédominante. L'hydrogène produit peut être adsorbé puis absorbé, et finalement diffusé dans le réseau atomique jusqu'à atteindre un état d'équilibre entre l'hydrogène piégé et l'hydrogène diffusible. En pointe d'un défaut ou d'une fissure, sous chargement mécanique, le gradient de contrainte hydrostatique qui s'y développe contribue à augmenter la concentration locale d'hydrogène [9,10]. La déformation plastique elle-même constitue une zone de piégeage de l'hydrogène. Ces effets liés à l'hydrogène pourraient donc aussi intervenir dans la propagation des fissures sous potentiel libre.

Nous avons vu que les fissures de CSC présentent de nombreuses ramifications qui se propagent parallèlement à la direction de traction. Deux phénomènes liés tous deux aux paramètres microstructuraux peuvent expliquer la direction prise par ces fissures ramifiées. Le premier concerne la dissolution anodique qui survient lors de la perturbation de la couche de sidérite du fait de

l'émergence de bandes de cisaillement. Le second met en jeu les effets de l'hydrogène susceptibles de favoriser la propagation des fissures.

Dans le chapitre II, nous avons vu que la dissolution anodique est facilitée dans les plages ferritiques du fait de l'existence d'un fort couplage galvanique entre d'une part les plages ferritiques et perlitiques et d'autre part la ferrite et la cémentite au sein d'une colonie de perlite. Les chemins de dissolution suivent donc « naturellement » les interfaces ferrite/cémentite et ferrite/perlite qui sont alignées le long de la direction de laminage.

Ces ramifications pourraient également être attribuées à la présence d'hydrogène. L'hydrogène est produit lors de la réaction cathodique accompagnant la réaction de dissolution anodique de l'acier. Nous avons vu au cours du chapitre III qu'une accumulation d'hydrogène pouvait être atteinte aux interfaces ferrite/cémentite dans une zone réunissant en un même lieu une localisation de la déformation plastique et des contraintes élevées. Une surconcentration en hydrogène localisée aux interfaces pourrait favoriser les mécanismes de décohésions et provoquer l'ouverture de fissure par délamination.

L'observation des faciès de rupture et des fissures ne permet pas de se prononcer en faveur de l'un ou l'autre de ces mécanismes. En effet, il est difficile de distinguer si la dissolution est la cause de la ramification de la fissure ou si elle est postérieure à la propagation par décohésion. Cependant, la finesse des fissures ramifiées suggèrent l'implication d'effets de l'hydrogène dans le mécanisme de propagation des fissures.

Les observations sur coupes métallographiques des fissures secondaires dans le sens transverse de l'éprouvette prismatique (Figure IV-16a), ont révélé deux régimes possibles de propagation des fissures d'après leur niveau d'émoussement. Les fissures sont en effet peu profondes et très émoussées par la dissolution à proximité de la surface, tandis que, pour quelques-unes, elles se prolongent par des fissures beaucoup plus fines comme le montre la Figure IV-16b. La pointe de ces fissures est très aigüe, et les lèvres ne sont pas marquées par la dissolution. Aucune trace de dissolution n'est observée en fond de fissure.

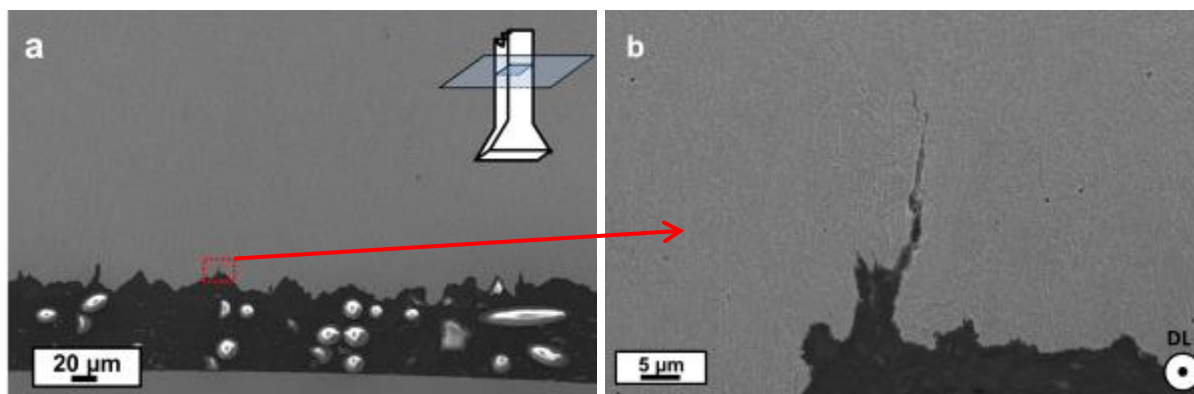


Figure IV-16. Coupe métallographique observée dans le plan TL-TC sous le faciès de rupture (a) et agrandissement d'une fissure secondaire (b) – acier 3,  $\dot{\epsilon} = 10^{-7} s^{-1}$

Ces observations semblent peu compatibles avec l'implication d'un mécanisme anodique seul. En conséquence, un autre mécanisme doit intervenir dans la propagation de fissure. Notamment, il convient de considérer l'hydrogène introduit dans le matériau par décharge cathodique en pointe de fissure.

A potentiel libre, la quantité d'hydrogène produit étant relativement faible comparé au volume des éprouvettes, il est nécessaire de favoriser des situations où l'hydrogène vient se concentrer et fragiliser suffisamment le matériau sous contrainte pour amorcer des fissures. Afin de promouvoir ces situations, des essais de traction lente sont réalisés sur des éprouvettes micro-entaillées. Cette approche expérimentale a été utilisée par D. Le Friant [11] pour permettre de reproduire les effets de localisation conduisant à la propagation de fissure assistée par hydrogène à potentiel libre, dans des milieux peu hydrogénants de type NACE NS4, susceptibles de provoquer une fissuration de type « Near neutral pH SCC ».



### IV.3 Propagation des fissures de CSC dans les éprouvettes micro-entaillées

Dans cette partie, les résultats de traction lentes sur éprouvettes micro-entaillées seront présentés. L'entaille permet de localiser les interactions corrosion/déformation susceptibles d'intervenir pour déclencher le phénomène de CSC, de localiser la déformation plastique et donc la concentration d'hydrogène piégé, et enfin de développer un gradient de contrainte hydrostatique entraînant une augmentation d'hydrogène diffusible dans cette zone.

#### IV.3.1 Résultats des essais de traction lente effectués sur éprouvettes micro-entaillées

La Figure IV-17 montre les résultats des essais de traction lente réalisés sur des éprouvettes micro-entaillées. Ces essais sont menés dans les mêmes conditions environnementales que celles des essais sur éprouvettes lisses prismatiques. La vitesse de déformation (dans la partie lisse du fût) est de  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . Les courbes obtenues à potentiel libre sont comparées à celle obtenues sous polarisation cathodique et à l'air.

L'allongement à rupture obtenu à potentiel libre est supérieur à celui obtenu sous polarisation cathodique pour tous les aciers. La rupture de l'éprouvette à potentiel libre survient tout de même prématurément par rapport à celle observée à l'air. La localisation des contraintes et déformations plastiques en fond d'entaille permet donc un « amorçage » plus rapide de fissures de CSC. Pour les éprouvettes lisses de l'acier 3, l'allongement à rupture à potentiel libre est légèrement inférieur à celui sous polarisation cathodique. L'inverse est observé dans le comportement des éprouvettes micro-entaillées (Figure IV-17c). La présence d'un défaut de surface, rôle joué par l'entaille, permet de localiser les réactions électrochimiques et d'obtenir des concentrations locales de contraintes et de déformations conduisant à l'amorçage d'une fissure sous polarisation cathodique. Sur les éprouvettes lisses, cette phase d'amorçage est retardée sous polarisation cathodique.

Sur la Figure IV-17c, la courbe violette est issue d'un essai de traction lente mené avec un saut de potentiel. La traction lente débute à potentiel libre jusqu'à une élongation totale de 5%, ensuite la traction est poursuivie sous polarisation cathodique jusqu'à rupture. Les conditions expérimentales de cet essai sont décrites dans le Tableau IV-3. La solution utilisée à potentiel libre est différente de celle utilisée sous polarisation cathodique. Lors du passage à potentiel cathodique, la solution constituée d'« eau de mer » est donc évacuée de la cellule de corrosion. La cellule est ensuite raccordée au montage qui permet la circulation d'eau saline à 30g/L NaCl. Cet essai sera commenté en détail dans le paragraphe IV-3.2 de cette partie.

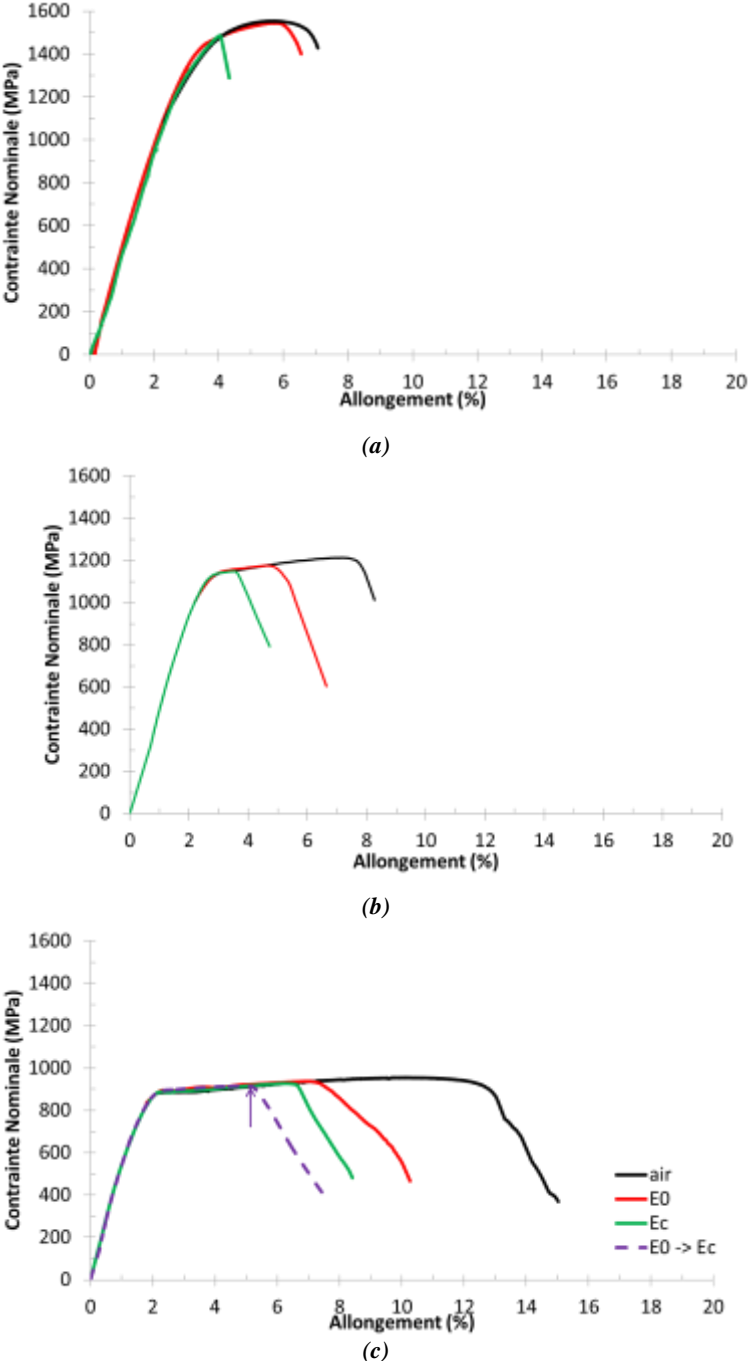


Figure IV-17. Courbes de traction lente des éprouvettes micro-entaillées (a): Acier 1 ; (b) : Acier 2 ; (c) : Acier 3

Essai de traction lente avec saut de potentiel réalisé à 5% d'élongation totale	
A potentiel libre	Sous polarisation cathodique
<b>Eau de mer</b> synthétique saturée en CO <sub>2</sub> Milieu <b>confiné</b> (V/S=0,3mL/cm <sup>2</sup> ) Teneur en oxygène < 5 ppb Vitesse de déformation = 10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup>	Eau distillée à <b>30g/L de NaCl</b> saturée en CO <sub>2</sub> Milieu <b>non confiné</b> Teneur en oxygène < 20 ppb Vitesse de déformation = 10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup>

Tableau IV-3. Conditions expérimentales de l'essai de traction lente avec saut de potentiel

La Figure IV-18 montre le faciès de rupture de l'éprouvette micro-entaillée de l'acier 1 rompue à potentiel libre. La fissure se propage en mode mixte. La direction de propagation fait un angle d'environ 70° avec le plan d'entaille, comme indiqué sur la Figure IV-18b. La tendance de la fissure à dévier de son plan d'entaille et à se propager selon un mode mixte s'observe également pour les aciers 2 et 3 (Figure IV-20 et IV-21). La direction prise par la fissure principale est la même dans toutes les conditions environnementales (à l'air, sous polarisation cathodique et à potentiel libre).

De façon générale pour les trois matériaux, le faciès de rupture immédiatement après le fond d'entaille est très marqué par la dissolution, comme on peut le noter sur les Figures IV- 20b et IV- 21b pour les aciers 2 et 3. Cette zone du faciès est suivie par une région caractérisée par l'apparition d'une multitude de délaminations (Figure IV-19b et Figure IV-21c). Dans ces régions du faciès de rupture, le mode de rupture présente les mêmes caractéristiques qu'à potentiel cathodique.

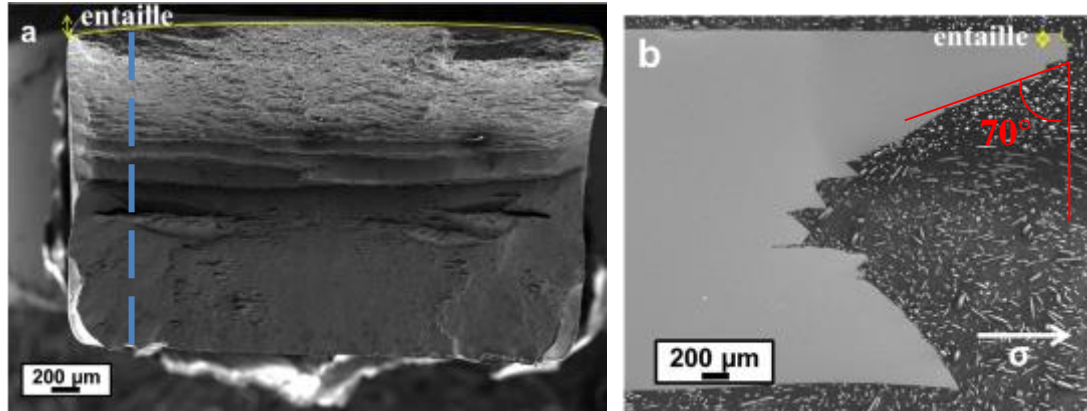


Figure IV-18. Acier 1: Faciès de rupture de l'éprouvette micro-entaillée rompue à potentiel libre (a) et coupe longitudinale du faciès selon le trait de coupe en pointillés bleus (b) –  $\dot{\epsilon} = 10^{-6} s^{-1}$

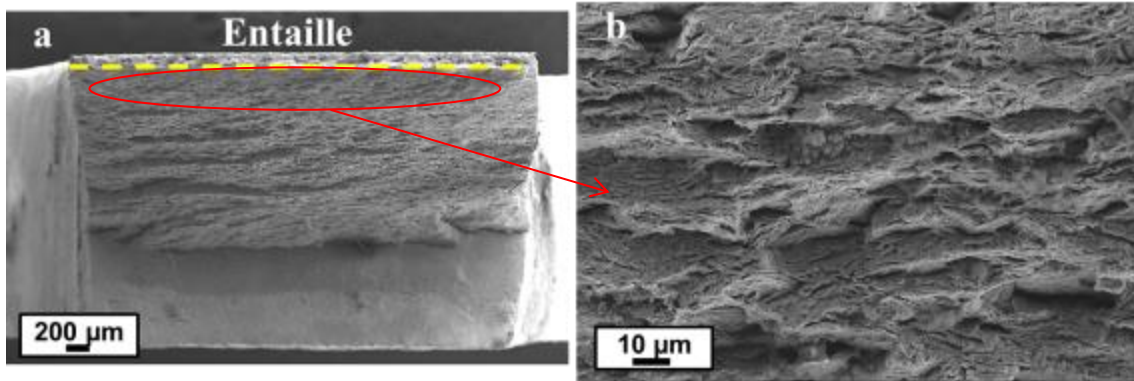


Figure IV-19. Acier 1: Faciès de rupture (a) de l'éprouvette micro-entaillée rompue à potentiel libre et agrandissement (b) de la zone de rupture proche de l'entaille. Le trait en pointillés jaune indique le fond de l'entaille –  $\dot{\epsilon} = 10^7 s^{-1}$

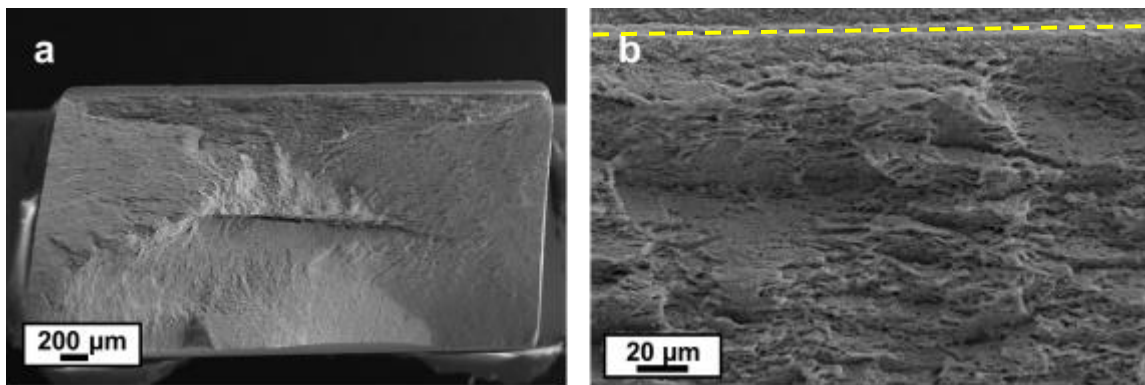


Figure IV-20. Acier 2: Faciès de rupture (a) de l'éprouvette micro-entaillée rompue à potentiel libre et agrandissement (b) de la zone de rupture proche de l'entaille. Le trait en pointillés jaune indique le fond de l'entaille –  $\dot{\epsilon} = 10^6 s^{-1}$

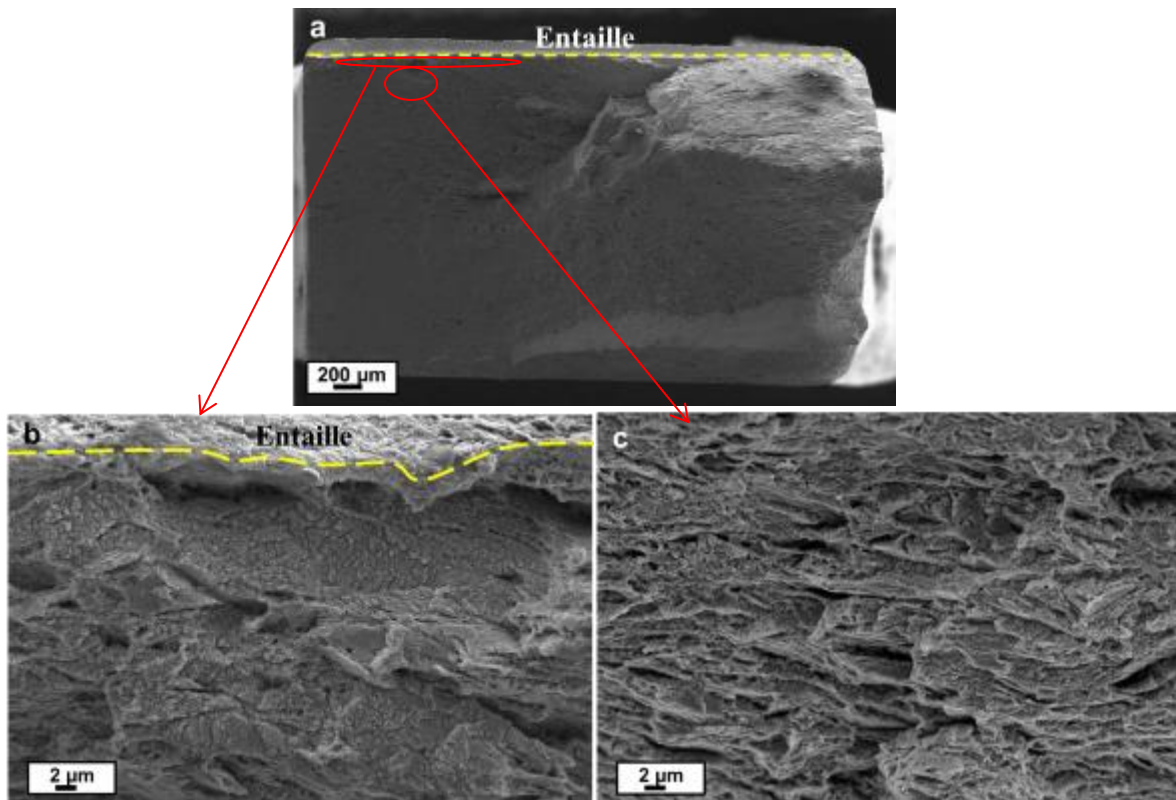


Figure IV-21. Acier 3: Faciès de rupture (a) de l'éprouvette micro-entaillée rompue à potentiel libre et agrandissement (b,c) des zones de rupture proche de l'entaille. Le trait en pointillés jaune indique le fond de l'entaille –  $\dot{\epsilon} = 10^6 s^{-1}$

Sur la Figure IV-22, le faciès de rupture de l'éprouvette micro-entaillée de l'acier 1 est observé perpendiculairement au plan TL-DL. Exceptés les premiers microns proches de l'entaille, le mode de rupture est fragile et correspond à une rupture par pseudo-clivage. Ce type de faciès est compatible avec un effet de l'hydrogène et ne peut être expliqué par un mécanisme de dissolution seul. De plus, le faciès est plus marqué par la dissolution dans la zone au voisinage de l'entaille (Figure IV-22a), celle exposée le plus longtemps, que dans la zone loin de l'entaille en fond de fissure, exposée moins longtemps au milieu (Figure IV-22b).

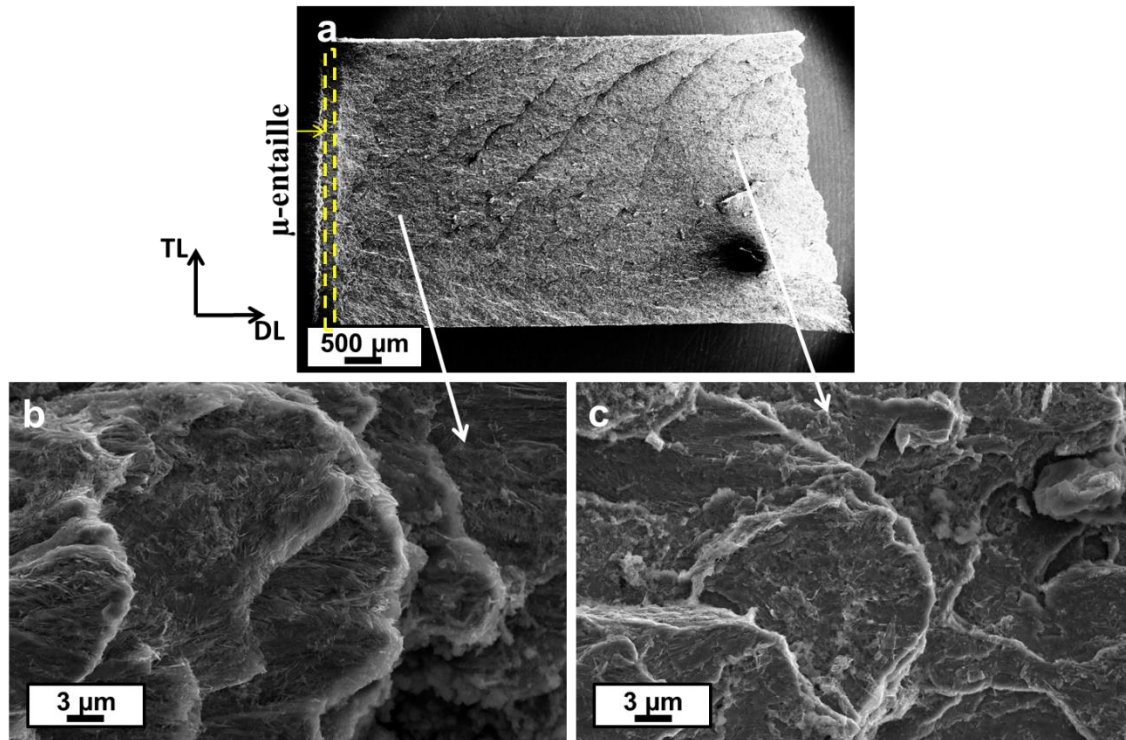


Figure IV-22. Acier 1: Faciès de rupture, observée dans le plan TL-DL, de l'éprouvette micro-entaillée rompue à potentiel libre,  $\dot{\epsilon} = 10^{-7} s^{-1}$

L'observation de coupes métallographiques du faciès de rupture révèle la présence de nombreuses cavités pour les aciers 1 et 3. Le processus de formation de ces cavités décrit au chapitre I met en jeu des mécanismes de plasticité et de décohésion aux interfaces ferrite/cémentite qui peuvent être affectés par la présence d'hydrogène. On note ici que le nombre de ces cavités est moins important à potentiel libre qu'à potentiel cathodique (Figure IV-23) ce qui pourrait s'expliquer par une concentration en hydrogène plus faible, si l'on considère les mécanismes d'interaction plasticité-hydrogène. La quantité d'hydrogène absorbée est moindre dans les conditions au potentiel libre par rapport au potentiel cathodique.

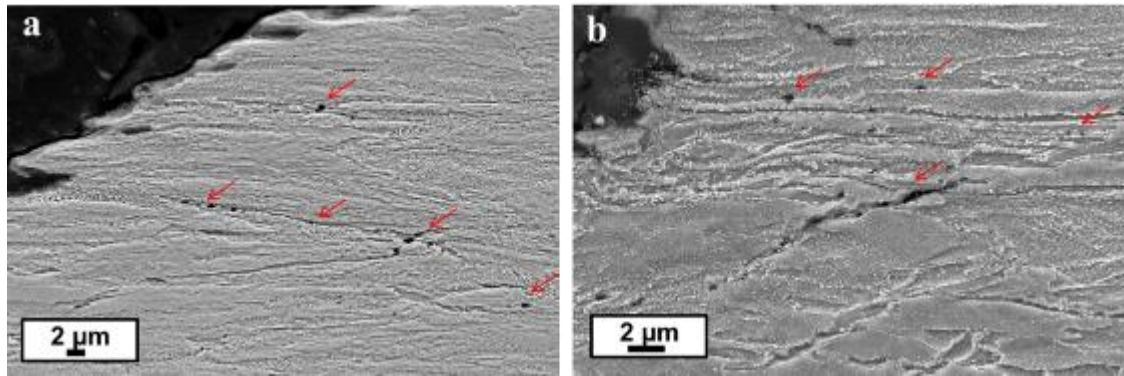


Figure IV-23. Coupes métallographiques des faciès de rupture dans le sens longitudinal de l'acier 1 (a) et de l'acier 3 (b) rompus à potentiel libre,  $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{s}^{-1}$ . Les flèches rouges indiquent la présence de cavités.

Les marques de dissolution proches de l'entaille suggèrent que l'amorçage de la fissure s'effectue par dissolution. Juste après cette zone, le faciès est caractérisé par la présence de nombreuses délaminations, ce qui ne peut s'expliquer uniquement par un processus de dissolution seul. En effet, cette zone du faciès est peu marquée par la dissolution. Elle est de plus similaire à celle observée sur le faciès de rupture obtenu par traction lente sous polarisation cathodique, ce qui suggère que l'hydrogène participe bien aux mécanismes de propagation de la fissure. L'hydrogène produit en pointe de fissure est absorbé dans le matériau et diffuse en avant du front de la fissure grâce au gradient de contrainte hydrostatique et à la forte triaxialité des contraintes dans cette zone. Cet hydrogène diffusible en quantité plus importante vient modifier l'équilibre hydrogène piégé/hydrogène diffusible dans la zone plastique et augmente ainsi la concentration d'hydrogène dans les pièges, notamment les interfaces ou interphases susceptibles d'être des sites de décohésion. Ainsi, une concentration critique en hydrogène peut être atteinte localement en fond de fissure entraînant les délaminations et la propagation.

### IV.3.2 Traction lente avec saut de potentiel

Une éprouvette micro-entaillée de l'acier 3 a été testée en traction lente à potentiel libre jusqu'à un allongement total de 5%, puis soumise à une polarisation cathodique de -1200 mV/ECS. Ce type d'essai permettra de mettre en évidence le rôle important des effets de l'hydrogène dans la propagation de fissures de CSC. Les conditions environnementales sont rappelées dans le tableau IV-3 du paragraphe IV.4.1.1. Deux conditions de sollicitations mécaniques ont été appliquées lors du passage à potentiel cathodique : (i) sous sollicitation dynamique, la traction lente est poursuivie à une vitesse de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  jusqu'à rupture de l'éprouvette (TL-E<sub>0</sub>5+Ec) et (ii) arrêt de la traction, la traverse est maintenue à déplacement fixe (TL-E<sub>0</sub>5+CC-Ec), en l'absence de relaxation et de propagation de fissure cela correspond à un chargement constant. Un essai de traction lente à potentiel libre interrompu à 5% d'allongement (TL-E05) a également été effectué comme essai de référence.

#### IV.3.2.1 . Résultats

L'éprouvette maintenue sous charge constante après saut de potentiel à Ec n'a pas rompu et aucune amorce de fissure n'est observée en fond d'entaille. Le chargement a été maintenu pendant 7 jours avant l'arrêt définitif de l'essai. Sur la figure IV-17 précédente, montrant la courbe de l'essai où la traction lente a été maintenue au passage à Ec (courbe en trait pointillés violet), la flèche indique le saut de potentiel. Contrairement à l'essai sous charge constante, on note ici que la rupture de l'éprouvette s'est produite très rapidement, en 1 heure, après le changement de potentiel.

Les détails du faciès de rupture de cette éprouvette sont montrés sur la Figure IV-24. La zone proche de l'entaille (Figure IV-24a) est marquée par la dissolution et fait apparaître quelques délaminations. Cette zone est suivie par une région caractérisée par la présence de nombreuses délaminations reliées entre elles par des déchirements ductiles (Figure IV-24b). Ensuite une zone fragile de pseudo-clivage identique à celle présente sous polarisation cathodique pour une éprouvette micro-entaillée est observée (Figure IV-24c). Aucune trace de dissolution n'apparaît sur les facettes clivées. Le reste du faciès est caractéristique de la rupture finale ductile du matériau.

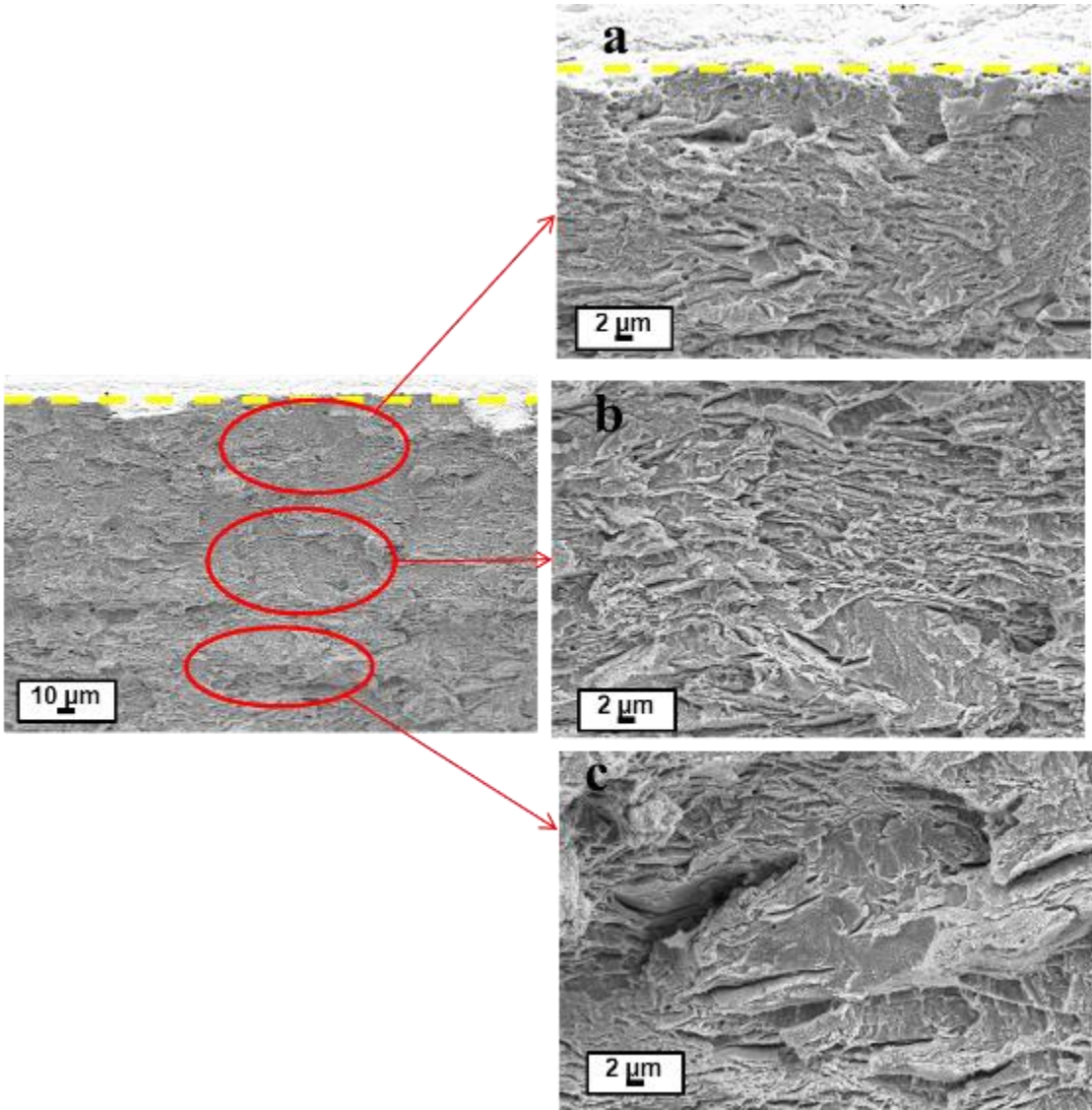


Figure IV-24. Acier 3 : Faciès de rupture de l'éprouvette ayant subi un saut de potentiel à 5% d'élongation durant l'essai de traction lente. Le trait en pointillés jaune indique le fond de l'entaille –  $\dot{\epsilon} = 10^{-6} s^{-1}$

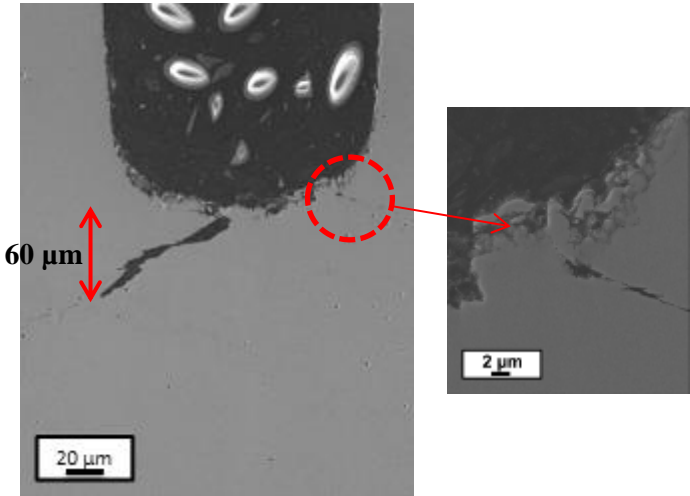


Figure IV-25. Acier 3 : Fissures observées en fond d'entaille après essai de traction lente interrompu à 5% d'élongation –  $\dot{\epsilon} = 10^{-6} s^{-1}$



### IV.3.2.2 . *Discussion*

#### Essai de traction lente avec saut de potentiel (TL-E<sub>0</sub>5+Ec)

L'essai de traction lente à potentiel libre interrompu à 5% d'élongation conduit à l'amorçage d'une fissure en fond d'entaille de quelques dizaines de micromètres (Figure IV-25). La fissure fait un angle d'environ 40° avec la direction de traction c'est-à-dire dans le lobe de concentration de la déformation plastique. La localisation de la fissuration dans ces zones où la vitesse de déformation est la plus intense a déjà été observée dans d'autres systèmes (dans les aciers C-Mn en milieu éthanol) [12,13]. A potentiel libre, la fissure est amorcée par dissolution anodique du matériau. La dissolution est localisée en fond d'entaille dans les zones de forte concentration de déformation plastique.

L'acuité de la fissure amorcée par dissolution est plus importante que la micro-entaille usinée sur les éprouvettes. La sévérité du défaut (entaille ou fissure) a une forte influence sur le caractère plus ou moins local de la plasticité locale en fond de défaut. Une plus forte acuité conduira ainsi à une localisation plus importante de l'hydrogène en fond de fissure. Pour une même concentration en hydrogène, des contraintes plus élevées sont nécessaires pour propager une fissure d'un défaut, tel qu'une entaille, ayant une acuité plus faible [9]. Dans la zone plastique présente en fond de fissure, la concentration locale en hydrogène augmente brutalement lorsque la polarisation cathodique est appliquée car elle impose un flux d'hydrogène plus élevé. Ceci entraîne la propagation par clivage de la fissure à des niveaux de contraintes et déformations moins importantes que celles imposées lors de l'essai sur éprouvette micro-entallée sous polarisation cathodique.

#### Essai de traction lente à E<sub>0</sub> jusqu'à 5% d'allongement puis continué à déplacement fixe sous polarisation cathodique (TL-E<sub>0</sub>5+CC-Ec)

L'entaille a pour but de localiser l'amorçage de fissure. Il a été montré que la profondeur d'entaille a une forte influence sur les paramètres mécaniques en fond d'entaille [13]. La vitesse de déformation par exemple, augmente en fond d'entaille avec la profondeur de celle-ci. Quant à la position du maximum du taux de triaxialité des contraintes, un décalage en avant du fond d'entaille est observé avec la profondeur qui augmente.

Il faut donc considérer la profondeur d'entaille de chacune des éprouvettes testées. Les profondeurs d'entaille mesurées sont indiquées dans le Tableau IV-4 pour les essais présentés dans cette partie.

Essai	E <sub>0</sub> jusqu'à rupture	TL-E <sub>0</sub> 5	TL-E <sub>0</sub> 5+Ec	TL-E <sub>0</sub> 5+CC-Ec
Profondeur d'entaille (± 5µm)	110	115	105	80

*Tableau IV-4. Profondeurs d'entaille mesurées sur les éprouvettes de traction lente de l'acier 3*

L'éprouvette de l'essai TL-E<sub>0</sub>5+CC-Ec montre une entaille de profondeur plus petite de 30  $\mu\text{m}$  ( $\pm 5\mu\text{m}$ ) comparée aux autres éprouvettes d'essais. Cette différence suffit à modifier significativement les paramètres mécaniques [13].

Une profondeur d'entaille de 115 $\mu\text{m}$  (essai TL-E<sub>0</sub>5) permet l'amorçage d'une fissure (Figure IV-25) à 5% d'allongement, tandis qu'aucune fissure n'est observée sur l'essai TL-E<sub>0</sub>5+CC-Ec. La profondeur d'entaille de 80  $\mu\text{m}$  n'a pas réuni les conditions d'amorçage de fissure alors même que l'éprouvette est sollicitée comme l'essai TL-E<sub>0</sub>5, en traction lente à potentiel libre jusqu'à un allongement de 5%. Il a été montré précédemment que la condition nécessaire à l'amorçage de fissures de CSC est la rupture, ou la déstabilisation de la couche de sidérite par l'émergence à la surface de bandes de déformation plastique, telles que les bandes de cisaillement émergentes à la surface. La profondeur d'entaille a naturellement un effet sur le développement de ces bandes de cisaillement. En effet, une profondeur d'entaille plus importante entraîne une localisation et une amplification de la déformation plastique. Ces résultats suggèrent donc que la rupture de la couche protectrice intervient à un niveau de déformation plastique critique.

Lors du maintien en charge de l'éprouvette, aucune fissuration ne s'est produite. Cela semble indiquer que le fond de fissure doit être continuellement « alimenté » en dislocations pour que la propagation de la fissure se produise. La fissure ne se propage pas si déformation plastique et polarisation cathodique ne sont pas appliquées simultanément, tout au moins pour les niveaux de contrainte explorés. Ainsi, cela appuie le fait que les interactions plasticité-hydrogène et les effets de piégeage/dépiégeage de l'hydrogène sont nécessaires à l'obtention de conditions critiques pour endommager le matériau. Considérons maintenant un mécanisme de décohésion induit par l'hydrogène. En effet, nous avons vu qu'une surconcentration en hydrogène aux interfaces ferrite/perlite ou ferrite/cémentite peut entraîner la diminution des forces cohésives et provoquer un phénomène de délamination aux interfaces (chapitre III). Cependant, un fort taux de triaxialité est nécessaire pour obtenir ce type d'endommagement. Or l'absence de fissure en fond et en avant de l'entaille semble indiquer que le taux de triaxialité des contraintes et/ou la concentration locale en hydrogène ne sont pas suffisants pour provoquer un endommagement de ce type pour cet essai.

## IV.4 Mécanismes d'amorçage et de propagation des fissures CSC

### IV.4.1 Discussion sur les mécanismes impliqués dans la fissuration par CSC

Un processus de dissolution anodique est à l'origine de l'amorçage de fissures de CSC dans ces matériaux. La première étape de l'amorçage est la déstabilisation (perte d'adhérence, fissuration, rupture...) de la couche de sidérite. Cette couche a un rôle protecteur vis-à-vis de la corrosion des aciers dans le milieu étudié. L'amorçage de fissure n'est pas observé au cours d'essais menés à charge constante en milieu confiné (résultats d'essais de laboratoire menés par l'Institut de la Corrosion – Annexe 1). D'autre part, alors que l'amorçage de fissures est observé en traction lente, l'immersion d'une éprouvette pré-écrouie en traction et immergée dans le milieu confiné, mais sans contrainte, ne montre aucune trace d'amorçage de fissure. Le rôle de la plasticité localisée (en bandes de cisaillement, et/ou dans la ferrite, ...) et des vitesses de déformation, elles aussi locales, en accord avec les cinétiques des réactions anodiques, favorisent la formation de chemins de dissolution préférentielle à l'origine de la formation de défauts critiques d'où s'amorcent les fissures de CSC. Des sollicitations mécaniques dynamiques sont donc nécessaires à l'amorçage de fissures de CSC. La dissolution localisée dans les bandes de cisaillement émergentes à la surface du matériau favorise un mécanisme décrit par Ford, le « slip-dissolution model », décrit dans le chapitre I [14,15]. Ce modèle décrit une forme de corrosion sous contrainte impliquant à la fois des déformations plastiques en fond de fissures et une couche protectrice permettant un phénomène de dissolution et de repassivation du métal. Dans ce modèle, l'incrément de la propagation de fissure est dû à la dissolution anodique à chaque événement de rupture du film. C'est la vitesse de déformation en pointe de fissure qui contrôle la fréquence de rupture du film passif.

Bien que la couche de sidérite soit d'une autre nature et d'une autre épaisseur que les films passifs décrits dans le modèle de Ford, ce type de mécanisme est à l'origine de l'amorçage des fissures pour les aciers étudiés. L'émergence des bandes de cisaillement provoque la rupture de la couche de sidérite qui joue un rôle protecteur vis-à-vis de la corrosion. La dissolution anodique de l'acier mis à nu est alors possible. Nous avons vu au chapitre II que les bandes de cisaillement sont observées essentiellement dans les plages ferritiques. Dans ces plages ferritiques, la précipitation de la sidérite est retardée par rapport à une colonie de perlite [16]. En effet, nous pouvons supposer que le couplage galvanique existant entre les deux phases constituant la perlite entraîne une vitesse de précipitation de la sidérite plus rapide dans les plages perlitiques par rapport aux plages ferritiques. Le retard à la formation d'une couche protectrice peut faciliter la dissolution localisée et permettre l'avancée de la fissure.

Les effets de dissolution seuls ne permettent pas d'expliquer les faciès de rupture observés. La largeur des fissures secondaires observées et les marques de dissolution présentes sur le faciès de rupture des éprouvettes micro-entaillées laissent supposer qu'une dissolution latérale se produit avant la précipitation de sidérite à la surface. La réaction de dissolution suivant la rupture de la couche de sidérite s'accompagne de la réaction de réduction d'hydrogène à la surface du métal mis à nu. En fond d'entaille ou de fissure, les conditions d'un endommagement assisté par hydrogène sont réunies. En effet, la diffusion de l'hydrogène est favorisée en pointe de fissure où il existe un fort gradient de contrainte hydrostatique et une zone plastique piégeant l'hydrogène [17]. Ainsi, il est possible d'obtenir des surconcentrations en hydrogène en pointe de fissure. De plus, la forte propension de l'hydrogène à se piéger aux interfaces ferrite/cémentite ou ferrite/perlite peut conduire à l'abaissement des forces de cohésions entraînant le phénomène de délamination [18,19]. Au travers de la localisation de la plasticité, l'hydrogène peut également faciliter la formation et la croissance de cavités à ces interfaces [20–23]. La présence de contraintes triaxiales élevées dans cette zone, entraîne par la suite la propagation de fissures fragiles dans la direction de laminage (délaminations).

#### IV.4.2 Influence des paramètres métallurgiques

Les mécanismes conduisant à la fissuration par CSC sont comparables dans tous les aciers de l'étude. Néanmoins, la sensibilité à la CSC de ces matériaux est différente. En effet, nous avons observé une meilleure résistance à la CSC et à la FPH pour l'acier 2 comparé aux aciers 1 et 3. Ces différences sont liées aux paramètres métallurgiques des aciers.

##### IV.4.2.1 *Influence de l'anisotropie microstructurale sur le chemin de propagation des fissures*

Les trois aciers présentent une forte anisotropie microstructurale du fait de leur mise en forme par tréfilage et laminage des fils. D'un point de vue morphologique, elle est caractérisée par un alignement des lamelles de cémentite avec la direction de laminage pour l'acier 1 et par un alignement avec la direction de laminage des plages de ferrite et des plus gros globules de cémentite présents entre deux colonies de perlite adjacentes pour les aciers 2 et 3.

Pour les trois aciers étudiés, nous avons observé une déviation de la fissure sollicitée en mode I à partir des essais de traction lente réalisées sur les éprouvettes micro-entaillées, indépendamment des conditions environnementales testées. L'anisotropie microstructurale induite par la mise en forme conduit à des comportements à rupture très différents suivant la direction de propagation de la fissure vis-à-vis de la direction de laminage. La ténacité du matériau est très faible dans la direction de laminage [24]. Le traitement de globularisation de la structure perlitique conserve cette hétérogénéité suivant le mode de sollicitation de la fissure par rapport à la direction de laminage [25]. Ce caractère

dévié de la fissure a été observé de nombreuses fois dans les aciers perlitiques tréfilés lors d'essais menés sur des éprouvettes entaillées [26,27]. Dans notre cas, la traction s'effectue selon la direction de laminage, mais le plan de l'entaille est perpendiculaire à cette direction. L'amorçage de la fissure dans le plan de l'entaille bifurque alors rapidement dans la direction de moindre résistance de l'acier. La propagation s'effectue ainsi selon un mode mixte ; la résistance à la rupture en mode I étant plus importante qu'en mode II.

#### IV.4.2.2 *Influence de la microstructure sur l'amorçage et la propagation de fissures de CSC*

La condition nécessaire à l'amorçage de fissures de CSC est la présence d'une « activité » plastique localisée pour perturber la couche protectrice de sidérite formée à la surface du matériau. De ce fait, la microstructure des aciers n'influe pas directement sur leur sensibilité à l'amorçage de fissures de CSC mais dépend essentiellement de paramètres mécaniques. Il s'agit de la déformation plastique à atteindre pour rompre la couche de sidérite. Les essais effectués ne permettent pas de déterminer cette déformation critique. Les fissures se concentrent dans la zone de striction où l'émergence des bandes de cisaillement est la plus marquée. Du fait d'une très faible consolidation de l'acier 1, le développement de ces instabilités plastiques a lieu à de plus faibles déformations plastiques macroscopiques. Nous pouvons alors supposer que l'amorçage de fissures de CSC survient à des déformations plastiques inférieures pour cet acier par rapport aux deux autres.

Contrairement à l'amorçage, la microstructure a une grande influence sur la propagation de fissures de CSC. Les effets de l'hydrogène sont responsables de la propagation des fissures de CSC dans ces aciers dans le milieu étudié. Au chapitre III, nous avons vu que les aciers ferrito-perlitiques constitués de perlite globulaire offraient une meilleure résistance à la fissuration assistée par hydrogène que les aciers à perlite lamellaire. La plus grande sensibilité à la FPH de l'acier 1 lui confère donc une moins bonne résistance à la CSC (après amorçage) par rapport aux aciers 2 et 3, constitués de perlite globulaire. Nous avons également observé que la diminution de la teneur en carbone s'accompagne d'une diminution de la résistance à la FPH, via l'accroissement de la fraction volumique de ferrite, sensible à la FPH.

En prenant comme critère de sensibilité à la CSC l'indice de fragilité mesuré à partir des réductions de section, la sensibilité des aciers 1 et 3 est semblable. L'essai avec saut de potentiel sur l'acier 3 a montré que l'amorçage de fissure par dissolution à potentiel libre permet de se placer dans les conditions d'obtention d'une fissuration assistée par hydrogène. Sans dissolution, la phase d'amorçage est retardée sous polarisation cathodique. Ceci peut expliquer la résistance semblable voire inférieure à potentiel libre par rapport au potentiel cathodique obtenue pour l'acier 3 sur les éprouvettes lisses. L'acier 3 est au final plus résistant à l'amorçage de la fissuration par CSC, du fait de sa plus grande capacité à se déformer plastiquement par rapport à l'acier 1. Cependant, cet acier est plus sensible aux

effets de l'hydrogène du fait de sa plus faible teneur en carbone. Finalement, il présente une sensibilité comparable à l'acier 1.

## IV.5 Conclusions

L'étude de la corrosion sous contrainte en traction lente des trois aciers a montré une chute de l'allongement à rupture et de la striction dans les conditions d'essai explorées, en milieu salin confiné sous 1bar de CO<sub>2</sub>. Les mécanismes mis en jeu lors de la corrosion sous contrainte sont identiques pour les trois aciers étudiés. Ils impliquent à la fois des phénomènes de dissolution et de plasticité localisées dans les bandes de cisaillement qui émergent à la surface des échantillons. La rupture de la couche protectrice de sidérite constitue la première étape de l'amorçage de fissures de CSC. Cette rupture est contrôlée par la déformation plastique. L'étape d'amorçage de fissure de CSC provient donc d'interactions entre la dissolution et la plasticité localisée. Ce type d'interaction est entretenu par la vitesse de déformation imposée lors des essais de traction lente.

Suite à la rupture de la sidérite, la dissolution anodique du métal mis à nu s'accompagne d'une réaction cathodique. Il a été montré qu'un mécanisme de dissolution seul ne pouvait expliquer les faciès de rupture et les chemins de fissuration observés. En fond d'entaille ou de fissures, les conditions d'un endommagement assisté par l'hydrogène sont réunies: augmentation de la concentration en hydrogène piégé dans la zone plastique en fond d'entaille, augmentation du flux d'hydrogène diffusible, par effet du gradient de contrainte hydrostatique, vers la zone de forte triaxialité en avant du fond d'entaille, et effet de dépiégeage/piégeage de l'hydrogène lié à ces variations de concentration. Il en résulte un piégeage accru et au final une décohésion aux interfaces ferrite/perlite et ferrite/cémentite dans cette zone.

L'étude des mécanismes de fissuration par CSC sur les trois nuances d'aciers étudiés a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres métallurgiques sur le mode de propagation des fissures. Nous avons vu que la présence de plages ferritiques favorise la propagation des fissures, dans l'acier 3, qui a la plus faible teneur en carbone. Par ailleurs, un acier constitué de perlite globulaire offre une meilleure résistance à la CSC. Un acier ferrito-perlitique globularisé à haute teneur en carbone permet d'obtenir la meilleure résistance à la propagation de fissuration par CSC. En effet, une répartition homogène des carbures permet d'éviter l'obtention de concentration locale en hydrogène trop élevée et une propagation de fissure trop rapide.

## IV.6 Références

- [1] E.M. Gutman, G. Solovioff, D. Eliezer, The mechanochemical behavior of type 316L stainless steel, *Corr. Sci.* 38 (1996) 1141–1145.
- [2] D. Large, R. Sabot, X. Feaugas, Influence of stress–strain field on the dissolution process of polycrystalline nickel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution: An original in situ method, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7746–7753.
- [3] R. Gopaliengar, R. a. Oriani, The kinetics of nickel passivation in sulfuric acid, and the effects of plastic deformation on the kinetics of various electrochemical reactions on nickel, *Corros. Sci.* 30 (1990) 1101–1119.
- [4] T. Magnin, *Advances in Corrosion-Deformation Interactions*, Materials, Trans Tech Publications Ltd, 1996.
- [5] L.Y. Xu, Y.F. Cheng, Corrosion of X100 pipeline steel under plastic strain in a neutral pH bicarbonate solution, *Corros. Sci.* 64 (2012) 145–152.
- [6] V. Rault, V. Vignal, H. Krawiec, O. Tadjoa, Corrosion behaviour of heavily deformed pearlitic and brass-coated pearlitic steels in sodium chloride solutions, *Corros. Sci.* 86 (2014) 275-284.
- [7] E. Remita, *Etude de la corrosion d'un acier faiblement allié en milieu confiné contenant du CO<sub>2</sub> dissous*, Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- [8] E. Remita, F. Ropital, J. Kittel, B. Tribolet, E. Sutter, C. Taravel-condat, et al., Experimental and theoretical investigation of the uniform corrosion in the annulus of offshore flexible pipelines, *Corr. NACE Conf*; (2008) Paper 538.
- [9] R. Trioano, The role of Hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals, *Trans. ASM.* 52 (1960) 54–80.
- [10] A.J. Kumnick, H.H. Johnson, Deep Trapping states for Hydrogen in deformed iron, *Acta Metall.* (1979) 33–39.
- [11] D. Le Friant, *Fissuration assistée par l'hydrogène et Corrosion sous contrainte des aciers de pipelines*, thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne, 2000.
- [12] E. Risson, *Corrosion sous contrainte des aciers C-Mn en milieu Méthanol*, thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2002.
- [13] J.-P. Tinnes, *Matériaux Fragilisation et processus anodiques en Corrosion Sous Contrainte : étude des paramètres micro-mécaniques influents*, thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006.
- [14] F.P. Ford, Slip Dissolution Model, in: D. Desjardin, R. Oltra (Eds.), *Corros. Sous Contrainte. Phénoménologie Mécanismes*, Les Editions de la physique, Les Ulis, France, 1990.
- [15] R.C. Newman, C. Healey, Stability, validity, and sensitivity to input parameters of the slip-dissolution model for stress-corrosion cracking, *Corros. Sci.* 49 (2007) 4040–4050.

- [16] J.L. Mora-mendoza, S. Turgoose, Fe<sub>3</sub>C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO<sub>2</sub> systems under turbulent flow conditions, *Corr. Sci.* 44 (2002) 1223–1246.
- [17] A.H.M. Krom, R.W.J. Koers, A. Bakker, Hydrogen transport near a blunting crack tip, *J. Mech. Phys. Solids.* 47 (1999) 971–992.
- [18] Y. Katz, N. Tymiak, W.W. Gerberich, Nanomechanical probes as new approaches to hydrogen / deformation interaction studies, *Eng. Fract. Mech.* 68 (2001) 619–646.
- [19] Y. Liang, P. Sofronis, Toward a phenomenological description of hydrogen-induced decohesion at particle/matrix interfaces, *J. Mech. Phys. Solids.* 51 (2003) 1509–1531.
- [20] Y. Liang, D.C. Ahn, P. Sofronis, R.H. Dodds, D. Bammann, Effect of hydrogen trapping on void growth and coalescence in metals and alloys, *Mech. Mater.* 40 (2008) 115–132.
- [21] H.K. Birnbaum, P. Sofronis, Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture, *Mater. Sci. Eng. A.* 176 (1994) 191–202.
- [22] T.D. Le, I.M. Bernstein, Hydrogen trapping behavior of spheroidized 1520 steel as a function of plastic strain, *Scr. Metall.* 20 (1986) 1025–1029.
- [23] Y. Liang, P. Sofronis, N. Aravas, On the effect of hydrogen on plastic instabilities in metals, *Acta Mater.* 51 (2003) 2717–2730.
- [24] A. Hohenwarter, A. Taylor, R. Stock, R. Pippan, Effect of Large Shear Deformations on the Fracture Behavior of a Fully Pearlitic Steel, *Metall. Mater. Trans. A.* 42 (2011) 1609–1618.
- [25] C. Kammerhofer, a. Hohenwarter, S. Scheriau, H.P. Brantner, R. Pippan, Influence of morphology and structural size on the fracture behavior of a nanostructured pearlitic steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 585 (2013) 190–196.
- [26] J. Toribio, Microstructure-based modelling of fracture in progressively drawn pearlitic steels, *Eng. Fract. Mech.* 71 (2004) 769–777.
- [27] F. Yang, Y. Wang, J. Jiang, F. Fang, C. Ma, K. Zhao, et al., Stress evolution of cold-drawn pearlitic steel wire subjected to uniaxial tension, *Mater. Sci. Eng. A.* 487 (2008) 468–472.



**Chapitre V Etude paramétrique de l'effet  
d'une pré-déformation en torsion**



## V.1 Introduction

Les fils d'armures utilisés dans les conduites flexibles subissent d'importantes déformations plastiques lors de la fabrication des conduites. Ils suivent les étapes suivantes au cours du processus de fabrication :

- Bobinage des fils pour le transport et le stockage
- Transfert des fils de la bobine du fournisseur vers une bobine d'armage (étape de débobinage-bobinage)
- Armage des fils sur la conduite flexible en cours de fabrication.

Lors de ces différentes étapes, les fils d'armures subissent des trajets complexes de déformation. Notamment, ils peuvent être soumis à des opérations de redressement et de torsion qui induisent de la déformation par cisaillement. Afin d'évaluer l'impact de ces déformations sur la tenue des aciers à la CSC, des essais de traction lente ont été menés sur des éprouvettes pré-déformées par torsion.

Nous avons vu, dans le chapitre II, que la torsion induit des changements microstructuraux. Dans une première partie, nous caractériserons l'évolution de la microstructure en fonction de la déformation imposée en torsion. L'action des chemins de pré-déformation sur le comportement en traction des aciers sera décrite dans une deuxième partie.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'amorçage de fissure de CSC est contrôlé par des interactions entre la dissolution et la plasticité locale en fond de fissure et que la propagation des fissures est gouvernée par des interactions hydrogène/plasticité. Afin d'évaluer les effets d'une pré-déformation introduite par torsion sur les mécanismes de CSC, des essais de traction lente sur des éprouvettes pré-déformées seront menés sous polarisation cathodique et à potentiel libre. Les résultats sont présentés dans les parties V.4 et V.5 de ce chapitre.

## V.2 Caractérisation des changements microstructuraux induits par la torsion

Les essais de torsion ont été réalisés selon la méthode décrite au chapitre II (partie II.3.2.1). Ils sont réalisés sur les éprouvettes cylindriques de diamètre 3 mm. Les taux de déformation appliqués pour chacun des aciers sont reportés dans le Tableau V-1.

acier	Taux de déformation équivalente en torsion		
	5%	10%	28%
acier 1	5%	10%	28%
acier 2	-	-	28%
acier 3	-	-	28%

Tableau V-1. Taux de pré-déformation en torsion appliqué sur les aciers

L'évolution de la microstructure a été observée sur des coupes métallographiques diamétrales dans les plans DL-TC des fils comme indiqué sur le schéma de la Figure V-1.

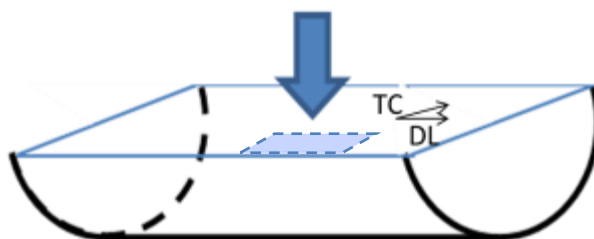


Figure V-1. Plan d'observation des coupes métallographiques pour la caractérisation de la microstructure suite à l'essai de torsion interrompu à 28% de déformation

La Figure V-2 présente les coupes métallographiques de l'acier 1 pour les différentes conditions de déformation. La microstructure est observée à proximité de la surface latérale des éprouvettes, c'est-à-dire qu'elle se situe dans la zone de cisaillement maximal. La torsion modifie l'orientation des lamelles de cémentite par rapport à la direction de laminage. La direction initialement donnée par le sens de laminage tourne progressivement dans la direction de cisaillement. Pour une déformation équivalente de 28%, la direction donnée par les lamelles de cémentite forme un angle de 30° avec la direction de laminage. Cependant, la microstructure au centre de l'éprouvette n'est pas affectée par la torsion : la direction préférentielle des lamelles de cémentite reste alors la direction de laminage.

Avec l'augmentation de la déformation, les lamelles de cémentite se fragmentent et des cavités se forment aux interfaces ferrite/perlite. On observe également une augmentation du nombre de colonies de perlite traversées par des bandes de cisaillement. Au cours de la déformation plastique, les lamelles se courbent et forment des bandes de cisaillement (Figure V-3b). La formation de ces bandes est à l'origine de la fragmentation des lamelles qui peut survenir à de fort taux de déformation [1]. Le nombre de lamelles fragmentées augmente avec la déformation appliquée. Pour les échantillons les plus déformés, à 28%, des cavités nanométriques sont observées aux interfaces cémentite/ferrite dans

la perlite grossière et aux interfaces ferrite/perlite (Figure V-3a). Ces changements microstructuraux ne sont observés qu'à la surface des éprouvettes où les contraintes de cisaillement sont maximales.

Les Figure V-4 et Figure V-5 présentent respectivement les coupes métallographiques des aciers 2 et 3. Une réorientation de la microstructure est observée là aussi proche de la surface des éprouvettes. La direction préférentielle de la microstructure est donnée par l'alignement des plages ferritiques et des alignements de carbures présents à la frontière entre deux colonies de perlite. Cette direction est donnée par le sens de laminage sur les éprouvettes non-déformées alors qu'elle se rapproche de la direction de cisaillement au cours de la déformation. Elle forme un angle d'environ  $40^\circ$  avec la direction de laminage pour l'acier 3 après une déformation équivalente de 28% appliquée en torsion. Sur cet acier comme sur l'acier 2, des cavités nanométriques sont nettement visibles aux interfaces ferrite/cémentite (Figure V-5b) et témoignent d'un endommagement déjà bien avancé des aciers.

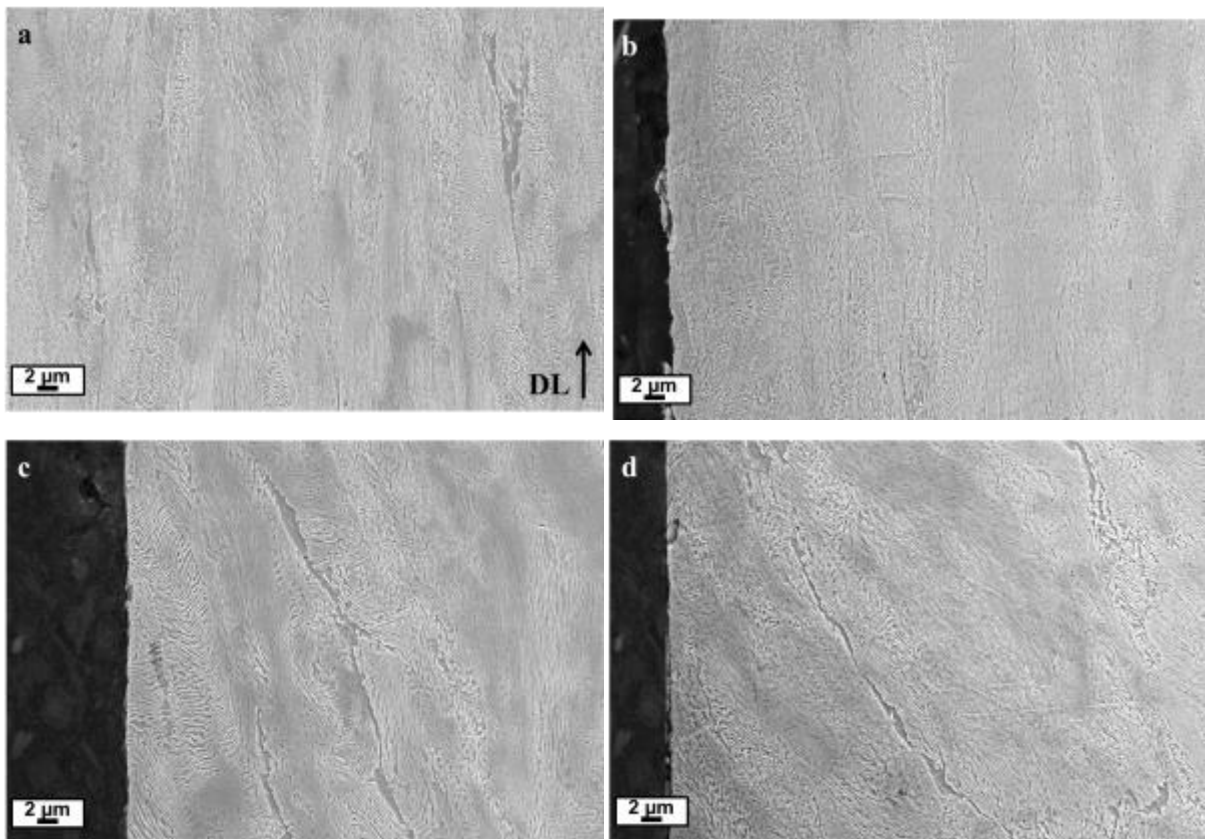


Figure V-2. Acier 1 : Microstructure observée dans le plan TC-DL après déformation en torsion de 0% (a); 5% (b) ; 10% (c) et 28% (d)

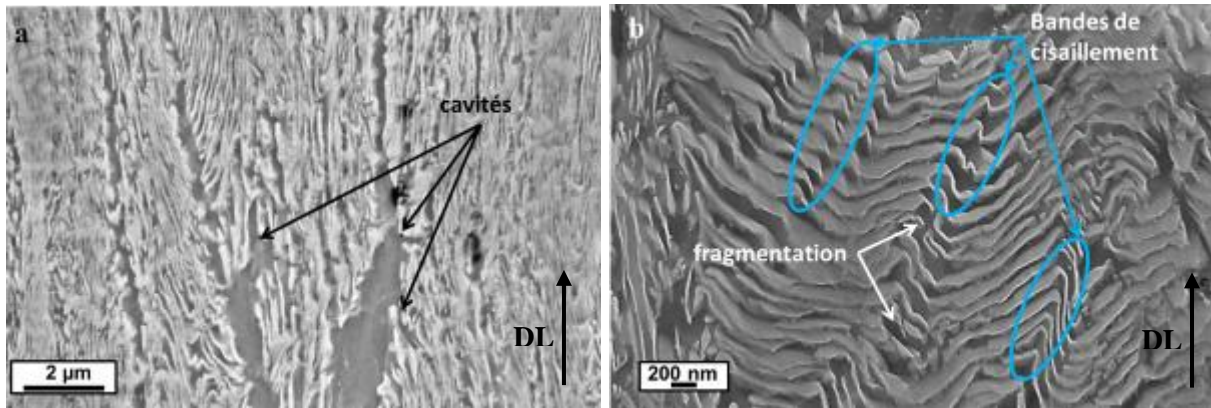


Figure V-3. Acier 1 : Microstructure dans le plan DL-TC (a) et dans le plan TC-TL (b) après une déformation de 28% en torsion.

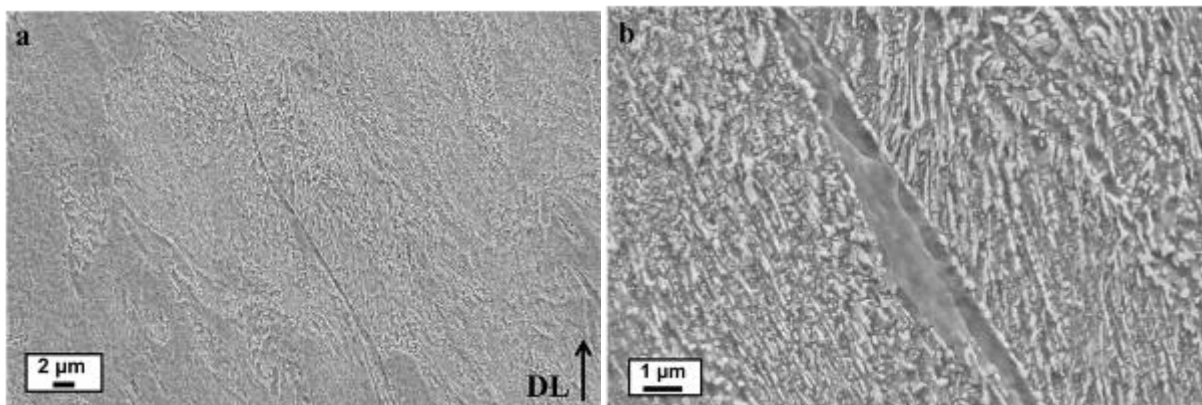


Figure V-4. Acier 2 : Microstructure dans le plan DL-TC après une pré-déformation de 28% en torsion. La figure b est un agrandissement de la figure a

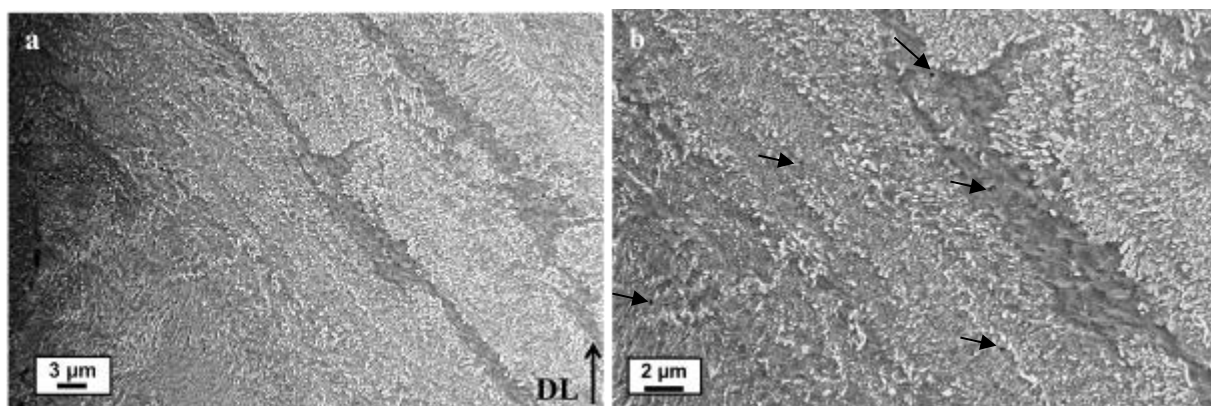


Figure V-5. Acier 3 : Microstructure dans le plan DL-TC après une pré-déformation de 28% en torsion. La figure b est un agrandissement de la figure a. Les flèches indiquent la présence de cavités.

### V.3 Effet d'une pré-déformation en torsion sur les propriétés mécaniques

Les essais de torsion et de traction ont été réalisés sur les mêmes éprouvettes de traction cylindriques décrites précédemment. Les torsions sont effectuées à une vitesse de déformation de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  sur des éprouvettes polies jusqu'au micron. Les valeurs de pré-déformation sont de 5%, 10% et 28% pour l'acier 1 et uniquement 28% pour l'acier 2 et 3, imposées au moyen d'essais de torsion. Avant leur sollicitation en traction, les éprouvettes pré-déformées sont repolies jusqu'au micron pour supprimer les traces de déformation à la surface. Environ  $10 \mu\text{m}$  ( $\pm 5 \mu\text{m}$ ) de matière est abrasée à la surface des éprouvettes.

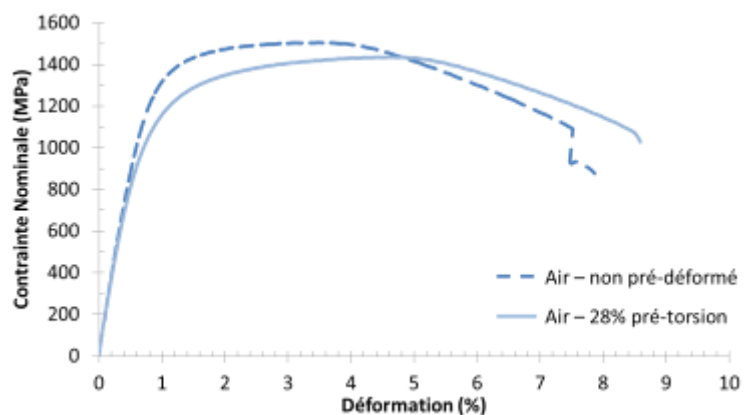
Le comportement mécanique en traction des aciers pré-déformés en torsion a été étudié au moyen d'essais de traction, avec une vitesse de déformation appliquée de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . La mesure de la déformation est effectuée à l'aide d'un extensomètre de longueur de jauge de 25 mm. Les essais de traction sont réalisés à l'air sur les éprouvettes pré-déformées. Ces essais sont comparés aux essais de référence en traction des aciers sur les éprouvettes non pré-déformées.

#### V.3.1 Résultats

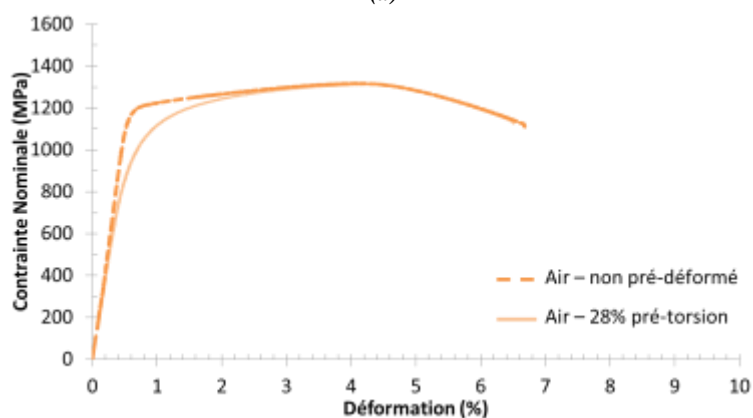
##### V.3.1.1 Courbes de traction

La Figure V-6 montre, pour chaque acier, les courbes de traction de référence et celles obtenues après une pré-déformation en torsion de 28%. Le Tableau V-2 présente les propriétés mécaniques mesurées à partir des courbes de traction. L'évolution des propriétés mécaniques de l'acier 1 en fonction de la pré-déformation imposée en torsion est également reportée dans ce tableau.

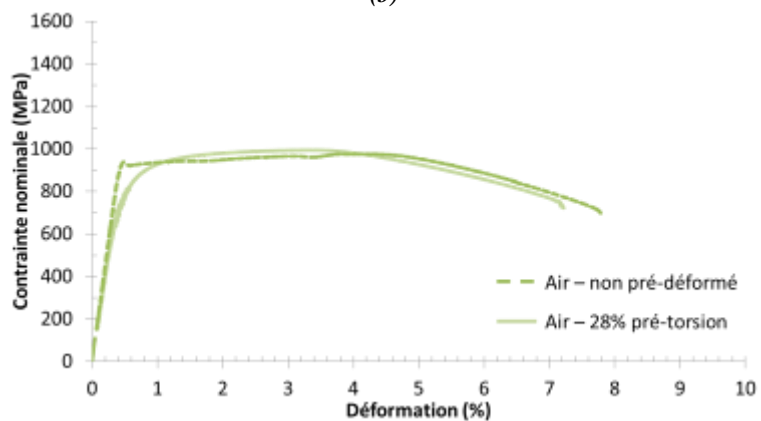
La limite d'élasticité (prise conventionnellement à 0,2% de déformation totale) et la résistance mécanique diminuent avec l'augmentation de la pré-déformation en torsion pour chacun des aciers. La différence entre la limite d'élasticité de l'éprouvette pré-déformée de 28% en torsion et l'éprouvette non pré-déformée est de l'ordre de 200 MPa pour les aciers 1 et 2 et de 70 MPa pour l'acier 3. La baisse de la résistance maximale  $R_m$  est beaucoup plus faible, voire inexistante pour les aciers 2 et 3. Ceci traduit une évolution du taux d'écrouissage beaucoup plus modérée sur le matériau après torsion. L'allongement à rupture et la réduction de section à rupture restent constants. La pré-déformation en torsion n'induit ainsi aucune perte de ductilité en traction pour ces matériaux.



(a)



(b)



(c)

Figure V-6. Courbes de tractions obtenues à partir d'éprouvettes non pré-déformées et pré-déformées à 28% en torsion  
(a): Acier 1 ; (b) : Acier 2 ; (c) : Acier 3



Matériau	Valeur de la pré-déformation (%)	$R_{p0,2}$ (MPa)	$R_m$ (MPa)	$A_t$ (%)	$A_{Rm}$ (%)	Z (%)
Acier 1	-	1328	1506	7,9	3,5	49
	5	1173	1524	8	3,5	50
	10	1192	1591	9	4,6	49
	28	1140	1437	8,6	4,6	48
Acier 2	-	1208	1318	6,7	4,1	31
	28	1005	1314	6,5	4,3	30
Acier 3	-	923	977	7,8	4,2	53
	28	852	985	7,2	3,4	49

Tableau V-2. Propriétés mécaniques mesurées à partir des essais de traction

### V.3.1.2 Analyses fractographiques

Les faciès de rupture des éprouvettes pré-déformées de 28% en torsion ont été comparés à ceux des éprouvettes non pré-déformées, Figure V-7 à Figure V-9. Les faciès de rupture présentent les mêmes caractéristiques dans les deux cas. Il y a deux directions principales de la fissuration, l'une correspondant aux délaminations du matériau parallèlement à l'axe de traction et l'autre ductile, à 45° de l'axe de traction. La forte triaxialité des contraintes qui se développe au moment de la striction est la cause majeure de la fissuration par délamination, qui précède la rupture finale du matériau.

Cependant, on peut noter que le faciès de rupture des éprouvettes pré-déformées à 28% en torsion de l'acier 1 et 3 présentent une délamination centrale réduite, malgré la striction très développée sur les éprouvettes. Indépendamment de l'acier étudié, une augmentation du nombre de délaminations plus petites est tout de même observée lorsque le matériau subi une pré-déformation en torsion.

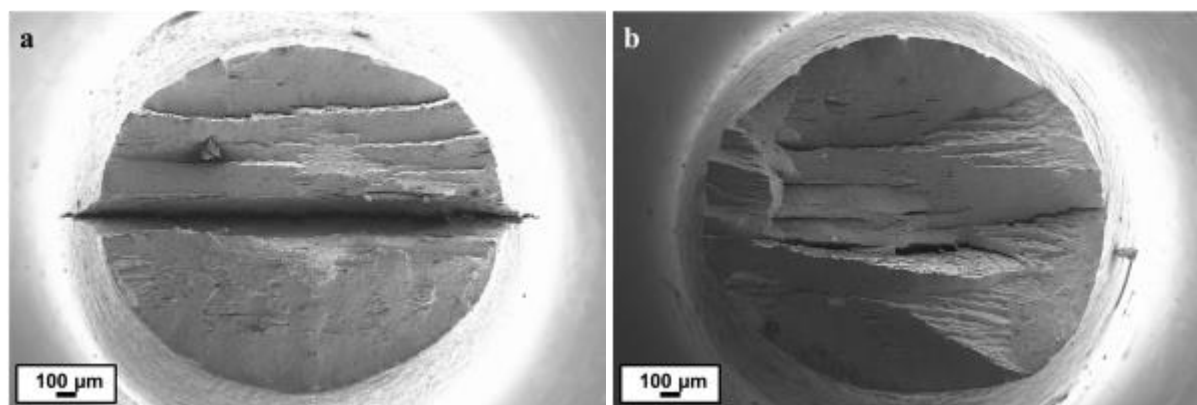


Figure V-7. Acier 1 : Faciès de rupture de l'éprouvette non pré-déformée (a) et pré-déformée (b) de 28% en torsion

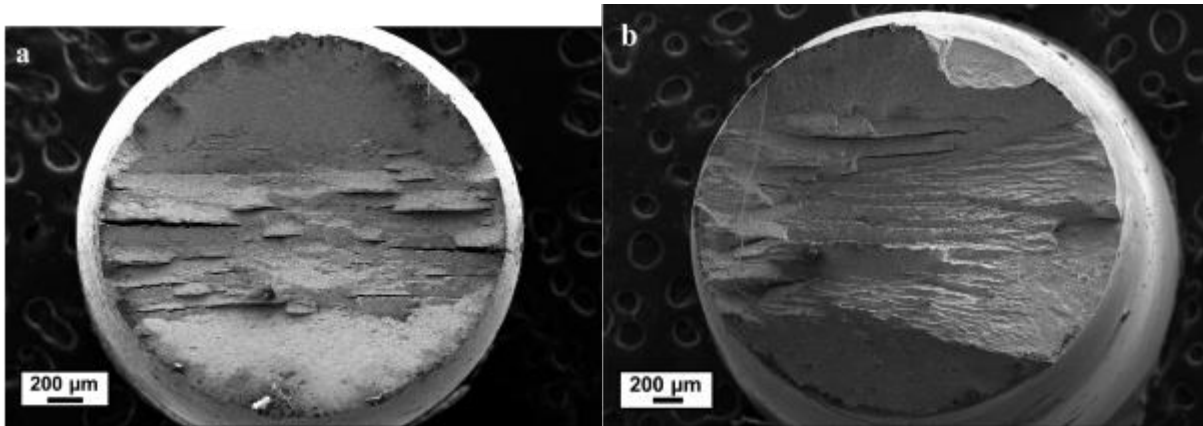


Figure V-8. Acier 2 : Faciès de rupture de l'éprouvette non pré-déformée (a) et pré-déformée (b) de 28% en torsion

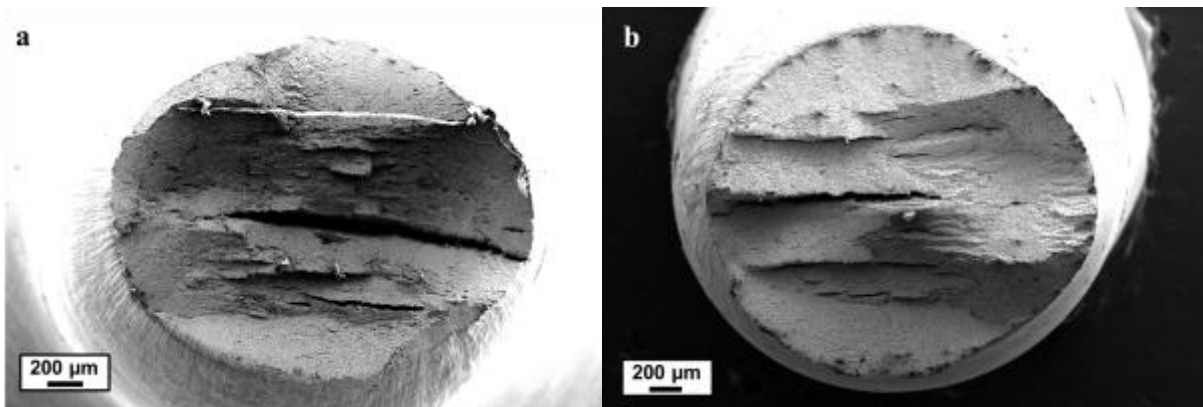


Figure V-9. Acier 3 : Faciès de rupture de l'éprouvette non pré-déformée (a) et pré-déformée (b) de 28% en torsion

### V.3.2 Discussion

Nous avons vu que la limite d'élasticité et la résistance mécanique sont affectées par l'application d'une pré-déformation en torsion. Cet effet a déjà été reporté par Guo et al. [2] pour un acier à perlite lamellaire de composition eutectoïde. Aucune perte de ductilité n'est cependant observée sur ces échantillons quelle que soit la déformation appliquée en torsion. Après examen de la microstructure de l'acier 1, l'évolution des propriétés mécaniques peut s'expliquer à deux niveaux. A l'échelle macroscopique, la réorientation collective des lamelles de cémentite dans une direction favorable au glissement permet d'augmenter le domaine de ductilité en retardant la striction. A une échelle plus fine, la fragmentation des lamelles de cémentite induite par la déformation en torsion contribue à limiter les obstacles au glissement des dislocations. En effet, Zhao et al. [1] ont montré que la fragmentation des lamelles de cémentite s'accompagne d'une diminution de la densité de dislocations et d'une augmentation du libre parcours moyen des dislocations, ce qui conduit à un adoucissement local de la ferrite.

Durant l'essai de torsion, la répartition des contraintes et déformations de cisaillement n'est pas uniforme. La contrainte de cisaillement est maximale à la surface de l'éprouvette (Figure V-10). Ainsi, une zone plastique est présente à la périphérie de la section utile de l'éprouvette. Les changements

microstructuraux (modification de l'orientation microstructurale, formation de cavités) sont observés seulement dans cette zone. La formation de cavités aux interfaces cémentite/ferrite ou perlite/ferrite offre de nouveaux sites d'amorçage pour la propagation de fissures par délamination. Ceci peut expliquer l'observation d'un plus grand nombre de délaminations sur le faciès de rupture des éprouvettes pré-déformées en torsion. A cœur, la microstructure est inchangée par rapport à l'état de référence. Ce qui peut également expliquer pourquoi après la  $R_m$ , la striction se développe de manière identique entre les éprouvette pré-déformées et non pré-déformées, le matériau "sollicité" étant plutôt le cœur de l'éprouvette dans cette partie de l'essai de traction.

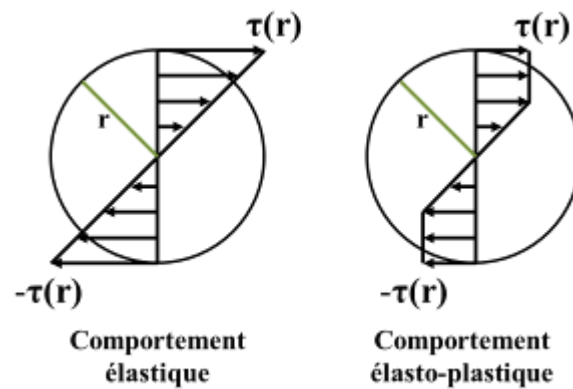


Figure V-10. Répartition des contraintes tangentielles en torsion

## V.4 Effet d'une pré-déformation en torsion sur le comportement des aciers sous polarisation cathodique

Des essais de traction lente des éprouvettes pré-déformées en torsion ont été réalisées sous polarisation cathodique ( $E_c = -1200\text{mV/ECS}$ ) afin d'évaluer l'effet de la pré-déformation sur la sensibilité des aciers à la fissuration assistée par l'hydrogène. Ces essais sont effectués dans les mêmes conditions de sollicitation et environnementales que les essais menés sur éprouvettes non pré-déformées, dont les résultats ont été montrés et discutés dans le chapitre III. Pour rappel, les essais sont menés dans une solution saline non confinée contenant 30g/L de NaCl et saturée en  $\text{CO}_2$ . Les éprouvettes sont soumises à un pré-chargement cathodique de 24h avant le début de la traction. La vitesse de déformation imposée est de  $10^{-6}\text{ s}^{-1}$ .

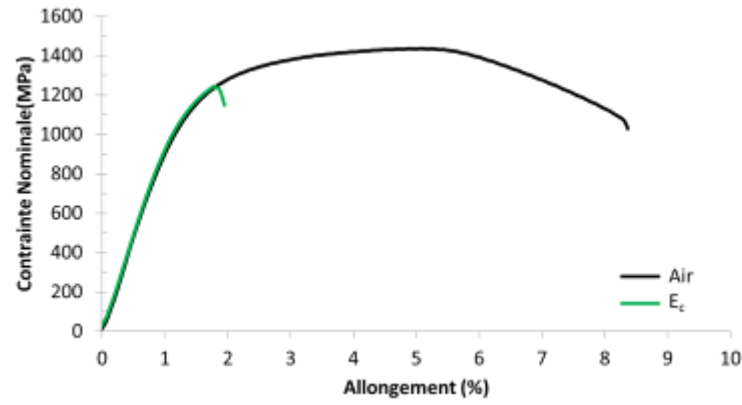
### V.4.1 Résultats

#### V.4.1.1 Courbes de traction

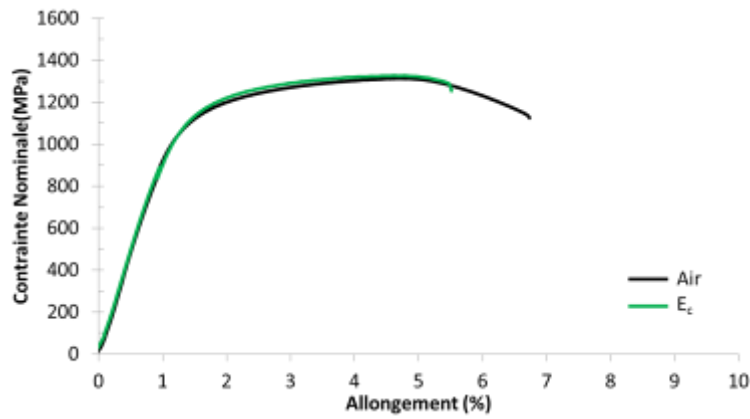
Les courbes de traction lente des éprouvettes pré-déformées en torsion de 28% obtenues sous polarisation cathodique sont comparées aux courbes de référence obtenues à l'air sur la Figure V-11. L'allongement à rupture est fortement diminué sous polarisation cathodique par rapport à l'air. L'acier 1 subit la plus importante chute de l'allongement à rupture comparativement à un état non pré-déformé. La contrainte maximale à rupture est de 1244 MPa pour cet acier, soit à peine plus élevée que la  $R_{p0.2\%}$  égale à 1140 MPa, ce qui montre un comportement relativement fragile et préfigure un faciès de rupture également fragile.

Les mesures de réduction de section et d'allongement à rupture obtenus sous polarisation cathodique sont reportées dans le Tableau V-3, permettant de comparer les indices de fragilité des éprouvettes non pré-déformées et pré-déformées à 28% en torsion. Les indices de fragilité calculés à partir des réductions de section des aciers 1 et 3 sont comparables. Les éprouvettes de ces aciers ont rompu avant le début du développement de la striction, les mesures de striction sont donc proches de 0 et identiques pour ces deux aciers. Cependant, l'allongement à rupture de l'acier 1 est bien inférieur à celui de l'acier 3. Après l'application d'une pré-déformation de 28% en torsion, l'acier 2 présente toujours la meilleure résistance à la FPH.

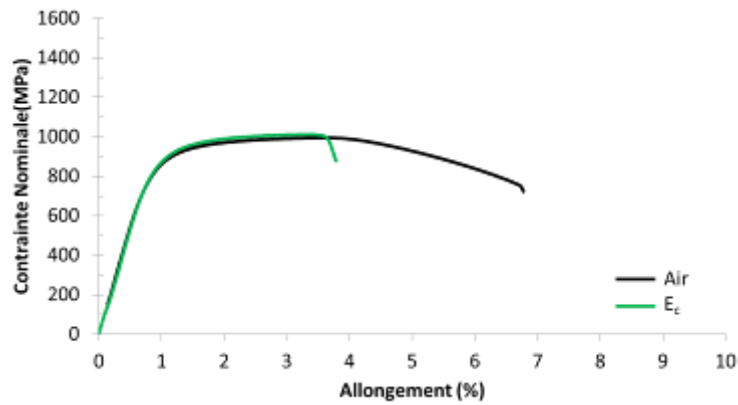
La figure V-12 montre l'évolution de la réduction de section et de l'allongement à rupture obtenu sous polarisation cathodique en fonction de la pré-déformation en torsion pour l'acier 1. Pour une pré-déformation en torsion inférieure ou égale à 10%, les réductions de section et d'allongement à rupture sont semblables, alors qu'ils sont fortement réduits pour une pré-déformation de 28%.



(a)



(b)



(c)

Figure V-11. Courbes de traction lente obtenues à partir d'éprouvettes pré-déformées à 28% en torsion sous air et sous polarisation cathodique. (a): Acier 1 ; (b) : Acier 2 ; (c) : Acier 3

matériau	Pré-déformation (%)	$A_t$ (%)	Z (%)	I
Acier 1	-	4,6	13	0,69
	<b>28</b>	<b>1,9</b>	<b>2</b>	<b>0,96</b>
Acier 2	-	6,3	23	0,27
	<b>28</b>	<b>5,4</b>	<b>15</b>	<b>0,50</b>
Acier 3	-	6,1	29	0,45
	<b>28</b>	<b>3,9</b>	<b>3</b>	<b>0,93</b>

Tableau V-3. Mesures des allongements à rupture ( $A_t$ %), réductions de section (Z%) et indices de fragilité (I) à partir des essais de traction sur éprouvettes non pré-déformées et pré-déformées à 28% en torsion sous polarisation cathodique

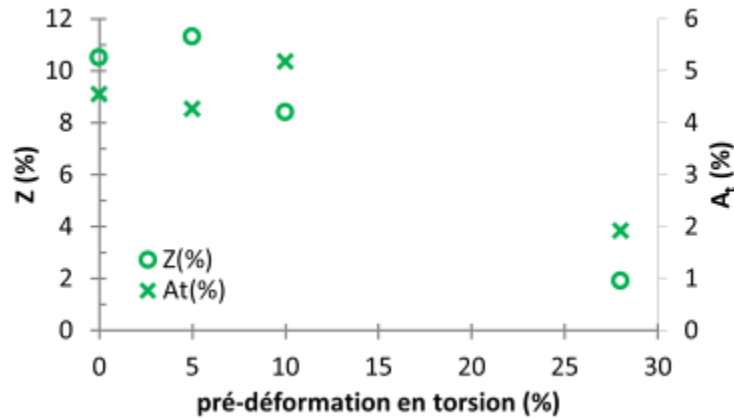


Figure V-12. Acier 1 : Réductions de section et allongements à rupture obtenues sous polarisation cathodique en fonction de la valeur de pré-déformation en torsion

#### V.4.1.2 Analyses fractographiques

La Figure V-13 présente la surface de rupture de l'acier 1 pré-déformé de 28% en torsion, rompu sous polarisation cathodique. Dans la zone périphérique en pointillés rouges, le faciès de rupture est fragile. Il est caractérisé par la présence de nombreuses délaminations se propageant dans une direction quasi-perpendiculaire à la direction de traction. Les zones fragiles sont associées aux délaminations. Cette couronne fragile en périphérie de l'éprouvette correspond au volume de matière le plus cisailé par la torsion et dans lequel la texture morphologique de la microstructure a été largement réorientée, l'angle moyen que font les lamelles de perlite avec l'axe de l'éprouvette étant proche de  $30^\circ$ . Un examen minutieux des surfaces de rupture montre que les délaminations résultent de décohésions des interfaces ferrite/lamelles de  $Fe_3C$  dans la perlite, et des interfaces ferrite/perlite aux abords des plages de ferrite. Le plan moyen du faciès de rupture dans cette couronne, perpendiculaire à l'axe de traction, correspond ainsi à une succession de petites décohésions sur ces interfaces (Figure V-13b). Plus à cœur dans l'éprouvette, les fissures associées aux délaminations reprennent une direction parallèle à l'axe de traction. Ceci confirme le rôle, démontré dans le chapitre III, des interfaces dans la rupture fragile assistée par l'hydrogène.

Une analyse plus fine des amorces de fissure dans la couronne fragile a été faite sur coupes métallographiques prélevées à proximité de la surface de rupture. La Figure V-14 en montre un exemple dans le plan DL-TC. On y observe plusieurs amorces de fissures ainsi qu'une délamination plus grande mais non débouchante à la surface de rupture. L'angle moyen de la fine perlite lamellaire est d'environ  $30^\circ$  dans cette fenêtre d'observation. Cependant, en extrême surface de l'éprouvette (sur la gauche), on observe certaines zones où la perlite est complètement désorientée et prend des directions perpendiculaires à l'axe de l'éprouvette. Ces zones semblent être les sites d'amorçage et de propagation des fissures courtes. Il apparaît ainsi clairement que le chemin de fissuration est majoritairement guidé par la microstructure. Les fissures dévient ensuite dans la direction donnée par la perlite lamellaire lorsque la pointe intercepte ces colonies.

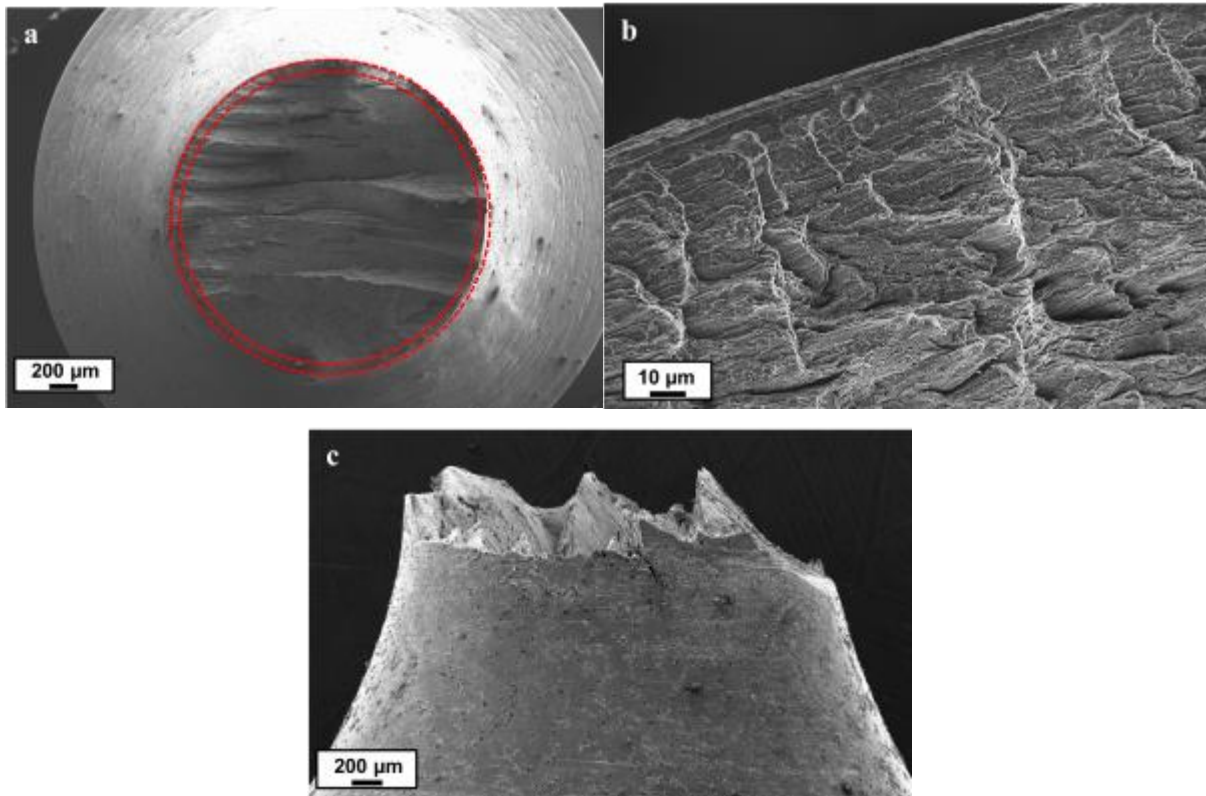


Figure V-13. Acier 1 : Faciès de rupture de l'éprouvette pré-déformée de 28% en torsion rompue sous polarisation cathodique

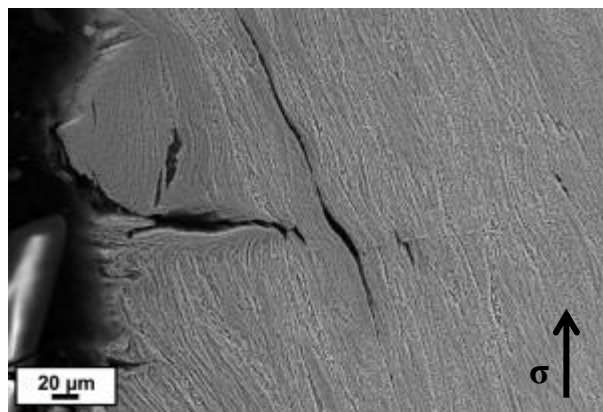
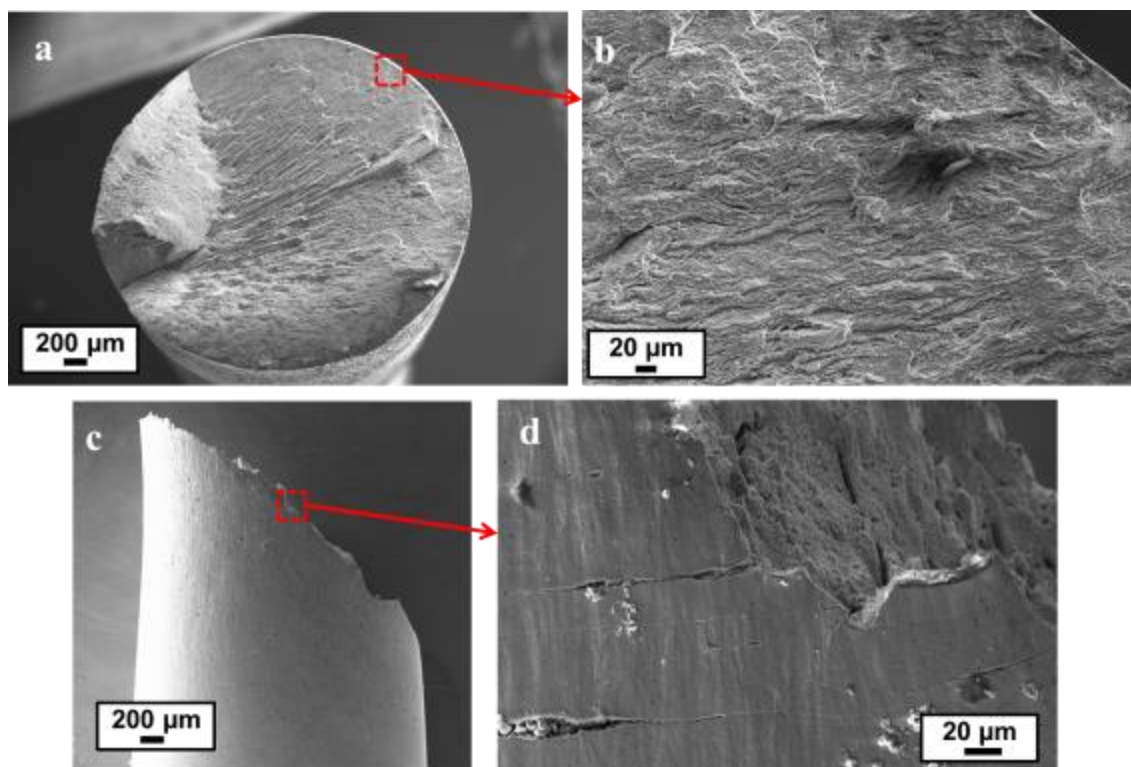


Figure V-14. Acier 1 : Coupe métallographique proche du faciès de rupture dans le plan DL-TC

La Figure V-15 présente le faciès et le profil de rupture de l'acier 2 pré-déformé de 28% en torsion. En surface, de nombreuses petites délaminations sont observées (Figure V-15b). A cœur, le mode de rupture est identique à celui observé à l'air. La rupture finale de l'éprouvette s'est produite à 45° de la direction de traction (Figure V-15c). Des fissures secondaires orientées perpendiculairement à la direction de traction sont observées à la surface de l'éprouvette pré-déformée (Figure V-15d). Pour les éprouvettes non-pré-déformées, les bandes de cisaillement émergentes à la surface des éprouvettes étaient le lieu privilégié de l'amorçage de fissures sous polarisation cathodique.



*Figure V-15. Acier 2 : Faciès de rupture de l'éprouvette pré-déformée de 28% en torsion rompue sous polarisation cathodique. Les figures b et d sont respectivement des agrandissements des figures a et c.*

La Figure V-16 montre la surface de rupture de l'acier 3 pré-déformé de 28% en torsion. Comme pour l'acier 2, la fissure s'est propagée dans un plan se trouvant à environ  $40^\circ$  de la direction de traction (Figure V-16b). Le faciès de rupture est majoritairement ductile. Peu de délaminations sont observées. Elles se propagent dans une direction parallèle à la contrainte appliquée. De nombreuses fissures secondaires sont présentes sur le fût dans la zone de striction (Figure V-16c). Ces fissures sont orientées perpendiculairement à la direction de traction.

Des coupes métallographiques du faciès de rupture ont été observées dans le plan DL-TC et sont présentées sur la Figure V-17. Les fissures s'amorcent à  $90^\circ$  de la direction de traction puis sont déviées, prenant une orientation donnée par la microstructure. Les délaminations suivent l'orientation des interfaces ferrite/perlite (Figure V-17b). La pré-déformation en torsion modifie l'orientation principale des plages ferritiques, qui suit initialement la direction de laminage. La direction de propagation de la fissure est ainsi la même que celle donnée par les plages ferritiques.



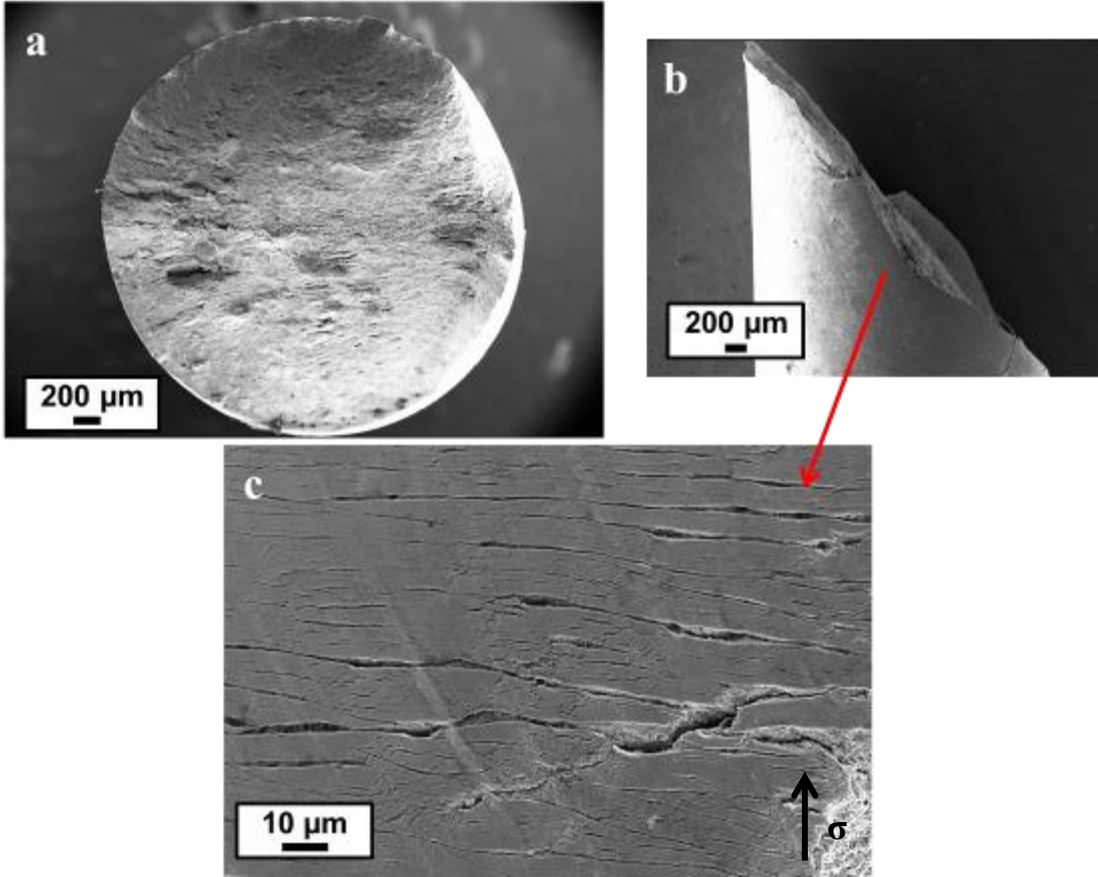


Figure V-16. Acier 3 : Faciès de rupture de l'éprouvette pré-déformée de 28% en torsion rompue à potentiel cathodique

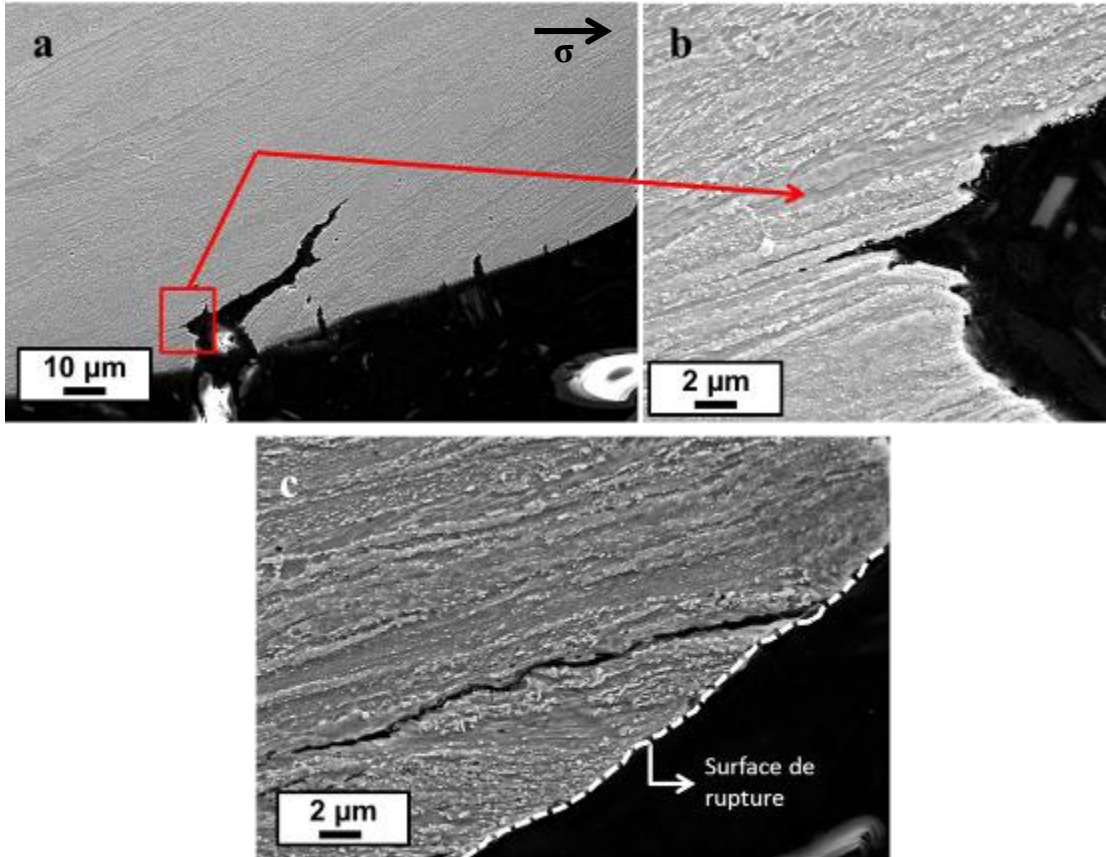


Figure V-17. Acier 3 : Observation dans le plan DL-TC de fissures secondaires (a,b) et d'une délamination (c)

#### V.4.2 Discussion

Une forte diminution de l'allongement à rupture et de la striction est observée pour les aciers pré-déformés en torsion à 28% par rapport à ceux non pré-déformés. Une augmentation du nombre de fissures perpendiculaires à l'axe de traction a été notée sur le fût des éprouvettes, à l'exception de l'acier 1 pour lequel la rupture survient après un très faible allongement.

Le gradient de cisaillement le long de la distance radiale induit par la torsion entraîne une localisation de la déformation plastique à la surface de l'éprouvette. Dans cette zone proche de la surface, des changements microstructuraux se produisent :

- Pour l'acier 1, on observe une réorientation de la microstructure par rapport à la direction de laminage, une augmentation du nombre de colonies de perlite présentant des bandes de cisaillement et/ou des lamelles fragmentées et une augmentation du nombre de cavités de taille nanométrique aux interfaces ferrite/cémentite
- Pour les aciers 2 et 3, on observe également une réorientation de la microstructure et une augmentation du nombre de cavités aux interfaces ferrite/cémentite.

Quel effet ces modifications ont-elles sur la sensibilité des aciers sous polarisation cathodique ? Pour expliquer et interpréter ces résultats, il faut revenir sur les travaux de Zhao et al. [1] qui se sont intéressés spécifiquement à l'évolution de la microstructure d'un acier eutectoïde à perlite lamellaire fine en fonction de la déformation plastique appliquée en torsion. A l'aide d'examen en MET, les auteurs observent une augmentation de la densité de dislocations aux interfaces ferrite/cémentite et une diminution de l'espace interlamellaire. Ils montrent ainsi que les lamelles de cémentite agissent comme des obstacles au glissement des dislocations. De plus, l'espace interlamellaire très réduit contribue à limiter le libre parcours moyen de leur déplacement. L'accumulation de ces dislocations aux interfaces conduit à la formation de bandes de cisaillement dans une colonie de perlite. Ce mécanisme a pu être mis en évidence dans le cas de l'acier 1 où une augmentation de colonies de perlite de type CSL (c.-à-d. présentant des bandes de cisaillement) a été observée et suggère donc qu'il y a une augmentation significative de la densité de dislocations aux interfaces ferrite/cémentite dans la zone en périphérie de la surface des éprouvettes. Par ailleurs, l'apparition de cavités aux interfaces dans les aciers 2 et 3 témoigne d'une intense activité plastique. Pour ces aciers, la déformation imposée en torsion conduit également à augmenter la densité de dislocations.

Dans le chapitre III, nous avons vu que le coefficient de diffusion de l'hydrogène et le nombre de sites de piégeage de l'hydrogène sont fortement influencés par la microstructure. Ils dépendent notamment de la densité de dislocations, de la fraction surfacique et de la quantité de carbures pour un acier ferrito-perlitique. Pour l'acier 1, le coefficient de diffusion est tout particulièrement dépendant de la tortuosité du chemin de diffusion, c'est-à-dire de l'orientation des lamelles de cémentite par rapport au

flux entrant de l'hydrogène. Du fait des changements microstructuraux et de l'écroissage induits par la torsion, les éprouvettes pré-déformées présentent un nombre de pièges pour l'hydrogène plus élevé que celui des éprouvettes de référence (non pré-déformées). En conséquence, la concentration en hydrogène obtenue dans les éprouvettes pré-déformées est très probablement plus importante que celle présente dans les éprouvettes de référence. Des dosages par catharométrie viendront compléter cette étude et confirmer ces hypothèses. De plus, nous pouvons raisonnablement supposer que le gradient de la déformation entre la surface et le cœur de l'éprouvette torsionnée conduit également à un gradient de la concentration d'hydrogène piégé sur les dislocations entre ces zones.

En conséquence, la concentration critique en hydrogène qui conduit à l'amorçage de fissure est atteinte à un niveau de déformation plastique macroscopique plus faible pour une éprouvette pré-déformée en torsion par rapport à une éprouvette non pré-déformée. L'abaissement des forces de cohésion par l'hydrogène aux interfaces ferrite/cémentite, et l'augmentation de la contrainte interne due aux incompatibilités de déformation aux interfaces entraînent de multiples décohésions aux interfaces ferrite/cémentite. Ces décohésions sont à l'origine de l'amorçage des fissures sous polarisation cathodique et expliquent les nombreuses fissures observées à la surface des éprouvettes.

Ensuite, le mode de propagation des fissures est identique à celui observé pour les éprouvettes de référence. Par la diffusion préférentielle de l'hydrogène dans la zone de concentration de contrainte hydrostatique et le piégeage de l'hydrogène dans la zone plastique en fond de fissure, il est possible d'atteindre des surconcentrations locales d'hydrogène aux interfaces ferrite/perlite et/ou ferrite/cémentite. L'hydrogène accumulé aux interfaces facilite le phénomène de délamination. Les délaminations proviennent de décohésions des interfaces. La fissure suit donc une direction donnée par l'orientation de la microstructure. Par ailleurs, la ténacité est fortement dépendante de l'orientation de la microstructure comme l'ont montré les travaux de Hohenwater [3] dans les aciers perlitiques de composition eutectoïde fortement déformés. La ténacité du matériau est fortement diminuée si le plan de fissuration est parallèle aux lamelles de cémentite. L'amorçage de fissure dans ce sens diminue donc fortement la résistance de l'acier à la propagation de fissures. Il est donc très probable que la taille de défaut critique à atteindre pour provoquer la rupture d'une éprouvette pré-déformée soit inférieure à celle nécessaire à la rupture d'une éprouvette non pré-déformée.

## V.5 Effet d'une pré-déformation en torsion sur la corrosion sous contrainte des aciers

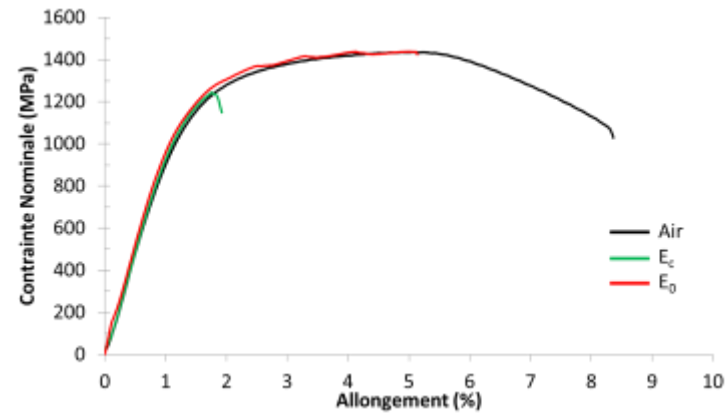
### V.5.1 Résultats

#### V.5.1.1 Courbes de traction

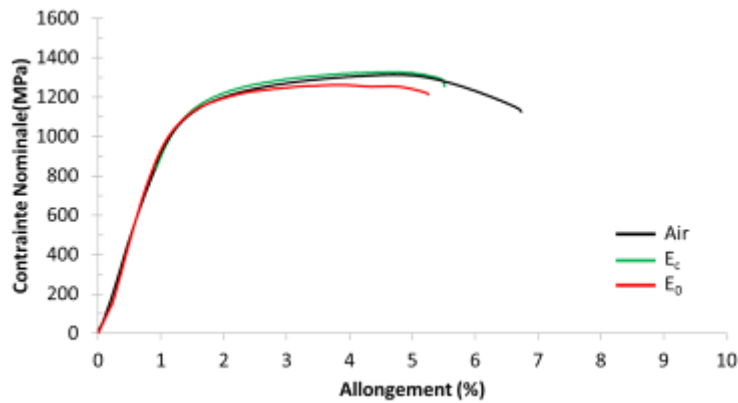
Des essais de traction lente sur éprouvettes pré-déformées en torsion ont été réalisées à potentiel libre afin d'évaluer l'effet de la pré-déformation sur le comportement des aciers à la CSC. Ces essais sont effectués dans les mêmes conditions de sollicitation et environnementales que les essais menés sur éprouvettes non pré-déformées, dont les résultats ont été présentés dans le chapitre IV. Le milieu d'essai est une solution synthétique d'eau de mer confinée ( $V/S \approx 0,3 \text{ ml/cm}^2$ ) et saturée en  $\text{CO}_2$ . La vitesse de déformation est de  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ .

Les courbes de traction des éprouvettes pré-déformées en torsion de 28% obtenues à potentiel libre sont comparées à celles obtenues à l'air et sous polarisation cathodique sur la Figure V-18. Les allongements à rupture des aciers sont réduits à potentiel libre par rapport ceux obtenus à l'air. Néanmoins, lors de ces essais, la résistance maximale de l'acier est toujours atteinte. L'allongement à rupture obtenu pour l'acier 2 à potentiel libre est comparable à celui obtenu sous polarisation cathodique. Ceci peut être expliqué par un retard à l'amorçage sous polarisation cathodique. Comme sous polarisation cathodique, le comportement de l'acier 1 est le plus affecté par la pré-déformation en torsion à potentiel libre. Les mesures de réduction de section et d'allongement à rupture sont reportées dans le Tableau V-34. Les indices de fragilité des éprouvettes non pré-déformées sont également indiqués dans ce tableau.

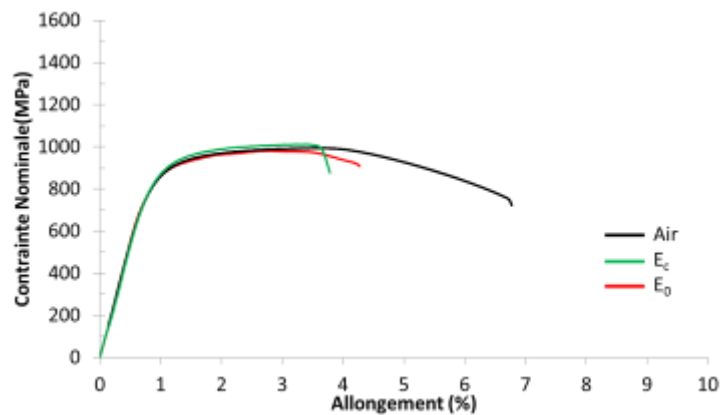
La Figure V-19 montre l'évolution des réductions de section et de l'allongement à rupture obtenues à potentiel libre en fonction de la pré-déformation en torsion pour l'acier 1. L'allongement à rupture ne paraît pas être influencé par l'application d'une pré-déformation en torsion. En effet, on note une forte diminution de la réduction de section à rupture avec l'augmentation de la pré-déformation appliquée en torsion ce qui indique que l'acier est plus sensible à la CSC lorsqu'il a subi une pré-déformation. Il est surprenant que les allongements à rupture ne soient pas également fonction décroissante de la pré-déformation. Il est possible que la forte hétérogénéité des éprouvettes soit à l'origine de ce constat.



(a)



(b)



(c)

Figure V-18. Courbes de traction lente obtenues à partir d'éprouvettes pré-déformées à 28% en torsion à potentiel libre (en rouge)

(a): Acier 1 ; (b) : Acier 2 ; (c) : Acier 3

matériau	Pré-déformation (%)	$A_t$ (%)	Z (%)	I
Acier 1	-	5	30	0,39
	<b>28</b>	<b>5,1</b>	<b>6</b>	<b>0,88</b>
Acier 2	-	4,6	25	0,21
	<b>28</b>	<b>5,3</b>	<b>13</b>	<b>0,57</b>
Acier 3	-	6,4	35	0,34
	<b>28</b>	<b>4,4</b>	<b>19</b>	<b>0,60</b>

Tableau V-4. Mesures des allongements à rupture ( $A_t$ %), réductions de section (Z%) et indices de fragilité (I) mesurés à partir des essais de traction sur éprouvettes non pré-déformées et pré-déformés à 28% en torsion à potentiel libre

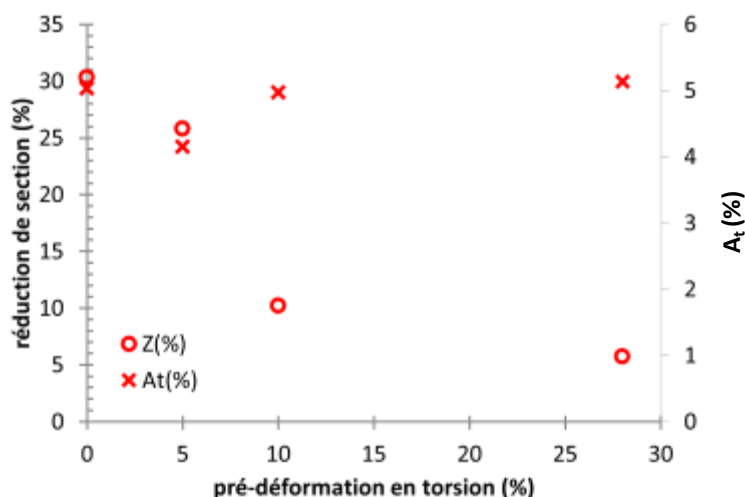


Figure V-19. Acier 1 : Réductions de section et allongements à rupture obtenus à potentiel libre en fonction de la pré-déformation en torsion

### V.5.1.2 Analyses fractographiques

Une vue générale des faciès de rupture et des fûts des trois aciers pré-déformés à 28% en torsion est présentée sur les Figure V-20 à V-22. Aucune délamination parallèle à la direction de traction n'est observée à proximité de la surface latérale des éprouvettes. Les ruptures ont eu lieu dans un plan principal orienté à 40° par rapport à l'axe de traction pour les trois aciers (Figure V-20c, Figure V-21b et Figure V-22b). Très peu de fissures secondaires se sont amorcées sur le fût des éprouvettes. La Figure V-22c montre l'une d'elles. Cette fissure suit une direction donnée par l'orientation de la microstructure révélée ici par la dissolution. Comme nous l'avons observé dans le chapitre IV, la dissolution permet de révéler le caractère anisotrope de la microstructure.

Le profil de rupture des éprouvettes semble indiquer que les chemins de fissuration sont très dépendants de la microstructure, comme précédemment. Nous avons observé dans la partie V.2 que la torsion induit une réorientation de la microstructure. L'orientation principale est donnée par les plages ferritiques et les lamelles de cémentite pour l'acier 1. Suite à une déformation de 28% en torsion, cette orientation forme un angle d'environ 30° avec la direction de traction. Sur la Figure V-20b, un agrandissement du faciès de rupture de l'acier 1 est présenté. Dans cette zone, le faciès de rupture semble correspondre à celui de délaminations. Ces délaminations suivent une direction donnée par l'orientation de la microstructure, ce qui explique l'absence de fissures se propageant dans le sens de la direction de traction.

Les fissures secondaires observées à la surface des aciers 2 et 3 (respectivement Figure V-21c et Figure V-22c) montrent que l'amorçage se fait par dissolution anodique localisée dans les bandes de cisaillement qui émergent à la surface des éprouvettes.

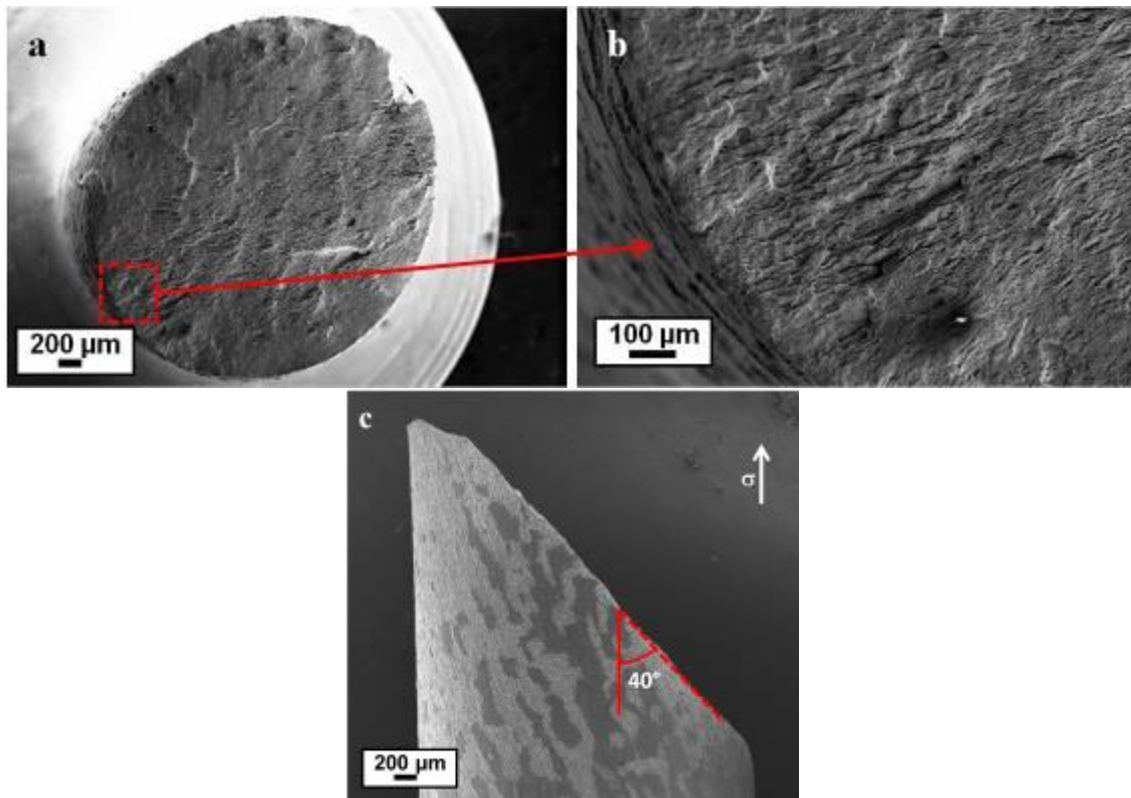


Figure V-20. Acier 1 : Faciès de rupture (a, b) et profil (c) de l'éprouvette pré-déformée à 28% en torsion rompue à potentiel libre

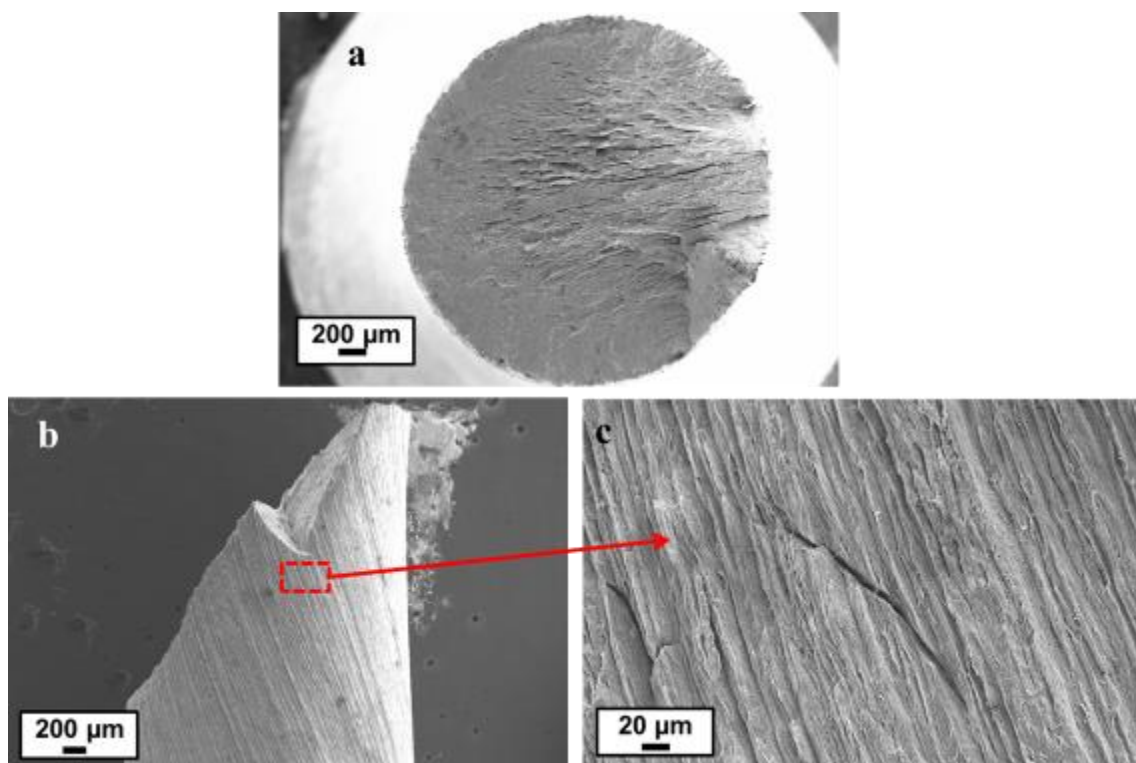


Figure V-21. Acier 2 : Faciès de rupture (a) et profil (b,c) de l'éprouvette pré-déformée à 28% en torsion rompue à potentiel libre

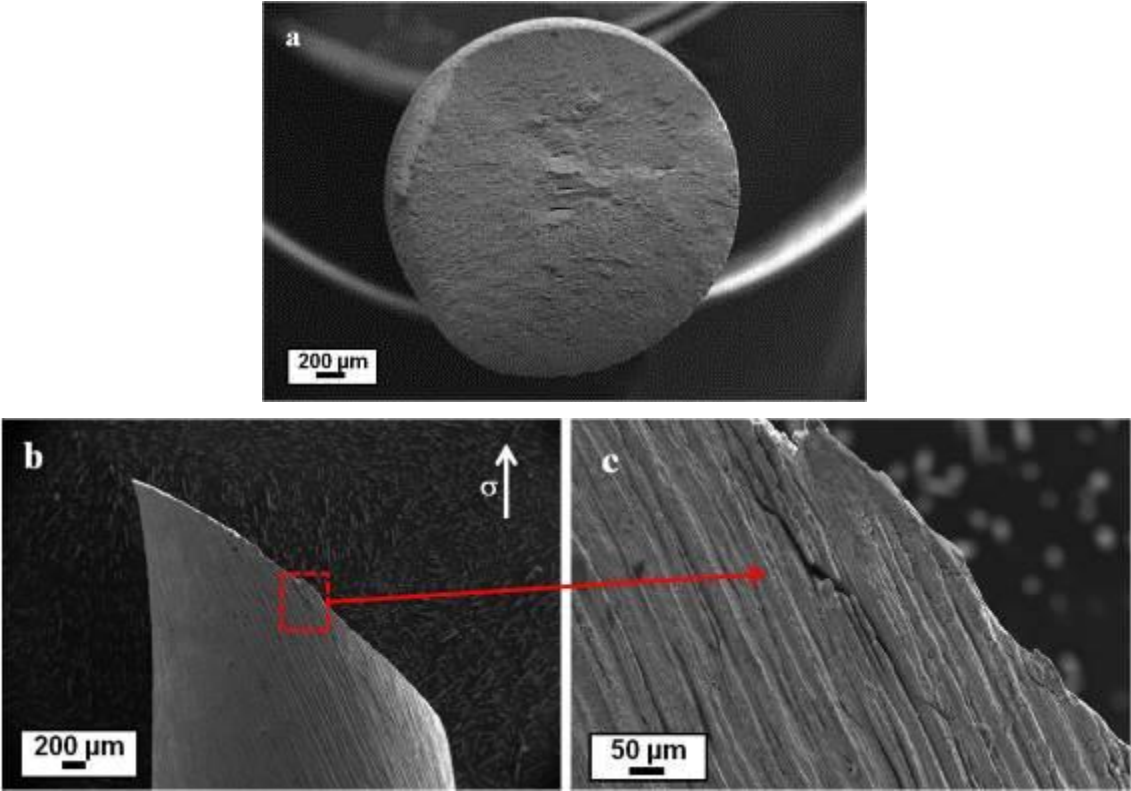


Figure V-22. Acier 3 : Faciès de rupture (a) et profil (b,c) de l'éprouvette pré-déformée à 28% en torsion rompue à potentiel libre

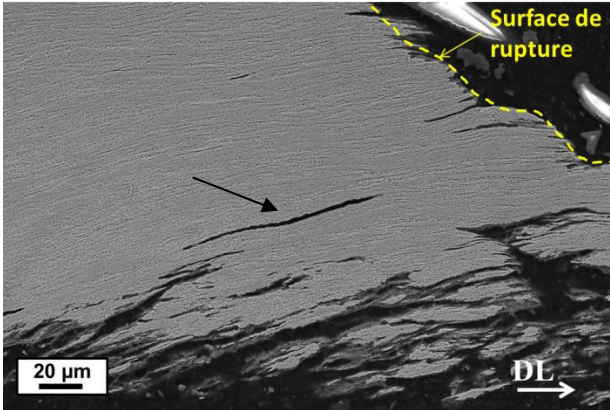


Figure V-23. Acier 1 : Observation dans le plan DL-TC de fissures secondaires. La flèche indique une délamination qui se propage le long de colonies de perlite adjacentes.

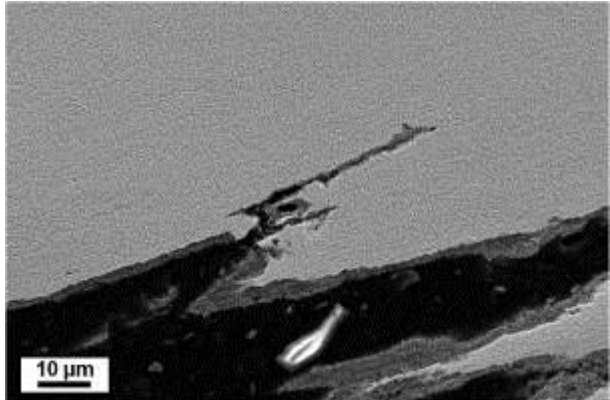


Figure V-24. Acier 2 : Observation dans le plan DL-TC d'une fissure secondaire



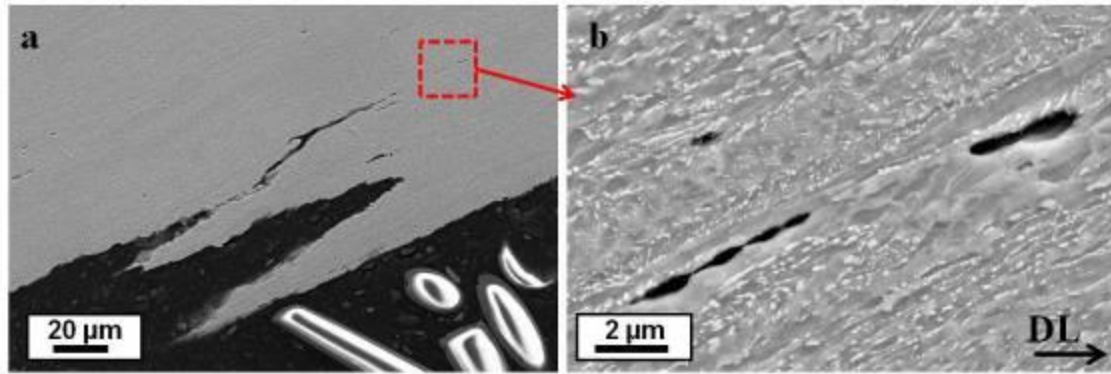


Figure V-25. Acier 3 : Observation dans le plan DL-TC de fissures secondaires (a) et agrandissement de microfissures présentes en avant de la fissure principale (b)

Les chemins de fissuration dans les trois aciers sont observés sur coupes métallographiques prélevées à proximité de la surface de rupture (Figure V-23Figure V-25). Les fissures se sont amorcées à la surface de l'éprouvette et se sont propagées selon une direction faisant un angle d'environ  $40^\circ$  par rapport à la direction de traction.

Sur la Figure V-24, la fissure secondaire, dans l'acier 2, est très marquée par la dissolution alors qu'aucune trace de dissolution n'est manifeste en fond de fissure dans les aciers 1 et 3. Dans le cas de l'acier 2, la forte dissolution peut s'expliquer par un temps d'exposition plus long au milieu après la rupture de l'éprouvette. Sur la Figure V-23, la fissure indiquée par une flèche correspond à une délamination entre deux colonies de perlite. En avant de la fissure de l'acier 3 présentée sur la Figure V-25b, des microfissures sont également observées. Aucune trace de produits de corrosion n'est présente dans ces microfissures. La coalescence de cavités formées le long des alignements de carbures présents entre les plages ferritiques et les plages perlitiques semblent en être l'origine. Ces microfissures déconnectées (Figure V-23 et V-25b) de la fissure principale et non-débouchantes ne peuvent pas s'expliquer par des processus de dissolution anodique.

Comme démontré pour des éprouvettes non pré-déformées en torsion (chapitre IV), des effets de l'hydrogène sont à prendre en compte pour décrire la propagation des fissures de CSC.

### V.5.2 Discussion

Pour les éprouvettes pré-déformées en torsion, nous avons mis en évidence une chute importante de la striction par rapport à celle mesurée sur l'acier non pré-déformé. Sur la surface des éprouvettes, des fissures amorcées par dissolution localisée dans les bandes de cisaillement sont observées. Les bandes de cisaillement ont une orientation par rapport à la direction de traction comparable à celle de la microstructure. En effet, nous avons vu que de forts taux de déformation en torsion entraînent une rotation de la microstructure. Dans ce cas, les plages ferritiques forment un angle de  $30^\circ$  à  $40^\circ$  avec la

direction de laminage ce qui correspond à la direction prise par les bandes de cisaillement émergentes à la surface.

D'autre part, nous avons montré que la dissolution révèle le caractère anisotrope de la microstructure (partie IV.2.2). En effet, les cinétiques de dissolution dépendent fortement de la microstructure locale de l'acier, puisqu'il existe des effets de micro-couplage galvanique entre la cémentite et la ferrite. La dissolution est facilitée aux interfaces ferrite/cémentite. De plus, il a été rapporté par Rault et al. [4] que les cinétiques de dissolution sont augmentées par la déformation plastique pour un acier tréfilé de composition eutectoïde. Il peut donc y avoir un effet synergique entre la localisation de la déformation plastique à la surface et la dissolution, ce qui facilite l'amorçage de fissure.

Dans le chapitre IV, nous avons montré que l'hydrogène produit par décharge cathodique en fond de fissure est impliqué dans les mécanismes conduisant à la propagation de fissures de CSC. La propagation de fissures de CSC est ainsi gouvernée par des interactions hydrogène-plasticité conduisant à un piégeage accru, et au final à une décohésion aux interfaces ferrite/perlite et ferrite/cémentite. Les ramifications des fissures sont associées aux décohésions des interfaces ferrite/cémentite et ferrite/perlite. Ces ramifications suivent une direction parallèle à la direction de traction (c.-à-d. direction de laminage) alors que la fissure principale se propage à 40° de la direction de traction dans le lobe de concentration de déformation plastique.

Les fissures observées sur les éprouvettes pré-déformées en torsion ne présentent pas de ramifications. Cependant, nous pouvons noter que les fissures suivent les interfaces ferrite/perlite, lieu privilégié de l'amorçage de fissure par délamination. Les microfissures présentes en avant du front de fissure peuvent s'expliquer par des effets de l'hydrogène. Elles correspondent à des décohésions se produisant aux interfaces ferrite/perlite ou à la frontière entre deux colonies de perlites adjacentes. L'augmentation de la sensibilité à la FPH des aciers induite par la pré-déformation en torsion tend également à augmenter la sensibilité des aciers à la CSC, ce qui renforce les mécanismes avancés pour rendre compte de la CSC de ces aciers dans les conditions de l'étude. Toutefois, les éprouvettes fortement pré-déformées en torsion présentent un endommagement mécanique déjà bien avancé comme en témoigne la présence de nano-cavités dans la microstructure des aciers aux interfaces carbures/matrice. Ainsi, l'embryon de fissure créé par dissolution, s'il est assez profond, peut permettre d'obtenir un facteur d'intensité de contrainte suffisamment élevé pour rendre l'aspect mécanique de la fissuration prépondérant par rapport à l'aspect électrochimique.

## V.6 Comparaison des différences de comportement des aciers étudiés au travers des paramètres métallurgiques

Si les mécanismes conduisant à un endommagement par CSC ou par FPH sont comparables pour tous les aciers étudiés, nous avons pu constater que leur sensibilité est différente. Ces différences peuvent s'expliquer en tenant compte du rôle des paramètres métallurgiques.

### Sous polarisation cathodique

Le classement de la sensibilité à la FPH des aciers est conservé lorsque les aciers ont subi une pré-déformation en torsion. Au regard des indices de fragilité, nous pouvons distinguer le comportement des aciers 1 et 3 de celui de l'acier 2. En effet, bien que la sensibilité de cet acier soit considérablement réduite, cet acier conserve une bonne résistance à la FPH. La rupture de l'éprouvette pré-déformée ne survient qu'au-delà de la striction pour cet acier.

Dans le chapitre III, nous avons vu que la perlite globulaire offre une meilleure résistance à la FPH que la perlite lamellaire. Ceci peut être relié à la morphologie et la répartition des carbures dans la matrice, comme suggéré dans le chapitre III. La pré-déformation en torsion ne modifie pas significativement la morphologie ou la répartition des carbures. L'acier 1 qui a de la perlite lamellaire offre donc une moins bonne résistance à la FPH.

Nous pouvons également supposer que la déformation en torsion provoque une augmentation de la densité de dislocations dans la ferrite. Les dislocations étant des pièges pour l'hydrogène, la concentration de l'hydrogène dans les aciers est augmentée surtout dans la périphérie de l'éprouvette qui subit une plus grande déformation lors de la torsion. Des surconcentrations locales en hydrogène sont atteintes d'une part à cause de variations locales du coefficient de diffusion de l'hydrogène d'une phase à une autre ou d'une colonie de perlite à une autre (fonction de l'espace interlamellaire et de l'orientation des lamelles) et d'autre part à cause du piégeage accru de l'hydrogène aux interfaces et sur les dislocations. Au travers des interactions hydrogène-plasticité, la localisation de la plasticité et la surconcentration en hydrogène atteinte en pointe d'un défaut conduisent à l'avancée de fissure. Dans l'acier 3, ces situations vont se rencontrer dans la ferrite fortement écrouie par la pré-déformation en torsion, ce qui explique l'observation de fissures transgranulaires dans cet acier. La plus grande proportion de plages ferritiques dans l'acier 3 explique sa moins bonne résistance à la FPH par rapport à l'acier 2 lorsqu'ils ont subi une pré-déformation en torsion.

### A potentiel libre

A potentiel libre, les effets de l'hydrogène et les processus de dissolution interviennent simultanément dans les mécanismes de corrosion sous contrainte mais leurs contributions évoluent de façon différente au cours de l'amorçage et de la propagation des fissures de CSC. Des interactions dissolution-plasticité sont à l'origine de l'amorçage des fissures de CSC des aciers étudiés alors que des effets de l'hydrogène doivent être pris en compte pour expliquer la propagation de fissures de CSC. La sensibilité des aciers à la CSC dépend donc :

- de leur capacité à résister à l'amorçage des fissures, qui est à relier aux cinétiques de dissolution en relation avec la déformation plastique,
- de leur capacité à résister à la propagation de fissure assistée par des effets de l'hydrogène.

Or ces deux conditions dépendent fortement des paramètres métallurgiques. En effet, nous avons vu que les cinétiques de dissolution dépendent de la morphologie des carbures et de la proportion de phase ferritique (partie II.5 du chapitre II). L'acier 1 présente des vitesses de corrosion plus élevées que les aciers 2 et 3 du fait de micro-couplages galvaniques entre les deux phases. Alors que l'acier 3 présente les meilleures vitesses de corrosion grâce à la plus grande présence de plages ferritiques. De ce fait, l'acier 3 présenterait la plus grande résistance à l'amorçage de fissures de CSC. La pré-déformation imposée en torsion ne modifie en rien ce classement des nuances mais entraîne une augmentation des cinétiques de dissolution à travers l'augmentation de la plasticité induite en surface et probablement des contraintes internes dues aux incompatibilités de déformation entre phases.

Des effets de l'hydrogène sont également impliqués dans la propagation de fissures de CSC comme nous l'avons mis en évidence au chapitre IV. Nous avons observées de nombreuses ramifications qui se propagent perpendiculairement à la propagation de la fissure principale dans les aciers non pré-déformés. Ces ramifications résultent de décohésions aux interfaces ferrite/cémentite et ferrite/perlite ce qui freine la propagation de fissures. La réorientation de la microstructure introduite par la pré-déformation en torsion supprime cet effet de « ralentissement » et tend donc à diminuer la résistance des aciers à la fissuration.

Par ailleurs, les phénomènes de fissuration par l'hydrogène sont fortement dépendants des paramètres métallurgiques tels que la morphologie des carbures et la proportion de plages ferritiques. L'acier 2 offre la meilleure résistance à la propagation de fissure assistée par l'hydrogène du fait de sa faible proportion de plages ferritiques et de la présence de perlite globulaire.

Les fissures secondaires observées sur les éprouvettes pré-déformées en torsion ne peuvent s'expliquer qu'en tenant compte des effets de l'hydrogène. Cependant, la prise en compte de ces effets dans l'acier 2 ne semble pas évidente. En effet, les fissures secondaires sont très marquées par la dissolution. Si

nous ne pouvons exclure l'intervention des effets de l'hydrogène dans la propagation, il semble tout de même que ces effets participent dans une moindre mesure à la propagation de la fissure comparativement à l'acier 3. Dans ce cas, la pré-déformation contribue à augmenter les effets de dissolution dans les mécanismes de propagation des fissures de CSC.

Par ailleurs, les allongements à rupture à potentiel libre et sous polarisation cathodique sont comparables pour l'acier 2. Pour que les conditions d'un endommagement par hydrogène soit possible, il faut la présence simultanée de surconcentration locale en hydrogène, d'une localisation de la plasticité et de concentrations de contrainte. A potentiel libre, ces conditions sont remplies en fond d'un défaut (ou une fissure) obtenu par dissolution. Nous pouvons donc supposer que la phase d'amorçage sous polarisation cathodique est retardée.

Au final, l'acier 2 présente la meilleure résistance à la propagation de fissure assistée par l'hydrogène, tandis que l'acier 3 présente une meilleure résistance à l'amorçage de fissures de CSC lorsque les aciers ont subi une pré-déformation en torsion. Ceci pourrait expliquer la similitude des indices de fragilité de ces aciers.

## V.7 Conclusions

Une déformation en torsion induit d'importants changements microstructuraux. L'orientation préférentielle de la microstructure avec la direction de laminage s'aligne progressivement avec la direction de cisaillement, dans la partie externe de l'éprouvette. Une augmentation du nombre de colonies de perlite de type CSL et une fragmentation des lamelles de cémentite sont observées dans l'acier 1 alors qu'une augmentation du nombre de cavités aux interfaces carbures/matrice est notée pour les aciers 2 et 3. La pré-déformation en torsion entraîne une diminution des propriétés mécaniques des aciers. Cependant, les trois aciers ne subissent aucune perte de ductilité après une pré-déformation en torsion. Ceci est en grande partie dû au fait que la pré-déformation en torsion n'affecte la microstructure et les propriétés du matériau que dans la zone plastifiée, à la surface de l'acier.

En dépit d'un adoucissement des aciers induit par la torsion, nous avons remarqué une augmentation de la sensibilité à la FPH de ces aciers. Du fait des changements microstructuraux et de l'écroutissage induits par la torsion, les éprouvettes pré-déformées présentent un nombre de pièges pour l'hydrogène plus important en surface et sous-surface de l'éprouvette. La concentration critique en hydrogène qui conduit à l'amorçage de fissure est atteinte à un niveau de déformation plastique macroscopique plus faible pour une éprouvette pré-déformée en torsion comparativement à une éprouvette non pré-déformée. En résumé, l'introduction de défauts microstructuraux facilite l'amorçage de fissures ce qui conduit à l'augmentation de la sensibilité des aciers à la FPH via des effets de piégeage de l'hydrogène.

De façon similaire à ce qui est observé sous polarisation cathodique, l'écroutissage et les changements microstructuraux induits par la torsion à la surface de l'acier contribuent à accélérer l'amorçage de fissures de CSC par dissolution. Les chemins de dissolution suivent les interfaces ferrite/perlite et/ou ferrite/cémentite qui sont alignées avec le lobe de déformation plastique maximale en fond de fissure, à environ 40° de la direction de traction. Des effets de l'hydrogène sont également mis en évidence pour expliquer la propagation des fissures de CSC.

## V.8 Références

- [1] T.-Z. Zhao, S.-H. Zhang, G.-L. Zhang, H.-W. Song, M. Cheng, Hardening and softening mechanisms of pearlitic steel wire under torsion, *Mater. Des.* 59 (2014) 397–405.
- [2] N. Guo, B. Luan, Q. Liu, Influence of pre-torsion deformation on microstructures and properties of cold drawing pearlitic steel wires, *Mater. Des.* 50 (2013) 285–292.
- [3] A. Hohenwarter, A. Taylor, R. Stock, R. Pippan, Effect of Large Shear Deformations on the Fracture Behavior of a Fully Pearlitic Steel, *Metall. Mater. Trans. A.* 42 (2011) 1609–1618.
- [4] V. Rault, V. Vignal, H. Krawiec, O. Tadjoua, Corrosion behaviour of heavily deformed pearlitic and brass-coated pearlitic steels in sodium chloride solutions, *Corros. Sci.* (2014), doi: 10.1016/j.corsci.2014.06.002.





## Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail était d'améliorer la compréhension des phénomènes de Corrosion Sous Contrainte (CSC) qui pourraient être rencontrés sur les fils d'armures présents dans les conduites flexibles. Les fils d'armure sont des fils plats d'acier faiblement alliés élaborés par étapes successives de mise en forme à froid suite à un traitement de patentage. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux fils d'armure constitués d'acier ferrito-perlitique. La mise en forme de ces aciers introduit une forte anisotropie microstructurale qui se manifeste par une orientation préférentielle des lamelles de cémentite ou des plages ferritiques avec la direction de laminage.

Les rares cas de retour d'expérience disponibles au début de ce travail étaient insuffisants pour orienter efficacement cette recherche de mécanismes. Des réseaux de fissures ont été observés sur les zones en tension de fils d'armures rompus en service. Le milieu en contact avec les fils d'armure est une eau de type « eau de mer » contenant du  $\text{CO}_2$  dissous. Le long des fissures, une dissolution préférentielle de la ferrite est observée. Cependant, la morphologie des fissures se propageant « en escalier » suivant des micro-facettes parallèles entre elles fait penser à des mécanismes de fragilisation par hydrogène. Des processus de dissolution anodique et des effets de l'hydrogène ont donc été pris en compte pour expliquer les mécanismes de fissuration impliqués dans la rupture de ces fils d'armure. C'est pourquoi, nous avons choisi d'étudier le comportement de ces aciers en laboratoire à la fois à potentiel libre et sous polarisation cathodique.

Le milieu retenu pour cette étude est représentatif des conditions de services rencontrés dans l'annulaire d'une conduite flexible (pour lesquelles des incidents se sont produits). Il est constitué d'une eau de mer synthétique confinée et saturée en  $\text{CO}_2$ . Le confinement de la solution a été simulé par l'ajout d'acier à la solution afin d'obtenir un rapport volume de solution sur surface d'acier de l'ordre de  $0,3 \text{ mL/cm}^2$ . Dans ce milieu, une couche protectrice de carbonate de fer ( $\text{FeCO}_3$ ) se développe à la surface des aciers étudiés. Le carbonate de fer précipite dans un réseau de cémentite non dissoute, ce qui lui confère son caractère protecteur vis-à-vis de la corrosion. Le caractère protecteur de la couche de sidérite est primordial si l'on considère qu'un processus de dissolution localisée est à l'origine de l'endommagement en Corrosion Sous Contrainte.

L'étude en laboratoire confirme en premier lieu que les aciers étudiés sont peu à très peu sensibles à ce mode d'endommagement en milieu confiné simulé à potentiel libre : les endommagements observés en traction lente - qui est un essai particulièrement sévère au regard des conditions de service - peuvent survenir prématurément par rapport à l'air, mais les allongements à rupture et surtout les modes de rupture observés sont toujours très proches des mécanismes de rupture purement mécaniques caractérisés à l'air.

Les mécanismes mis en jeu lors de l'amorçage et la propagation des fissures de CSC ont été identifiés. La phase d'amorçage met en jeu des effets de synergie entre la localisation de la plasticité et la dissolution de l'acier. La déstabilisation mécanique de la couche de carbonate de fer constitue la première étape de l'amorçage de fissures de CSC. Une dissolution anodique localisée dans les bandes de cisaillement émergentes à la surface de l'acier est alors possible. Ces processus de dissolution aboutissent à la formation d'un embryon de fissure.

Les processus de dissolution ne peuvent expliquer seuls les faciès de rupture et la morphologie des fissures observées, notamment l'absence de marques de dissolution et la présence de nombreuses délaminations alignées avec les bandes de perlite. De fortes similitudes sont observées entre les endommagements obtenus en circuit ouvert en milieu confiné simulé et ceux obtenus sous polarisation cathodique sans confinement préalable du milieu. La formation d'un embryon de fissure par dissolution anodique va permettre l'obtention de conditions favorables à l'entrée d'hydrogène en pointe de ce défaut. En fond de fissure, les conditions d'un endommagement assisté par hydrogène sont réunies : augmentation de la concentration en hydrogène piégé dans la zone plastique, augmentation du flux d'hydrogène diffusible par effet du gradient de contrainte hydrostatique, vers la zone de forte triaxialité en avant du fond d'entaille, et effet de dépiégeage/piégeage de l'hydrogène lié à ces variations de concentration. Il en résulte un piégeage accru et au final une décohésion aux interfaces ferrite/perlite et ferrite/cémentite dans cette zone. Au travers des interactions hydrogène-plasticité, la localisation de la plasticité et la surconcentration en hydrogène atteinte en pointe de fissure peuvent conduire à l'avancée de fissure. Cet effet de localisation a été mis en évidence par l'utilisation d'éprouvettes micro-entaillées.

Les différentes microstructures étudiées (perlite lamellaire, perlite globulaire, proportion de ferrite plus ou moins importante) ont permis de mettre en évidence l'influence majeure des paramètres métallurgiques sur l'amorçage et la propagation de fissures de CSC. Au travers de l'étude paramétrique sur l'influence d'un pré-écrouissage, nous avons vu que la forte anisotropie microstructurale introduite par la mise en forme permettait de ralentir la propagation de fissures.

Les phénomènes de FPH dépendent fortement de la morphologie et de la répartition des carbures, du fait de leur capacité à piéger l'hydrogène. La ferrite fortement écrouie dans ces aciers à montrer une plus grande sensibilité à la fissuration par FPH que la perlite. D'autre part, nous avons mis en évidence le fait que l'apparition de bandes de cisaillement qui sont à l'origine de la déstabilisation de la couche de sidérite, et donc de l'amorçage de la dissolution localisée, se développe plus tardivement pour les aciers ayant subi un traitement de globularisation suite à leur mise forme. Un acier ferrito-perlitique globularisé à haute teneur en carbone permet donc d'obtenir la meilleure résistance à la propagation de fissuration par CSC. Nous avons ainsi démontré qu'il était possible, au travers d'une optimisation de la microstructure, de s'affranchir en partie de l'antagonisme traditionnel entre résistance mécanique et

résistance à la CSC et/ou à la FPH. L'acier optimisé de la sorte présente la meilleure résistance aux deux modes d'endommagement, et ce, au prix d'une réduction modérée de ses propriétés mécaniques.

**Ce travail permet d'envisager un certain nombre de Perspectives :**

- ⇒ En vue d'une quantification plus poussée des effets microstructuraux, il paraît souhaitable de conduire une étude sur le comportement électrochimique des aciers à une échelle locale en milieu confiné pour évaluer l'influence des paramètres métallurgiques sur les cinétiques de dissolution. Une telle étude quantitative sera cependant rendue difficile par la fluctuation importante des valeurs de potentiel en présence d'un film de sidérite non-compact, faiblement adhérent et modérément protecteur.
- ⇒ Une meilleure connaissance du comportement mécanique dans toutes les directions des fils permettrait de modéliser par éléments finis le comportement élasto-plastique anisotrope de ceux-ci et de quantifier les concentrations de contraintes et de déformations pour pouvoir quantifier la part mécanique de l'endommagement induit par les entailles mises en œuvre dans cette étude.
- ⇒ L'essai de traction lente a été utilisé pour l'étude des mécanismes de CSC en laboratoire. Cet essai n'est pas représentatif des conditions de terrain du fait des contraintes appliquées et d'une vitesse de déformation plastique imposée non nulle. Nous avons déterminé que des conditions de sollicitation dynamiques (vitesse de déformation non nulle) sont nécessaires à l'obtention d'un endommagement par CSC. D'un point de vue industriel, il serait intéressant de mener des essais sous sollicitations dynamiques cycliques, plus représentatifs des conditions de terrain. En effet, des fluctuations de pressions dans la ligne pourraient être à l'origine d'une micro-plasticité au voisinage de défauts géométriques (simulés par les micro-entailles dans notre étude). De telles sollicitations permettraient de promouvoir des interactions dissolution/déformation et l'amorçage de fissures de CSC dans des conditions plus proches du service.

Pour conclure, l'annulaire des conduites flexibles est un produit très technique aujourd'hui très bien optimisé du point de vue de sa conception mécanique et de son procédé de fabrication, mais pour lequel des optimisations métallurgiques offrent encore des perspectives d'amélioration, par exemple en vue d'une utilisation dans des conditions environnementales plus sévères. La compréhension des mécanismes élémentaires d'endommagement par CSC permet de quantifier les effets microstructuraux sur l'endommagement, pour une optimisation 'par design' de la durabilité de ces structures.

# Annexe I. Résultats des filiations de dureté

## 1. Protocole de mesures

Des filiations de dureté ont été réalisées sur des coupes transverses des fils d'acier étudiés de format 8x2,5 mm<sup>2</sup>. Sur chaque coupe, 5 filiations ont été effectués comme indiquées sur la figure 1. Sur chaque lignes de mesures, les empreintes de dureté sont espacées de 200 µm. Les filiations sont numérotées de 1 à 5. Les mesures de dureté de la filiation n°3 sont effectuées à mi-longueur de la coupe transverse. Pour ces mesures, la charge appliquée est de 100g.

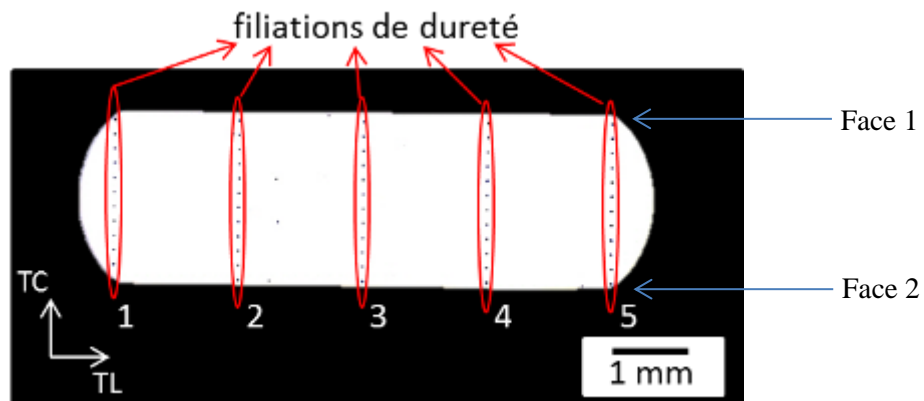


Figure 1. Positions des filiations de dureté dans la coupe transverse des fils

## 2. Résultats

Les résultats sont présentés ci-dessous sous forme de tableau pour chaque acier étudié. Ils font clairement apparaître que les plus fort taux d'écrouissage se situent dans la croix de laminage. La dureté maximale est mesurée à cœur des fils d'acier. Pour les aciers ayant subi un traitement thermique (aciers 2 et 3), la différence entre la dureté mesurée dans la croix de laminage et en dehors est moins marquée.

		n° filiation				
		1	2	3	4	5
Distance depuis la face 1 vers la face 2	0,10	454	498	471	517	467
	0,30	458	507	493	508	467
	0,50	475	484	489	527	475
	0,70	489	522	475	507	450
	0,90	450	475	467	512	467
	1,10	458	484	498	480	438
	1,30	462	471	522	498	427
	1,50	450	503	484	527	450
	1,70	463	503	493	517	462
	1,90	458	512	484	532	475
	2,10	454	493	503	527	462
	2,30	480	522	522	508	462

Tableau 1. Acier 1 - Valeurs des duretés mesurées pour chaque filiation

		n° filiation				
		1	2	3	4	5
Distance depuis la face 1 vers la face 2	0,10	409	412	405	392	398
	0,30	402	405	395	423	395
	0,50	385	416	419	423	382
	0,70	395	412	412	419	392
	0,90	402	409	431	423	395
	1,10	385	431	423	423	389
	1,30	389	423	423	412	389
	1,50	409	416	412	412	402
	1,70	409	416	405	419	382
	1,90	379	409	416	402	392
	2,10	405	416	402	402	392
	2,30	405	409	412	402	405

Tableau 2. Acier 2 - Valeurs des duretés mesurées pour chaque filiation

		n° filiation				
		1	2	3	4	5
Distance depuis la face 1 vers la face 2	0,10	326	329	331	326	324
	0,30	347	344	342	342	344
	0,50	355	331	367	355	358
	0,70	352	364	331	329	347
	0,90	352	350	331	358	350
	1,10	344	347	355	347	347
	1,30	347	353	350	334	361
	1,50	344	353	352	344	336
	1,70	334	350	370	339	341
	1,90	358	355	355	355	347
	2,10	342	336	329	331	339

Tableau 3. Acier 2 - Valeurs des duretés mesurées pour chaque filiation

## Annexe II

**\* Pour les essais SSC A (en tension) à partir de fil de l'acier 1 de section 8x2.5 mm<sup>2</sup>**

- Acier 1 testé sous 1bar CO<sub>2</sub> pendant **30 jours** en milieu confiné pH libre préformé 1%, sous charge constante à 90% YS et 100% YS => pas d'amorçage de fissures

- Acier 1 testé sous 1bar CO<sub>2</sub> pendant **90 jours** en milieu confiné pH libre préformé 1%, sous charge constante à 90% YS et 100% YS => pas d'amorçage de fissures



NNT : 2015 EMSE 0772

Alix VANCOSTENOBLE

STUDY OF STRESS CORROSION CRACKING OF FERRITO-PEARLITIC  
STEELS IN CONFINED AQUEOUS SOLUTIONS CONTAINING  
DISSOLVED CO<sub>2</sub>

Speciality : Materials Science

Keywords : Stress Corrosion Cracking, ferrito-pearlitic steel, hydrogen, torsion, confined environment, cementite, siderite

Abstract :

In confined solutions containing dissolved CO<sub>2</sub>, ferrito-pearlitic steels can suffer Stress Corrosion Cracking (SCC). We could find such situations in the annulus of flexible pipes. In these conditions, a protective corrosion product, the siderite FeCO<sub>3</sub>, is formed on the steel surface decreasing the corrosion rate. In service, environment fluctuation (such as pH, potential...) and/or an addition of applied stress can disturb the balance between the steel and this protective film, causing the fracture of the latter and leading to SCC.

The objective is to understand the mechanism of SCC in such environments and to identify the parameters controlling the initiation and the propagation of cracks. Slow strain rate tensile tests in confined solution are carried out on smooth and notched specimens to study crack initiation and propagation. Crack initiation is controlled by synergistic effects between localized plasticity and the dissolution processes. However, hydrogen effects must be considered to explain crack propagation. Through hydrogen/plasticity interactions, hydrogen ingress leads to crack propagation. It is also demonstrated that the design and use of specific microstructures may promote or delay hydrogen effects, without affecting the yield strength in the same manner. Finally, the influence of a torsional pre-strain on the susceptibility to Environmentally-Assisted Cracking of a cold-worked ferrito-pearlitic steel is studied.



NNT : 2015 EMSE 0772

Alix VANCOSTENOBLE

## ÉTUDE DES MÉCANISMES DE CORROSION SOUS CONTRAINTE D'ACIERS FERRITO-PERLITIQUES EN MILIEU AQUEUX CONFINÉ CONTENANT DU CO<sub>2</sub> DISSOUS

Spécialité: Sciences des Matériaux

Mots clés : Corrosion sous Contrainte, acier ferrito-perlitique, hydrogène, torsion, milieu confiné, sidérite, cémentite

### Résumé :

L'objectif de ce travail est d'améliorer la compréhension des phénomènes de Corrosion Sous Contrainte (CSC) susceptibles d'être rencontrés sur les fils d'armures des conduites flexibles, faits d'aciers ferrito-perlitiques. Dans l'annulaire des conduites flexibles, l'environnement chimique des aciers est constitué d'une « eau de mer » confinée et saturée en CO<sub>2</sub>. Celui-ci favorise la formation d'une couche protectrice de sidérite qui semble avoir un effet déterminant sur la vitesse de corrosion de l'acier. Les conditions de service entraînant des fluctuations de l'environnement ou des contraintes appliquées s'ajoutant à des contraintes résiduelles peuvent provoquer la rupture des conditions d'équilibre entre l'acier et son environnement protecteur, et amorcer ainsi la CSC.

Les paramètres microstructuraux et mécaniques qui gouvernent l'amorçage et la propagation de fissures par CSC dans les aciers ferrito-perlitiques dans un milieu confiné simulé sont identifiés au moyen d'essais de traction lente menés sous différents potentiels électrochimiques sur des éprouvettes lisses et micro-entaillées. La phase d'amorçage met en jeu des effets de synergie entre la localisation de la plasticité et la dissolution de l'acier. Cependant, des effets de l'hydrogène doivent être pris en compte dans la propagation des fissures. L'hydrogène, au travers d'interactions hydrogène/plasticité, entraîne l'avancée des fissures. Il a été également démontré que l'emploi de microstructures particulières peut favoriser ou retarder les effets de l'hydrogène sans pour autant affecter la limite d'élasticité de la même manière.