



HAL
open science

Étude de la sensibilité à la corrosion sous contrainte de laitons biphasés : Conception d'un test accéléré d'évaluation de la sensibilité à la corrosion sous contrainte de composants de robinetterie gaz

Clément Berne

► To cite this version:

Clément Berne. Étude de la sensibilité à la corrosion sous contrainte de laitons biphasés : Conception d'un test accéléré d'évaluation de la sensibilité à la corrosion sous contrainte de composants de robinetterie gaz. Matériaux. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2015. Français. NNT : 2015INPT0118 . tel-04246270

HAL Id: tel-04246270

<https://theses.hal.science/tel-04246270>

Submitted on 17 Oct 2023

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. CLÉMENT BERNE

le jeudi 19 novembre 2015

Titre :

ETUDE DE LA SENSIBILITE A LA CORROSION SOUS CONTRAINTE
DE LAITONS BIPHASES - CONCEPTION D'UN TEST ACCELERE
D'EVALUATION DE LA SENSIBILITE A LA CORROSION SOUS
CONTRAINTES DE COMPOSANTS DE ROBINETTERIE GAZ

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (C.I.R.I.M.A.T.)

Directeur(s) de Thèse :

MME CHRISTINE BLANC

Rapporteurs :

M. JUAN CREUS, UNIVERSITE DE LA ROCHELLE

Mme ELIANE SUTTER, ECOLE NATIONALE SUP DE CHIMIE DE PARIS

Membre(s) du jury :

M. NICOLAS DACHEUX, UNIVERSITE DE MONTPELLIER, Président

M. ERIC ANDRIEU, INP TOULOUSE, Membre

Mme CHRISTINE BLANC, INP TOULOUSE, Membre

Mme FLORENCE PETTINARI-STURMEL, CEMES TOULOUSE, Membre

Mme ISABELLE AUBERT, UNIVERSITE DE BORDEAUX, Membre

RESUME

Les ruptures imprévisibles de composants de robinetterie gaz constituent une problématique majeure de la sûreté du réseau de GrDF. Actuellement, la prévention des risques de rupture repose sur la réalisation de tests accélérés de sensibilité à la corrosion sous contrainte (CSC), préalablement à la mise en service des composants de robinetterie en laiton. Il s'agit d'éviter des accidents, au caractère potentiellement très dommageable, du fait de l'inflammabilité des gaz transportés. Or, dans certains cas, des endommagements prématurés de composants de robinetterie sont toujours constatés.

Les limites du test de sensibilité actuel SROB 100 NF ont été démontrées par le CETIM ; définir un nouveau test accéléré, plus représentatif des endommagements constatés en service sur les éléments de robinetterie, et conduisant à des résultats reproductibles est donc crucial. Ce test devra être facilement adaptable sur site industriel afin de permettre aux industriels fabricants de valider la conformité des lots de pièces vis-à-vis de leur sensibilité à la CSC. Ainsi, les travaux de thèse reposent sur une démarche intégrant d'une part, la compréhension des mécanismes de CSC affectant les pièces en laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) et d'autre part, la capacité à reproduire les endommagements observés en service, de manière accélérée. Grâce aux résultats obtenus, l'étude permet d'envisager l'industrialisation d'un nouveau test en milieu NaNO₃, à pH 11 sous polarisation anodique. La reproductibilité de l'endommagement obtenu et sa représentativité vis-à-vis des dommages observés en service comme le caractère discriminant du test vis-à-vis des états métallurgiques les moins résistants ont été démontrés.

Mots clés : Métallurgie – Corrosion sous contrainte – Laiton α, β' - Dézincification - Test

ABSTRACT

The unpredictability of ruptures which occur in the gas transfer valves of the French gas network (GrDF), though sporadic, is a major security issue. Currently, the risk prevention is performed through accelerated tests (SROB100 NF) on gas transfer valves to determine their susceptibility to stress corrosion cracking (SCC). The goal behind this test protocol is to avoid serious accidents due to the flammability of the gas being transported. However, in some cases, premature ruptures of gas transfer valves are still being recorded.

The limits of the current test protocol SROB 100 NF have been highlighted by the CETIM and therefore, to define a new accelerated test, more reproducible and representative of the damage observed during the service life of the pipework element is crucial. This new protocol has to be easily integrated into the current industrial set-up to allow for quick confirmation of the conformity of the pieces with regards to their susceptibility to SCC. To this end, the current study had a two-pronged approach. First, to understand the SCC mechanisms affecting brass specimen - α, β' brass CuZn40Pb2 (CW617N); second, to reproduce the damage observed in real time, in an accelerated manner. In conclusion, the results of the study have paved the way for the industrialization of a new test in NaNO₃ solution, at pH 11 under constant anodic polarization. This new test has proven to be reproducible and produces damage characteristics similar to those observed during service life. This study has also brought into evidence the discriminating characteristic of the test, allowing the identification of the metallurgical states of the alloy that are the least resistant to SCC.

Keywords: Metallurgy – Stress corrosion cracking – α, β' brass - Dezincification - Test

REMERCIEMENTS

L'aboutissement de ces travaux, matérialisé par ce manuscrit, ne découle bien évidemment pas d'une seule personne mais bien d'un ensemble d'échanges d'idées et de discussions avec les personnes que j'ai pu rencontrer durant ces trois dernières années.

*“Si tu as une pomme, que j'ai une pomme,
et que l'on échange nos pommes, nous aurons chacun une pomme.
Mais si tu as une idée, que j'ai une idée et que l'on échange nos idées,
nous aurons chacun deux idées.”* George Bernard Shaw

Cette multiplication d'idées a été réalisée au sein de l'équipe MEMO (MEcanique, Microstructure, Oxydation, corrosion) du CIRIMAT (Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux), dans le cadre du laboratoire commun CETIMAT, qui concrétise le partenariat avec le CETIM (Centre Technique des Industries Mécaniques) initiateur et financeur de cette thèse CIFRE.

Quand vient la fin de la thèse, il est agréable de repenser à tous ces échanges. Le chemin parcouru a été possible grâce à l'environnement accueillant et motivant rencontré au sein du laboratoire du CIRIMAT. Il est construit par les Techniciens, Doctorants, Ingénieurs, Docteurs, Chercheurs, Maîtres de conférences, Professeurs et Personnels administratifs. Je remercie donc toutes ces personnes pour leurs contributions à l'établissement d'un environnement chaleureux.

Je tiens à souligner, sincèrement, mes remerciements à Christine Blanc, qui m'a permis de mener à bien un travail de thèse me correspondant. J'ai pu jongler entre mon envie de réussir par moi-même et un travail d'équipe enrichissant. Merci pour ton adaptabilité, la confiance que tu m'as donnée, les compétences transmises, l'investissement et la persévérance que tu as mis dans ce projet. J'espère atteindre un jour ce degré de passion pour mon métier.

J'accentue également mes remerciements à Eric Andrieu, qui a participé activement, aux idées novatrices mises en œuvre dans le projet. Des idées que j'ai parfois freinées, par manque de temps ou par trop de pragmatisme, mais très certainement à tort. Merci pour ta pédagogie, les discussions et ta bonne humeur.

Je remercie également particulièrement, Jean Reby et Jean-Michel Sobrino, pour la valorisation industrielle, le concret apporté tout au long de ces recherches.

La diversité des expériences menées a pu être apportée par un ensemble de personnes sollicitées sur lesquelles j'ai pu compter. Je remercie donc activement

-Ronan Mainguy pour le développement des moyens expérimentaux, le support technique inestimable. Combien de fois j'ai entendu « il est où Ronan ? », preuve de ton indispensabilité au laboratoire...

-Alexandre Freulon pour son aide, et son organisation du laboratoire de métallographie. Je mesure la chance d'avoir eu un laboratoire si ordonné et si sain. J'aurai perdu un minimum d'espérance de vie en manipulant les produits chimiques...

-Jean-Claude Salabura pour le développement des cellules de corrosion exceptionnelles !

-Katia Reliquet pour son aide administrative et son rire.

-Marie-Christine Lafont pour les observations MET et son entrain à travailler sur les laitons.

-Claudie Josse pour les analyses EBSD, et les observations par MEB-FIB. J'ai apprécié ta pédagogie, ta disponibilité et ta gentillesse.

-Jérôme Esvan pour les analyses XPS, qui ont bien alimentées mon Chapitre III.

-Joël Alexis pour les analyses EBSD, les mesures de nanodureté et l'accueil au Laboratoire Génie de production à l'ENIT.

Merci à toutes les personnes du laboratoire que j'ai pu croiser au travail et en dehors, qui ont permis cette multiplication des idées constituant cette thèse : les membres permanents du CIRIMAT bien sûr mais aussi les (ex- ou néo-) doctorants : anciens, contemporains et plus jeunes. Merci à Mathilde pour son non-conformisme et Vincent pour la transmission de témoin... au reste de la « team » corrosion : les deux Rosanne, Loic, Marie-Laetitia, Romain. Une team dynamique qui se renouvelle à une vitesse incroyable... Merci aux personnes qui m'ont côtoyé le plus souvent Aneesha, Maxime, Aurélien P., Aurélien F., Olivier, Koenraad, Guillaume, Héloïse, Coralie, Charlotte, Jean, Sheyla, Franck, Pierre G., Sylvaine, Pierre P., André, Ugras, Jyoti, Alexandra, Elodie, Bertrand, Audrey, Florian, Grégory M., Pauline, Jon...

Ces trois années n'auraient pas eu la même saveur, sans vous tous et l'ensemble de ceux que j'oublie certainement de citer.

Je finis par ces quelques lignes pour remercier les membres de mon jury, qui ont participé à la finalisation de ce travail :

Un grand merci aux rapporteurs de ma thèse :

Juan CREUS, Professeur, LaSIE, La Rochelle

Eliane SUTTER, Professeur, LISE, Paris

et aux examinateurs :

Nicolas DACHEUX, Professeur, ICSM, Marcoule – Président du jury

Isabelle AUBERT, Maître de conférences, I2M, Bordeaux

Florence PETTINARI-STURMEL, Professeur, CEMES, Toulouse

qui ont pris le temps de lire ce document.

Clément BERNE

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION	1
Contexte	2
Endommagement des composants en service.....	3
Pertinence et robustesse du test SROB 100 NF.....	6
Solutions alternatives au test SROB 100 NF.....	9
STRUCTURE DU MANUSCRIT	12
REFERENCES	13
CHAPITRE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	15
1. MICROSTRUCTURES ET HISTOIRES THERMOMECHANIQUES.....	19
1.1. Microstructure et cristallographie.....	20
1.1.1. Phases α et β' du laiton.....	20
1.1.2. Laitons et éléments d'addition.....	22
1.2. Mise en forme des laitons pour fabriquer des composants de robinetterie.....	24
1.2.1. Fonderie.....	24
1.2.2. Première transformation	24
1.2.3. Deuxième transformation.....	25
1.2.4. Finitions.....	25
1.3. Influence de l'histoire thermomécanique sur la microstructure.....	26
1.3.1. Domaine β	26
1.3.2. Domaine $\alpha+\beta$	26
1.3.3. Transformation ordre-désordre $\beta' - \beta$	27
1.3.4. Transformation $\beta' - \omega$	27
1.3.5. Transformation martensitique	28
1.4. Observations des microstructures.....	29
2. PROPRIÉTÉS DU MATERIAU	29
2.1. Propriétés mécaniques	29
2.2. Comportement en corrosion	31
2.2.1. Corrosion en milieu aqueux : approche thermodynamique	32
2.2.2. Mécanismes de dissolution.....	33
2.2.3. Solutions corrosives associées aux laitons.....	35
2.3. Comportement en corrosion sous contrainte	40
2.3.1. Mode de chargement mécanique et électrochimique.....	41
2.3.2. Caractérisation et quantification de l'endommagement	42
2.3.3. Mécanismes de corrosion sous contrainte	43
3. REFERENCES	48

CHAPITRE II. MATERIAUX ET METHODES	53
1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	57
1.1. Caractérisation microstructurale	57
1.1.1. Métallographie.....	57
1.1.2. Autres outils de caractérisation de la microstructure	58
1.1.3. Composition chimique.....	60
1.2. Caractérisation des propriétés mécaniques	60
1.2.1. Dureté.....	60
1.2.2. Traction.....	61
1.2.3. Mesures de contraintes résiduelles	62
1.3. Caractérisation électrochimique	62
1.4. Caractérisation du comportement en CSC.....	64
1.5. Essais de déflexion.....	66
1.6. Description et quantification des phénomènes de corrosion	67
1.7. Utilisation et élaboration de microstructures représentatives.....	69
2. CARACTERISATION METALLURGIQUE DU MATERIAU DE REFERENCE.....	70
2.1. Métallographie.....	70
2.2. Cristallographie.....	73
2.3. Chimie	78
3. CARACTERISATION DES PROPRIETES MECANIQUES DU MATERIAU DE REFERENCE.....	80
3.1. Etat brut	80
3.1.1. Echelle macroscopique.....	80
3.1.2. Echelle microscopique.....	83
3.2. Etat détensionné.....	85
4. REFERENCES	89
CHAPITRE III. MECANISMES ELEMENTAIRES DE CORROSION	91
1. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE.....	95
1.1. Caractérisation du comportement électrochimique	95
1.2. Caractérisation des évolutions de surface.....	98
1.3. Discussion.....	104
1.3.1. Influence du potentiel appliqué sur les mécanismes de corrosion.....	105
1.3.2. Influence du pH et rôle du Pb.....	106
1.4. Caractérisation dans un milieu de référence.....	107

2. CINETIQUE DE DISSOLUTION SOUS POLARISATION ANODIQUE CONSTANTE	109
2.1. Caractérisation des phénomènes de dissolution.....	109
2.2. Effets du potentiel, du pH et de la concentration en NaNO ₃ sur les cinétiques de dissolution	111
2.2.1. Effet d'un chargement mécanique sur les cinétiques de dissolution	114
2.2.2. Evolution de la composition chimique de l'électrolyte	115
2.3. Discussion.....	119
2.3.1. Initiation de la dissolution.....	119
2.3.2. Propagation de la dissolution.....	120
2.4. Pertinence et représentativité des mécanismes de dissolution.....	124
3. REFERENCES	127

CHAPITRE IV. MECANISMES DE FISSURATION PAR CSC	129
1. ABATTEMENT DES PROPRIETES MECANIQUES INDUIT PAR LA CORROSION	133
1.1. Première campagne d'essais	134
1.1.1. Analyse de l'endommagement.....	134
1.1.2. Utilisation du protocole TpC.....	136
1.2. Deuxième campagne d'essais en cellule de corrosion	137
1.2.1. Caractérisation de l'endommagement.....	137
1.2.2. Utilisation du protocole TpC.....	140
1.3. Analyse de la morphologie de surface.....	140
1.4. Discussion.....	141
2. ENDOMMAGEMENT PAR COUPLAGE CORROSION / CHARGEMENT MECANIQUE	142
2.1. Initiation de fissures.....	143
2.1.1. Analyse de l'endommagement.....	143
2.1.2. Effet d'un temps d'incubation sans charge.....	146
2.1.3. Effet du niveau de chargement mécanique	148
2.1.4. Discussion.....	150
2.1.4.1. Effet de la dissolution active	151
2.1.4.2. Effet du chargement mécanique.....	152
2.1.4.3. Effet du couplage.....	153
2.2. Propagation de fissures	155
2.2.1. Effet du niveau de chargement mécanique	155
2.2.2. Analyse de l'endommagement.....	156
2.2.3. Effet d'un temps de propagation sans potentiel appliqué	160
2.2.4. Discussion.....	161

3.	INTERACTION ENTRE CORROSION ET MODIFICATION INTERNE DU MATERIAU	163
3.1.1.	Analyse de la déflexion d'une éprouvette en cours de dissolution	164
3.1.1.	Analyse de l'évolution des contraintes internes	164
4.	REFERENCES	172
CHAPITRE V. ETAT METALLURGIQUE ET COMPORTEMENT		175
1.	ETATS METALLURGIQUES DES COMPOSANTS DE ROBINETTERIE....	179
1.1.	Caractérisation microstructurale	179
1.2.	Propriétés mécaniques	182
2.	MICROSTRUCTURES MODELES.....	183
2.1.	Elaboration.....	183
2.2.	Caractérisation microstructurale et propriétés mécaniques	185
2.3.	Cinétiques de dissolution.....	187
2.4.	Essais de CSC sur microstructures modèles	188
2.4.1.	A charge équivalente.....	188
2.4.2.	A déformation équivalente.....	189
2.5.	Discussion.....	190
2.5.1.	Microstructures.....	190
2.5.2.	Propriétés mécaniques.....	191
2.5.3.	Cinétiques de dissolution	192
2.5.4.	Corrosion sous contrainte.....	193
3.	ANALYSE DE L'EFFET DES DIRECTIONS ET PLANS DE SOLLICITATION	194
3.1.	Cinétique de dissolution du matériau de référence exposé dans un plan longitudinal	194
3.2.	Résistance à la CSC en sollicitation longitudinale.....	195
3.2.1.	Microstructure de référence.....	195
3.2.2.	Microstructures modèles	196
3.3.	Discussion.....	198
3.3.1.	Microstructures de référence.....	198
3.3.2.	Microstructures modèles	199
4.	ANALYSE DE L'EFFET DE L'ECROUISSAGE	201
4.1.	Résistance à la CSC du matériau de référence prélevé en bord de barre.....	201
4.2.	Résistance du matériau de référence à un écrouissage additionnel	202
4.3.	Discussion.....	203
5.	CARACTERE DISCRIMINANT DU TEST DE CSC	204
6.	REFERENCES	209

CONCLUSION, PERSPECTIVES ET INDUSTRIALISATION DU TEST	213
Réponse à la problématique de recherche	213
Bilan et perspectives associées aux travaux de thèse	213
Comment industrialiser un test en milieu NaNO_3 ?	216
REFERENCES	217
ANNEXES	i
1. Préparations métallographiques.....	iii
2. Analyse de la taille de grains	v
3. Liste des tableaux	vi
4. Liste des figures	vii

Introduction

La prévention des risques de rupture de composants de robinetterie, installés sur le réseau de distribution Gaz de France, est un objectif majeur. Il s'agit d'éviter des accidents, au caractère potentiellement très dommageable, du fait de l'inflammabilité des gaz transportés. Or, dans certains cas, des endommagements de composants de robinetterie sont constatés. Ils se traduisent principalement par des fissures traversantes qui sont associées à un phénomène de corrosion sous contrainte (CSC).

Sous l'impulsion des industriels de la profession robinetterie gaz et du syndicat Pro-Fluid, le CETIM a été sollicité pour une étude relative à la certification des composants de robinetterie gaz. En effet, chaque fabrication doit être certifiée conforme, c'est-à-dire suffisamment résistante à la CSC, avant utilisation par Gaz de France. Par conséquent, les éléments de robinetterie sont testés par des laboratoires accrédités.

- Jusqu'en 2004, la résistance à la corrosion sous contrainte de la robinetterie gaz en laiton était évaluée à l'aide de l'essai normalisé ISO 6957 de 1988 (Essai à l'ammoniaque). Cette procédure présentait deux inconvénients majeurs :
 - Le test est d'une mise en œuvre délicate et peu propice à une utilisation par les industriels sur les sites de fabrication,
 - des produits sensibles qui fissurent en service ne sont pas détectés par ce test.
- Une nouvelle procédure de test (règlement NF 078, SROB 100 NF) a été publiée par Gaz de France en août 2004. Cette procédure est :
 - Simple, et peut être mise en œuvre sur site de fabrication,
 - mais peu reproductible, et sa représentativité n'est pas confirmée.

Le programme de travail suivi par le CETIM depuis le début du projet en 2005 (Vasseur, 2005) fut constitué de plusieurs phases de travail. Dans un premier temps (phases 1, 2, 3) (Vasseur, 2006) (Vasseur, 2007) (Vasseur, 2008) (Vasseur, 2009) le travail a été axé sur l'étude et le développement du test SROB 100 NF avec pour objectif de le rendre plus reproductible. Dans un second temps, les tests en milieu gazeux comme celui du SROB 100 NF ont été abandonnés car jugés trop peu reproductibles du fait d'une phase d'amorçage aléatoire. Ainsi, dans les phases 4 et 5 (Gastal, 2009) (Gastal, et al., 2011) (Gastal, 2011a), de nouveaux essais en milieu liquide ont été développés. Cependant, les premiers résultats (Gastal, 2011b) ont montré que le choix des conditions de test (solicitations mécaniques, solutions corrosives, application d'un potentiel...) était complexe et qu'il était donc nécessaire, au préalable, de mieux comprendre les mécanismes de CSC des laitons.

Dans ce cadre, le CIRIMAT a été choisi comme laboratoire partenaire. Sous l'égide du laboratoire commun créé entre le CETIM et le CIRIMAT, appelé CETIMAT, un projet d'étudiants de 3ème année de l'ENSIACET (Berne, et al., 2012), suivi d'un stage de Master 2 Recherche (Rivollier, 2012) ont été réalisés. Ce sont les phases 6 et 7 au cours desquelles la sensibilité du laiton à la corrosion sous contrainte dans divers états métallurgiques a été testée dans différents milieux.

A partir de ce socle de travail, les travaux de thèse (phase 8) ont eu pour objectif final la mise au point d'un nouveau test permettant d'évaluer la sensibilité à la CSC des laitons biphasés utilisés dans les composants du réseau de distribution GDF.

Ce test accéléré doit être représentatif des endommagements constatés en service sur les éléments de robinetterie, et doit conduire à des résultats reproductibles. Il devra être facilement adaptable sur site industriel afin de permettre aux industriels fabricants de valider la conformité des lots de pièces vis-à-vis de leur sensibilité à la CSC. Ainsi, le succès de ce projet repose sur une démarche intégrant d'une part, la compréhension des mécanismes de CSC affectant les pièces en laiton et d'autre part, la capacité à reproduire les endommagements observés en service. C'est pour cette raison que, préalablement à l'étude du comportement en corrosion et en CSC des laitons utilisés pour les composants de robinetterie gaz, des expertises pertinentes de composants de robinetterie gaz fissurés en service ont été réalisées pour permettre d'identifier l'endommagement à reproduire de manière accélérée. De plus, des expertises complémentaires de composants de robinetterie ayant subi le test SROB 100 NF ont aussi été réalisées pour bien comprendre les raisons pour lesquelles ce test ne semblait pas satisfaisant. Ces deux séries d'expertises ont été réalisées dans le cadre de cette thèse.

Ainsi, pour présenter clairement le cadre de l'étude, les résultats de ces deux séries d'expertises sont présentés ci-après. Ils s'intègrent dans la structure de cette introduction qui consiste en :

- La mise en contexte de l'utilisation du matériau d'étude
- La caractérisation de l'endommagement à reproduire pour ce qui concerne les composants rompus en service
- L'analyse de la pertinence et de la robustesse du test SROB 100 NF
- La démarche et les solutions pertinentes alternatives pour résoudre le problème de certification des composants de robinetterie gaz

Contexte

Les laitons sont des alliages de cuivre dont l'élément d'addition principal est le zinc (5 à 45%). Deux classes principales de laitons sont à distinguer : les laitons monophasés α (1^{er} titre jusqu'à 37% de Zn) d'une part, et les laitons biphasés α, β' (2^{ème} titre jusqu'à 45% en Zn) d'autre part.

Les propriétés du laiton dépendent fortement de la quantité de zinc ajoutée ; c'est également le cas du prix, le zinc étant relativement moins cher que le cuivre (Tableau i-1).

Tableau i-1 : Cours et production mondiale de métaux d'après Ecomines et l'USGS

Cours	(en \$/kg)	Productions minières, en milliers de t, en 2010
(moyenne 2010)		
Pt	51 795	0.18
Au	39 417	2.5
Pd	16 943	0.20
Ag	649	22.2
Sn	20.4	261
Ni	21.9	1 550
Cu	7.6	16 200
Al	2.2	41 400 (production métal de 1 ^{ère} fusion)
Zn	2.2	12 000
Pb	2.2	4 100

Le laiton est l'alliage de cuivre le plus utilisé, essentiellement pour ses bonnes propriétés de malléabilité et de ductilité combinées à une bonne résistance à la corrosion. Les laitons biphasés α, β'

offrent une meilleure usinabilité que les laitons monophasés α par la présence d'une phase β' plus dure et fragile que la phase α . De plus, l'usinabilité du matériau est améliorée par l'ajout de plomb, immiscible dans l'alliage. Les laitons α, β' au plomb sont donc des candidats idéaux pour la mise en forme de pièces aux géométries complexes telles que les composants de robinetterie gaz (filetage, réduction de section, imbrication).

L'étude menée vise à développer un test accéléré de CSC ce qui repose en très grande partie sur l'acquisition de connaissances sur le comportement en corrosion et en CSC de l'alliage CW617N, alliage le plus utilisé, notamment pour le matriçage de composants de robinetterie. La composition du lot matière utilisé est présentée Tableau i-2.

Tableau i-2. Composition du lot matière (CW617N) utilisé lors des travaux de thèse

Éléments	ICP-AES-Spectroscopie d'émission atomique	
	% massique	% atomique
Zn	38.35	38.20
Al	0.008	0.019
Ni	0.051	0.057
Fe	0.205	0.239
Mn	0.004	0.005
Sn	0.150	0.082
Pb	1.875	0.589
Si	0.001	0.002
Cu	Reste - 59.35	Reste- 60.81

Endommagement des composants en service


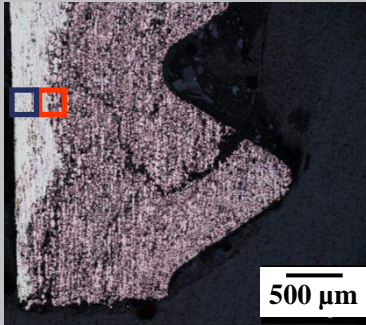
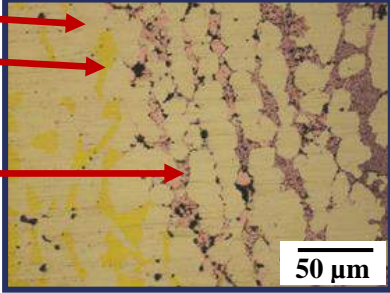
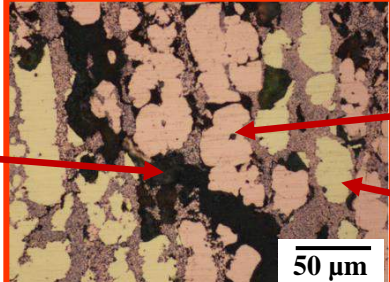
Quelques robinets rompus en service ont été expertisés dans le cadre de la thèse : les endommagements détectés sont variés. La variété des pièces et surtout celle de leurs utilisations (en coffret ou directement enterrées par exemple) peuvent expliquer cette dispersion.

La rupture de la pièce B5 (Tableau i-3) se situait au niveau d'un filetage mâle qui s'assemble avec une autre pièce de laiton possédant un trou taraudé. Le robinet avait un aspect corrodé sur la partie externe comme sur la partie interne. Il était de couleur très rosée, ce qui laissait supposer une très forte dézincification.

Les observations en microscopie optique (MO) et électronique à balayage (MEB) (couplées à des analyses dispersives en énergie, Energie dispersive X-ray spectroscopy - EDS) ont confirmé la forte dézincification du robinet sur une épaisseur très importante. La dissolution de la phase β' est très importante ; dans la zone de rupture, la phase β' a été dissoute sur toute l'épaisseur du robinet.

L'analyse en coupe de zones proches de la fissuration ayant mené à la rupture montre une propagation de fissures majoritairement intergranulaires (interphase α/β') mais aussi transgranulaires à travers des grains β' .


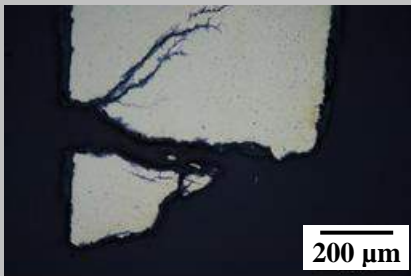
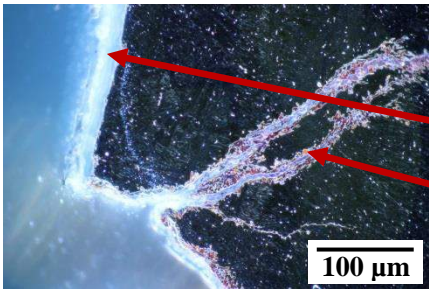
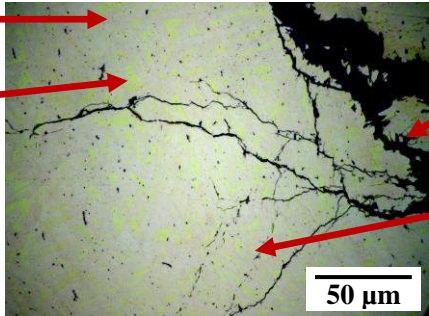
Tableau i-3. Pièce B5 CW614N - rallonge obtenue par décolletage, utilisation enterrée

<p>B5 - Rompue en service</p> 	<p>Zone d'endommagement :</p> <p>Filetage mâle</p> <ul style="list-style-type: none"> -Importante dézincification : couleur rosée et dissolution très forte de la phase β' en profondeur. -Surface de rupture ductile (avec déformation précédant la décohésion des phases) -Fissuration intergranulaire 	<p>Zone de rupture :</p> 
<p>Phase α saine</p> <p>Phase β' saine</p> <p>Phase β' → poreuse</p> <p>Couleur rosée indiquant la dézincification</p> <p>Fissuration élargie par dissolution complète de la phase β'</p>	 	<p>Microstructure semblable à celle des barres de matriçage utilisées pour la mise en forme de la rallonge B5</p> <p>Phase α → Couleur rosée indiquant la dézincification</p> <p>Phase α saine</p>

La rupture de la pièce D1 (Tableau i-4) se situait au niveau de l'assemblage d'une pièce (anneau en laiton) avec le robinet. Le robinet présentait un aspect bleui (vert de gris et hydroxyde de cuivre) mais aucune dissolution étendue en profondeur n'a été observée. De même, aucun signe de dézincification prononcée n'est observé.

Les observations en microscopie optique ont montré une forte ramification de fissures à proximité de la zone de rupture. Celles-ci se propagent sans signe apparent de dézincification de manière majoritairement intergranulaire mais aussi transgranulaire à travers les grains des deux phases de l'alliage. Dans la zone proche de l'amorçage de la fissure, celle-ci est élargie majoritairement dans la phase β' .

Tableau i-4. Pièce D1 CW617N - robinet obtenu par matriçage, utilisation en coffret.

<p>D1 - Rompu en Service</p> 	<p>Zone d'endommagement :</p> <ul style="list-style-type: none"> -Assemblage anneau-robinet -Peu de dézincification : -Rupture par décohésion d'interphases (avec peu de déformation) <p>Fissurations transgranulaires β' et intergranulaires multiples</p>	<p>Zone de rupture :</p> 
<p>Amorçage multiple de fissures</p> <p>Phase α (saine)</p> <p>Phase β' (saine)</p> <p>Microstructure de Type Widmanstätten</p>	 	<p>Accumulation de produits de corrosion :</p> <ul style="list-style-type: none"> Hydroxyde de Cuivre Oxyde de cuivre <p>Fissure élargie dans la phase β'</p> <p>Propagation de fissures ramifiées avec très peu de produits de corrosion</p>

Ces expertises ont mis en exergue deux mécanismes d'endommagement.

- Un mécanisme élémentaire de corrosion, à savoir la dissolution complète et/ou la dézincification des phases de l'alliage
- Un mécanisme de fissuration par CSC se propageant de manière transgranulaire β' comme intergranulaire (interphase α/β')

Au vu des sens de propagation des fissures (ramification) et des dissolutions parfois observables, la corrosion provient du milieu extérieur au robinet et non du milieu gazeux circulant dans le réseau de distribution. Les environnements extérieurs vus par les pièces sont variés, du fait des différentes utilisations, en coffret ou enfouis directement dans la terre (conditions plus sévères) et donc très certainement agressifs.

En revanche, il est plus difficile de déterminer la composante mécanique engendrant les phénomènes de fissuration par CSC. Les causes sont très probablement multiples. D'une part le montage des pièces suggère un serrage, et une concentration de contraintes au niveau des parties filetées des composants de robinetterie (Pièce B5). D'autre part, le matriçage et/ou le nettoyage mécanique (sablage) de pièces induisent très probablement la présence de contraintes résiduelles, qui subsistent pendant la mise en service du composant si ceux-ci ne sont pas détensionnés après

mise en forme. Ces causes sont notamment évoquées par (Mapelli, et al., 2010) (Mapelli, et al., 2013) lors de l'expertise de robinetterie pour eau potable en laiton CW614N et CW617N. Les microstructures générées par la mise en forme (Widmanstätten...) peuvent elles-mêmes donner lieu à des concentrations de contraintes plus ou moins importantes, liées d'une part à un niveau spécifique de contraintes résultant de la solidification et dues à la précipitation de la phase α (plus compacte que la phase β'), et/ou d'autre part à une distribution spécifique des contraintes lors d'une sollicitation externe.

Pertinence et robustesse du test SROB 100 NF

Il s'agit ici de revenir sur la question suivante : **pourquoi abandonner le test SROB 100 NF ?**

Dans un premier temps, il paraît pertinent de préciser les conditions de ce test. Il est basé sur la détermination du temps d'apparition d'une fissure traversante dans un composant de robinetterie : cette grandeur est la réponse attendue par les industriels utilisant le test SROB 100 NF. Des vapeurs d'ammoniac sont utilisées pour déclencher un mécanisme de corrosion sous contrainte. Ces vapeurs d'ammoniac sont produites par une solution à 20 % en masse d'ammoniaque ($\text{pH} = 13.1 \pm 0.2$).

La solution n'est pas en contact direct avec le composant, mais placée au fond de la cellule de test. Le rapport $\frac{\text{Volume de solution d'ammoniacque}}{\text{Volume de l'enceinte}}$ doit être égal à $\frac{0.2}{3}$ soit 0.067.

La température de l'enceinte de test est fixée à 23 ± 2 °C. Le composant de robinetterie à tester est assemblé avec écrous et raccords et soumis à la pression d'utilisation. Il est exposé aux vapeurs pour une durée maximale de 120 à 122 heures. Ensuite, l'étanchéité du composant de robinetterie est évaluée en se basant sur la norme NF EN 331 dans un délai de 4h suivant le test à 1.5 fois la pression d'utilisation. La pièce est certifiée conforme si elle est étanche.

Sur la base d'un plan d'expériences à deux niveaux réalisé dans les phases 1, 2 et 3 du projet, l'influence, sur la reproductibilité du test, de paramètres tels que la température (15 °C-35 °C), le pourcentage massique d'ammoniacque de la solution (15 à 25%), le volume de la solution d'ammoniacque (50 mL à 150 mL), la surface exposée (simple-double), la section portante des éprouvettes testées (5 mm à 8 mm de diamètre) a pu être évaluée par le CETIM par la mise en place du test SROB 100 NF sur des éprouvettes cylindriques de laiton CW617N. Dans le cadre de cette campagne d'essais, le contrôle de la précision des paramètres a été supérieur aux exigences du test. Tous les résultats obtenus dans ces différentes campagnes d'essais ont été ré-analysés dans le cadre de cette thèse. De cette étude, il ressort les points suivants :

- Aucune modification des paramètres du test n'améliore la reproductibilité des résultats
- La régulation des paramètres avec une précision supérieure aux exigences du test SROB 100 NF ne modifie pas la dispersion des résultats.


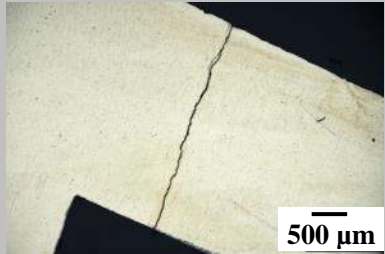
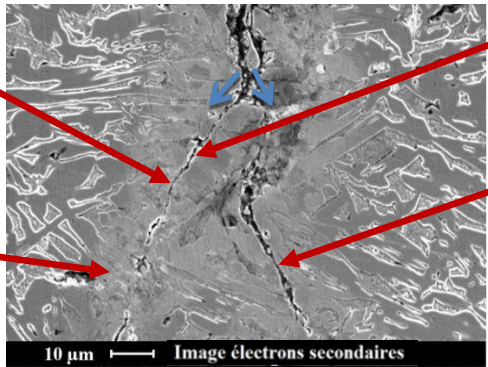
Par conséquent il apparaît que le manque de reproductibilité du test ne relève pas de facteurs pris en compte lors du test SROB 100 NF.

L'hypothèse développée, expliquant ce manque de reproductibilité, repose sur le manque de maîtrise de la condensation des vapeurs d'ammoniac sur le composant de robinetterie. En effet, les processus de condensation sont connus pour être très dépendants de l'état de surface du matériau testé. D'une part, sur les éprouvettes cylindriques testées, la formation de gouttelettes de condensation serait

fortement influencée par les défauts de surface (usinage, polissage). D'autre part, sur les composants de robinetterie, la complexité de la géométrie des pièces peut augmenter significativement cette irrégularité d'exposition au test. Dans tous les cas, les paramètres influençant la condensation et par conséquent, la formation d'un film corrosif à la surface du matériau permettant le mécanisme de CSC sont nombreux et mal identifiés. On peut penser à des paramètres tels que la position du robinet par rapport aux vapeurs, l'existence de zones confinées difficilement accessibles aux vapeurs, à l'état de surface variable (oxyde/rayure/précipités/défaut) qui conditionnent les mécanismes de condensation.

Pour compléter cette analyse de la pertinence du test SROB 100 NF, de la même façon que des expertises des composants de robinetterie rompus en service ont été réalisées, les composants ayant subi le test SROB 100 NF ont été expertisés lors de cette thèse de façon à évaluer la représentativité de l'endommagement développé via ce test vis-à-vis de l'endommagement généré en service. Deux expertises sont décrites ci-dessous.


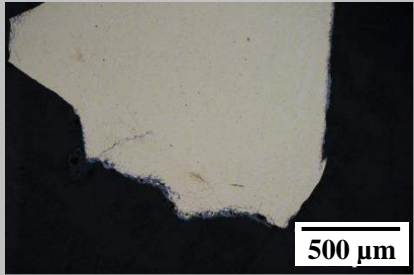
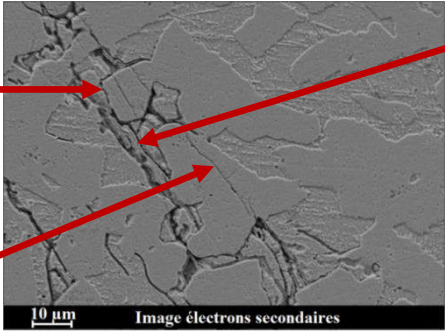
Tableau i-5. Robinet A1 fissuré après le test SROB 100 NF

<p>A1 - Fissuration lors du test SROB 100 NF</p> 	<p>Zone d'endommagement : Corps du robinet :</p> <ul style="list-style-type: none"> -Dissolution de la phase β' autour de la fissure -Rupture par décohésion d'interphase et de grains sans déformation visible -Fissurations transgranulaires α et β' et intergranulaires multiples 	<p>Zone de rupture :</p>  <p>500 μm</p>
<p>Fissuration transgranulaire α</p> <p>Forte réactivité de la zone fissurée aux attaques chimiques</p> <p>Microstructure Widmanstätten</p>	 <p>10 μm Image électrons secondaires</p>	<p>Fissure transgranulaire β'</p> <p>Fissure à l'interphase α/β'</p> <p>Ramification de l'extérieur vers l'intérieur</p>

Une fissure traversante a été repérée au niveau du corps du robinet A1, pas loin d'une singularité géométrique pouvant être à l'origine de contraintes résiduelles de mise en forme (rétrécissement de diamètre). Les observations au MO et au MEB ont montré une ramification de la fissure du bord extérieur de la pièce vers le cœur. La corrosion s'est donc initiée comme attendu, à

l'extérieur du robinet sous l'effet des vapeurs d'ammoniac. Le chemin de propagation de la fissure est mixte (transgranulaire- intergranulaire) autant sur la phase α qu'au niveau de la phase β' . La fissure s'élargit de manière significative dans la phase β' du matériau alors qu'elle est beaucoup plus fine dans la phase α . Ceci traduirait une forte réactivité de la phase β' . Par ailleurs, une dézincification très légère a été observée en surface associée à la présence d'oxyde de zinc mise en évidence par analyse EDS.

Tableau i-6. Robinet B6 rompu après le test SROB 100 NF

<p>B6 - Fissuration lors du test SROB 100 NF</p> 	<p>Zone d'endommagement : Ecrou- Filetage mâle</p> <p>Dissolution de phase β' autour de la rupture</p> <p>Légère dézincification en surface</p> <p>Rupture par décohésion d'interphase et de grain suite à une faible déformation</p>	<p>Zone de rupture :</p>  <p>500 μm</p>
<p>Fissuration intergranulaire se propageant aux interphases α/β'</p> <p>Fissuration transgranulaire α fréquente</p>	 <p>10 μm Image électrons secondaires</p>	<p>Fissure très fréquemment transgranulaire β' avec forte dissolution de la phase β'</p> <p>Ramification de l'intérieur vers l'extérieur du robinet</p> <p>Microstructure quasi-equiaxe – (décolletage)</p>

Concernant le robinet B6, la zone de rupture se situe au niveau d'un filetage mâle qui s'assemble avec le corps du robinet possédant un trou taraudé. Il s'agit encore une fois d'une localisation qui peut être associée à de fortes contraintes mécaniques liées à la mise en forme (contraintes résiduelles) mais aussi liées au montage (couple de serrage). Comme pour le robinet A1, une faible dézincification a été observée en surface. Les mêmes types de fissures sont observés. On note des sens de ramifications inverses au cas du robinet A1, c'est-à-dire de l'intérieur du robinet vers l'extérieur du robinet. Dans le cas d'un robinet ayant subi le test SROB 100 NF, l'origine de l'endommagement provient des vapeurs d'ammoniac atteignant l'extérieur du robinet. Les fissures sont donc amorcées à l'extérieur du robinet et se propagent vers le cœur. Les ramifications inverses relevées seraient liées à des propagations secondaires, après une première fissuration incluant des phénomènes de relaxation de contrainte de serrage.

Les conclusions générales des expertises de composants ayant subi le test montrent certaines lacunes en termes de représentativité. D'une part, les phénomènes de dézincification sont très peu présents, ni en surface, ni en bord de fissure. Or des composants de robinetterie ayant rompu en service ont montré une forte sensibilité à ces phénomènes participant activement au processus d'endommagement. D'autre part, le caractère transgranulaire α des fissures est très fréquent, ce qui n'est pas le cas pour les composants ayant rompu en service.

Cette absence de dissolution sélective et le caractère transgranulaire des fissures observées sur la phase α , plus résistante que la phase β' au phénomène de corrosion, pourraient être dus à une trop forte agressivité des conditions de test.

Solutions alternatives au test SROB 100NF

Compte-tenu des résultats obtenus avec le test SROB 100 NF et afin d'améliorer d'une part la reproductibilité et d'autre part la représentativité des résultats des tests, le retour à un test directement en milieu liquide avait été préconisé par le CETIM, comme indiqué précédemment. Dans les phases 4 et 5 du projet, la réflexion avait porté sur l'identification de nouvelles solutions liquides potentiellement utilisables. Dans le cadre de la thèse, tous ces résultats ont aussi fait l'objet d'un travail de synthèse qui a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- L'utilisation du nitrate de mercure, très longtemps utilisé, est aujourd'hui inenvisageable, cette solution étant beaucoup trop toxique.
- Comparativement aux essais réalisés en phase vapeur, les essais par immersion dans la solution d'ammoniacale ont montré des temps de réponse trop longs par rapport à l'objectif d'un test accéléré (> 500H)
- Différentes publications et normes (ASTM G37-98, 2011), (Mattsson, et al., 1988)) font état d'essais réalisés sur des laitons en milieu aqueux dans la solution dite de Mattsson composée de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0.5 mol/L), NH_4OH (1 mol/L), CuSO_4 (0.078 mol/L) avec un pH ajusté à 7.2 par ajout de H_2SO_4 et NaOH . L'intérêt de cette solution ammoniacale repose en grande partie sur les phénomènes de complexation du $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ et $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, qui réduisent sensiblement le domaine de stabilité du Cu et du Zn (cf. Chapitre I. 2.2.3.1). Cette solution a été sérieusement envisagée, d'autant plus que la durée des essais préliminaires menés dans ce milieu est comparable à celles des essais réalisés avec le test SROB 100 NF. Cependant, un manque de reproductibilité des résultats obtenus avec cette solution a été identifié. Il a été lié à l'évolution de la solution dans notre cas, avec des phénomènes de précipitation, notamment d'hydroxysulfate de cuivre. La maîtrise du vieillissement de la solution (avant et pendant l'essai) s'est avérée problématique. Plusieurs conditions de vieillissement de la solution de Mattsson ont été testées pour mieux comprendre les phénomènes observés : température, moment de stabilisation du potentiel, pH ont été suivis. Il ressort que les phénomènes de précipitation sont difficilement maîtrisables.

Ces essais démontrent un manque de reproductibilité récurrent en milieu ammoniacal ; à cela s'ajoute le manque de représentativité de l'endommagement identifié précédemment dans ces solutions. C'est la raison pour laquelle d'autres solutions et conditions ont été envisagées.

Dans ce sens, diverses recherches bibliographiques ont montré que l'agressivité d'une solution quelconque pourrait être contrôlée par l'application d'un potentiel. Le maintien des échantillons à un potentiel constant permettrait d'accélérer et de rendre reproductible les temps à fissuration dans différentes solutions (ammoniacales ou autres Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaNO_2). (Pugh, et al., 1971) (Uhlig, et al., 1975) ont montré respectivement un lien direct entre temps à rupture et application du potentiel en solution ammoniacal 15 M et solution de Mattson, de sulfate de cuivre, cadmium ou de cobalt (Figure i-1).

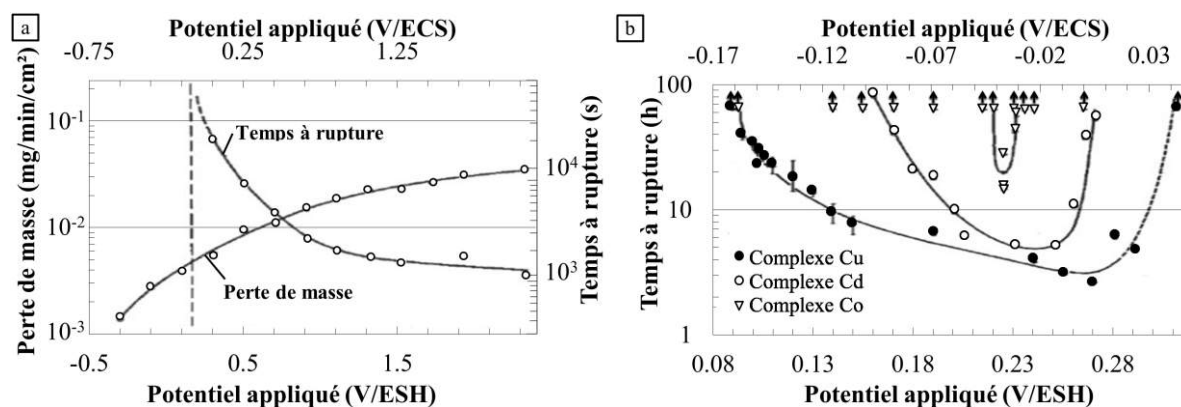


Figure i-1. Influence du potentiel (a) sur le temps à fissuration et sur la vitesse de dissolution d'un laiton CuZn30 en solution ammoniacale 15 M (Pugh, et al., 1971) (b) sur le temps à fissuration dans des solutions de sulfate de cuivre, de cadmium et de cobalt (Uhlig, et al., 1975)

Comme on peut le voir sur la Figure i-1, il semble que l'on puisse définir un potentiel critique à partir duquel la fissuration peut avoir lieu. Lorsque l'on polarise le matériau au-delà de ce potentiel critique, le temps à fissuration diminue jusqu'à une valeur limite.

L'application d'un potentiel lors du test a donc été envisagée dans d'autres solutions, moins agressives que le milieu ammoniacal en espérant non seulement obtenir une meilleure reproductibilité des résultats mais aussi une meilleure représentativité. Cela a constitué le point de départ des travaux menés dans les phases 6 et 7 (projet 3A d'élèves de l'ENSIACET (Berne, et al., 2012) - phase 6 et stage de M. Rivollier (Rivollier, 2012) - phase 7) au cours desquelles des milieux classiques pour l'étude du comportement en corrosion des alliages de cuivre, tels qu'une solution de NaCl ou une solution tampon $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ à 0.01 mol/L / H_3BO_3 0.01 mol/L. connue pour passer le laiton, contenant ou non des ions chlorures ou nitrates à différentes concentrations, ont été envisagés. Les différents ions cités ont été ajoutés pour permettre de rompre localement la passivité du matériau, soit à potentiel libre soit à partir d'une certaine valeur de potentiel anodique. Dans ces solutions, l'endommagement lors de la rupture de la passivité par polarisation anodique est caractérisé par la formation de piqûres dans la phase β' , qui vont progressivement coalescer jusqu'à recouvrir complètement la surface. (Figure i-2, (Berne, et al., 2012). Cependant, concernant la sensibilité à la CSC dans ces milieux-là, elle n'a pas pu être démontrée de manière évidente et reproductible sous différentes polarisations et sollicitations mécaniques. En conséquence, cet endommagement par piqûres peu représentatif de l'endommagement en service et l'absence de

sensibilité évidente à la CSC n'a pas permis de retenir cet environnement pour l'élaboration d'un nouveau test.

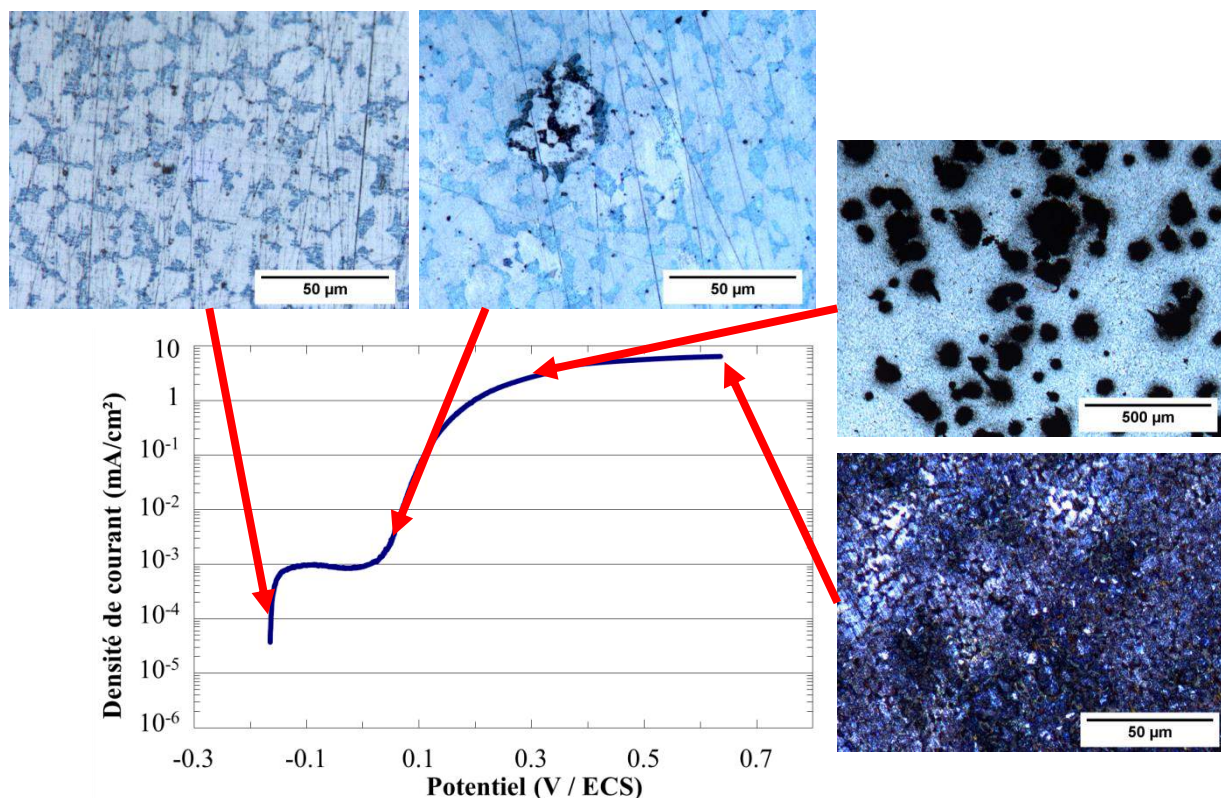


Figure i-2. Courbe intensité-potentiel - Vitesse de Balayage 0.070 mV/s - (branche anodique) tracée pour du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) en solution tampon avec ajout de NaCl à 0.3%. Observations MO de la surface de l'éprouvette après des tests de polarisation interrompue (Berne, et al., 2012)

Par la suite, toujours dans le cadre des phases 6 et 7, des essais ont été réalisés dans des solutions de NaNO_2 et NaNO_3 , sélectionnées après recherche bibliographique (Fernandez, et al., 2011) dont le pH est ajusté par ajout de NaOH pour obtenir une solution basique. Les essais réalisés ont donné plus ample satisfaction (Berne, et al., 2012) (Rivollier, 2012). Il a donc été décidé, dans le cadre de ces travaux de thèse, de privilégier un milieu nitrate, à pH alcalin ajusté par ajout de soude pour conduire l'ensemble des essais. La stabilité des solutions nitrate est jugée meilleure que celle des solutions de nitrite, au vu du pH de la solution et des domaines de potentiel concernés, même si la formation, par les phénomènes de dissolution de surface, de HNO_2 et de NO_2^- (au rôle catalytique lors de cette dissolution) n'est pas exclue. De plus la gestion des solutions et les mesures de concentration en ions nitrites sont plus difficiles. (cf. Chapitre I. 2.2.3.2)

STRUCTURE DU MANUSCRIT

Les résultats des expertises réalisées et les études préalables menées ont servi de base de réflexion pour proposer un nouveau test d'évaluation de la sensibilité des laitons à la CSC dans le cadre de ces travaux de thèse. Comme dit précédemment, ce travail de doctorat a reposé sur une étude détaillée des mécanismes de corrosion et de CSC de ces matériaux en milieu nitrate à pH basique ajusté par ajout de soude. Les résultats de cette étude sont présentés dans le manuscrit qui s'articule autour de cinq chapitres :

- Synthèse bibliographique – Chapitre I
- Matériau et méthodes expérimentales – Chapitre II
- Mécanismes élémentaires de corrosion – Chapitre III
- Mécanismes de fissuration par CSC – Chapitre IV.
- Etat métallurgique et comportement – Chapitre V

Le manuscrit s'achève sur une conclusion dans laquelle les résultats majeurs des travaux décrits dans les chapitres de thèse sont résumés ce qui permet de conclure le manuscrit en mettant en relief les solutions apportées par ce travail de thèse pour l'industrialisation d'un nouveau test de CSC.

Références

- ASTM G37-98. 2011.** ASTM international. *Standard Practice for Use of Mattsson's Solution of pH 7.2 to Evaluate the Stress- Corrosion Cracking Susceptibility of Copper-Zinc Alloys.* 2011.
- Berne, C., Forot, C. et Lin, X. 2012.** *Fissuration sous contraintes des laitons - Phase 6 : Influence de la métallurgie et du mode de fabrication sur la sensibilité à la corrosion sous contraintes des laitons.* 2012. Rapport interne. CETIM048452.
- Fernandez, S. A. et Alvarez, M. G. 2011.** Passivity breakdown and stress corrosion cracking of alpha-brass in sodium nitrate solution. *Corrosion Science.* 2011, Vol. 53, pp. 82-88.
- Gastal, M.-L. 2009.** *Fissuration sous contraintes des laitons - Phase 4.1 : Conditions d'obtention de la forme de corrosion en milieu liquide.* 2009. Rapport interne. CETIM031365.
- Gastal, M.-L. 2011a.** *Fissuration sous contraintes des laitons - Phase 5 : Choix d'une solution stable.* 2011a. Rapport interne. CETIM044893.
- Gastal, M.-L. 2011b.** *Synthèse des résultats de l'étude corrosion sous contrainte des laitons.* 2011b. Rapport interne. CETIM.
- Gastal, M.-L., Jaubert, L. et Thoquenne, G. 2011.** *Fissuration sous contraintes des laitons - Phase 4.2 : Conception et validation d'une cellule por réaliser le test en milieu liquide.* 2011. Rapport interne. CETIM036583.
- Mapelli, C., et al. 2013.** Influence of the residual stresses induced by tool wear on the failure of brass electro-valves. *Engineering Failure Analysis.* 2013, Vol. 27, pp. 141-149.
- Mapelli, C., Gruttadauria, A. et Bellogini, M. 2010.** Analysis of the factors involved in failure of a brass sleeve mounted on an electro-valve. *Engineering Failure Analysis.* 2010, Vol. 17, pp. 431-439.
- Mattsson, E., Holm, R. et Hassel, L. 1988.** Amonia test for stress corrosion resistance of copper alloys. [éd.] Eds. P.E. Francis and T.S. LEE. *The use of synthetic environments for corrosion testing, ASTM STP 970.* American Society for Testing and Materials, 1988, pp. 152-164.
- Pugh, E. N. et Green, J. A. S. 1971.** The role of cupric complex ions in the dissolution and stress-corrosion cracking of alpha-brass in non tarnishing aqueous ammonia. *Metal Trans.* 1971, Vol. 2, p. 3129.
- Rivollier, M. 2012.** *Fissuration sous contraintes des laitons - Phase 7 : Développement d'un test reproductible et représentatif pour évaluer la sensibilité à la corrosion sous contrainte de laitons biphasés de composants de robinetterie gaz.* 2012. Rapport interne - Master 2 Recherche. CETIM.
- Uhlig, H., Gupta, K. et Liang, W. 1975.** Critical potentials for stress corrosion cracking of 63-37 brass in ammoniacal and tartrate solutions. *Journal of Electrochemical Society.* 1975, Vol. 122, 3, pp. 343-350.
- Vasseur, G. 2005.** *Fissuration sous contraintes des laitons - Phase 0 : Rapport d'instruction.* 2005. Rapport interne. CETIM102390.
- Vasseur, G. 2006.** *Fissuration sous contraintes des laitons - Phase 1 : Conception et fabrication de la cellule d'essai.* 2006. Rapport interne. CETIM002111.
- Vasseur, G. 2007.** *Fissuration sous contraintes des laitons - Phase 2 : Essais sur vérin instrumenté.* 2007. Rapport interne. CETIM002111.
- Vasseur, G. 2008.** *Fissuration sous contraintes des laitons - Phase 3.1 : Essais préliminaires et mise au point d'un plan d'expérience.* 2008. Rapport interne. CETIM019250.

Vasseur, G. 2009. *Fissuration sous contraintes des laitons - Phase 3.2 : Recherche des facteurs influents. Mise en oeuvre d'un plan d'expérience.* 2009. Rapport interne. CETIM025567.

Chapitre I. Synthèse Bibliographique

CHAPITRE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	15
1. MICROSTRUCTURES ET HISTOIRES THERMOMÉCANIQUES.....	19
1.1. Microstructure et cristallographie.....	20
1.1.1. Phases α et β' du laiton.....	20
1.1.2. Laitons et éléments d'addition.....	22
1.2. Mise en forme des laitons pour fabriquer des composants de robinetterie.....	24
1.2.1. Fonderie.....	24
1.2.2. Première transformation.....	24
1.2.3. Deuxième transformation.....	25
1.2.4. Finitions.....	25
1.3. Influence de l'histoire thermomécanique sur la microstructure.....	26
1.3.1. Domaine β	26
1.3.2. Domaine $\alpha+\beta$	26
1.3.3. Transformation ordre-désordre $\beta' - \beta$	27
1.3.4. Transformation $\beta' - \omega$	27
1.3.5. Transformation martensitique.....	28
1.4. Observations des microstructures.....	29
2. PROPRIÉTÉS DU MATÉRIAU.....	29
2.1. Propriétés mécaniques.....	29
2.2. Comportement en corrosion.....	31
2.2.1. Corrosion en milieu aqueux : approche thermodynamique.....	32
2.2.2. Mécanismes de dissolution.....	33
2.2.3. Solutions corrosives associées aux laitons.....	35
2.3. Comportement en corrosion sous contrainte.....	40
2.3.1. Mode de chargement mécanique et électrochimique.....	41
2.3.2. Caractérisation et quantification de l'endommagement.....	42
2.3.3. Mécanismes de corrosion sous contrainte.....	43
3. RÉFÉRENCES.....	48

1. Microstructures et histoires thermomécaniques

L'objectif de l'étude étant la conception d'un test d'évaluation de la sensibilité à la corrosion sous contrainte (CSC) sur un laiton biphasé, le premier chapitre de synthèse bibliographique vise à bâtir un solide socle de connaissances de l'alliage d'étude, et/ou des matériaux proches susceptibles de se comporter de la même manière, lors de sollicitations mécaniques et environnementales. Une bonne maîtrise d'un test de sensibilité repose sur la proposition de mécanismes d'endommagement expliquant les phénomènes mis en jeu lors du test. Afin de répondre à ces attentes, il apparaît primordial de s'intéresser aux propriétés microstructurales des laitons. D'une part, celles-ci mènent à des propriétés mécaniques, une résistance à la corrosion et à la corrosion sous contrainte particulière et d'autre part l'identification de leurs rôles dans le comportement de l'alliage permet de préciser les mécanismes de l'endommagement. En première partie de ce chapitre, les microstructures de l'alliage, dépendantes de l'histoire thermomécanique, seront décrites. La seconde partie sera consacrée aux propriétés de l'alliage qui en découlent. Cette seconde partie inclura les données bibliographiques pertinentes vis-à-vis des mécanismes de corrosion et de corrosion sous contrainte potentiellement utilisables pour développer le test de sensibilité à la CSC.

1. Microstructures et histoires thermomécaniques

La microstructure d'une pièce de laiton est fonction de la composition chimique du laiton utilisé et de l'histoire thermomécanique vécue par la matière lors de la mise en forme.

Les laitons concernés par l'étude sont des alliages biphasés, avec une teneur en plomb voisine de 2% massique. Leur composition est établie selon la norme NF EN 12164 (Normalisation Française, Juin 2008), (Tableau I-1). Comme le montre le Tableau I-1, certaines hétérogénéités de composition peuvent être attendues entre différents lots de matière, ou différentes zones de prélèvement, du fait des tolérances de composition. L'alliage CW617N, le plus utilisé constitue l'alliage d'étude principal.

<i>% massique</i>	<i>Cuivre</i>	<i>Zinc</i>	<i>Plomb</i>	<i>Sn</i>	<i>Fer</i>	<i>Ni</i>	<i>Al</i>	<i>Autre</i>
CW617N CuZn40Pb2	57.0 – 59.0	Reste	1.6 – 2.5	≤ 0.3	≤ 0.3	≤ 0.3	≤ 0.05	≤ 0.2
CW614N CuZn39Pb3	57.0 – 59.0	Reste	2.5 – 3.5	≤ 0.3	≤ 0.3	≤ 0.3	≤ 0.05	≤ 0.2
CW611N CuZn39Pb1	57.0 – 59.0	Reste	1.6 – 0.8	≤ 0.2	≤ 0.2	≤ 0.3	≤ 0.05	≤ 0.2

Tableau I-1. Compositions des alliages de cuivre-zinc-plomb étudiés (Normalisation Française, Juin 2008)

Des microstructures variées, pour ce qui concerne les tailles de phases et de grains, les formes de grains (équiaxes ou aciculaires), la présence ou non de structure de Widmanstätten sont observées sur les laitons biphasés.

De façon à expliquer les différentes microstructures observées, cette première partie est articulée autour de trois axes :

- La microstructure de l'alliage et la structure cristallographique des phases présentes ou potentielles
- Les procédés de mise en forme menant aux pièces en laitons (composants de robinetterie gaz) telles que celles concernées par l'étude
- Les liens établis entre l'histoire thermomécanique de l'alliage et les variations de microstructure du matériau

1.1. Microstructure et cristallographie

Les phases identifiées dans les conditions habituelles de production, pour les alliages CW617N, CW611N et CW614N sont les phases α et β' du laiton, composées de cuivre et de zinc, que l'on repère sur le diagramme binaire Cu-Zn proposé par (Raynor, 1944)(Figure I-1) et la phase de plomb (globules blancs) identifiée sur la Figure I-2.

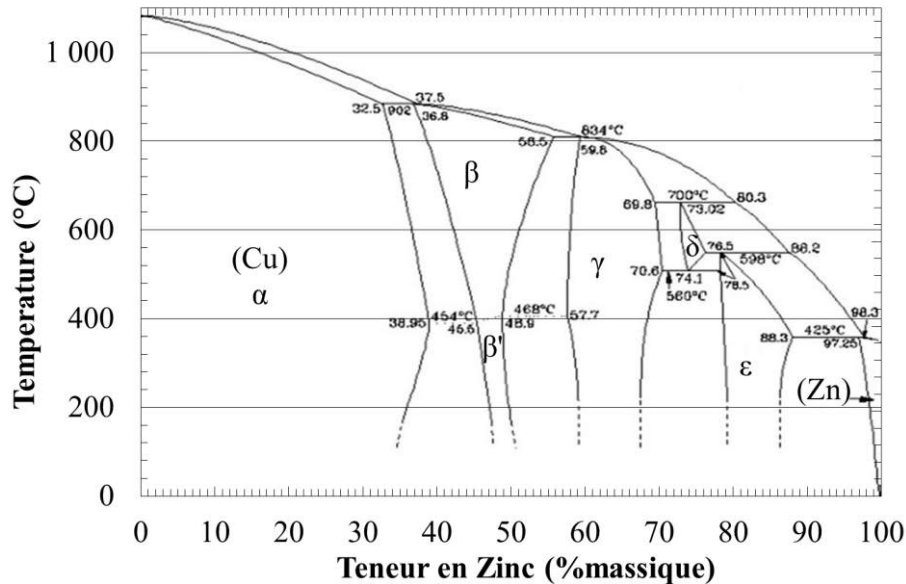


Figure I-1. Diagramme binaire Cu-Zn proposé par (Raynor, 1944)

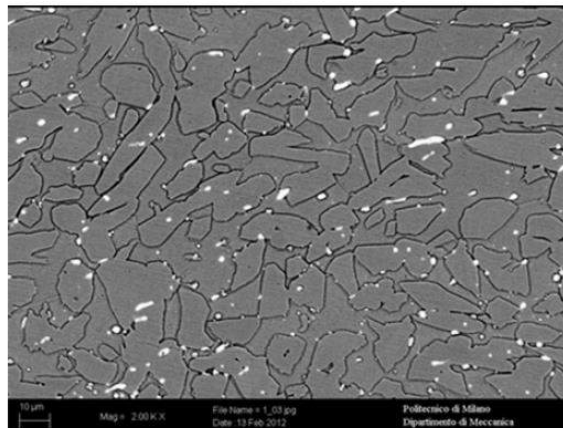


Figure I-2. Observation au microscope électronique à balayage de l'alliage CW617N (Mapelli, et al., 2013)

1.1.1. Phases α et β' du laiton

La phase α est une solution solide de cuivre de structure cubique à faces centrées (CFC). Son paramètre de maille vaut 3,70 Å pour des laitons biphasés. Cependant, si la teneur en zinc, s'éloigne de la teneur à l'équilibre, le paramètre évolue. Cette évolution a été mesurée par (Burton, 1977) (Figure I-3).

La phase β' résulte d'une phase β de structure cubique centrée qui s'ordonne à 454 °C. Il s'agit d'une phase cubique centrée (CC) où les atomes de cuivre se situent aux sommets de la maille avec un atome de zinc au centre (ou inversement). Le paramètre de maille est estimé autour de 2,95 Å

sachant qu'il évolue plus modérément avec la composition que la phase α d'après (Buron, 1977)(Figure I-3).

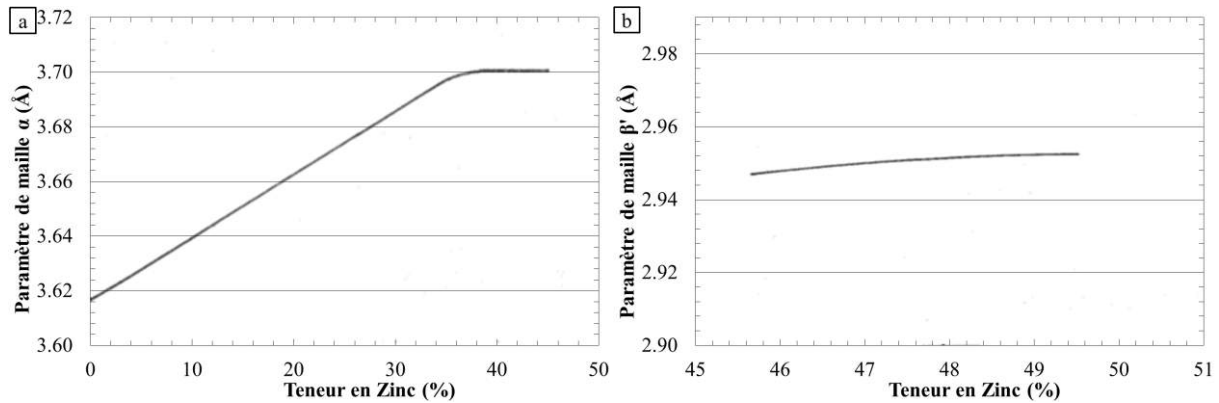


Figure I-3. Evolution du paramètre de maille (a) de la phase α et (b) de la phase β' en fonction de la teneur en zinc mesurée par DRX (Buron, 1977)

Du fait du processus de solidification de l'alliage étudié, les grains α sont en inclusion dans la phase enveloppante β' . En effet, la solidification résulte d'un passage dans un domaine 100% β' , puis de la précipitation de phase α dans cette phase solide. Les interphases α / β' , résultant de la précipitation de la phase α , ont fait l'objet de travaux notamment par (Baro, et al., 1973). Les relations d'interphase ont été étudiées et sont un exemple de relation d'épitaxie pouvant exister entre une structure CFC et une structure CC. Les travaux montrent la présence de certains ensembles de dislocations nécessaires pour parfaire la continuité entre les deux réseaux cristallographiques.

Différents diagrammes binaires cuivre-zinc, autres que celui construit par (Raynor, 1944) (Figure I-1) sont proposés dans la littérature notamment celui de (Shinoda, et al., 1960) présenté à la Figure I-4, montrant que la phase β' , ne serait pas thermodynamiquement stable à température ambiante.

Cependant, toutes les transformations en dessous de 250 °C sont relativement lentes et conduisent à des difficultés majeures de construction du diagramme aux basses températures. Globalement, il ressort que les transformations s'effectuant à basse température (phases stables ou métastables) restent mal connues. Diverses recherches menées par (Prasetyo, et al., 1976) (Buron, 1974) (Buron, 1977) ont mis en évidence une complexification du diagramme dans le domaine des basses températures. Ces travaux n'appuient pas la proposition de diagramme binaire Cu-Zn de la Figure I-4 élaborée par (Shinoda, et al., 1960) qui prévoyait une réaction eutectoïde ($\beta' \rightarrow \alpha + \gamma$) mais évoquent une autre transformation de phase autour de 250 °C. Les transformations à basse température, complexes, seront discutées aux paragraphes 1.3.4 & 1.3.5.

Il faut également noter que les alliages utilisés industriellement ne sont pas refroidis lentement, ni forcément recuits assez longtemps pour être à l'équilibre thermodynamique : le diagramme binaire cuivre-zinc s'avère donc insuffisant.

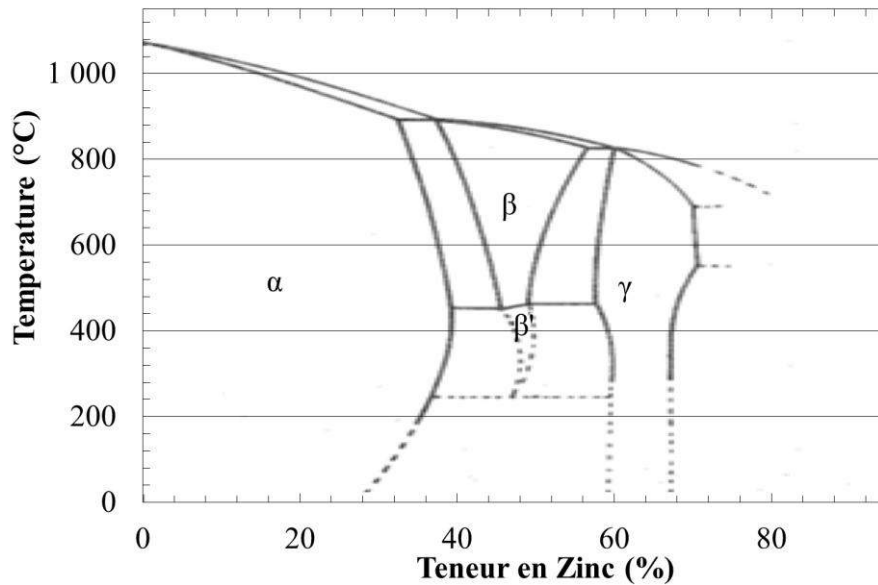


Figure I-4. Diagramme binaire Cuivre -Zinc proposé par (Shinoda, et al., 1960)

1.1.2. Laitons et éléments d'addition

Les éléments d'addition présents dans les alliages étudiés sont susceptibles de modifier la microstructure et en conséquence les propriétés du laiton en question. Soit ces éléments restent insolubles, soit ils forment une nouvelle phase (composés définis...), soit ils entrent dans la constitution des phases du laiton.

D'après la normalisation de la composition chimique de l'alliage d'étude, CuZn40Pb2 (CW617N), développé précédemment (Tableau I-1), différents éléments d'addition sont présents dans l'alliage à savoir Pb, Fe, Sn, Ni, Al.

L'élément d'addition principal présent dans les alliages étudiés, le plomb, n'est pas miscible dans les phases du laiton. Il conserve sa propre structure cubique à faces centrées dont le paramètre de maille est égal à 4,95 Å. Les phases de plomb sont repérables par observation au microscope (optique ou électronique) de l'alliage sous forme de globules. Ces phases diminuent les caractéristiques mécaniques du matériau mais améliorent son usinabilité.

Les autres impuretés potentiellement présentes ont d'autres effets reconnus. L'étain (comme le magnésium) forme de nouvelles solutions solides diminuant les propriétés mécaniques mais améliorant sensiblement la résistance à la corrosion du laiton. Des éléments tels que le nickel, l'aluminium, le fer, (ou le manganèse, le cobalt et le silicium) peuvent entrer dans la composition des phases α et β' . Ainsi, tous ces éléments d'addition peuvent avoir un effet sur les proportions de phases α et β' du laiton.

Pour prévoir les proportions de phases α et β' thermodynamiquement stables à partir du diagramme binaire Cu-Zn, la théorie du titre fictif est utilisée. Pour cela, à partir d'un titre réel A, en tenant compte des impuretés présentes, un titre fictif correspondant A' est calculé. L'Equation 1. (Arnaud, et al., 2012) et l'Equation 2. (Buron, 1977) sont proposées dans la littérature. Ce titre fictif est ensuite utilisé sur le diagramme binaire cuivre-zinc présenté Figure I-1.

Equation 1. $A' = A * \frac{100}{100+X*(K-1)}$

avec *X* le pourcentage d'élément d'addition et *K* le coefficient d'équivalence relatif à chaque élément. (Tableau I-2)

Equation 2. $A' = A * \frac{100}{A+B+I+\Sigma KE}$

avec *A* et *B* les teneurs en cuivre et zinc, *I* la teneur en élément insoluble ou formant un composé défini, *E* la teneur en élément soluble.

Eléments	K
Ni	-1,2
Co	-1
Pb	0
Mn	0,5
Cd	0,7
Fe	0,9
Sn	2
Al	6
Si	10

Tableau I-2. Coefficients d'équivalence

La théorie du titre fictif permet de tenir compte de l'influence d'un élément d'addition, dans notre cas principalement du plomb. Un élément peut être bétagène pour $K > 1$ (c'est-à-dire qu'il va stabiliser la phase β') ou alphagène pour $K < 1$ (c'est-à-dire qu'il stabilise la phase α) (Tableau I-2).

L'application de cette théorie sur les alliages étudiés est présentée dans le Tableau I-3.

La proportion de phase α calculée à partir de ce titre et du diagramme binaire Cu-Zn de la Figure I-1 (Raynor, 1944) est également incluse. A noter que l'équilibre thermodynamique à température ambiante n'est jamais vraiment atteint, ce qui se traduit par le tracé discontinu du diagramme binaire aux basses températures. Le calcul des proportions de phase est donc fait pour un équilibre thermodynamique correspondant à une température de 250 °C ; cette proportion est supposée peu modifiée jusqu'à température ambiante.

% massique	CW617N CuZn40Pb2	CW614N CuZn39Pb3	CW611N CuZn39Pb1
Titre réel (Cuivre)	57 - 59	57 - 59	59 - 60
Titre fictif (Cuivre) <i>(Calculé selon les normes de composition et l'équation 1.)</i>	57,9 - 60,5	58,5 - 61,1	59,5 - 61
Proportion de phase α <i>(Calculée à l'équilibre à 250 °C par la méthode des bras de levier sur le diagramme binaire présenté (Figure I-1))</i>	39-61	44-66	52-63

Tableau I-3. Titres fictifs et proportions de phases α des alliages CW617N, CW614N et CW611N

1.2. Mise en forme des laitons pour fabriquer des composants de robinetterie

La malléabilité de l'alliage constitue l'un de ses atouts principaux. La phase α est déformable à froid tandis que la phase β' est, dans ces conditions, dure et fragile. En revanche, la phase β , rencontrée à partir de 454 °C offre une très bonne déformabilité.

Il s'agit ici d'identifier les étapes principales de la mise en forme du matériau d'étude (reconstituées schématiquement sur la Figure I-5) qui conduisent à la microstructure de composants de robinetterie à partir des laitons CW617N, CW614N, CW611N. La synthèse de (Trapied, 2012a) sur la mise en forme du cuivre et des alliages de cuivre et les informations obtenues auprès des fabricants de demi-produits et de robinetterie gaz sont utilisées dans cette partie pour reconstruire l'histoire thermomécanique de nos matériaux d'étude.

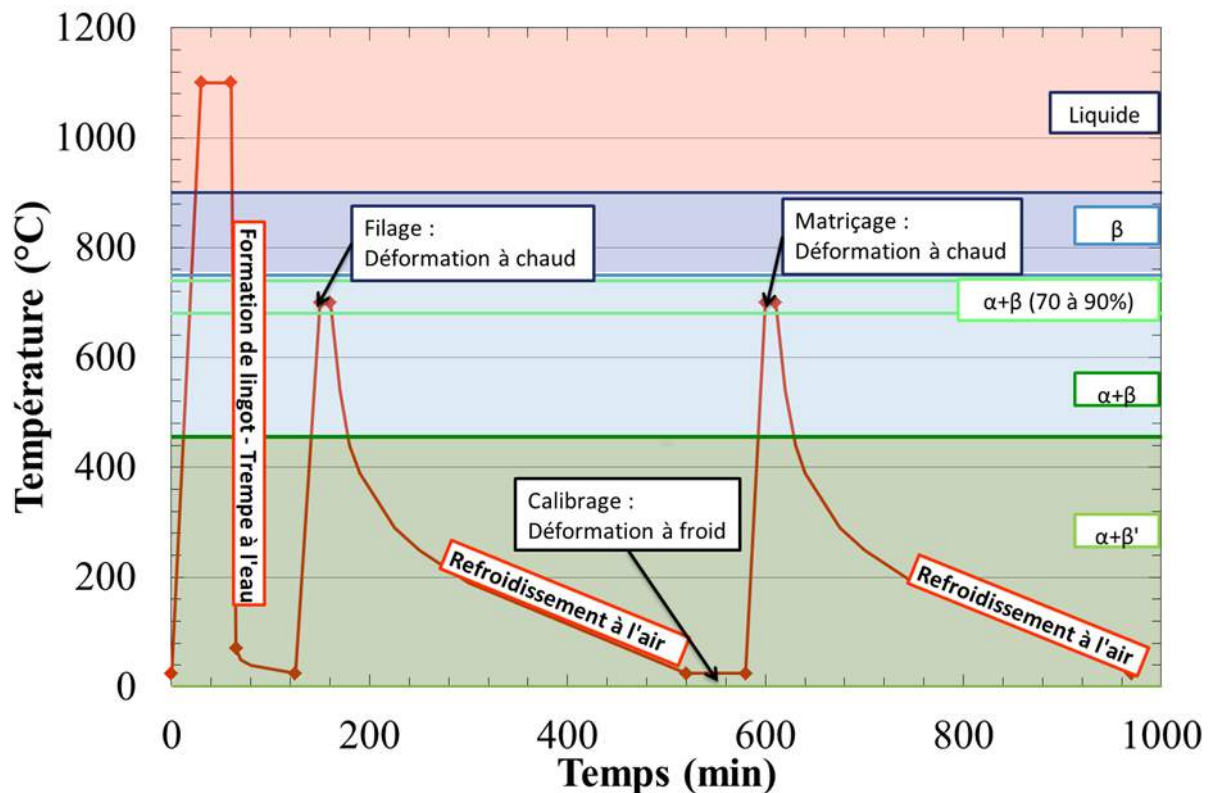


Figure I-5. Schématisation de l'histoire thermomécanique typique menant au composant de robinetterie

1.2.1. Fonderie

Les alliages d'étude sont élaborés par coulée semi-continue à une température de l'ordre de 1100 °C sous la forme de lingots circulaires. La principale précaution d'élaboration est de tenir compte de l'évaporation de zinc qui se produit à cette température et qui peut entraîner un appauvrissement de l'alliage en zinc.

1.2.2. Première transformation

L'étape de première transformation consiste à utiliser les lingots, qui sont préalablement découpés en billettes, pour réaliser des demi-produits de type fils, barres, profilés, planches, tubes. Les principaux demi-produits utilisés pour la deuxième transformation sont des barres de section

circulaire répertoriées sous les normes NF EN12164 (Barres de décolletage) et NF EN 12165 (Barres de matriçage).

La fabrication des barres se fait en deux étapes principales :

1^{ère} étape : Un filage à chaud. Les billettes sont enfournées dans un conteneur de presse pendant 1 h à 1 h 30 pour atteindre le domaine $\alpha + \beta'$. La proportion de phase β est alors de 70 à 90%, ce qui correspond à une température comprise entre 720 et 750 °C qui varie selon la composition de l'alliage. Le domaine est calculé à l'aide de la théorie du titre fictif (cf. 1.1.2). Un filage indirect est utilisé pour obtenir des barres stockées droites ou en couronnes pour les petits diamètres. La pression utilisée est de l'ordre de 250 MPa pour une vitesse de sortie du produit de 1 m/s. A titre d'exemple, pour une barre de 65 mm de diamètre final, une filière de 66 mm est couramment utilisée. Les barres refroidissent ensuite sous air ambiant sans contrôle de la vitesse de refroidissement.

2^{ème} étape : Etirage et calibrage à froid. Les barres sont redressées et leurs diamètres sont ajustés aux côtes définitives souhaitées par déformation à froid.

1.2.3. Deuxième transformation

Les barres issues de la première transformation sont ensuite utilisées pour la fabrication des composants de robinetterie. Les différentes pièces peuvent être :

- matricées, nettoyées mécaniquement puis décolletées ; l'alliage CW617N est préférentiellement utilisé pour le matriçage.
- seulement décolletées ; l'alliage CW614N est généralement utilisé pour les pièces directement décolletées.
- matricées, puis déformées à froid (sertissage) ; l'alliage CW611N est généralement utilisé dans ces cas-là qui sont moins répandus.

Le matriçage des pièces est effectué comme le filage des barres dans le domaine $\alpha+\beta$, avec une proportion de phase β comprise entre 70 et 90% (Figure I-5). Après matriçage, le refroidissement se fait à l'air, sans contrôle particulier.

1.2.4. Finitions

1.2.4.1. Traitement thermique

Les traitements thermiques réalisables sur les laitons sont variés comme les raisons pour lesquelles ils sont réalisés (Trapied, 2012b). On peut, par exemple, citer les traitements de détensionnement utilisés afin d'éliminer les contraintes résiduelles de mise en forme.

Les barres de matriçage utilisées, comme les produits finis sans matriçage, sont dans la plupart des cas utilisées sans détensionnement préalable. Ce recuit réduirait certainement la sensibilité à la corrosion sous contrainte (CSC), mais le coût est jugé trop important.

Dans le cas de la mise en forme des pièces de robinetterie gaz par matriçage, un traitement de détensionnement est parfois utilisé pour les pièces matricées, mais la volonté est de le limiter aux produits le nécessitant, d'où la nécessité d'un test de sensibilité à la CSC satisfaisant.

Le traitement consiste généralement en un maintien d'une heure à 300 °C sous atmosphère inerte hydrogénée (Ar-H₂), suivi d'un refroidissement lent.

1.2.4.1. Traitement de surface

Les barres de décolletage contrairement aux barres de matriçage sont décapées à l'acide sulfurique, qui ne pose pas de problème de dépollution, afin d'éliminer la surface oxydée durant la phase de travail à haute température (réaction d'oxydo-réduction).

Les pièces matriçées subissent un détournage et ébavurage puis sont nettoyées mécaniquement. Cette opération est comparable à un grenailage/sablage et elle modifie les propriétés de surface de la pièce (apparence, rugosité, dureté (écrouissage)).

Dans l'ensemble, l'étude de la mise en forme des pièces de robinetterie suggère une microstructure résultant de refroidissements à l'air ambiant, relativement lents, non contrôlés, et donc variables suivant les atmosphères industrielles rencontrées. De plus, les étapes de déformation à chaud, et plus particulièrement à froid, intègrent, *a priori*, des contraintes internes résiduelles et de l'écrouissage qui vont influencer la tenue du matériau aux sollicitations mécaniques et environnementales ultérieures. La précipitation d'une phase plus compacte α , au sein d'une phase β' peut également générer des contraintes internes.

1.3. Influence de l'histoire thermomécanique sur la microstructure

Les conditions de solidification de l'alliage lors de sa coulée ainsi que les étapes de mise en forme conduisent à des microstructures spécifiques.

1.3.1. Domaine β

Le refroidissement de l'alliage fondu implique le passage par un domaine monophasé β . Le passage dans ce domaine est en règle générale limité, car la croissance des grains β y est très rapide, réduisant les propriétés mécaniques de l'alliage. C'est pour cette raison que les lingots sont trempés et que le travail à chaud (filage ou matriçage) s'effectue dans le domaine $\alpha+\beta$. Une grande proportion de phase β est cependant visée pour la mise en forme car cette phase offre de meilleures propriétés de malléabilité.

Le domaine 100% β étant inévitable, et large lors du refroidissement de laitons monophasés β' , la croissance rapide des grains β explique les dimensions des grains toujours importantes, et cela quel que soit le traitement thermique appliqué d'après (Buron, 1977).

1.3.2. Domaine $\alpha+\beta$

A plus basse température, la précipitation d'une phase α se produit. La proportion de phases α / β évolue sensiblement avec la température. A basse température, la précipitation de β' étant très lente, la proportion des phases α et β' est dépendante de l'histoire thermique de l'alliage à haute température. Si l'on trempe le matériau, il est possible de conserver en théorie une proportion de phases α/β' à basse température équivalente aux proportions α/β de haute température.

La texture de l'alliage est très dépendante des conditions de précipitation de la phase α . Les travaux de (Garg, et al., 2010) (Lee, et al., 2003) (Yasuda, et al., 1999) mettent en évidence l'obtention de différentes textures générées par des chemins thermomécaniques différents.

Tout d'abord, les auteurs ont mis en avant l'influence d'une texturation de la phase mère β , créée par exemple par laminage à froid, sur la microstructure finale. La texturation initiale entraîne des orientations privilégiées des grains α formés.

Ensuite, d'éventuelles étapes de recuit jouent également un rôle sur les variétés d'orientation des grains α formés. Des macles peuvent être générées dans la phase α par un recuit : elles provoquent un relâchement des contraintes internes produites par la transformation de β en α et rendent les orientations des grains α plus aléatoires lors de la précipitation.

Enfin, la vitesse de refroidissement influe également sur la précipitation de α en modifiant le nombre et le type de sites de germination. Pour une vitesse de refroidissement lente, les sites de germination apparaissent au cœur des grains et aux joints de grains β . En revanche, pour une vitesse de refroidissement rapide, les sites de germination sont seulement situés aux joints de grains (Pugacheva, et al., 2006). Ces sites de germination préférentiels mènent ensuite à une poursuite de la précipitation de la phase α par croissance des grains selon des orientations privilégiées. Le terme de structure de Widmanstätten est utilisé.

1.3.3. Transformation ordre-désordre β' - β

A la température de 474 °C, la phase β s'ordonne en une phase β' . Il s'agit d'une transition ordre - désordre de type $A2 \rightarrow B2$. Cette transformation ordre - désordre est considérée comme instantanée et ne peut être évitée. L'apparition d'une phase ordonnée se fait en général par germination et croissance de germes au sein de la phase désordonnée. Des parois d'antiphase peuvent apparaître lorsque les domaines issus des germes entrent en contact (Novion, et al., 1979). Celles-ci ont pu être observées sur les laitons par microscopie électronique à transmission grâce aux travaux de (Buron, 1977).

1.3.4. Transformation β' - ω

Quelques publications (Prasetyo, et al., 1976) & (Buron, 1977) font état de la présence d'une phase ω de structure hexagonale (surstructure). Cette phase, comparable à celle observée dans les alliages de base titane ou zirconium, se formerait aux alentours de 250 °C. Cependant les études sur cette phase et son évolution sont très sommaires. Les propriétés de celle-ci ne sont pas bien définies comme les conditions de transformation et donc d'obtention de cette phase. (Prasetyo, et al., 1976) observent cette surstructure pour des matériaux trempés alors que (Buron, 1977) la retrouve pour des matériaux refroidis lentement.

1.3.5. Transformation martensitique

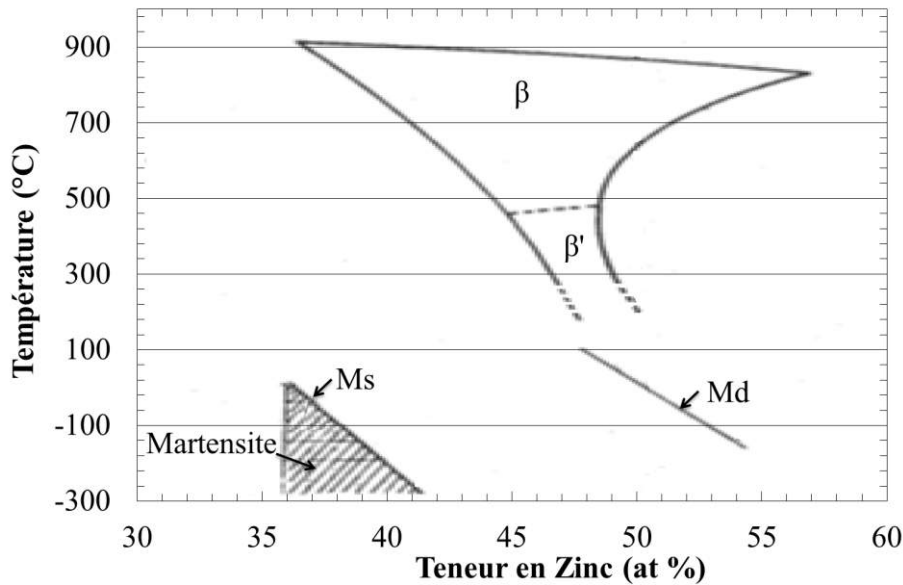


Figure I-6. Diagramme de phase proposé par (Pops, et al., 1967) incluant une transformation martensitique M_s = Martensite start, M_f = Martensite finish, M_d = Highest temperature to strain-induced martensite)

L'intérêt porté aux alliages à mémoire de forme a orienté également les recherches sur différentes transformations martensitiques de la phase β' . Ces transformations ont été identifiées en dessous de la température ambiante notamment grâce aux travaux de (Pops, et al., 1967) ou (Hsu, et al., 1999). Cependant, la transformation martensitique peut également être induite par déformation à de plus hautes températures (Figure I-6). Cette transformation est possible à une température inférieure à M_d .

Des structures cristallographiques de cette phase martensitique ont déjà été proposées. Il s'agirait d'une phase tétragonale à faces centrées d'après (Hornbogen, et al., 1957) ($a = b = 3.7750 \text{ \AA}$, $c = 0.9430$) ou orthorhombique d'après (Jolley, et al., 1963-64) ($a = 2.6780 \text{ \AA}$, $b = 4.2830 \text{ \AA}$, $c = 4.4740 \text{ \AA}$). On note aussi la présence potentielle de phase martensitique réversible (Birley, et al., 1981) : cette phase martensitique apparaît lors de l'application d'une contrainte et disparaît lorsque celle-ci est enlevée. Un comportement pseudo-élastique de l'alliage est alors observé. La structure de cette phase réversible serait identique à celle proposée par (Jolley, et al., 1963-64).

Outre la transformation martensitique qui n'est observée qu'en dessous de la température ambiante, ou sous l'effet d'une déformation, une transformation bainitique peut être observée à plus haute température. Les mêmes structures orthorhombiques et tétragonales sont proposées, les structures tétragonales étant des structures de transition d'après (Srinivasan, et al., 1971)

Enfin une décomposition spinodale de la phase β' trempée est également observable, d'après (Kubo, et al., 1980), précédant une transformation bainitique, pour des revenus ou vieillissements plus longs.

Il résulte, de l'ensemble des transformations, que la phase β' n'est pas la phase stable à plus basse température, bien que ce soit celle qui est le plus souvent observée du fait de la lenteur des transformations à température ambiante. Des traitements de recuits ou des étapes de déformation peuvent conduire aux transformations $\beta' \rightarrow \alpha$, $\beta' \rightarrow \omega$, $\beta' \rightarrow$ bainite, $\beta' \rightarrow$ martensite.

1.4. Observations des microstructures

La caractérisation microstructurale des alliages étudiés est rendue possible grâce à des préparations métallographiques qui sont répertoriées en annexe 1 de ce manuscrit. Ces préparations permettent d'identifier et de valider les phases et microstructures attendues grâce à la bibliographie précédente par l'utilisation ultérieure de la microscopie électronique ou optique mais également d'autres techniques comme la diffraction des rayons X.

2. Propriétés du matériau

La compréhension du comportement du matériau en corrosion sous contrainte suggère de connaître en amont les propriétés mécaniques d'une part et le comportement en corrosion d'autre part. Cela fera l'objet des sections 2.1 et 2.2 de ce chapitre avant d'aborder les propriétés en corrosion sous contrainte (section 2.3).

2.1. Propriétés mécaniques

Comme décrit dans ce chapitre I section 1.3, la composition et l'histoire thermomécanique vécue par le laiton ont un impact direct sur sa microstructure. Les propriétés mécaniques seront dépendantes de l'état métallurgique induit par les conditions de mise en forme (taux d'écoulement, vitesse de refroidissement, température de recuit...).

Le Tableau I-4 est un extrait de la norme NF EN 12164 récapitulant certaines propriétés mécaniques des alliages de laiton utilisés suivant leur état métallurgique. L'état R360 est généralement celui des barres de 30 mm de diamètre, l'état R430 étant celui des barres de 65 mm de diamètre, majoritairement utilisées pour la mise en forme des composants de robinetterie.

<i>Matériau</i>	<i>Etat métallurgique</i>	<i>Résistance à la traction (MPa) Min.</i>	<i>Limite conventionnelle d'élasticité (0.2%)</i>		<i>Allongement A_{100mm} A_{11,3} A</i>			<i>Dureté HB</i>	
			<i>Min.</i>	<i>Max.</i>	<i>% Min.</i>	<i>% Min.</i>	<i>% Min.</i>	<i>Min.</i>	<i>Max.</i>
CW607N CW608N CW610N CW611N CW612N	R360	360		300		15	20		
	H070							70	100
	R410	410	230		8	10	12		
	H100							100	145
	R500	500	350		3	5	8		
	H120							120	
CW614N CW617N	R360	360		320		15	20		
	H090							90	125
	R430	430	220		6	8	10		
	H110							110	160
	R500	500	350			3	5		
	H135							135	

Tableau I-4. Propriétés mécaniques des laiton : Extrait de la norme NF EN 12164

D'autres propriétés mécaniques sont référencées sur la base de données Matweb pour l'état métallurgique M30 sur des laitons très proches en composition des laitons de l'étude.

	Cu57Zn41Pb2	ISO CuZn39Pb3	ISO CuZn39Pb2	Commentaires
<i>Dureté Rockwell</i>	130 HRB420-	65 HRB	78 HRF	M30 Temper
<i>Contrainte maximale</i>	460MPa	415MPa	360MPa	M30 Temper
<i>Limite d'élasticité (à x%)</i>	228MPa (0.2%)	140MPa (0.5%)	140MPa (0.5%)	M30 Temper
<i>Allongement à rupture</i>	20-25%	30%	45%	In 50mm
<i>Module d'élasticité</i>	97GPa	97GPa	105GPa	M30Temper
<i>Coefficient de Poisson</i>	0.31	0.31	0.35	
<i>Module de cisaillement</i>	37 GPa	37GPa	39GPa	Calculé
<i>Résistance au cisaillement</i>	16.3 J	240MPa		
<i>Résilience</i>				

Tableau I-5. Propriétés mécaniques de laitons : source Matweb

(Arnaud, et al., 2012) a répertorié (Figure I-7) les valeurs de la résistance à la traction (R_m), la limite d'élasticité ($R_{0.5\%}$), l'allongement à rupture ($A\%$) et la dureté (Vickers HV) de laitons monphasés α en fonction de leur teneur en zinc, de l'écroutissage et d'un éventuel recuit (matériaux à différentes tailles de grains).

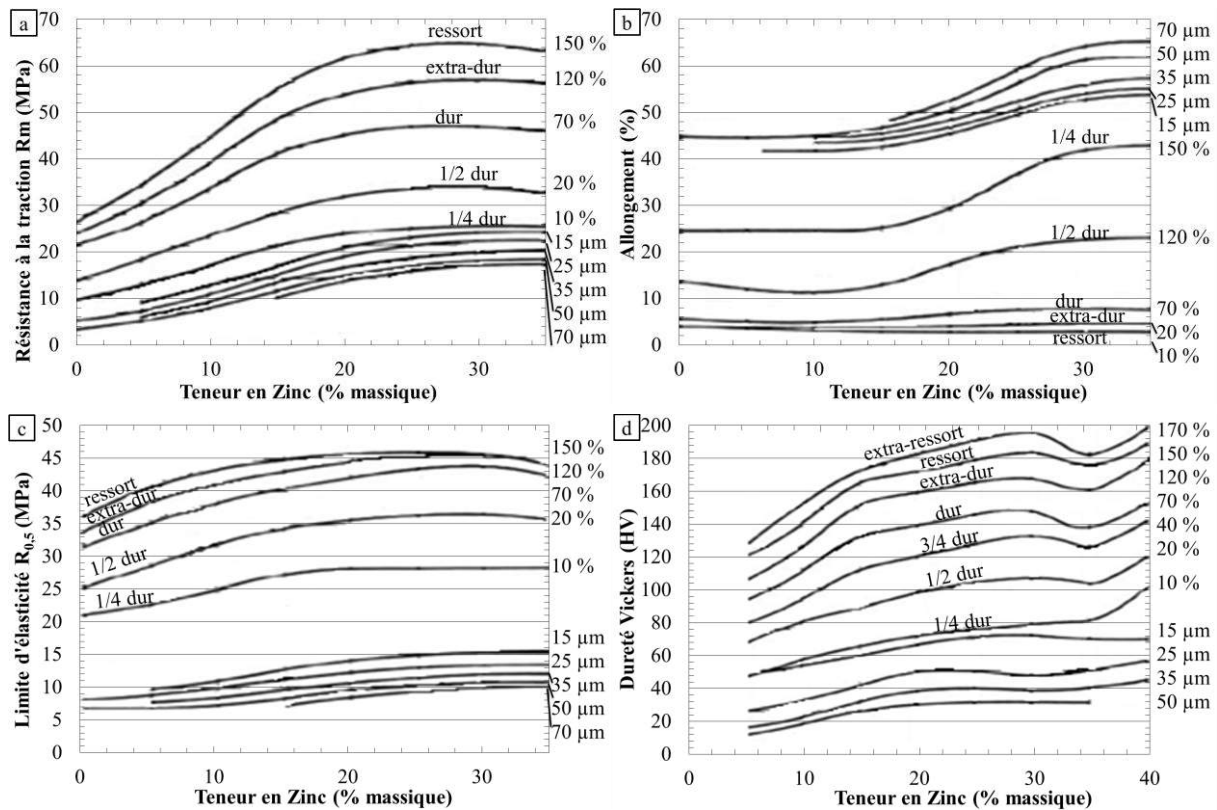


Figure I-7. Influence de la teneur en zinc sur les caractéristiques mécaniques des laitons simples écrouis et recuits (Arnaud, et al., 2012) – Ecroutissage en % ou taille de grains après recuit

Les résultats montrent que l'ajout de zinc augmente les propriétés mécaniques (R_m , $A\%$, $R_{0.5}$, Dureté HV). L'apparition d'une phase β' plus dure pour des teneurs en zinc plus élevées permet de poursuivre cette augmentation des propriétés mécaniques. Les résultats présentés à la Figure I-7 mettent également en évidence l'influence du taux d'écroutissage et de la taille de grains. L'écroutissage améliore la résistance à la traction, la limite d'élasticité, et la dureté du matériau mais diminue l'allongement à rupture. Les données sur les métaux recuits montrent une amélioration de l'allongement à rupture mais une diminution de la résistance à la traction, de la limite d'élasticité et de la dureté par rapport aux laitons non recuits.

(Burton, 1977) a décrit les propriétés de résistance à la traction et de dureté des laitons biphasés à température ambiante (Figure I-8). L'état métallurgique des alliages est peu décrit. Cependant, les données montrent que la résistance à la traction et la dureté présentent un maximum pour une teneur en zinc voisine de 45% massique tandis que l'allongement à rupture diminue avec l'ajout de zinc. Le maximum de dureté et de résistance à la traction correspond, d'après le diagramme Cu-Zn, à un alliage 100% β' à teneur en zinc minimum.

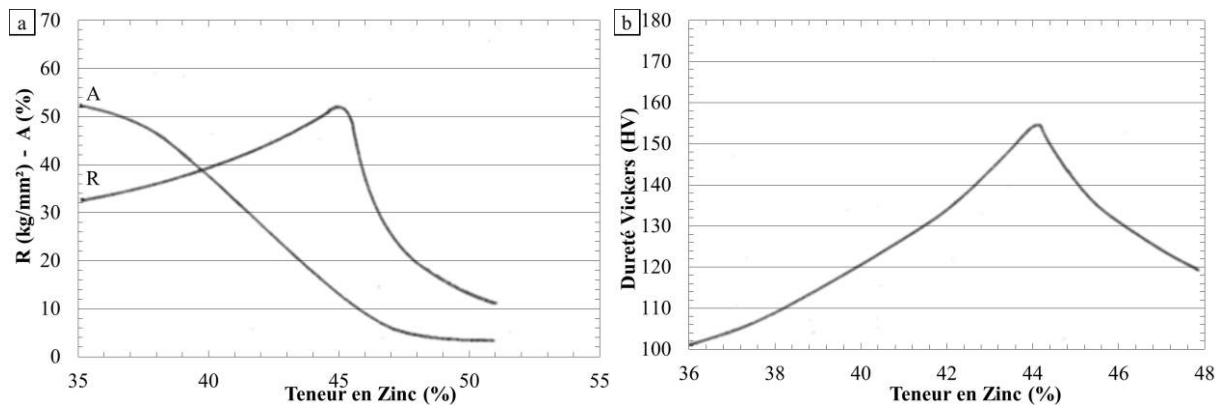


Figure I-8. (a) Résistance à la traction (R), allongement à rupture (A) et (b) Dureté Vickers des laitons biphasés α,β' en fonction de leur teneur en zinc (Burton, 1977)

L'analyse globale du comportement mécanique du matériau, montre qu'il s'agit d'un alliage présentant des propriétés mécaniques très dépendantes de la taille de grain et de l'écroutissage. La composition des phases et leurs proportions jouent également un rôle clé, notamment parce que la phase β' est relativement plus dure que la phase α .

2.2. Comportement en corrosion

Les laitons présentent une résistance remarquable à la corrosion dans de nombreux milieux. Cette propriété est induite par l'élément noble de base de l'alliage : le cuivre. L'ajout de zinc, altère la résistance à la corrosion de l'alliage et cela d'autant plus que la quantité ajoutée est importante. Ainsi, un laiton à faible teneur en zinc sera la plupart du temps plus résistant qu'un laiton à plus forte teneur. Il en découle qu'un laiton biphasé α,β' sera moins résistant à la corrosion qu'un laiton monophasé α .

La littérature met en évidence la sensibilité des laitons purs à deux types de corrosion

- La dissolution non sélective du matériau c'est-à-dire la dissolution du cuivre et du zinc.
- La dissolution sélective d'un élément d'alliage, le zinc.

Ce type de corrosion peut être uniforme, pour les laitons monophasés, ou localisée sur l'une des phases de l'alliage, la phase β' pour les laitons biphasés.

La faible teneur en élément d'addition de l'alliage d'étude CW617N, hormis le plomb, insoluble, suggère des mécanismes élémentaires de corrosion de l'alliage d'étude reposant sur la dissolution sélective ou non du cuivre et du zinc.

Dans le cas du matériau d'étude, plusieurs hétérogénéités microstructurales peuvent être le moteur de ce genre de dissolution à travers des couplages galvaniques locaux :

- Entre la phase α et β' , dont le potentiel de corrosion est fixé d'après (Assouli, 2002) par les proportions Cu/Zn. De manière générale, la phase β' , plus riche en zinc que la phase α , est considérée comme étant moins noble que cette dernière ;
- Entre les particules de plomb et les phases de l'alliage (Kumar, et al., 2007), les particules étant généralement plus nobles que le zinc, mais moins que le cuivre. Les particules peuvent jouer le rôle de cathode et favoriser la dissolution de l'une des phases de l'alliage dont le potentiel est plus faible.

L'approche thermodynamique, obtenue grâce à la construction des diagrammes de Pourbaix du cuivre et du zinc, permet une première estimation des phénomènes possibles de dissolution du cuivre et du zinc, dans un laiton, en fonction de l'environnement.

2.2.1. Corrosion en milieu aqueux : approche thermodynamique

La superposition des diagrammes de Pourbaix du cuivre et du zinc (Figure I-9) montre un domaine où le zinc se dissout alors que le cuivre est stable sous forme métallique ou à l'état passif (milieu acide ou légèrement alcalin).

Dans les domaines alcalins, le domaine d'immunité du zinc est moins étendu que celui du cuivre en terme de potentiel. Divers complexes et précipités (hydroxydes) sont observés au-dessus de ces domaines jouant, très probablement, sur la passivité du cuivre et du zinc dans cette gamme de pH.

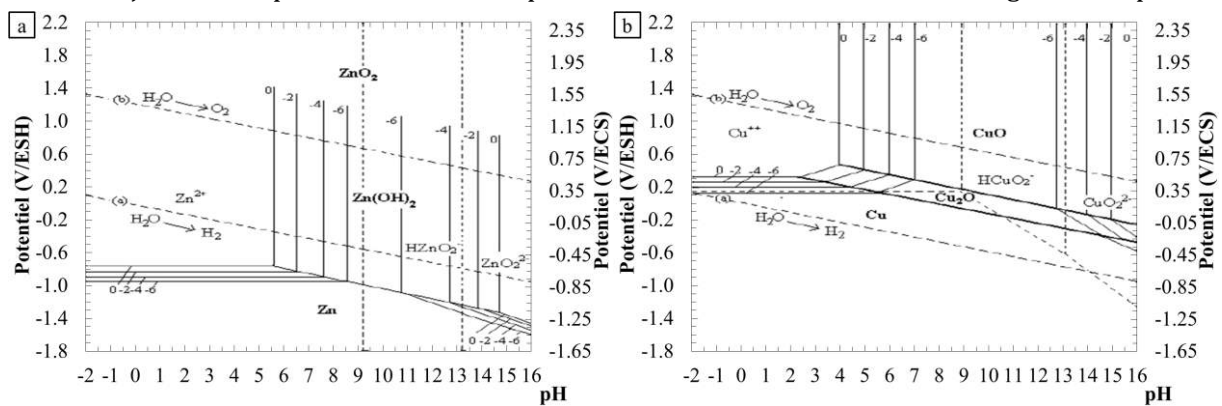


Figure I-9. Diagrammes Potentiel-pH : (a) Zinc (b) Cuivre

Il faut noter que, pour comprendre le comportement en corrosion des laitons, cette approche est relativement simpliste. Elle compare les données relatives aux métaux purs, pris de manière isolée, dans un milieu standard peu complexe (eau à 25 °C). Les interactions entre les deux métaux ne sont pas prises en compte, ni le fait que le domaine de passivité du zinc peut être très dépendant de la

nature du milieu rencontré (variétés des complexes et précipités potentiels). Le diagramme de Pourbaix du laiton (Figure I-10) construit par (Tyurin, et al., 2007) améliore l'approche thermodynamique qui peut être faite pour prévoir la possibilité ou non des réactions de corrosion en fonction des phases du laiton. Les domaines de corrosion, passivité et immunité associés aux différentes phases du laiton sont identifiés. Ce diagramme révèle que la phase α (Cu) présente un domaine d'immunité beaucoup plus étendue que la phase β' , comme attendue puisque celle-ci est plus riche en élément noble (Cu).

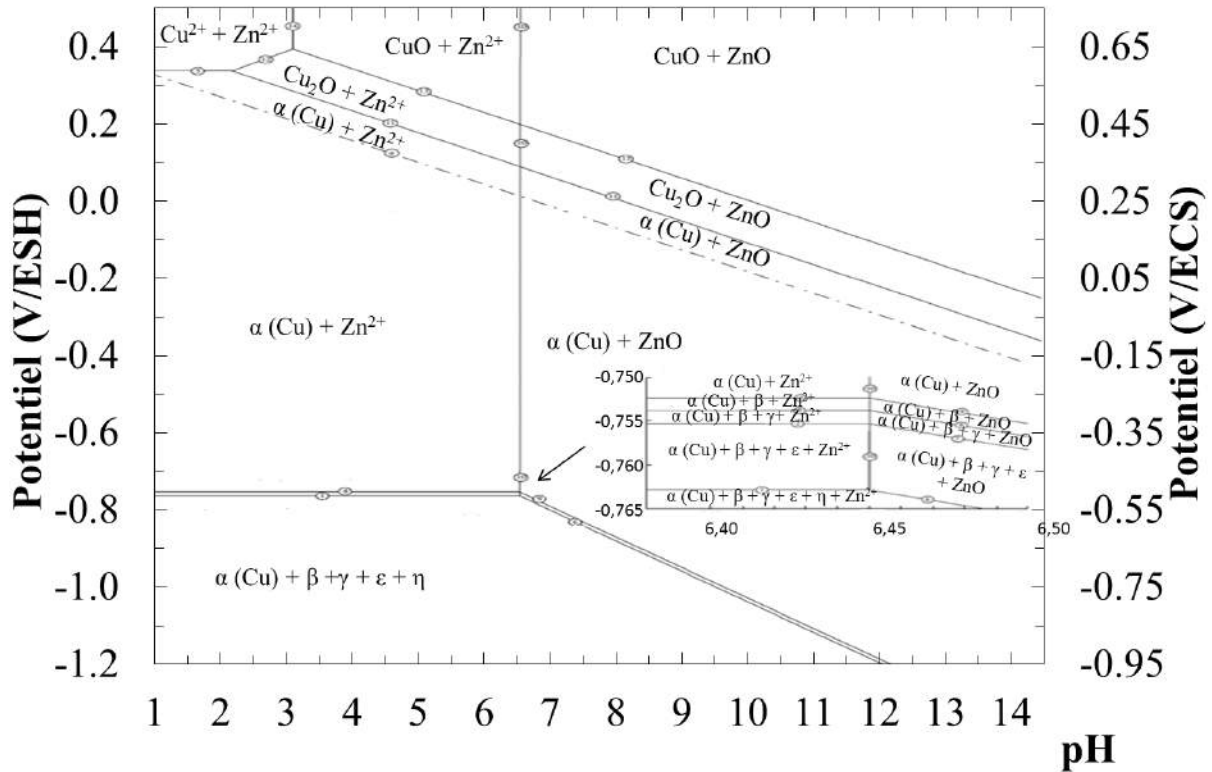


Figure I-10. (a) Diagramme de Pourbaix pour le système Cu-Zn-H₂O (25 °C, 1 atm) et $a_i = 1$ mol/L (forme anhydrique des oxydes) (Tyurin, et al., 2007)

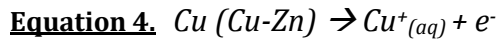
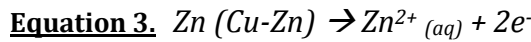
Globalement, l'approche thermodynamique permet d'appréhender une sensibilité à la corrosion plus importante du zinc, expliquant les phénomènes de dézincification, et de la phase β' par rapport à la phase α , expliquant des dissolutions localisées sur la phase β' .

2.2.2. Mécanismes de dissolution

Les mécanismes de dissolution proposés dans la littérature se divisent en deux catégories, les mécanismes de dissolution sélective et non sélective. (Burzynska, 2001) a montré que l'occurrence des mécanismes dépend de ΔE^0 (la différence de potentiel standard entre les métaux purs, présents comme éléments d'alliage), de la composition du matériau et des anions présents dans l'environnement.

Un mécanisme de dissolution non-sélectif résulte de l'instabilité des éléments d'alliage à l'état métallique dans les conditions imposées par l'environnement. Cette instabilité est liée au potentiel de corrosion de l'alliage, aux domaines de stabilité des éléments d'alliages purs et aux interactions entre les réactions anodiques. Dans le cas des laiton, une dissolution simultanée du cuivre et du zinc est observée selon l'Equation 3. et l'Equation 4. Il faut noter qu'il est tout à fait possible que le cuivre pur

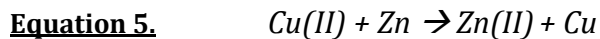
soit, dans les conditions de dissolution choisies, dans un domaine d'immunité ou de passivité, contrairement au cuivre présent dans la phase Cu-Zn, d'où la nécessité de souligner les interactions potentielles entre les deux éléments présents dans l'alliage, expliquant la dissolution de l'élément le plus noble en même temps que celle de l'élément le moins noble.



Pour ce qui concerne les mécanismes sélectifs, le mécanisme repose sur une lixiviation de l'élément d'alliage le moins noble, en l'occurrence pour les laitons, le zinc. Deux mécanismes principaux de dissolution sélective ont été avancés dans la littérature. (Pickering, et al., 1967) (Pickering, 1983) a proposé initialement des mécanismes, puis ces différents mécanismes ont été adoptés par divers auteurs comme (Heidersbach, et al., 1972) (Pchelnikov, et al., 1981) (Mazille, 1994).

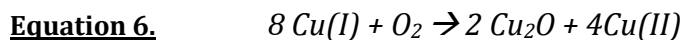
Le premier mécanisme dit de « dissolution simultanée – redéposition » peut être décrit par les trois étapes suivantes :

- i. Une dissolution simultanée du cuivre et du zinc suivant l'Equation 3. et l'Equation 4.
- ii. Une redéposition du cuivre formant une couche plus ou moins poreuse selon l'Equation 5.



Préalablement : si Cu(I) instable est formé, il se transforme en Cu(II)

La présence d'oxygène peut favoriser la formation de Cu(II) par l'Equation 6.



- iii. Une éventuelle complexation/précipitation du zinc (hydroxyde), ou une conservation du zinc à l'état dissous.

La redéposition de cuivre (II) pur peut accélérer le processus de dézincification en permettant un couplage galvanique entre la phase de cuivre redéposée et la phase Cu-Zn en cours de dézincification.

Le mécanisme de redéposition dit « *mécanisme de diffusion de surface* » a été proposé par (Pickering, et al., 1967). Il commence par l'agrégation d'atomes de cuivre adsorbés à la surface, qui, par des processus de diffusion de surface, forment des monocouches de cuivre pur. Ensuite, de nouveaux atomes de cuivre s'empilent sur ces dépôts et forment des cristaux tridimensionnels. A noter que pour des alliages à fortes teneurs en cuivre, l'accumulation de cristaux peut mener à la formation d'une couche dense de cuivre qui peut stopper les processus de dissolution.

Le deuxième mécanisme avancé dit de « dissolution préférentielle » comparable au mécanisme de vaporisation d'un métal (Pickering, et al., 1982) présente les trois étapes suivantes :

- i. Une dissolution préférentielle du zinc de l'alliage, selon la réaction Equation 3. créant des lacunes en surface du matériau (le plus souvent des bilacunes).

- ii. Une diffusion des lacunes créées dans le volume et une diffusion en sens inverse des atomes de zinc vers la surface appauvrie en zinc.
- iii. Une éventuelle complexation/précipitation du zinc (hydroxyde), ou une conservation du zinc à l'état dissous.

L'étape déterminante d'un point de vue cinétique est le mécanisme de « diffusion volumique » du zinc dans la matrice de cuivre. Ce processus de diffusion permet d'expliquer une dézincification sur de grandes profondeurs des laitons. Sur la base des processus de diffusion à haute température, la diffusion ainsi proposée à basse température semble impossible. Cependant, (Pickering, et al., 1967) suggère que la contribution des phénomènes de diffusion le long des joints de grains de faible désorientation ou favorisés par les dislocations à basse température ne doit pas être négligée. De plus, les concentrations de lacunes à l'équilibre à basse température peuvent être différentes de celles de hautes températures.

Les deux mécanismes menant à la lixiviation du zinc peuvent être rencontrés indépendamment ou couplés, en fonction du pH et du potentiel (Heidersbach, et al., 1972). Ces mécanismes de dézincification ne nécessitent pas la présence de dioxygène car le zinc peut réagir directement avec l'eau par production de dihydrogène. Cependant, la présence d'oxygène accélère le mécanisme en ajoutant une réaction de réduction.

Les mécanismes de dézincification, ou plus généralement de dissolution sélective, sont connus pour induire un changement de composition de l'alliage. Le volume molaire de l'alliage changeant avec la composition, un champ de contraintes superficielles peut donc être observé lors de la dézincification. Suivant l'ampleur de la dézincification, la déformation peut être élastique, plastique voire même générer des fissures.

On notera que plus la teneur en zinc de l'alliage de départ est forte, plus le matériau sera sensible à ces processus de dézincification (Assouli, 2002) (Lu, et al., 1998). Pour ce qui concerne les alliages multiphasés ($\alpha+\beta'$) à teneur en plomb voisine de 2% massique, comme souligné précédemment (cf. 2.2), l'existence de couplages galvaniques qui accélèreraient les processus de corrosion sont à redouter, d'autant plus si les potentiels de corrosion des deux phases sont très différents, ce qui est très dépendant de leurs compositions.

Ces phénomènes de dissolution sélective ou non, apparaissant sur les composants de robinetterie gaz après rupture en service, semblent être les mécanismes élémentaires de corrosion interagissant avec l'effet de la contrainte pour générer l'endommagement de CSC. L'identification de différents milieux, générant des phénomènes de dissolution apparaît donc importante pour le choix d'un milieu représentatif pour le test de CSC.

2.2.3. Solutions corrosives associées aux laitons

Les phénomènes de dissolution des laitons ont été étudiés dans de très nombreuses solutions telles que les solutions ammoniacales (Brandl, et al., 2009), et fréquemment la solution de Mattsson (Mattsson, et al., 1968; Mattsson, et al., 1988)), les solutions de nitrite (Yu, et al., 1987b) (Yu, et al.,

1987a) (Rebak, et al., 1988) (Cole, et al., 1988) (Carranza, et al., 1988) (Ashour, et al., 1995) (Alvarez, et al., 2005), nitrate (Reynolds Jr., et al., 1974) (Fernandez, et al., 2011), les solutions tampon acide orthoborique / tétraborate de sodium (éventuellement avec un ajout d'ions chlorures) (Morales, et al., 1995b) (Morales, et al., 1995a), des solutions d'acide sulfurique (Bumbulis, et al., 1962) (Kagetsu, et al., 1963)(Burzynska, 2001) ou de potasse (Biton, et al., 2006).

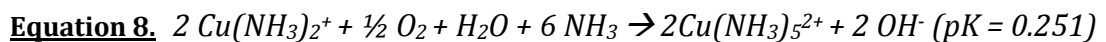
Les solutions composées d'ammoniaque et de nitrate feront l'objet du développement qui va suivre d'une part, parce que les solutions ammoniacales sont les solutions les plus utilisées dans la bibliographie, et sont actuellement utilisées pour le test SROB 100 NF, d'autre part, parce que les solutions de nitrate ont semblé, lors de l'étude, ouvrir de nouvelles perspectives en vue de l'élaboration d'un test d'évaluation de la sensibilité à la CSC.

2.2.3.1. Solutions ammoniacales

Les solutions ammoniacales sont majoritairement utilisées, tant sous forme gazeuse que sous forme liquide, pour étudier le comportement en corrosion des laitons.

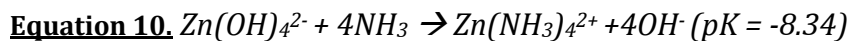
Les solutions ammoniacales (Assouli, 2002) (Pugh, et al., 1971) permettent aux ions Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} issus de la dissolution/dézincification de former des complexes très stables. Ils étendent ainsi sensiblement la zone de dissolution du cuivre et du zinc sur les diagrammes potentiel-pH (Figure I-11) (Assouli, 2002)

Parmi les réactions proposées dans la littérature, les Equation 7. & Equation 8. permettent à partir des ions cuivreux et cuivriques la formation de complexes.



Les complexes hydroxylés $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ sont également formés en milieu alcalin.

A partir des ions zinciques, les complexes majoritairement formés sont $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (Equation 9. & Equation 10.)



La formation de ces complexes solubles entraîne une dissolution accrue du matériau, car les oxydes protecteurs ne peuvent pas être formés.

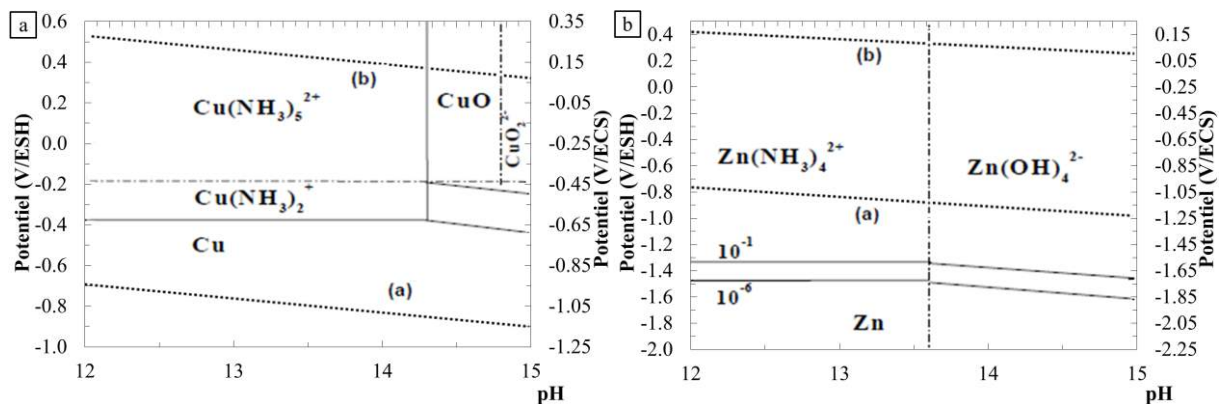


Figure I-11. Diagramme potentiel-pH du système (a) Cu-NH₄-H₂O (b) Zn-NH₄-H₂O

Ainsi, les solutions d'ammoniaque sont particulièrement agressives pour les laitons comme le montrent les courbes intensité - potentiel tracées par (Namboodhiri, et al., 1982) (Assouli, 2002)

(Figure I-12) : ces courbes ne présentent pas de palier de passivité. De plus, il apparaît que la corrosion est limitée par les réactions cathodiques.

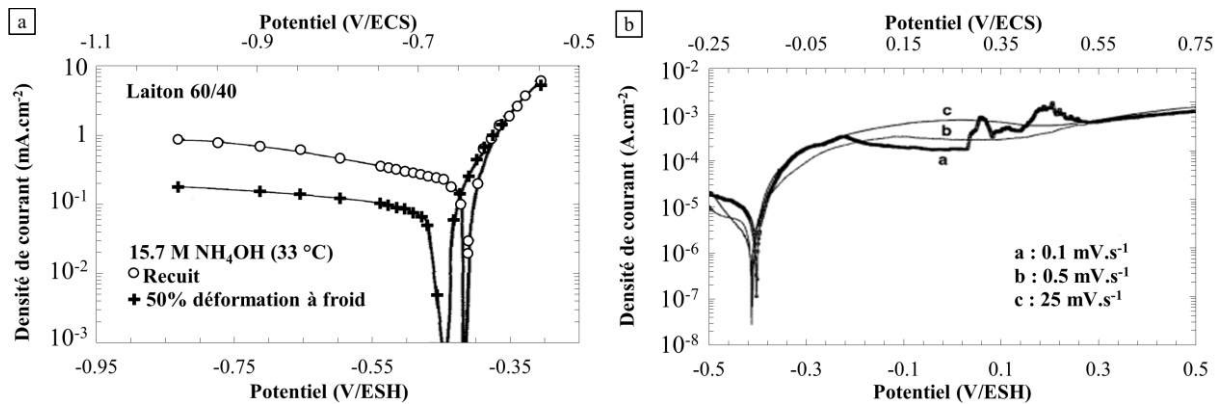


Figure I-12. Courbes intensité - potentiel d'un laiton (60/40) (a) en milieu ammoniacal 15.7 M (Namboodhiri, et al., 1982) (b) en solution tampon pH = 9.2 contenant 0.1 M d'ammoniaque et 0.1 M de chlorure d'ammonium (Assouli, 2002)

Les tests actuels utilisant les solutions d'ammoniaque, ou vapeurs, ne donnent pas entièrement satisfaction en termes de représentativité et de reproductibilité des essais.

Concernant la reproductibilité, d'une part, il est supposé que les nombreux précipités et complexes font évoluer le milieu de manière trop rapide, empêchant la maîtrise complète d'un test en milieu aqueux. D'autre part, l'utilisation de vapeur d'ammoniaque, permettant de mieux contrôler l'évolution du milieu, implique cependant un phénomène de condensation peu maîtrisable suivant la géométrie du robinet.

Concernant la représentativité de ce test, l'agressivité très forte du milieu génère souvent de la corrosion généralisée au détriment de phénomènes d'endommagement très locaux, comme ceux de la fissuration par CSC.

Il a donc été jugé nécessaire de rechercher un nouvel environnement aqueux pour l'élaboration d'un nouveau test de CSC. Les solutions de nitrate ont présenté le plus grand intérêt et feront l'objet du paragraphe 2.2.3.2 suivant.

2.2.3.2. Solution de nitrate

Bien que le comportement des laitons ait été plus largement étudié en milieu nitrite que nitrate, les études existantes montrent qu'en milieux nitrate et nitrite, les comportements des laitons sont peu différents (Fernandez, et al., 2011). Des mécanismes de dissolution et de dézincification sont observés, à potentiel libre et sous polarisation. De plus, la stabilité des ions nitrates est plus importante que celle des ions nitrites pour de faibles pH qui seront potentiellement présents en fond de défauts de corrosion ou de fissures. La stabilité du milieu étant un paramètre de premier ordre pour la maîtrise du test de sensibilité à la CSC, les solutions de nitrate ont donc été considérées comme des électrolytes intéressants.

Les solutions de nitrate permettent la formation de complexes tels que CuNO_3^+ , ou ZnNO_3^+ ; cependant, ces complexes n'élargissent *a priori* pas sensiblement les domaines de dissolution du

cuivre et du zinc comme observé pour les solutions ammoniacales, comme le montre la Figure I-13 pour le cuivre.

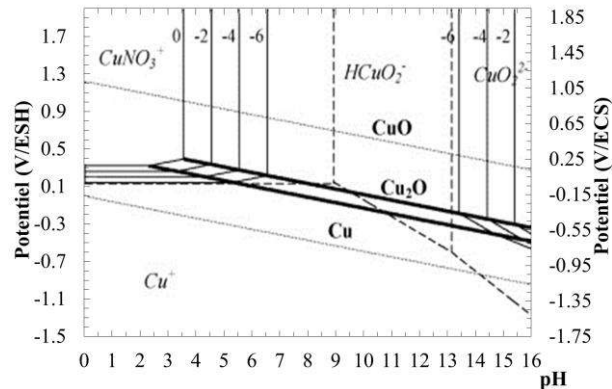


Figure I-13. Diagramme Potentiel-pH du système Cu-NO₃-H₂O

Les courbes intensité-potential tracées lors de l'étude menée par (Fernandez, et al., 2011) pour des laitons dans un milieu NaNO₃ 1 M dont le pH est ajusté par ajout de NaOH (Figure I-14) montrent un potentiel de corrosion autour de -0.1 V/ESH pour un laiton α riche en zinc (Cu-37Zn), un large palier de passivité, et une rupture de la passivité autour de 0.3 V/ESH.

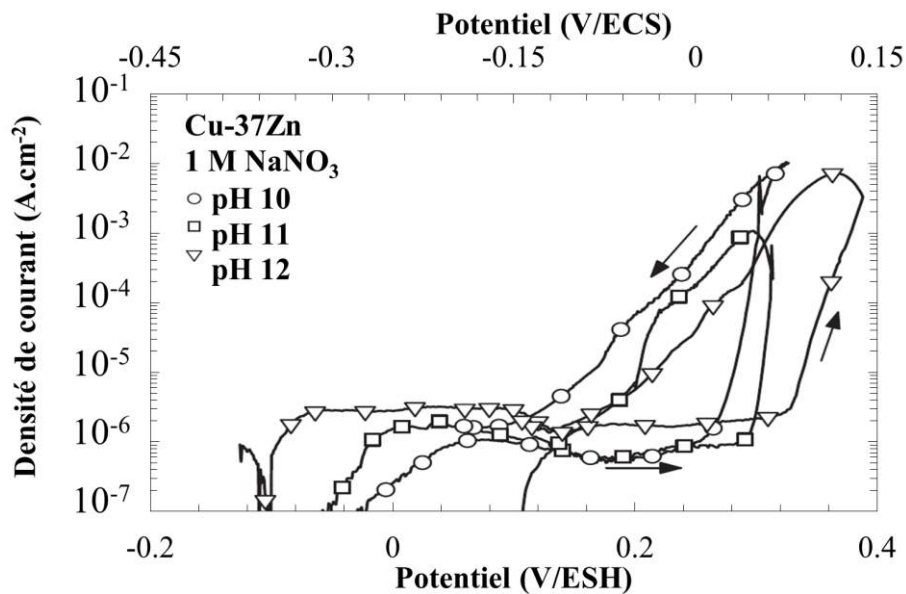
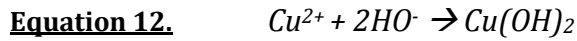
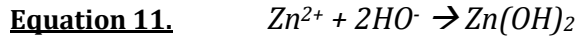


Figure I-14. Courbes intensité-potential de laiton en milieu NaNO₃ 1 M dont le pH est ajusté à 10, 11 ou 12 (Fernandez, et al., 2011)

Les résultats de cette étude ont permis de mettre en avant le rôle des ions nitrates sur la rupture de la passivité. Plus précisément, (Fernandez, et al., 2011) a fait l'hypothèse de l'agressivité de ces ions en se basant sur un « mécanisme d'acidification locale » proposé par (Galvele, 1976) pour expliquer la corrosion observée après la rupture du palier de passivité. Ce mécanisme est le plus souvent évoqué pour expliquer le rôle des ions chlorures dans les phénomènes de corrosion. Le mécanisme est basé sur deux hypothèses :

- Les ions agressifs sont des anions d'acides forts, NO_3^- dans ce cas. Ceux-ci ne forment pas de produits insolubles quand ils sont en contact avec le métal car $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ sont très solubles dans l'eau.
- L'alliage réagit avec les ions OH^- , ce qui produit une chute du pH, à la surface de l'anode selon l'Equation 11. et/ou l'Equation 12.



Cette acidification locale, à la surface du matériau favorise la corrosion en entraînant la migration d'anions agressifs vers la surface pour conserver l'électro-neutralité de l'électrolyte fortement appauvri en OH^- . Les anions permettent ensuite non seulement de poursuivre l'acidification locale (Equation 11 & Equation 12), grâce au déplacement de l'équilibre des charges mais aussi de poursuivre la dissolution, du fait de la consommation des ions Zn^{2+} et Cu^{2+} présents en solution. Les ions NO_3^- pourraient avoir un effet catalytique sur la production des hydroxydes.

Par analogie avec les réactions reportées par (Rebak, et al., 1988) au sujet du comportement en corrosion de laitons α dans une solution de nitrite, $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ et $\text{NO}(\text{g})$ peuvent être formés par la décomposition des anions NO_3^- ; de l'ammoniaque peut également être formé. Ces réactions consomment une quantité importante de protons et donc ne favorisent pas le mécanisme d'acidification locale. Le diagramme de Pourbaix de l'azote (Figure I-15) montre que cette décomposition éventuelle des anions NO_3^- peut être évitée à hauts potentiels. Cette observation peut expliquer pourquoi la rupture de la passivité n'est obtenue qu'après polarisation à haut potentiel.

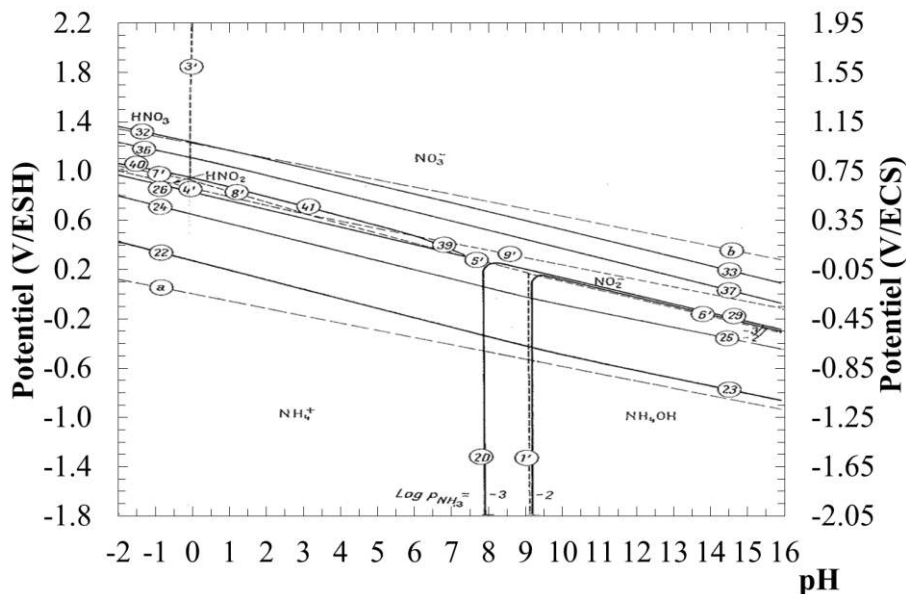


Figure I-15. Diagramme potentiel pH de l'azote (Pourbaix, 1974)

Dans l'objectif d'élaborer un test de CSC accéléré, il s'agira de se placer dans des conditions électrochimiques pour lesquelles le matériau est passif avec, bien entendu, une rupture locale de la passivité possible et propice à l'initiation de fissures pour simuler de longues périodes d'utilisation. L'application d'un potentiel anodique constant dans un milieu nitrate, menant à une rupture de la passivité, est envisageable pour simuler une rupture locale de la passivité du matériau mis en service. Les travaux de (Fernandez, et al., 2011) montrent en effet que la rupture de la passivité

commence par un phénomène local de piqûration. Cela est pertinent vis-à-vis de l'endommagement local désiré pour générer des fissures de CSC, en plus du fait que de la dézincification et de la dissolution de surface sont aussi observées dans ce milieu.

2.3. Comportement en corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte résulte de l'effet conjugué d'une sollicitation mécanique et d'un milieu ; elle conduit dans la plupart des cas à un endommagement par fissuration. Cet endommagement ne se produirait *a priori* pas sous l'effet isolé d'une seule de ces sollicitations. Les laitons sont déjà connus pour être sensibles à ce type d'endommagement.

Les causes des phénomènes de CSC rencontrés sur les composants de robinetterie gaz sont très probablement multiples, du fait de la variété des pièces utilisées (compositions chimiques diverses, variétés de modèles de robinets), des conditions de montage suivant l'opérateur (serrage/assemblage des pièces avec ou sans clé dynamométrique), et des milieux au contact du composant (climat, utilisation des pièces en coffret ou enterrées...). Les travaux de (Mapelli, et al., 2010) (Mapelli, et al., 2013) ont montré que l'origine des sollicitations mécaniques menant à l'endommagement par CSC sur des pièces semblables (electro-vannes en laitons CW617N ou CW614N utilisées pour le transport d'eau potable) peut être liée aux contraintes résiduelles de mise en forme de la pièce ou à un couple de serrage excessif lors de l'assemblage ou du montage des pièces. Pour ce qui concerne la nature du milieu agressif participant aux phénomènes de CSC, l'environnement extérieur au robinet est *a priori* le plus critique.

Les études présentes dans la littérature concernant la sensibilité à la CSC des laitons ont été réalisées dans des milieux assez similaires à ceux utilisés pour l'étude du comportement en corrosion (à savoir, les solutions ammoniacales, de nitrite, de nitrate, de sulfate de sodium). La plupart de ces études traitent de laitons monophasés.

Les sollicitations mécaniques les plus répandues sont les tractions lentes : SSRT (Fernandez, et al., 2011) (Malki, et al., 1999)(Slow strain rate tensile tests).

Les conditions électrochimiques utilisées sont assez variées (potentiel libre ou polarisation anodique suivant les solutions) avec des différences dans la durée d'application du potentiel et dans le choix du moment de début de la polarisation.

Il s'agit dans cette partie de commencer par comprendre et identifier les méthodes d'expérimentation et d'exploitation des résultats existants qui pourraient être appliquées lors de l'étude du comportement en CSC des laitons. La littérature jugée la plus pertinente, vis-à-vis de l'étude engagée, est celle traitant des mécanismes de corrosion sous contrainte des laitons monophasés en milieu NaNO_3 , NaNO_2 , ou Cu(II) NO_3 (Fernandez, et al., 2011) ainsi que les études concernant le comportement en CSC des laitons biphasés α, β' (Hintz, et al., 1986) (Hintz, et al., 1985) dans d'autres milieux. Ces dernières études peuvent mettre en lumière, même si le milieu d'étude est différent, des faiblesses microstructurales que l'on peut retrouver dans différents milieux lors de phénomènes de corrosion sous contrainte. Cette sélection bibliographique s'explique d'une part, par le fait que les milieux à base d'ammoniac (liquide ou gazeux) ne semblent pas correspondre à une solution adéquate pour la suite de l'étude menée et d'autre part par le fait que le milieu NaNO_3

satisfait plusieurs critères importants pour l'élaboration d'un test de CSC (cf. 2.2.3.2). Bien entendu, l'étude bibliographique se focalise également sur la description des mécanismes de CSC des laitons.

2.3.1. Mode de chargement mécanique et électrochimique

Les SSRT (Slow Strain Rate Testing) sont largement utilisés pour évaluer la sensibilité à la corrosion sous contrainte de laitons monophasés α , notamment en milieu NaNO_3 (Fernandez, et al., 2011). Le matériau testé est déformé à vitesse constante lente tout en étant exposé à une solution corrosive. Les conditions opératoires sont généralement issues de la norme (ASTM G129-00 (2006)) "Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking", ASTM International, 2006.

Les CPSSRT (Constant Potential Slow Strain Rate testing) sont des SSRT auxquels est couplée l'application d'un potentiel de travail, comme envisagé avec les solutions de NaNO_3 . A titre d'exemple, (Fernandez, et al., 2011) a mis en place la méthode suivante pour des tests de CSC de laitons monophasés α . Les échantillons préparés pour les essais sont plongés dans une solution de NaNO_3 1 M à potentiel libre pendant 15 minutes afin d'atteindre un potentiel de corrosion stable. Ensuite, un potentiel anodique est appliqué pendant 1 à 4 minutes. Enfin, les échantillons sont soumis à un essai de traction dans le milieu à une vitesse initiale de $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ jusqu'à rupture.

Une deuxième étude menée par (Rebak, et al., 1988) utilise une méthode expérimentale assez proche. Les échantillons à tester sont immergés dans une solution de NaNO_2 afin d'atteindre un potentiel de corrosion stable (30 min) ; le potentiel de travail est ensuite appliqué jusqu'à obtenir un courant stable (10-30min). Enfin, les éprouvettes sont soumises à un essai de traction dans le milieu jusqu'à rupture avec différentes vitesses suivant les essais, à savoir $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $2.6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Les travaux menés par (Fernandez, et al., 2011) et (Rebak, et al., 1988) ont étudié l'influence du potentiel de polarisation sur la sensibilité à la CSC de laiton monophasé α . Les résultats mettent en évidence que, dans les solutions de NaNO_3 ou de NaNO_2 , un potentiel critique existe à partir duquel des fissures de CSC sont générées. Ce potentiel serait directement lié au potentiel de rupture local de la passivité. Les différences éventuelles entre le potentiel critique et le potentiel de rupture de la passivité seraient liées aux effets de vitesse de balayage. En effet, la vitesse de balayage potentiocinétique a un impact direct sur la mesure du potentiel de rupture. Plus la vitesse de balayage est importante, plus le potentiel de rupture de la passivité peut être surestimé. Si le processus de rupture de la passivité nécessite un temps d'incubation (phénomènes lents de corrosion), celui-ci peut être masqué par une vitesse de balayage trop élevée.

Ce type d'essai, bien que générant des résultats intéressants, est difficilement envisageable sur les composants de robinetterie gaz. En effet, d'une part le paramètre « contrainte-déformation » est un paramètre intrinsèque de la fabrication, du montage et de la mise en service du composant de robinetterie gaz ; celui-ci ne pourra donc pas être aussi bien contrôlé. D'autre part, l'idée sous-jacente du test est de discriminer un composant de robinetterie selon les contraintes vues par la pièce en service (externe et interne), déterminant en partie la résistance à la CSC de la pièce. Le test devra donc être sensible à la charge pour discriminer les matériaux présentant trop de contraintes lorsqu'ils sont mis en service, et donc trop sensibles à la CSC.

Le protocole de test de sensibilité à la CSC privilégiera donc un chargement mécanique constant. Une contrainte uniaxiale (traction), macroscopiquement homogène paraît être le chargement le plus favorable à une fissuration traversante. Cependant, le potentiel appliqué lors du chargement restera un paramètre clé du test. Les études concernant les laitons biphasés (Hintz, et al., 1986) en milieu Na_2SO_4 1 M qui utilisent une déformation constante et un courant imposé (8 A) appuient l'hypothèse qu'un chargement constant, même faible, et une polarisation pourraient mener à la rupture du matériau par fissuration dans les solutions de NaNO_3 .

2.3.2. Caractérisation et quantification de l'endommagement

Afin de caractériser et quantifier l'endommagement après un test de CSC, plusieurs approches sont développées.

2.3.2.1. Type de fissures

Le type de fissures peut être déterminé par simple observation des faciès de rupture. Dans les milieux NaNO_3 (Fernandez, et al., 2011) et NaNO_2 (Rebak, et al., 1988), les fissures transgranulaires sont le plus souvent observées dans les laitons monophasés α . La fissuration intergranulaire est rencontrée dans les milieux ammoniacaux.

Pour les laitons biphasés, les fissures de corrosion sous contrainte (Hintz, et al., 1985) (Hintz, et al., 1986), obtenues dans différents milieux (Eau distillée, Na_2SO_4), suivent le plus souvent un chemin préférentiel aux interphases α/β' , mais aussi transgranulaire β' que l'on retrouve sur les composants de robinetterie gaz ayant fissuré en service, et ayant subi le test SROB 100 NF. Le milieu ne semble donc pas être un facteur de premier ordre sur la morphologie de fissures observées. Dans tous les cas, la « zone faible » d'un point de vue microstructural, et pour ce qui concerne la résistance à la CSC, semble se situer dans la phase β' et à l'interphase α/β' . La morphologie de l'endommagement restera cependant un paramètre important pour valider la représentativité du test, approche qui sera basée sur la comparaison de l'endommagement généré par le test et de l'endommagement obtenu en service.

2.3.2.2. Vitesse de rupture

La vitesse de propagation de fissures (CPR, Crack propagation rate) peut être calculée expérimentalement en divisant la longueur de fissure, c'est-à-dire la profondeur de la partie fragile du faciès de rupture, par le temps à rupture. Ce calcul peut par exemple être fait à partir de la Figure I-16, quand les zones de rupture par CSC sont très différentes des zones de rupture mécanique (normalement purement ductile) (Fernandez, et al., 2011) Les faciès de rupture offrent donc une quantité d'informations importante sur la cinétique de la rupture.

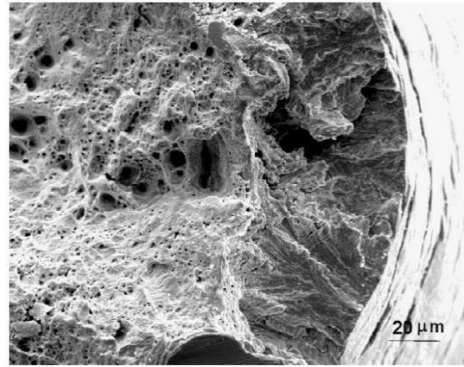


Figure I-16 : Faciès de rupture d'un laiton α Cu-20Zn déformé jusqu'à rupture à une vitesse de $2 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ dans une solution de NaNO_3 1 M, pH = 12, à un potentiel de 0.32 V/ESH. (Fernandez, et al., 2011)

De plus, le suivi de paramètres macroscopiques peut s'avérer intéressant vis-à-vis de la vitesse de propagation ou d'initiation de fissures. (Hintz, et al., 1986) montre que le suivi de la charge, lors de tests à déformation imposée, permet d'obtenir des données sur la propagation de la fissure dans le matériau. Plus la charge diminue rapidement, plus la fissure se propage rapidement. Les travaux montrent que la vitesse de propagation est fonction de la polarisation. La fissure se propage sous polarisation anodique tandis qu'elle est stoppée sous polarisation cathodique. Dans le cas de chargement constant, méthodologie privilégiée dans cette étude, le suivi de la déformation pourra donner également des informations pertinentes sur la vitesse de propagation des fissures.

2.3.3. Mécanismes de corrosion sous contrainte

2.3.3.1. Généralités

La littérature n'est pas très étendue sur les laitons biphasés pour dégager un mécanisme de CSC applicable, sans étude supplémentaire, au matériau d'étude. (Galvele, 2000) a partagé très schématiquement les phénomènes de CSC en trois groupes selon le type de matériau :

1^{er} groupe : Les métaux ayant un chemin pré-existant sensible à la corrosion où la fissure se propage préférentiellement. Dans ces cas-là, la littérature s'accorde généralement sur des mécanismes de dissolution anodique générant la CSC.

2^{ème} groupe : Les métaux formant des hydrures fragiles. La propagation de fissures est alors causée par le caractère fragile de ces hydrures. Il est possible d'élargir ce groupe aux différents mécanismes de fragilisation par l'hydrogène.

3^{ème} groupe : Les alliages qualifiés d'« homogènes » où des fissures intergranulaires et/ou transgranulaires sont observées. Le terme « homogènes » peut toutefois être remis en cause. Les joints de grains présents dans le matériau restent un facteur d'hétérogénéité et seul un monocristal se rapproche du matériau homogène. Dans ces cas-là, des mécanismes de dissolution anodique, de clivage discontinu, de mobilité de surface, et d'autres peuvent être avancés pour expliquer les fissures observées.

Les mécanismes proposés privilégient alors un des processus élémentaires présents en condition de CSC (Figure I-17).

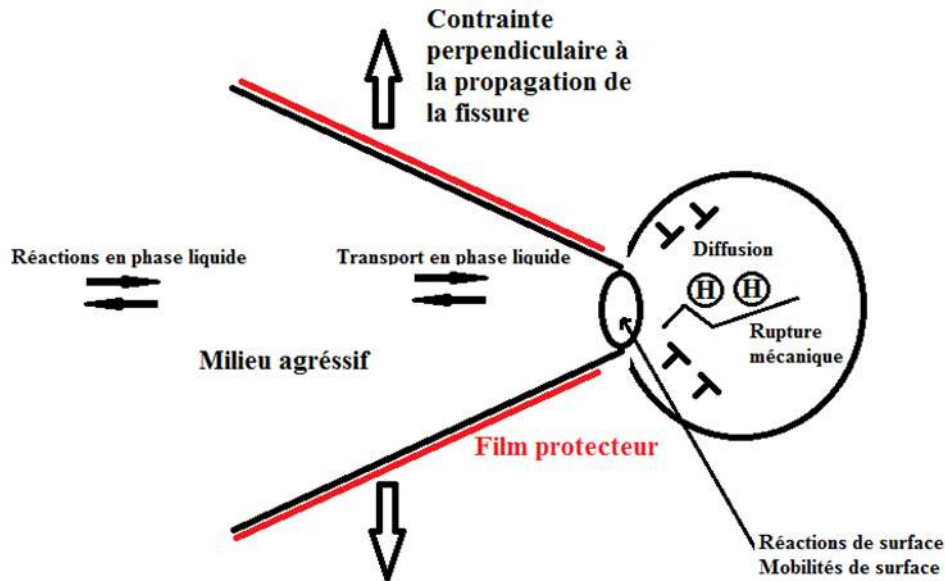


Figure I-17 : Processus élémentaires intervenant lors de phénomènes de CSC

2.3.3.2. Mécanismes de CSC et laitons monophasés α

Ainsi, plusieurs modèles sont proposés pour expliquer l'endommagement par CSC constaté sur les laitons monophasés α , matériaux *a priori* homogènes, appartenant au troisième groupe (Galvele, 2000). Les deux modèles suivants sont les plus souvent cités :

Un mécanisme discontinu de clivage proposé par (McEvily, et al., 1965) (Newman, et al., 1989) (Sieradzki, et al., 1985) (Zhang, et al., 2009). Une fissure se forme à travers un film de surface, généralement de type oxyde fragile. Dans le cas des laitons, il est possible de penser à une couche superficielle dézincifiée, déjà éventuellement chargée mécaniquement du fait du changement de composition (2.2.2). La vitesse de formation de la fissure est suffisante pour pénétrer l'alliage sous-jacent. Le métal mis à nu se passive à nouveau et d'autres cycles passivation/rupture peuvent s'enchaîner, synonyme de propagation de la fissure.

Un mécanisme continu contrôlé par la diffusion/mobilité de surface proposé par (Galvele, 1987) (Galvele, 1993) (Galvele, 2000). Une fissure s'initie et se propage par capture des lacunes en fond de fissure sous l'effet du champ de contrainte. Des processus de dissolution ou d'adsorption peuvent être les sources de lacunes. Toute discontinuité observée est alors attribuée à de la rupture mécanique résultant de la CSC développée. En d'autres termes, les modifications de champs de contrainte induites par la propagation de fissure peuvent tout de même être la cause de discontinuité même si le processus d'affaiblissement est continu.

D'autres modèles, plus ou moins proches, existent comme le modèle d'injection de lacunes proposé par (Jagodzinski, et al., 2000) mais sont moins souvent cités. Pour plusieurs raisons, les travaux de (Rebak, et al., 1988) montrent qu'un mécanisme contrôlé par la diffusion de surface semble être plus adapté que le mécanisme discontinu de clivage pour les laitons monophasés α .

2.3.3.3. Mécanismes de CSC et laitons biphasés α, β'

Pour ce qui concerne le matériau d'étude, des mécanismes de corrosion sous contrainte incluant des processus de dissolution anodique sont vraisemblablement attendus : d'une part du fait du caractère biphasé du matériau (couplage galvanique entre phases), et d'autre part du fait de la présence de globules de plomb (couplage galvanique entre phases et globules). Dans ces cas-là de CSC, le terme de corrosion assistée par la contrainte est souvent employé. La contrainte ne fait alors qu'amplifier un phénomène de dissolution existant. Cependant, la sensibilité des laitons biphasés à d'autres mécanismes de corrosion sous contrainte par des processus plus complexes ne doit pas être exclue, et cela d'autant plus qu'une dissolution sélective de la phase β' ne peut pas expliquer complètement la progression rapide de fissures généralement observée (propagation de fissures intergranulaires et transgranulaires) avec très peu d'élargissement de la fissure. D'autres mécanismes seront donc à prendre en compte couplant corrosion assistée par la contrainte et mécanismes de fissuration plus complexes, où le couplage des effets de contrainte mécanique et de corrosion est nécessaire pour générer l'endommagement.

Les travaux effectués sur la CSC des laitons biphasés α, β' (Whitaker, et al., 1948) (Hintz, et al., 1986) (Hintz, et al., 1985) apportent de premières informations sur ces mécanismes plus complexes. Les analyses du comportement électrochimique des laitons durant des essais de CSC, des faciès de rupture et de la morphologie des fissures montrent que le comportement d'un laiton biphasé comporte des similarités avec celui d'un laiton monophasé. Les mécanismes menant à la fissuration sont donc potentiellement les mêmes dans les phases α et β' du laiton.

Deux mécanismes seraient privilégiés d'après la littérature :

-Un mécanisme de mobilité/diffusion de surface proposé par (Galvele, 1993) comme décrit précédemment (2.3.3.2)

-Un mécanisme d'adsorption et/ou d'autres interactions avec des espèces de l'environnement qui fragiliseraient le matériau, mécanisme proposé par (Uhlig, et al., 1975). L'absorption d'espèces endommageantes sur des défauts de surface appropriés permettrait de diminuer les forces de liaison entre atomes métalliques expliquant l'obtention de fissures. Ce mécanisme bien que sommaire et ancien se rapproche des théories développées sur la dissolution des minéraux/céramiques incluant une adsorption initiale des espèces en surface (généralement limitante), suivie de la formation de couches diffusives permettant la dissolution.

L'analyse de l'endommagement et des facteurs de premier ordre menant aux phénomènes de CSC développés lors du test permettront de proposer un mécanisme de corrosion sous contrainte, sur la base de la bibliographie existante décrite précédemment.

Conclusions

Cette synthèse bibliographique a été la première étape dans la démarche entamée pour concevoir un test accéléré de sensibilité à la CSC des laitons biphasés. La synthèse des connaissances acquises sur le matériau a permis une meilleure compréhension de sa microstructure, de ses propriétés mécaniques, de son comportement en corrosion et en corrosion sous contrainte.

Les résultats présents dans la littérature ont suggéré qu'il peut exister une grande variété de microstructures (taille, acicularité des grains), de propriétés mécaniques (dépendantes de l'écroutissage, grenailage, recuit) et de comportement en corrosion en fonction de l'histoire thermomécanique vécue par le matériau.

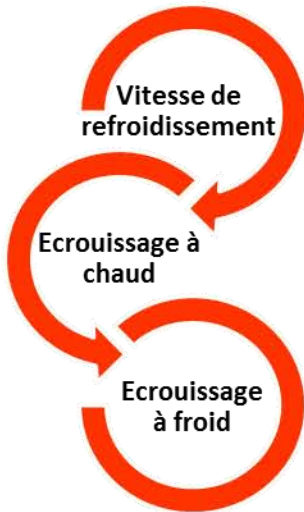
La littérature est peu étendue dans le domaine de la corrosion et de la corrosion sous contrainte des laitons biphasés α, β' au plomb ; de ce fait, les mécanismes de CSC ne sont pas clairement identifiés pour ces matériaux.

Cependant, la connaissance des mécanismes de CSC proposés pour des matériaux proches du matériau d'étude (laitons monophasés α) dans les solutions de NaNO_3 et ceux proposés dans divers environnements pour les laitons α, β' ont permis d'envisager à la fois l'élaboration d'un nouveau test de sensibilité à la corrosion sous contrainte dans un milieu innovant à base de NaNO_3 , mais aussi d'identifier les mécanismes de corrosion et de CSC correspondants.

Les conclusions sont récapitulées par la synthèse graphique de la page suivante.

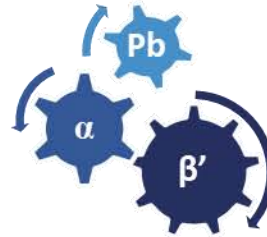
Perspectives

L'approche expérimentale, décrite dans le chapitre suivant, a consisté tout d'abord à caractériser la microstructure du matériau de référence, en s'appuyant sur un large panel de techniques expérimentales, afin d'inclure ces données dans le modèle d'endommagement du matériau en corrosion (Chapitre III.) et en corrosion sous contrainte (Chapitre IV.). L'influence de la microstructure dans ces modèles d'endommagement est ensuite tout particulièrement étudiée dans le Chapitre V.



01 Mise en forme de la robinetterie

- Fonderie en lingot
- Filage à chaud et calibrage à froid demi-produit
- Matriçage à chaud robinets
- Ebavurage/grenaillage
- Usinage/décolletage

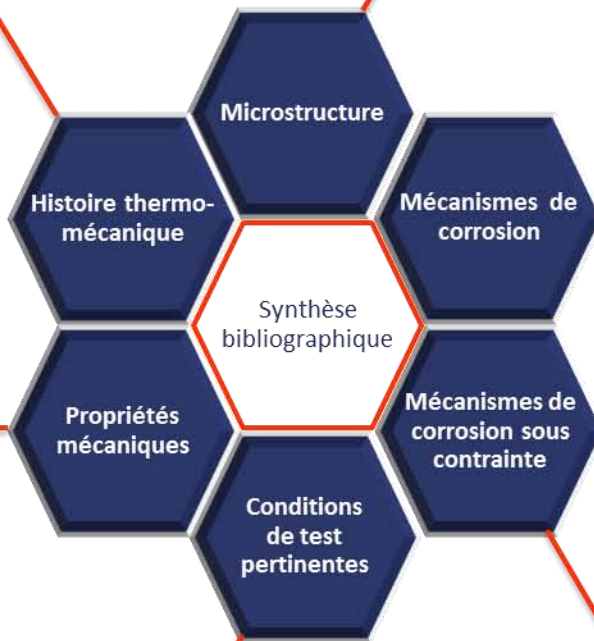
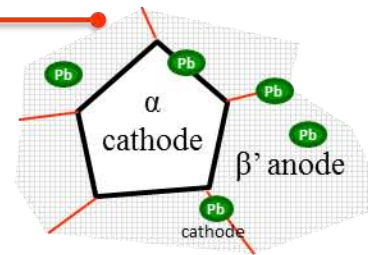


02 Laiton Biphasé au Pb

- Phase β' CC enveloppante
- Phase α CFC précipitante
- Globule de Pb (+ usinabilité)
- Présence potentielle de martensite/bainite/ ω

03 Dissolution

- Préférentielle (dézincification)
 - Redéposition
 - Diffusion volumique
- Dissolution simultanée
- Couplages galvaniques locaux



06 Haute Ductilité

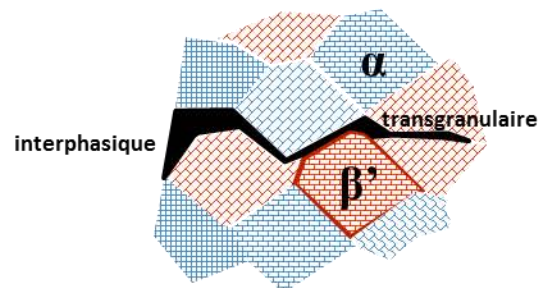
- Phase β' durcissante
- Effet de la taille de grains
- Effet de l'écroissage
- Effet de la proportion α/β'

05 CSC accélérée par

- Solutions ammoniacales \rightarrow abandonnées
- Solution de $\text{NaNO}_3 \rightarrow$ + pertinente
- Charge uni-axiale constante pour fissure traversante
- Application d'un potentiel anodique

04 Fissuration par mécanismes de

- Mobilité de surface
- Adsorption d'espèces endommageantes
- Clivage par rupture de film fragile
- Morphologie de fissure : Interphasique / transgranulaire suivant les milieux



3. Références

- Alvarez, M. G., et al. 2005.** Passivity breakdown and stress corrosion cracking of alpha-brass in sodium nitrite solutions. *Corrosion Science*. 2005, Vol. 47, pp. 1643-1652.
- Arnaud, D., et al. 2012.** *Propriétés du cuivre et de ses alliages*. s.l. : Techniques de l'ingénieur, 2012.
- Ashour, E. A. et Ateya, B. G. 1995.** The effect of phosphates on the susceptibility of alpha-brass to stress corrosion cracking in sodium nitrite. *Corrosion Science*. 1995, Vol. 37, 3, pp. 371-380.
- Assouli, B. 2002.** Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin. *Thèse de doctorat*. 2002.
- ASTM G129-00 (2006).** ASTM International. *Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking*.
- Baro, G. et Gleiter, H. 1973.** On the structure of incoherent interphase boundary between FCC/BCC Crystal. *Acta Metallurgica*. 1973, Vol. 21, pp. 1405-1408.
- Birley, S. S. et Tromans, D. 1981.** Stress corrosion cracking of Beta-brasses in water. *Metallurgical transactions A*. July 1981, Vol. 12A, pp. 1215-1222.
- Biton, M., et al. 2006.** On the electrochemical behavior and passivation of copper and brass (Cu70/Zn30) electrodes in concentrated aqueous KOH solutions. *Journal of the Electrochemical Society*. 2006, Vol. 153, 12, pp. B555-B565.
- Brandl, E., et al. 2009.** Stress corrosion cracking and selective corrosion of copper-zinc alloys for the drinking water installation. *Materials and Corrosion*. 2009, Vol. 60, 4.
- Bumbulis, J. et Graydon, W. F. 1962.** Dissolution of brass in sulfuric acid solution. *Journal of the Electrochemical Society*. 1962, Vol. 109, 12, pp. 1130-1134.
- Buron, C. 1977.** Contribution à l'étude de certains types de transformations structurales dans les laitons. *Thèse de doctorat*. 1977.
- Buron, C. 1974.** DEA Chimie Structurale. Besançon, 1974.
- Burzynska, L. 2001.** Comparison of the spontaneous and anodic processes during dissolution of brass. *Corrosion science*. 2001, Vol. 43, pp. 1053-1069.
- Carranza, R. M. et Galvele, J. R. 1988.** Repassivation kinetics in stress corrosion cracking - II. Alpha-brass in non-ammoniacal solutions. *Corrosion Science*. 1988, Vol. 28, 9, pp. 851-865.
- Cole, A. T., Newman, R. C. et Sieradzki, K. 1988.** A comparison and evaluation of 'bare surface' electrochemical techniques for the investigation of stress corrosion cracking in alpha brass. *Corrosion Science*. 1988, Vol. 28, 1, pp. 109-118.
- Fernandez, S. A. et Alvarez, M. G. 2011.** Passivity breakdown and stress corrosion cracking of alpha-brass in sodium nitrate solution. *Corrosion Science*. 2011, Vol. 53, pp. 82-88.
- Galvele, J. R. 1987.** A stress corrosion mechanism based on surface mobility. *Corrosion Science*. 1987, 27, pp. 1-33.
- Galvele, J. R. 2000.** Recent developments in the surface mobility stress corrosion cracking mechanism. *Electrochimica Acta*. 2000, 45, pp. 3537-3541.
- Galvele, J. R. 1976.** Transport processes and the mechanism of pitting of metals. *Journal Electrochemical Society*. 1976, Vol. 123, pp. 464-474.
- Galvele, J. R. 1993.** Surface mobility mechanism of stress corrosion cracking. *Corrosion science*. 1993, 35, pp. 419-434.

Garg, R., Ranganathan, S. et Suwas, S. 2010. Effect of mode of rolling on development of texture and microstructure in two-phase ($\alpha+\beta$) brass. *Materials Science and Engineering*. 2010, Vol. A527, pp. 4582-4592.

Heidersbach, R.H.JR et Verink, E.D.JR. 1972. The dezincification of alpha and beta brasses. *Corrosion*. 1972, Vol. 28, 11, pp. 397-418.

Hintz, M. B., et al. 1986. Further observations of SCC in alpha-beta brass: Considerations regarding the appearance of crack arrest markings during SCC. *Metallurgical Transactions A*. June 1986, Vol. 17A, pp. 1081-1086.

Hintz, M. B., Nettleton, L. J. et Heldt, L. A. 1985. Stress corrosion cracking of alpha-beta brass in distilled water and sodium sulfate solutions. *Metallurgical Transactions A*. May 1985, Vol. 16A, pp. 971-978.

Hornbogen, E., Segmüller, A. et Wasserman, G. 1957. *Z. Metallkunde*. 1957, Vol. 47, p. 379.

Hsu, Y. F., Wang, W. H. et Wayman, C. M. 1999. Microstructure and martensitic transformations in a dual-phase alpha/beta Cu-Zn Alloy. *Metallurgical and materials transactions A*. 1999, Vol. 30A, pp. 729-739.

Jagodzinski, Y., et al. 2000. Internal friction study of environmental effects on metals and alloys. *J. Alloys Compd*. 2000, Vol. 310, pp. 256-260.

Jolley, W. et Hull, D. 1963-64. *J. Inst. Metals*. 1963-64, Vol. 92, pp. 129-135.

Kagetsu, T. J. et Graydon, W. F. 1963. Dissolution of brass in sulfuric acid solutions. II. 95/5 brass. *Journal of the Electrochemical Society*. 1963, Vol. 110, 7, pp. 709-711.

Kubo, H., Cornelis, I. et Wayman, C.M. 1980. Morphology and characteristics of spinodally decomposed Beta-brass. *Acta metallurgica*. 1980, Vol. 28, pp. 405-416.

Kumar, S., et al. 2007. Effect of lead content on the dezincification behaviour of leaded brass in neutral and acidified 3.5% NaCl solution. *Materials Chemistry and Physics*. 2007, Vol. 106, pp. 134-141.

Lee, S. Y., et al. 2003. Effect of thermomechanical processing on grain boundary characteristics in two phase brass. *Materials Science and Engineering*. 2003, Vol. A363, pp. 307-315.

Lu, H., Gao, K. et Chu, W. 1998. Determination of tensile stress induced by dezincification layer during corrosion for brass. *Corrosion Science*. 1998, Vol. 40, 10, pp. 1663-1670.

Malki, B., Legris, A. et Gorse, D. 1999. Threshold stress for crack initiation in yellow brass immersed in sodium nitrite solutions. *Corrosion Science*. 1999, Vol. 41, 6, pp. 1031-1035.

Mapelli, C., et al. 2013. Influence of the residual stresses induced by tool wear on the failure of brass electro-valves. *Engineering Failure Analysis*. 2013, Vol. 27, pp. 141-149.

Mapelli, C., Gruttadauria, A. et Bellogini, M. 2010. Analysis of the factors involved in failure of a brass sleeve mounted on an electro-valve. *Engineering Failure Analysis*. 2010, Vol. 17, pp. 431-439.

Mattsson, E., Holm, R. et Hassel, L. 1988. Amonia test for stress corrosion resistance of copper alloys. [éd.] Eds. P.E. Francis and T.S. LEE. *The use of synthetic environments for corrosion testing, ASTM STP 970*. American Society for Testing and Materials, 1988, pp. 152-164.

Mattsson, E., Landgren, W. et Rask, S. 1968. Stress corrosion cracking of brass tests representative of different cases in practice. *5th Scandinavian Corrosion Congress*. 1968.

Mazille, H. 1994. Corrosion galvanique et sélective. In *Dabosi, F.; Beranger, G.; Baroux, B.; Corrosion localisée*. Editions de Physique, 1994, p. 380.

- McEvily, A.J. et Bond, A.P. 1965.** On the initiation and growth of stress corrosion cracks in tarnished brass. *Journal of the electrochemical society*. 1965, Vol. 112, 2, pp. 131-138.
- Morales, J., et al. 1995b.** A comparative study on the passivation and localized corrosion of alpha and beta brass in borate buffer solutions containing sodium chloride. II. X-ray Photoelectron and Auger electron spectroscopy data. *Corrosion Science*. 1995b, Vol. 37, 2, pp. 231-239.
- Morales, J., et al. 1995a.** A comparative study on the passivation and localized corrosion of alpha, beta and alpha-beta brass in borate buffer solutions containing sodium chloride. I. Electrochemical data. *Corrosion Science*. 1995a, Vol. 37, 2, pp. 221-229.
- Namboodhiri, T. K. G., et al. 1982.** The dezincification of brasses in concentrated ammonia. *Corrosion Science*. 1982, Vol. 22, 11, pp. 1037-1042.
- Newman, R.C., Shahrabi, T. et Sieradzki, K. 1989.** Film induced cleavage of alpha-brass. *Scripta metallurgica*. 1989, Vol. 23, p. 71.
- Normalisation Française. Juin 2008.** Cuivre et alliages de cuivre - Inventaire des compositions et des produits - XP CEN/TS 13388. Juin 2008.
- Novion, C.-H. et Lesueur, D. 1979.** L'état métallique- Propriété atomique. *Techniques de l'ingénieur*. 1979, m 35.
- Pchel'nikov, A. P., et al. 1981.** A study of the kinetics and mechanism of brass dezincification by radiotracer and electrochemical methods. *Electrochimica Acta*. 1981, Vol. 26, 5, pp. 591-600.
- Pickering, H.W. 1983.** Characteristic features of alloy polarization curves. *Corrosion Science*. 1983, Vol. 23, 10, pp. 1107-1120.
- Pickering, H.W. et Kim, Y.S. 1982.** De-alloying at elevated temperatures and at 298 K - Similarities and differences. *Corrosion Science*. 1982, Vol. 22, 7, pp. 621-635.
- Pickering, H.W. et Wagner, C. 1967.** Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble metal. *Journal of the Electrochemical Society*. July 1967, Vol. 114, 7, pp. 698-706.
- Pops, H. et Massalki, T. B. 1967.** *Acta metallurgica*. 1967, Vol. 15, pp. 1770-1773.
- Pourbaix, M. 1974.** Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 2nd Edition, NACE, Houston, Texas, 1974, pp. 1-664.
- Prasetyo, A., Reynaud, F. et Warlimont, H. 1976.** Omega phase in quenched Beta brass and its relation to elastic anomalies. *Acta metallurgica*. 1976, Vol. 24, pp. 1009-1016.
- Pugacheva, N. B., et al. 2006.** Structural and phase transformation in $\alpha + \beta$ brasses. *Metally*. Pleiades Publishing, 2006, Vol. 2006, 3, pp. 239-248.
- Pugh, E. N. et Green, J. A. S. 1971.** The role of cupric complex ions in the dissolution and stress-corrosion cracking of alpha-brass in non tarnishing aqueous ammonia. *Metal Trans*. 1971, Vol. 2, p. 3129.
- Raynor, G. V. 1944.** *Institute of Metals*. 1944.
- Rebak, R.B., Carranza, R.M. et Galvele, J.R. 1988.** The stress corrosion cracking mechanism of α -brass in NaNO₂ solutions. *Corrosion Science*. 1988, Vol. 28, 11, pp. 1089-1106.
- Reynolds Jr., S.D. et Pement, F.W. 1974.** Corrosion failures of tubing in power plant auxiliary heat exchangers. *Mater. Performance*. 1974, Vol. 13, 9, p. 21.
- Shinoda, S. et Amado, J. A. 1960.** *Trans Japan Inst. Metals*. 1960, Vol. 1, pp. 54-57.
- Sieradzki, K. et Newman, R. G. 1985.** Brittle behavior of ductile metals during stress-corrosion cracking. *Philosophica Magazine A*. 1985, Vol. A51, 1, pp. 95-132.

- Srinivasan, G.R. et Hepworth, M.T. 1971.** The cristallography of the bainite transformation in beta brass. *Acta metallurgica*. 1971, Vol. 19, pp. 1121-1131.
- Trapied, G. 2012a.** *Mise en forme du cuivre et des alliages de cuivre*. s.l.: Techniques de l'ingénieur, 2012a.
- Trapied, G. 2012b.** *Traitements thermiques du cuivre et de ses alliages*. s.l.: Techniques de l'ingénieur, 2012b.
- Tyurin, A. G. et Shrainer, A. A. 2007.** Thermodynamics of chemical and electrochemical stability of brasses. *Protection of metals*. 2007, Vol. 43, 3, pp. 313-319.
- Uhlig, H., Gupta, K. et Liang, W. 1975.** Critical potentials for stress corrosion cracking of 63-37 brass in ammoniacal and tartrate solutions. *Journal of Electrochemical Society*. 1975, Vol. 122, 3, pp. 343-350.
- Whitaker, M.E., Voce, E. et Bailey, A.R. 1948.** *Metallurgia*. 1948, Vol. 39, p. 21.
- Yasuda, H.Y., Sakata, T. et Umakoshi, Y. 1999.** Variant selection in transformation texture from β to α phase in Cu-40 Mass% Zn alloy. *Acta Metallurgica*. 1999, Vol. 47 n°6, pp. 1923-1933.
- Yu, J. et Parkins, R. N. 1987b.** Stress corrosion crack propagation in alpha-brass and copper exposed to sodium nitrite solutions. *Corrosion Science*. 1987b, Vol. 27, 2, pp. 159-182.
- Yu, J., et al. 1987a.** Stress corrosion crack initiation in alpha-brass exposed to sodium nitrite solutions. *Corrosion Science*. 1987a, Vol. 27, 2, pp. 141-157.
- Zhang, C., et al. 2009.** Tarnishing film-induced brittle cracking of brass. *Journal of Materials Research*. 2009, Vol. 24, 7, pp. 2409-2415.

Chapitre II. Matériaux et Méthodes

CHAPITRE II. MATERIAUX ET METHODES.....	53
1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	57
1.1. Caractérisation microstructurale.....	57
1.1.1. Métallographie.....	57
1.1.2. Autres outils de caractérisation de la microstructure.....	58
1.1.3. Composition chimique.....	60
1.2. Caractérisation des propriétés mécaniques.....	60
1.2.1. Dureté.....	60
1.2.2. Traction.....	61
1.2.3. Mesures de contraintes résiduelles.....	62
1.3. Caractérisation électrochimique.....	62
1.4. Caractérisation du comportement en CSC.....	64
1.5. Essais de déflexion.....	66
1.6. Description et quantification des phénomènes de corrosion.....	67
1.7. Utilisation et élaboration de microstructures représentatives.....	69
2. CARACTERISATION METALLURGIQUE DU MATERIAU DE REFERENCE.....	70
2.1. Métallographie.....	70
2.2. Cristallographie.....	73
2.3. Chimie.....	78
3. CARACTERISATION DES PROPRIETES MECANIQUES DU MATERIAU DE REFERENCE.....	80
3.1. Etat brut.....	80
3.1.1. Echelle macroscopique.....	80
3.1.2. Echelle microscopique.....	83
3.2. Etat détensionné.....	85
4. REFERENCES.....	89

La démarche mise en œuvre dans cette étude repose sur un ensemble de techniques expérimentales (métallographie, mesures de propriétés mécaniques et électrochimiques...) décrites dans la partie 1. de ce chapitre. Ces techniques ont d'abord été utilisées pour caractériser, le plus précisément possible, le matériau de référence, sur lequel les mécanismes de corrosion et de corrosion sous contrainte seront ensuite étudiés. Ces mêmes techniques expérimentales ont été utilisées pour répondre aux objectifs des chapitres III., IV., et V., où l'analyse de l'endommagement en corrosion et en corrosion sous contrainte du matériau d'étude est menée. Le matériau de référence choisi correspond à un laiton α, β' issu d'une barre de matricage de 65 mm de diamètre, de composition normalisée CuZn40Pb2 (CW617N). Les caractéristiques microstructurales et mécaniques de ce matériau à l'état sain (i.e. de sortie de fabrication) sont répertoriées dans la Partie 2. de ce chapitre.

1. Techniques expérimentales

1.1. Caractérisation microstructurale

1.1.1. Métallographie

Différentes préparations métallographiques ont été sélectionnées d'après la bibliographie (cf. Annexes) et ajustées pour permettre l'observation de la microstructure du matériau d'étude.

La première étape de préparation est un polissage mécanique graduel (Tableau II-1) jusqu'au polissage dit « miroir ».

Tableau II-1. Paramètres de polissage

Papier	SiC	SiC	SiC	MD- Dur	MD Nap	MD Nap
Grade	1200	2400	4000	Diamant 3 μm	Diamant 1 μm	Eau distillée Alumine 0.5 μm
Remarque	Optionnelle suivant l'état initial	Force appliquée limitée pour ne pas incruster de particules de silicium				Optionnelle, suivi d'un polissage à l'eau
Automatique	2 min 300 t/min 20 N	4 min 300 t/min 15 N	4 min 300 t/min 15 N	6 min 150 t/min 20 N	6 min 150 t/min 20 N	10 min 150 t/min 15 N

Ces étapes sont réalisées la plupart du temps manuellement avec une vitesse de polissage de 300 t/min. Une attention particulière est apportée à la force appliquée lors des dernières étapes de polissage SiC, pour éviter l'incrustation de carbure de silicium dans l'alliage (faible dureté des alliages de cuivre). Dans le cas d'un polissage automatique, les paramètres utilisés sont décrits dans la dernière ligne du Tableau II-1.

La deuxième étape de préparation consiste à révéler la microstructure par attaque chimique. Plusieurs solutions d'attaques se sont avérées utiles afin de révéler les différents aspects de la microstructure. Ces solutions sont décrites dans le Tableau II-2.

Tableau II-2. Paramètres d'attaque chimique

Nom de l'attaque	Chlorure de Fer	Klemm I	Klemm II	Beraha
Composition	100 mL d'eau	27 g Na ₂ S ₂ O ₃	27 g Na ₂ S ₂ O ₃	240 g Na ₂ S ₂ O ₅ 5 H ₂ O
	5 g FeCl ₃	1 g K ₂ S ₂ O ₅	5 g K ₂ S ₂ O ₅	24 g acetate de Pb
	2 mL HCl	50 mL H ₂ O	50 mL H ₂ O	30 g C ₆ H ₈ O ₇
				1000 mL H ₂ O
Temps	20 s-1 min	2-3 min	8-9 min	1-9 min
Aspects de la microstructure révélés	Révèle les phases avec une différence de contraste (Noir β', blanche α)	Grains β' colorés suivant l'orientation cristalline	Grains α colorés suivant l'orientation cristalline	Grains α,β', colorés suivant l'orientation cristalline

La microstructure est ensuite étudiée principalement par microscopie optique (MA200 NIKON) en champ clair ou en lumière polarisée ainsi que par observation au microscope électronique à balayage (MEB, LEO435VP LEO) en mode électrons secondaires ou rétrodiffusés.

1.1.2. Autres outils de caractérisation de la microstructure

La microstructure de l'alliage a également pu être étudiée à une échelle plus fine, afin d'atteindre l'échelle de la structure cristalline, grâce aux techniques suivantes :

- (i) La diffraction des rayons X (SEIFERT - XRD 3000TT)
 - (ii) La microscopie électronique à balayage (MEB JEOL JSMM-7100T TSLV) couplée à une analyse par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD-Electron BackScatter Diffraction) et à l'analyse dispersive en énergies de rayons X (EDS- Electron dispersive X-ray Spectroscopy - SDD X-Max 80 mm² Oxford Instruments AZtecEnergy)
 - (iii) La microscopie électronique en transmission (MET- JSM 2100F, microscope 200 kV à haute résolution) couplée à l'analyse dispersive en énergies de rayons X (EDS-SDD Brucker)
- (i) Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées après un polissage miroir manuel (Tableau II-1) avec une incidence θ - θ (de $2\theta = 20^\circ$ à 120°). Un pas de 0.05° pour un temps d'acquisition par point de 8 secondes a été utilisé, permettant d'observer avec une précision suffisante les principaux pics des phases en présence. Les analyses ont été réalisées avec une anode de Cu, une tension de 40kV et un courant de 30mA. La calibration de l'appareil a été effectuée grâce à un étalon de silicium (NIST).
- (ii) Les analyses EBSD ont nécessité une préparation spécifique du matériau analysé, privilégiant un polissage automatique très doux pour limiter au mieux la profondeur de l'écaillage de surface

(Tableau II-3), mais qui nécessite soit une attaque chimique, soit une finalisation par polissage vibratoire relativement long. En effet, l'écrouissage de surface du matériau est difficilement évitable, même lors d'une préparation automatique, du fait de la faible dureté de l'alliage.

Tableau II-3. Préparation de surface pour analyses EBSD

Etapes	Polissage					Finition
Surface	SiC	MD-Dur	MD-Dac	MD-Dac	MD-Nap	Réactifs d'attaque (10s)
Grade	320	DP- Suspension 9µm	DP- Suspension 3µm	DP- Suspension 1µm	OP-S	NH ₄ OH 25mL H ₂ O ₂ 2,5mL H ₂ O 22,5 mL
Force (N)	25	25	15	15	15	Polissage vibratoire
Vitesse (Tour/min)	240- 300	150	150	150	150	MD- Dac Suspension 1µm
Temps min	1	5	5	4	3	6h

Concernant les paramètres utilisés lors de l'analyse EBSD, l'échantillon préparé est observé avec un tilt de 70°, une tension d'accélération de 20 kV. L'analyse EBSD est couplée à une analyse de composition chimique EDS, permettant d'obtenir une cartographie qualitative de répartition des différents éléments. Les déclarations de phases indexées sont décrites dans le Tableau II-4. Les globules de plomb étant très majoritairement déchaussés par la préparation, la phase n'est pas nécessairement déclarée.

Tableau II-4. Déclaration de phases en présence pour cartographie EBSD

Phase α (Otte, 1961)

StructureName=Cu	a=3.6150 Å	$\alpha=90^\circ$
LaueGroup=11	b=3.6150 Å	$\beta=90^\circ$
SpaceGroup=225	c=3.6150 Å	$\gamma=90^\circ$

Phase β' (Shimizu, 1976)

StructureName=Beta CuZn	a=2.95 Å	$\alpha=90^\circ$
LaueGroup=11	b=2.95 Å	$\beta=90^\circ$
SpaceGroup=221	c=2.95 Å	$\gamma=90^\circ$

(iii) Concernant la préparation MET, une lame de laiton de quelques millimètres est obtenue par micro-tronçonnage. Celle-ci est d'abord amincie par polissage manuel (SiC 1200), jusqu'à obtenir une lame d'une centaine de micromètres. Des pastilles sont alors découpées par perforation. Deux types de préparation ont pu être utilisés pour l'étape de finition de préparation MET afin de percer l'échantillon :

- Un amincissement au PIPS (Polisseur ionique haute précision GATAN modèle PIPS 691), après cuvetage de la pastille jusqu'à 50 µm au centre.
- Une attaque électrochimique (Réactif de Struers D2, 4-9 °C, 6 V, 30 secondes) réalisée à l'aide d'un amincisseur électrolytique (Struers Tenupol-5)

Les observations MET sont réalisées grâce à une tension d'accélération de 200 kV.

1.1.3. Composition chimique

L'analyse chimique du matériau de référence a été effectuée par ICP-AES (Induced Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry), pour confirmer d'une part, le bon respect de la norme de composition CW617N du matériau de référence, et pour d'autre part détecter les niveaux d'impuretés seulement majorés par la norme, ou non précisés. Ces analyses ont été menées par le service Analyse et Procédés (SAP) du Laboratoire de Génie Chimique de l'INPT. L'équipement utilisé est l'Ultima 2 – Horiba (ICP-AES). Pour l'analyse, chaque fragment du matériau est pesé puis introduit dans un tube de minéralisation en polypropylène. Le laiton est ensuite dissous par une attaque à l'acide nitrique à chaud puis dosé. Le risque de saturation (précipitation de nouvelles phases) est évité en utilisant un volume de solution suffisant. Les résultats concernant le lot matière CW617N utilisé pour l'étude ont été présentés en introduction.

L'analyse chimique du matériau a été poursuivie, à l'échelle microstructurale par utilisation d'une microsonde Castaing (CAMECA SX50) après polissage miroir du matériau (Tableau II-1). Une tension d'accélération de 15 kV a été utilisée pour un courant de sonde de 20nA, avec un angle de prise de 40°. Cette analyse permet d'analyser les ségrégations chimiques dans le matériau, à l'échelle des phases. La poire d'interaction étant d'environ 8 μm^3 , cette analyse ne permet pas de descendre à l'échelle de l'hétérogénéité potentielle d'un grain.

1.2. Caractérisation des propriétés mécaniques

Les méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques du matériau de référence mises en œuvre sont principalement des mesures de microdureté, et de nanodureté et des tests de traction uniaxiale.

1.2.1. Dureté

Les mesures de microdureté, à l'échelle du matériau biphasé, ont été effectuées à l'aide d'un microduromètre de type BUEHLER-Omnimet 2100 équipé d'un indenteur Vickers. La charge standard appliquée est de 0.1 kg. Les dimensions de l'indent sont mesurées par microscopie optique.

Les tailles de l'indentation permettent d'estimer la dureté de l'alliage par l'Equation 1. (François, 1984)

$$\text{Equation 1. } HV = 2 * F * \frac{\sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g*d^2} \text{ avec}$$

F = Force appliquée (N)

D = Moyenne des diagonales de l'empreinte (mm)

g = 9.80665 m/s², accélération terrestre

Des cartographies de mesures de dureté permettent d'obtenir des informations sur l'homogénéité des matériaux testés, en particulier entre le bord et le cœur du matériau de référence (barre de 65 mm de diamètre).

Les mesures de nanodureté, à l'échelle des phases, ont été effectuées à l'aide d'un nano-indenteur MTS (indenteur Berkovich) à l'ENIT, avec l'aide du Professeur J. Alexis. Une indentation de 500 nm de profondeur est réalisée lors d'une mesure. La déformation est suivie par une jauge capacitive ainsi que la force normale. La méthode utilisée est nommée CSM (Continuous Stiffness Measurement) ; elle permet d'extraire la dureté, ainsi qu'un module d'élasticité tout au long de l'indentation grâce à une oscillation dynamique d'indentation (2 nm) à une fréquence de 45 Hz. L'analyse décrite par (Maciejak, et al., 2007) est la suivante :

La dureté H (MPa) est déterminée par l'Equation 2.

$$\textbf{Equation 2.} \quad H = \frac{F_{max}}{A_c} \text{ avec}$$

F_{max} = mesure de la force appliquée (N)

A_c = aire de contact, qui vaut environ $24,56 * h_c^2$, h_c étant la profondeur de contact (mm^2).

Le module de l'échantillon E (GPa) est déterminé par l'Equation 3.

$$\textbf{Equation 3.} \quad \frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu^2}{E} \text{ avec}$$

E_r = module réduit (GPa)

E_i = module de l'indenteur (GPa)

ν = coefficient de Poisson

ν_i = coefficient de Poisson de l'indenteur

Le module réduit E_r est obtenu par calcul (Equation 4.), après avoir extrait expérimentalement le paramètre $S = \frac{\delta F}{\delta h}$, rigidité du couple échantillon indenteur.

$$\textbf{Equation 4.} \quad S = \beta * \frac{2}{\sqrt{\pi}} * E_r * \sqrt{A_c} \text{ avec}$$

β = facteur de correction géométrique (1.034 pour Berkovich)

Les essais de nanodureté permettent d'appréhender, en première approche, les différences de comportement mécanique des phases présentes dans le matériau.

1.2.2. Traction

Les tests de traction ont été effectués à l'aide d'une machine de traction (MTS) bicolonne, équipée d'une cellule de force de 30 kN. Le test de traction est contrôlé par une vitesse de déplacement standard de la traverse de 0.025 mm/s. La déformation des éprouvettes est suivie par un extensomètre positionné sur la zone utile de l'éprouvette au moyen de couteaux, maintenus par des élastiques. Ceci constitue le test standard de traction utilisé sur les éprouvettes saines ou corrodées.

Les éprouvettes utilisées sont des éprouvettes de type « haltères plates » dont la géométrie est présentée Figure II-1. Le protocole d'obtention des éprouvettes est le suivant : les profils des éprouvettes haltères sont d'abord obtenus par électro-érosion dans les barres de matriçage (suivant des directions déterminées cf. Figure II-1). Un polissage manuel est effectué sur la tranche du profil pour retirer la zone dont la microstructure a été affectée par cette découpe (zone-fondue-échauffée estimée $< 100\mu m$). Les éprouvettes sont ensuite découpées par microtrouçonnage (Lame SiC) dans ce profil avant un polissage manuel des faces jusqu'au grade 4000 SiC.

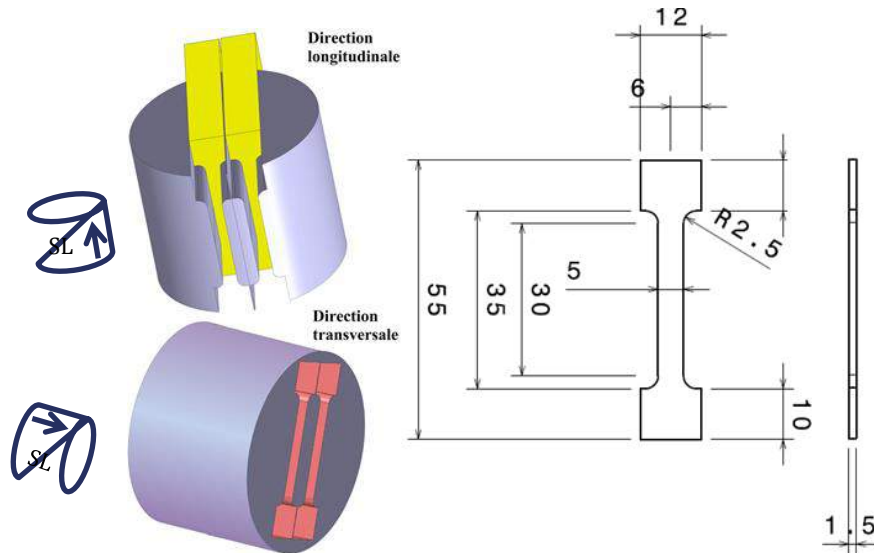


Figure II-1. Profils prélevés par électro-érosion et géométrie des éprouvettes de traction usinées dans les profils

Les techniques expérimentales de caractérisation mécanique ont été utilisées sur le matériau de référence, sur des matériaux corrodés, mais aussi sur d'autres microstructures, à des fins comparatives. Les mécanismes de déformation et de rupture peuvent alors être abordés.

1.2.3. Mesures de contraintes résiduelles

L'analyse des propriétés mécaniques du matériau a pu être complétée par des mesures de contraintes résiduelles effectuées par le CETIM au laboratoire d'Analyse Physique. Deux méthodes ont été expérimentées, la DRX et le perçage incrémental. Il s'agissait de déterminer les contraintes résiduelles de mise en forme des barres et des robinets, ainsi que celles induites par la préparation de surface (polissage mécanique) sur les barres testées.

La texturation du matériau a limité sérieusement les calculs par DRX, les pics de diffraction nécessaires de la phase β' étant absents. Au final, seule l'extrême surface des robinets, appauvrie en Zn et présentant en conséquence un pourcentage de phase α majoritaire, a pu être analysée. Les essais sur les barres et en profondeur des robinets se sont avérés inexploitable. Une pseudo-macrocontrainte de la phase α a été extraite en bord de robinet par la norme EN 15305 relative aux Méthodes d'essais pour l'analyse des contraintes résiduelles par diffraction de rayons X.

La technique du perçage incrémental a été mise en oeuvre dans l'épaisseur d'un robinet matricé sur une zone de serrage. Le diamètre de perçage est de 2 mm. Des rosettes sont utilisées pour suivre la déformation selon les différents axes ; le logiciel METRO du CETIM permet d'extraire ensuite les contraintes résiduelles.

1.3. Caractérisation électrochimique

Sur la base de l'analyse bibliographique, le milieu retenu pour l'étude est une solution de NaNO_3 . Le comportement électrochimique du matériau de référence a donc été évalué dans cette solution. Le premier objectif a été bien évidemment que ce milieu donne satisfaction en termes de reproductibilité et de représentativité de l'endommagement développé pour un test de sensibilité à

la corrosion sous contrainte. Dans cette optique, différentes concentrations ont été testées (0.05 M, 0.1 M, 0.5 M, 1 M) ; les solutions ont été obtenues à partir du produit AnalaR NORMAPUR® ACS, ISO, Reag. Ph. Eur. analytical reagent. Le pH des différentes solutions a été ajusté (10, 11, 12, 13) par addition de NaOH (AnalaR NORMAPUR® ACS, ISO, Reag. Ph. Eur. analytical reagent) avant la sélection d'un milieu de référence (NaNO₃ 0.5 M, pH 11).

L'étude a consisté à étudier dans un premier temps le comportement en corrosion du laiton au potentiel de corrosion ainsi que sous polarisation anodique. Ensuite, des tests de corrosion à potentiel constant ont été menés afin d'étudier qualitativement et quantitativement la sensibilité à la dissolution anodique de l'alliage. La polarisation anodique permet l'accélération des mécanismes élémentaires de corrosion de l'alliage, étudiés préalablement aux mécanismes de CSC, qui couplent mécanismes élémentaires de corrosion et mécanismes élémentaires de rupture mécanique.

Les mesures de potentiel libre (OCP, pour Open Circuit Potential), les courbes de polarisation anodique, ainsi que les tests de corrosion à potentiel constant (sans sollicitation mécanique) ont été réalisés en utilisant un montage électrochimique standard composé d'un potentiostat Bio-logic (VSP) relié à une électrode de référence (électrode au calomel saturée), une contre électrode (platine) et une électrode de travail composée du laiton α, β' dont la surface a été polie au papier 4000 SiC quelques minutes avant le test. Les essais se déroulent dans un bécher rempli avec 300 mL de solution, modérément agitée par un agitateur magnétique, ouvert à l'air. Durant le test, les béchers sont placés dans un bain thermostaté à 23.5 ± 2 °C.

Une seconde approche, préalable à l'étude du comportement en CSC du laiton, a permis de juger de l'influence d'une sollicitation mécanique sur le comportement électrochimique du matériau (potentiel, courbe I-E) et sur les cinétiques de dissolution lors des tests de corrosion à potentiel constant. Celle-ci a été réalisée grâce à un montage de flexion 4 points, présenté Figure II-2, en bécher également. Ce montage présente l'avantage de permettre d'imposer une sollicitation maximale en surface de l'échantillon, sans pour autant favoriser, rapidement, des fissures traversantes, comme attendu lors de mécanisme de corrosion sous contrainte. Ceci est lié à la particularité du champ de contrainte en flexion, qui diminue dans l'épaisseur de l'éprouvette. Un volume de 500 mL de solution corrosive a été utilisé pour immerger complètement les échantillons testés. La géométrie des échantillons mis en flexion est présentée Figure II-2. Lors d'un essai, soit la face en compression, soit la face en traction est exposée comme le montre la Figure II-2, grâce à l'utilisation d'un vernis protecteur. L'influence d'une force de traction et d'une force de compression est étudiée. Le même montage électrochimique standard est également utilisé (Potentiostat, 3 électrodes, agitation magnétique, bain thermostaté).

Un chargement constant a été utilisé afin d'atteindre une contrainte de 140 MPa (cf. Equation 5. (Augustin, 2008)) en surface, correspondant à 70% de la limite élastique à 0.2% (préalablement estimée à 205 MPa par des essais de traction à 10^{-3} s^{-1}). Les déplacements des éprouvettes ont été suivis lors de ces essais grâce à un capteur de déplacement (Keyence-GT2-H12K).

Equation 5.
$$F = \frac{2 \sigma(x_M) I}{e * l} \text{ avec}$$

F = Force appliquée (N)

$\sigma(x_M)$ = Contrainte en surface (MPa)

I = Moment quadratique d'une poutre à section rectangulaire (mm^4) ($I = be^3/12$, b largeur de l'éprouvette (mm), e épaisseur de l'éprouvette (mm))

l = distance intergoupille du système de flexion 4 points (mm) (cf. Figure II-2).

Les procédures pour les mesures électrochimiques mises en œuvre lors de la caractérisation électrochimique étaient les suivantes. Les valeurs de potentiel de corrosion (OCP) ont été suivies dès l’immersion des électrodes. Le potentiel de corrosion est enregistré toutes les 30 secondes. Pour chaque OCP de 900 s, les valeurs présentées sont issues d’une moyenne de trois mesures ; les barres d’erreur sont indiquées sur les courbes. Les courbes de polarisation anodique ou cathodique ont été tracées à partir de la dernière valeur de l’OCP, obtenue après 15 minutes d’immersion, à une vitesse de balayage de 0.070 mV/s (vitesse de référence). Les valeurs de densité de courant correspondent à une moyenne du courant sur les 50% finaux de 10 marches de potentiel, fixé à 50 μ V pour le balayage. Comme pour les mesures d’OCP, la reproductibilité a été testée et confirmée par trois mesures. Pour plus de clarté, une seule courbe est présentée par condition. Pour les tests de corrosion à potentiel constant, le potentiel est également appliqué après 15 minutes d’immersion au potentiel de corrosion. Les valeurs de courant moyen sont enregistrées toutes les 10 minutes.

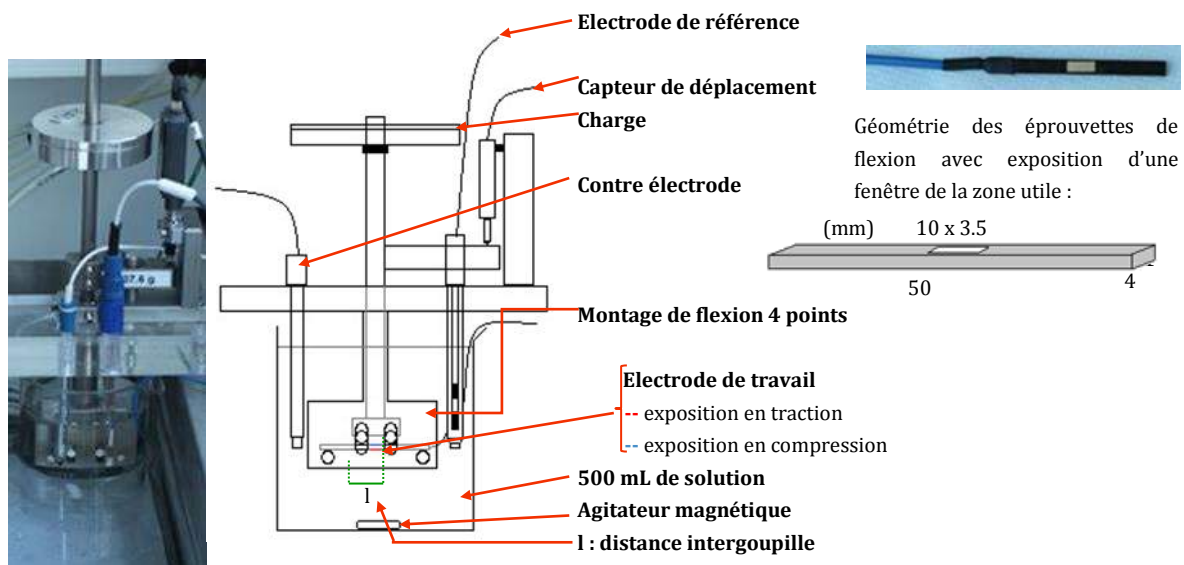


Figure II-2. Montage de Flexion 4 points utilisé pour caractériser le comportement électrochimique sous sollicitation mécanique (OCP, polarisation anodique, test d’immersion à potentiel constant)

1.4. Caractérisation du comportement en CSC

La résistance à la fissuration par CSC du laiton étudié a été évaluée en utilisant le dispositif expérimental de la Figure II-3, élaboré pour l’étude. Il est composé d’une cellule de corrosion de 2.6 L montée sur une machine de traction bicolonne. Un grand volume de solution corrosive (3 L) circule entre cette cellule et un échangeur double paroi qui permet de contrôler la température (22.5 ± 2 °C). Ce montage permet d’appliquer une traction uniaxiale à l’éprouvette : le champ de contrainte est considéré comme homogène (à l’échelle macroscopique) dans l’épaisseur de l’éprouvette, favorisant la propagation de fissures de CSC traversantes.

La géométrie d’éprouvette utilisée est la même que celle de la Figure II-1., pour les tests de traction. Deux fenêtres de 2 cm * 0.4 cm sont exposées à l’électrolyte de part et d’autre de l’éprouvette, le reste de l’éprouvette étant protégé par un vernis protecteur. L’éprouvette est connectée électriquement au potentiostat par un fil de cuivre serti après un perçage dans la tranche d’une de ses têtes. La jonction est également protégée par un vernis protecteur. L’éprouvette est isolée électriquement du reste du montage par des plaquettes d’alumine et des goupilles de zircon

pour éviter tout couplage galvanique avec les mors en titane (Figure II-3). L'alumine étant peu adhérente aux têtes des éprouvettes même après serrage des mors, (léger car il y a un risque de rupture fragile de l'alumine), les éprouvettes sont également maintenues par des goupilles de zirconite reposant sur les congés de l'éprouvette. Ce système évite tout glissement de l'éprouvette lors de la mise en traction. Les mors immergés sont isolés du reste du montage (gaine de téflon) afin d'éviter toute circulation de courant pouvant perturber les mesures de courant effectuées dans la cellule.

Lors d'un essai de CSC, la surface de l'éprouvette est standardisée par polissage SiC (4000). L'éprouvette est mise en place sur le montage puis la cellule est refermée. La solution est mise en circulation (cellule - échangeur double paroi) et ce continuellement durant l'essai, assurant une agitation modérée de la solution. Après 15 minutes d'immersion, la contrainte initiale est appliquée (à une vitesse de déplacement de la traverse de 0.025 mm/s) et le potentiel choisi également. Les essais sont effectués à contrainte initiale imposée, puis par maintien de la charge tout au long de l'essai. La contrainte initiale standard est de 140 MPa, (soit 70% de la limite d'élasticité à 0.2% de déformation, déterminée préalablement par des essais de traction à 10^{-3} s^{-1})

Le dispositif permet de suivre la déformation de l'éprouvette à partir de capteurs de déplacement LVDT ainsi que par le suivi du déplacement de la traverse. Les capteurs LVDT sont fixés sur les deux mors servant à maintenir les éprouvettes (bas et haut) : le différentiel de positionnement des LVDT est enregistré. Une mise en contact directe sur la longueur utile de l'éprouvette donnerait une valeur plus juste du déplacement réel vu par l'éprouvette. Cependant, ce montage testé lors de précédentes études est trop instable du fait de la circulation du liquide, et génère des conditions difficilement maîtrisables à la surface de l'éprouvette (bulles, confinement). Pour pallier cela, le déplacement mesuré par les LVDT a été évalué en comparant celui-ci à des mesures réalisées avec un extensomètre fixé sur l'éprouvette lors d'un essai sans circulation de solution. Les résultats montrent que les LVDT ne permettent pas de s'affranchir de la raideur de flexion des goupilles de zirconite (car elle n'est pas négligeable devant celle du matériau) ainsi que de la déformation des têtes et congés des éprouvettes, lors de la sollicitation mécanique. Les mesures LVDT permettent cependant de valider la stabilité du montage, et des conditions appliquées. Pour extraire une valeur de déformation, une équivalence déplacement traverse/extensomètre a été déterminée, grâce à des essais effectués sous air, couplant mesure de déplacement traverse et mesure par extensomètre. Une procédure de correction de la raideur du montage est donc appliquée ainsi que de soustraction de la déformation des congés pour obtenir une valeur réelle estimée de la déformation de la zone utile lors des essais de CSC.

Enfin, le montage permet également d'avoir un suivi et/ou un contrôle du potentiel de l'éprouvette grâce au montage électrochimique standard à trois électrodes (Référence, contre électrode et électrode de travail), ainsi que d'avoir une mesure des courants. Les mêmes procédures électrochimiques que celles utilisées lors de la caractérisation électrochimique sont appliquées.

Les essais de CSC sont généralement menés à potentiel anodique constant. Si l'essai est conduit jusqu'à rupture, l'application du potentiel est automatiquement et immédiatement arrêtée, grâce à l'ouverture d'un interrupteur piloté par le logiciel MTS, lors de la détection de la rupture (chute de la force < 50 N) ; cela permet de préserver au mieux les faciès de rupture pour les observations ultérieures.

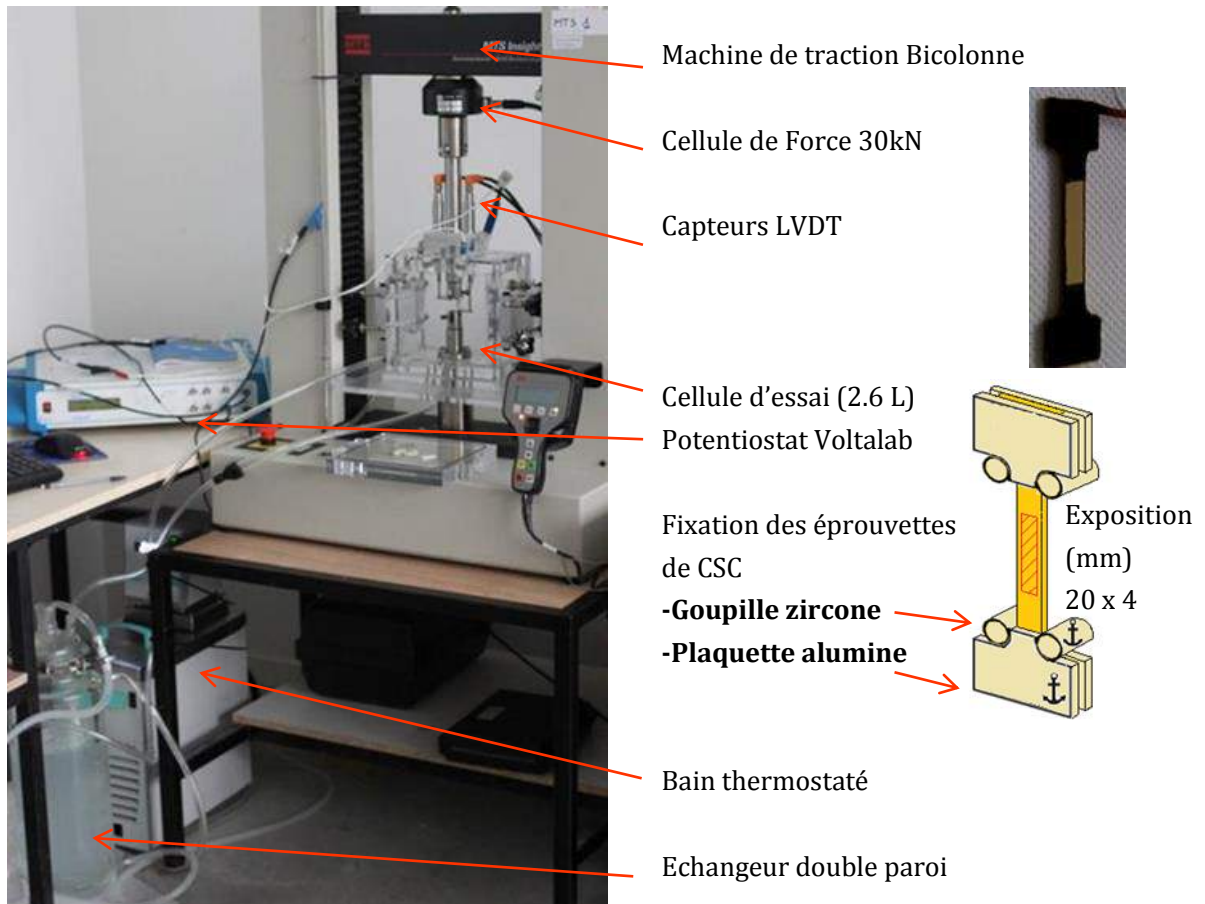


Figure II-3. Dispositif expérimental pour essais de fissuration par CSC

1.5. Essais de déflexion

Diverses recherches bibliographiques ont montré que les mécanismes élémentaires de corrosion (formation d'oxydes) et de dézincification sont connus pour modifier les champs de contraintes internes du matériau, ce qui peut impacter fortement les mécanismes de CSC. Dans ce sens, des essais de déflexion ont été mis en œuvre.

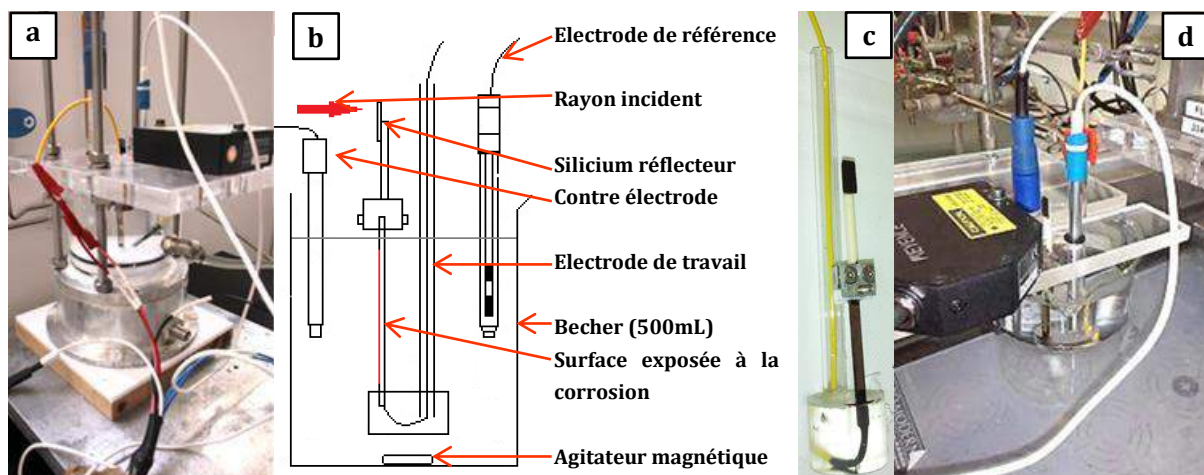


Figure II-4. Montages de déflexion utilisés pour caractériser l'évolution des champs de contrainte dans le matériau (a) Montage de déflexion en cellule 3L (b) Schéma de la déflexion en béccher (c) Electrode de déflexion (d) Montage de déflexion en béccher

Les montages de déflexion utilisés sont présentés Figure II-4. Le principe du montage repose sur l'utilisation d'un profilomètre optique qui vient mesurer le déplacement d'une éprouvette, ancrée dans un socle, en cours de dissolution, grâce à un réflecteur, fixé dans son prolongement Figure II-4b et c. Le mouvement dit de déflexion traduit l'accommodation d'un champ de contrainte hétérogène créé par les phénomènes de corrosion de surface. Deux montages sont utilisés afin de rendre compte de deux conditions de dissolution, un montage avec cellule permettant d'utiliser 3 L de solution (Figure II-4a) et un montage inséré dans un bécher (Figure II-4d).

1.6. Description et quantification des phénomènes de corrosion

L'étude du comportement électrochimique de l'alliage grâce à des mesures de potentiel de corrosion et des tracés de courbes $I=f(E)$ a été complétée par des observations des surfaces par microscopie optique (Olympus 2000) et par des analyses chimiques semi-quantitatives (XPS K alpha ThermoScientific, source monochromatique Al $\kappa\alpha$ 1486.6eV) après essais électrochimiques. La déconvolution des pics sur les spectres XPS a été effectuée par sélection d'énergie de liaisons caractéristiques après recherches bibliographiques et consultation de bases de données (LaSurface-ThermoFisher SCIENTIFIC, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (Naumkim, et al., 2012)). Les énergies utilisées sont présentées dans le Tableau II-5.

Concernant les tests d'immersion à potentiel constant, les matériaux corrodés ont été étudiés principalement par observation en coupe. La section a été analysée par microscopie optique (NIKON) pour caractériser et quantifier les profondeurs de dissolution. L'analyse a pu être également poursuivie par observation MEB (LEO435VP LEO) couplée à une analyse dispersive des rayons X (EDS) pour les analyses chimiques.

Les pertes de poids après test de corrosion à potentiel constant ont également pu être mesurées, avec une balance de précision, sur les électrodes de travail après simple rinçage et séchage sous air pulsé.

Des analyses des produits de corrosion (produits récupérés en solution) ont été effectuées par spectrométrie à torche plasma (ICP-AES - Ultima 2 Horiba). Celles-ci ont été menées sur les solutions corrosives d'essai, après rinçage des électrodes de travail et de référence à l'eau distillée et dissolution des produits déposés sur l'électrode de platine avec de l'acide nitrique dilué. Les produits de corrosion présents dans le mélange de la solution de rinçage et dans la solution corrosive sont dissous par cet ajout d'acide, étape nécessaire pour effectuer le dosage.

En parallèle, les produits de corrosion observés dans la solution ont pu être filtrés et séchés afin d'être caractérisés par diffraction des rayons X (même équipement et procédure que lors de la caractérisation métallurgique 1.1.2(i)).

Enfin, l'abattement des propriétés mécaniques, dû aux phénomènes de dissolution a pu être quantifié grâce à des essais de traction, après essais de corrosion à potentiel constant (même équipement et procédure que lors de la caractérisation des propriétés mécaniques 1.2.2) sur éprouvettes corrodées. Les faciès de rupture ont également pu être caractérisés par observation MEB (LEO435VP LEO) et comparaison avec le matériau sain.

Tableau II-5. Energies de liaison & énergies cinétiques sélectionnées (eV)

Name	Peak BE (eV)	Reference
Zn2p_{3/2} Zn	1021.5	C1s 285.0
Zn2p_{3/2} ZnO	1022.7	
Zn3s	140.4	
Cu2p_{3/2} Cu	932.4	C1s 285.0
Cu2p_{3/2} Cu₂O	932.4	
Cu2p_{3/2} CuO	933.5	
Cu2p_{3/2} Cu(OH)₂	935.2	
Pb4f_{7/2} Pb	136.5	C1s 285.0
Pb4f_{7/2} PbO	138.2	
Pb4f_{7/2} Pb(OH)₂	138.7	
Peak KE (eV)		
Cu L₃M₄₅M₄₅ / Cu	918.8	C1s 285.0
Cu L₃M₄₅M₄₅ / CuO	918.0	
Cu L₃M₄₅M₄₅ / Cu₂O	916.8	
Cu L₃VV	914.8 & 921.5	

Concernant les tests de fissuration par CSC, les éprouvettes rompues ont été analysées par observation en microscopie optique (NIKON) des surfaces pour comprendre l'initiation des fissures et par observation en coupe pour caractériser les phénomènes de dissolution ainsi qu'en première approche, les chemins de propagation des fissures développées. Une procédure de quantification de l'endommagement par fissuration a pu être menée. Pour quantifier cet endommagement, une zone exposée de 4 mm de long, en coupe, à partir de la zone de rupture a été analysée par MO : Les longueurs de fissures et le nombre de fissures ont ainsi été déterminés.

L'analyse du phénomène de CSC a beaucoup reposé sur l'observation des faciès de rupture et des fissures de CSC tout d'abord par microscopie électronique à balayage (MEB (LEO435VP LEO)) puis par d'autres techniques d'analyses de pointe, décrites ci-après, permettant d'améliorer la compréhension de la fissuration, d'un point de vue morphologique et chimique :

- (i) Une préparation FIB (MEB/FIB FEI HELIOS 600i), couplée à une analyse EDS (Analyseur EDX Aztec Advanced (Oxford Instruments) avec détecteur SDD X-Max 80 mm² et module 3D)- la technique est plus particulièrement abordée dans le Chapitre IV lors de sa mise en œuvre.
- (ii) Une cartographie EBSD, couplée à une analyse EDS (même équipement et procédure que celle utilisée lors de la caractérisation métallographique 1.1.2(ii))

Ces dernières techniques clôturent la liste des techniques expérimentales mises en œuvre pour caractériser les mécanismes de corrosion et de CSC sur le matériau de référence. Pour répondre aux questions de représentativité de l'endommagement développé, d'autres matériaux ont été testés, dont certains sont élaborés comme décrit dans la section 1.7 qui suit.

1.7. Utilisation et élaboration de microstructures représentatives

Plusieurs microstructures, autres que la microstructure de référence, ont été testées, lors des essais d'immersion à potentiel constant et de fissuration par CSC. Il s'agit d'une part, de démontrer le caractère discriminant du test vis-à-vis de microstructures critiques plus sensibles aux phénomènes d'endommagement et d'autre part de démontrer la représentativité de ce test sur des microstructures présentes sur les composants de robinetterie gaz en comparant l'endommagement développé sur ces microstructures avec l'endommagement observé sur les composants de robinetterie gaz expertisés après rupture en service.

Assez simplement d'abord, des essais ont été réalisés pour différents directions et plans de sollicitation du matériau de référence pour juger de l'effet de texturation du matériau (même matériau mais microstructure sollicitée différente).

Enfin, l'élaboration de nouvelles microstructures a été nécessaire pour représenter les microstructures identifiées sur les composants de robinetterie gaz, notamment les corps de composants de robinetterie matricés à chaud et présentant une microstructure relativement différente (cf Chapitre V. Partie 1.). L'élaboration de ces microstructures a été effectuée en deux temps.

Dans un premier temps, la solidification de l'alliage a été étudiée par des analyses thermiques différentielles (ATD setaram setsys 16/18) permettant de repérer ou confirmer les températures caractéristiques de transformation de phases. Des cycles de température ont été réalisés entre 20 °C et 1100 °C à une vitesse de 10 °C/min. Des cycles de calorimétrie différentielle à balayage (DSC 204 – Netzsch) ont également été effectués pour identifier les transformations éventuelles à plus basses températures, des cycles de température ayant été réalisés entre -100 °C et 350 °C à une vitesse de 10°C/min. Des signes de transformations martensitiques ont particulièrement été recherchés.

Dans un second temps, les nouvelles microstructures ont été préparées. Le protocole consiste à tester différentes vitesses de refroidissement à partir de la température de travail à chaud des composants de robinetterie (750 °C). Ce traitement thermique va dans le sens d'un refroidissement variable des pièces en laiton, puisque ce paramètre n'est pas contrôlé lors de la mise en forme des composants de robinetterie. La température de 750 °C correspond à une proportion de 90% de phase β' et 10% de phase α idéale pour les étapes de mise en forme. Les échantillons à tester (prélèvement de matière dans les barres de 65 mm de diamètre (Référence)) sont chauffés dans un four Carbolite (CWF à résistances bobinées) et maintenus pendant 1 heure à 750 °C avant d'être refroidis. Les vitesses de refroidissement testées ont été les suivantes (Figure II-5) :

- Un refroidissement dans le four éteint (inertie four)
- Un refroidissement à l'air ambiant (20 °C)
- Un refroidissement par trempe à l'eau (20 °C)

Les différentes microstructures obtenues ont été caractérisées puis soumises à des tests mécaniques, électrochimiques et de CSC semblables à ceux réalisés sur le matériau de référence.

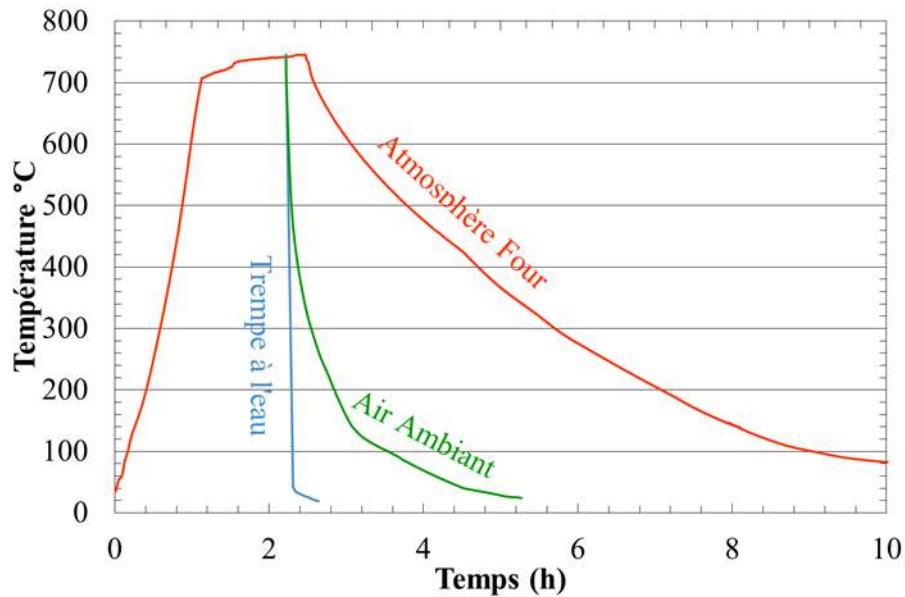


Figure II-5. Vitesse de refroidissement de l'atmosphère du four suivie par thermocouple - extrapolation des évolutions de température à l'air ambiant et par trempe à l'eau

2. Caractérisation métallurgique du matériau de référence

2.1. Métallographie

Le matériau utilisé lors de l'étude est un laiton CW617N. Comme cela a été expliqué dans le chapitre précédent, l'une des étapes du procédé de mise en forme des composants de robinetterie conduit à l'obtention de barres. L'état métallurgique de référence de l'étude correspond à celui du cœur de barres de matriçage de 65 mm de diamètre. Les résultats des observations en MO de l'alliage après polissage miroir sont présentés à la Figure II-6. Deux plans d'observation ont été considérés, un plan transversal correspondant au plan perpendiculaire à la direction de filage des barres, et un plan longitudinal correspondant aux plans parallèles à la direction de filage des barres.

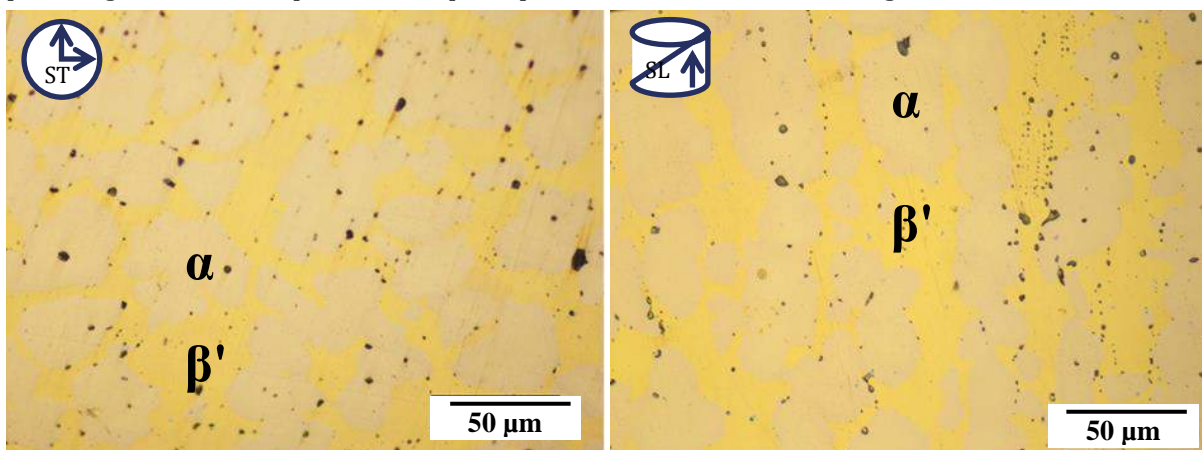


Figure II-6. Observation en MO après polissage miroir du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence)

Les observations (Figures 5, 6, 7 et 8) montrent une structure biphasée α,β' correspondant, sur la base du diagramme binaire Cu-Zn de (Raynor, 1944), à la structure attendue de l'alliage CW617N.

Des globules de plomb sont également observés majoritairement aux interphases, sans attaque (Figure II-6).

La phase β' est la phase enveloppante conformément au processus de solidification. Une texturation de la phase β' est visible dans le sens d'extrusion des barres. La phase α montre une solidification sans direction préférentielle de croissance dans le plan transversal (24 μm de diamètre moyen estimé par la méthode des interceptes (Annexe 2). Dans le plan longitudinal, les germes de phase α ont eu également une croissance équiaxe. Cependant, dans la direction longitudinale, les phases sont globalement alignées et cela est très probablement attribuable à la germination préférentielle de la phase α , aux joints de grains β , comme attendu de par la bibliographie (Pugacheva, et al., 2006). Cette hétérogénéité de germination génère un enchainement de phase α et β' spécifique, dû à la texturation de la phase mère β , dans le sens de filage, créant une continuité de la phase β' plus importante dans la direction longitudinale que dans les autres directions.

Après attaque Klemm I, les grains β' ont pu être observés (Figure II-7). Alors que les grains sont colorés sensiblement de la même façon dans le plan transversal, une variété de couleurs est observée dans le plan longitudinal. Ces couleurs correspondant aux orientations cristallographiques, certaines semblent donc privilégiées suivant le plan d'observation transversal (couleur dominante). Concernant la taille de grains, celle-ci a été évaluée autour de 20 μm dans le plan transversal et de 20 à 150 μm dans le plan longitudinal (méthode des interceptes- Annexe 2).

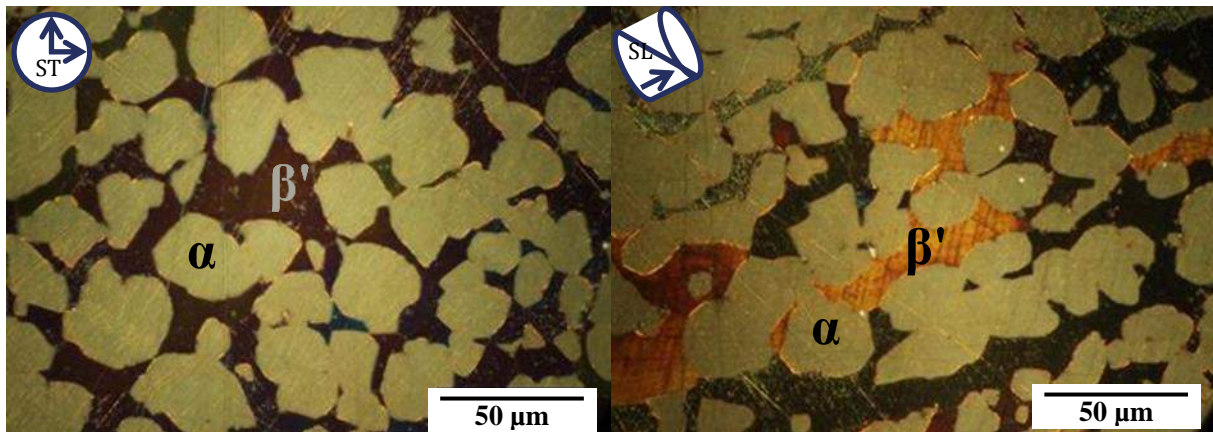


Figure II-7. Observations MO après polissage et attaque Klemm I du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence)

Après attaque Klemm II (Figure II-8), les grains α ont pu être observés. Ils sont équiaxes dans le plan transversal (24 μm) et dans le plan longitudinal. De nombreuses macles sont observées. Cela est certainement dû au refroidissement à l'air assez lent après filage qui permettrait, d'après la bibliographie (Yasuda, et al., 1999), l'émergence de macles de recuit permettant une relaxation partielle de contrainte, ici des contraintes de solidification et/ou de mise en forme.

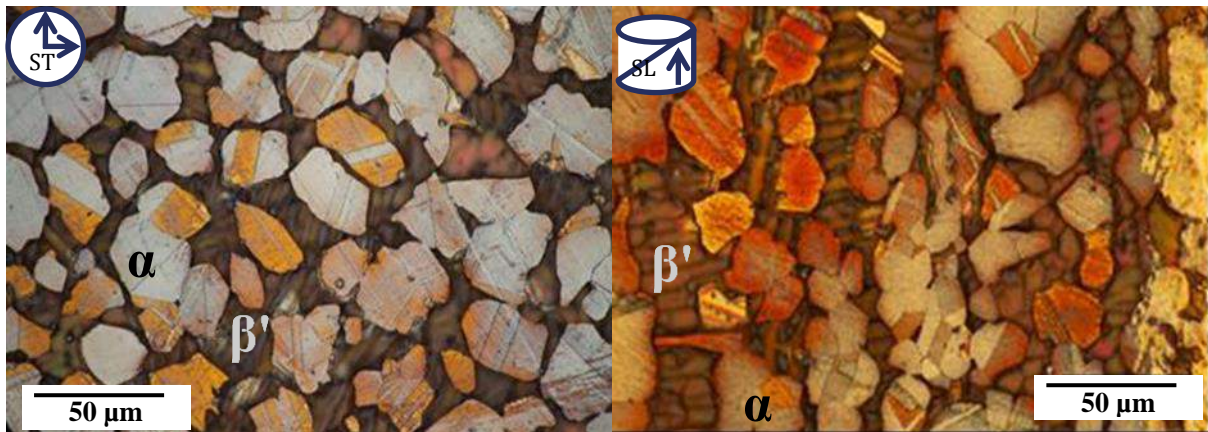


Figure II-8. Observations en MO après polissage et attaque Klemm II- Mise au point sur la phase α , du laiton α - β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence)

L'attaque Klemm II (Figure II-9) a également permis de révéler la complexité de la phase β' . En effet, une structure lamellaire est observée dans le sens travers du matériau. La structure, qui est exclusivement lamellaire dans le plan transversal, est mixte à savoir alternativement lamellaire et/ou cellulaire lors de l'observation dans le plan longitudinal.

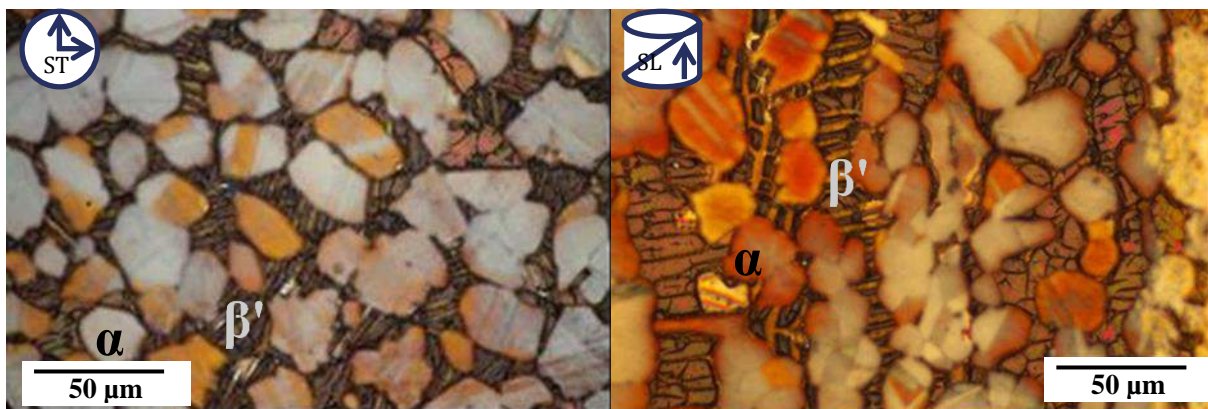


Figure II-9. Observations en MO après polissage et attaque Klemm II- Mise au point sur la phase β' , de laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence)

Cette hétérogénéité de la phase β' suggère des ségrégations de défauts ou d'éléments chimiques, voire une transformation de phase, et/ou une réminiscence d'un évènement ayant eu lieu dans la phase β' ou β . Des analyses complémentaires de la phase ont été menées dans la suite de la caractérisation.

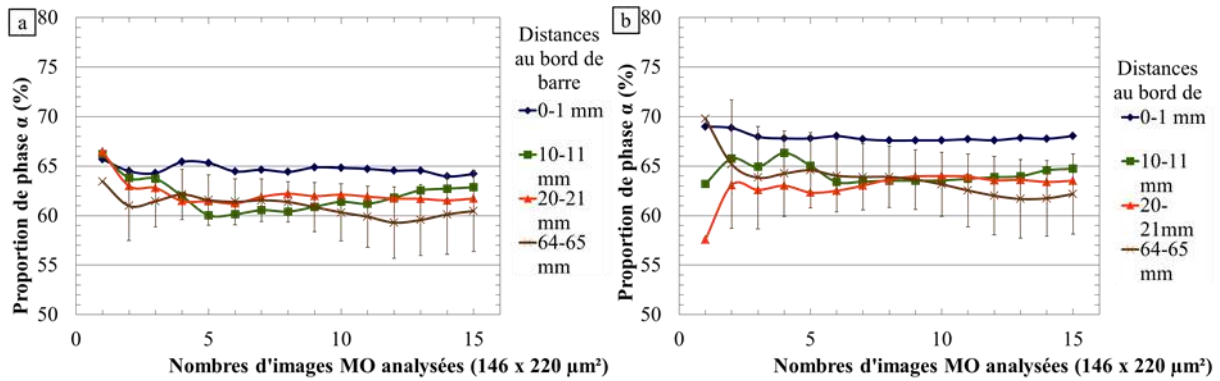


Figure II-10. Quantification des proportions de phases par analyse d'image sur observation par MO du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence) (a) Prélèvement 1- Plan transversal, (b) Prélèvement 2 - Plan longitudinal.

Enfin, l'hétérogénéité microstructurale du matériau de référence (entre cœur et bord de barre) a été évaluée sur deux prélèvements de barre en réalisant des observations par microscopie optique (plans transversal et longitudinal) du bord vers le centre de la barre suivies d'analyse d'images via le logiciel ImageJ. L'analyse montre une faible hétérogénéité de la section des barres, avec toutefois une augmentation de la proportion de phase α en bord de barre. Les deux prélèvements 1 et 2 montrent également qu'une certaine hétérogénéité de la barre peut être rencontrée en fonction du lieu de prélèvement, même s'il s'agit de la même coulée. Les proportions de phase sont conformes aux prévisions faites par l'utilisation du titre fictif (Arnaud, et al., 2012) et du diagramme binaire Cu-Zn (Raynor, 1944) (cf. Chapitre I.).

2.2. Cristallographie

La structure cristallographique des phases a été analysée par diffraction des rayons X. La majorité des pics indexés correspond bien aux phases α , β' et au plomb présent dans l'alliage. On note, conformément aux observations optiques, des orientations privilégiées de la phase β' . Par exemple, les plans (200) et (211) ne sont pas présents pour les échantillons analysés dans le plan transversal alors qu'ils sont détectés lors d'une analyse dans le plan longitudinal. L'intensité d'autres pics est également différente lorsque l'on compare plan transversal et plan longitudinal, ce qui est probablement synonyme d'orientations préférentielles suivant le sens d'extrusion pour les grains α comme β' . De plus, quelques pics présents exclusivement sur les échantillons analysés dans le plan transversal ne sont pas indexés.

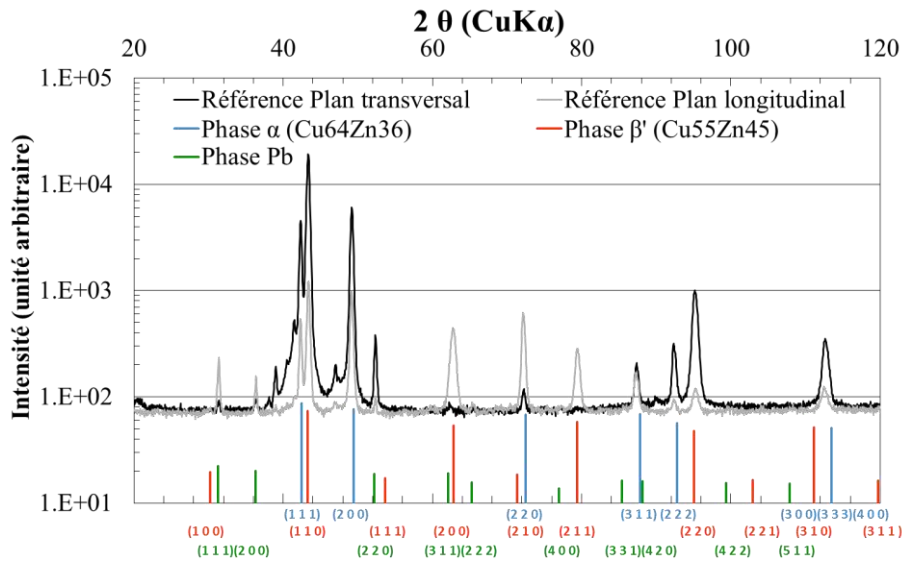


Figure II-11. Diagramme de diffraction des rayons X, du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre CW617N (Référence)

L'usage du logiciel FullProf permet de déterminer les solutions potentielles de structures cristallines pouvant expliquer les pics supplémentaires observés. Celles-ci sont présentées dans le Tableau II-6.

Maille	Groupe d'espace	a	b	c	$\alpha=\beta=\delta$
Tetragonale	P4/mmm	6.73	6.73	9.43	90°
Orthorhombique	P mmm	5.6267	5.3736	5.1039	90°
Orthorhombique	P mmm	7.5419	6.14	3.13	90°
Orthorhombique	P mmm	8.3786	4.5416	2.7079	90°

Tableau II-6. Structures cristallines permettant d'expliquer les pics supplémentaires observés par DRX

Ces structures ne correspondent pas aux phases potentiellement attendues (ω , martensite, bainite). Une correspondance a été envisagée avec les structures martensitiques potentielles avec le logiciel Carine, mais cela implique une augmentation des paramètres de mailles très importante pour qu'il y ait correspondance. Il est à noter que les pics non identifiés sont de faible intensité ; ils ne sont observés qu'après un polissage miroir. Seuls quelques pics sont visibles uniquement dans le plan transversal où une direction préférentielle cristallographique doit être présente. Ces éléments traduisent une très faible quantité de phase non identifiée. Si on lie l'observation du fin découpage en lamelles dans la phase β' à ces pics non identifiés, l'hypothèse serait la présence d'une structure de transition de la bainite.

Ainsi, afin de poursuivre l'identification des lamelles visibles après l'attaque Klemm I, une observation plus fine de la nanostructure du matériau a été menée grâce au MET (Figure II-12). Des grains α et β' ont pu être observés. Les paramètres de mailles et les structures cristallographiques ont pu être confirmés pour chaque phase (Tableau II-4.). Les paramètres sont cohérents avec ceux attendus (Burton, 1977) (Shimizu, 1976) (Otte, 1961). Cependant, aucune observation claire de lamelles n'a pu être réalisée dans la phase β' . De plus, les analyses chimiques réalisées dans la phase β' (Pointés EDS 2, 5, 6, 7, 8) n'ont pas montré de variation significative de composition en Cu et Zn (ni de trace d'éventuelle de décomposition spinodale). Cependant, les observations MET ont mis en évidence une forte désorientation (présence de très nombreuses dislocations) de la phase β' et d'une phase α bien cristallisée. Ces résultats confirment le fort taux de déformation subi par la phase β à chaud lors du filage des barres, alors que la phase α ne se forme que lors du refroidissement, après la principale déformation.

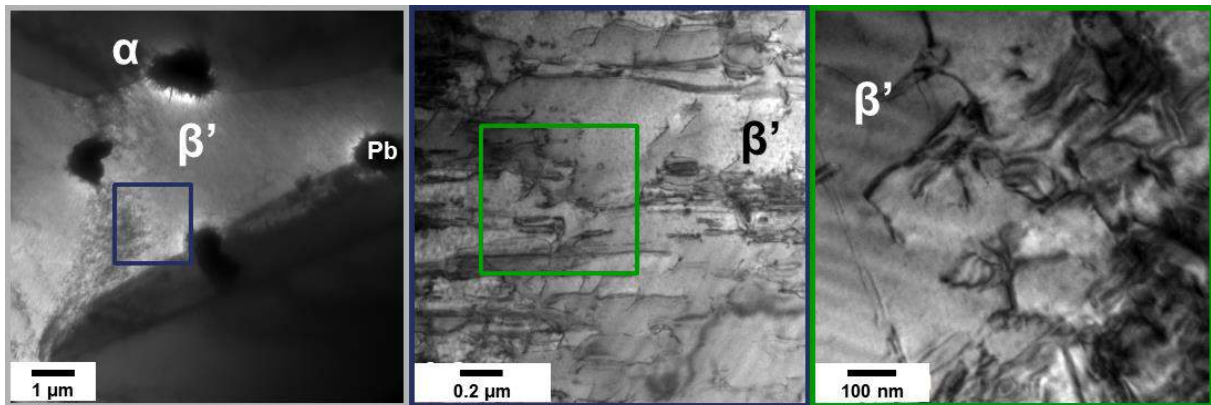


Figure II-12. Observation en MET du laiton α, β' CuZn40Pb2(CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence)

Tableau II-7. Calcul des paramètres de mailles associés aux phases présentes par diffraction

Phase α CFC	$a = 3,684 \text{ \AA}$
Phase β' CC ordonnée	$a = 2,9539 \text{ \AA}$
Phase du Plomb CFC	$a = 4,9507 \text{ \AA}$

2. Caractérisation métallurgique du matériau de référence

La forte désorientation de la phase β' reliée à la déformation subie par cette phase lors de sa mise en forme, peut créer une sursaturation en lacunes et dislocations dans la phase. (Cupschalk, et al., 1967) a montré qu'une sursaturation en lacunes et dislocations créées par la trempe d'un laiton β' peut expliquer l'observation d'hétérogénéités, du fait de l'accumulation de ces défauts sur des zones préférentielles. Dans notre cas, l'obtention de concentrations de défauts de phases pourrait se faire soit

- sur des parois d'antiphase de la transformation β - β' , se trouvant dans les grains β' . Ces parois d'antiphase ont été observées par (Burton, 1977) au MET.
- sur des zones résultant de la transformation inverse martensitique. (Kajiwara, et al., 1982) a montré que des concentrations de dislocations pouvaient être induites par la transformation martensitique inverse. Certaines régions de la phase β' présentent des concentrations de dislocations alors que d'autres non. Ces régions sont attribuées respectivement à de la martensite 3R et 9R. La martensite pourrait être induite par la mise en forme à chaud, puis subir une réversion pendant la relaxation des contraintes lors du refroidissement. Seule une faible quantité de phase de transition persisterait (pics DRX non indexés).

Ces concentrations de défauts permettraient d'obtenir un contraste à l'échelle du MO, que l'on peut relier aux lamelles visualisées sur la phase β' .

Enfin, les orientations cristallographiques des phases, dont certaines apparaissent préférentielles d'après les résultats de DRX et les observations par microscopie optique, ont pu être déterminées par analyse EBSD (Figure II-13).

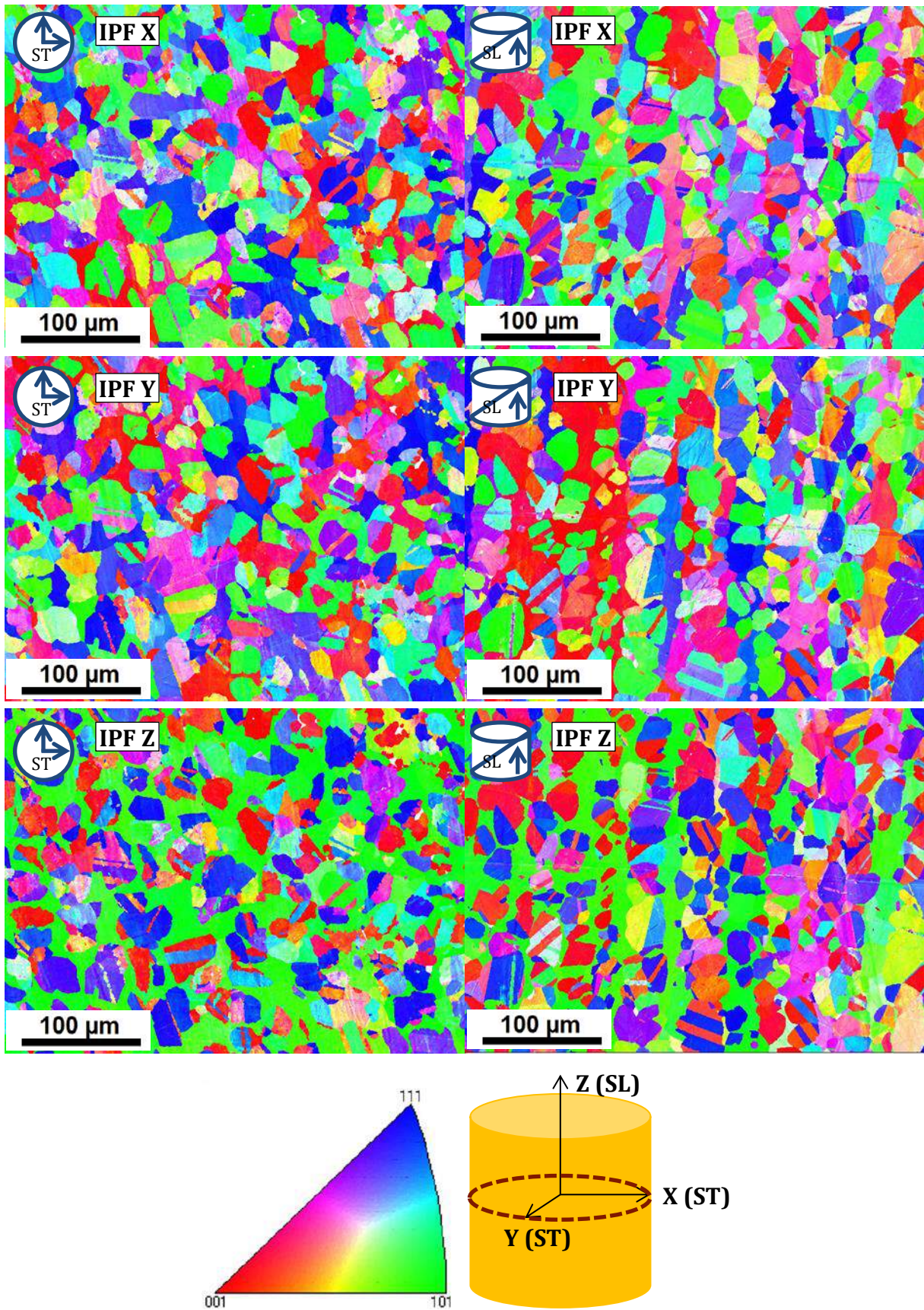


Figure II-13. Cartographies EBSD du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617 N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence) (pas d'analyse 0.5 μm)

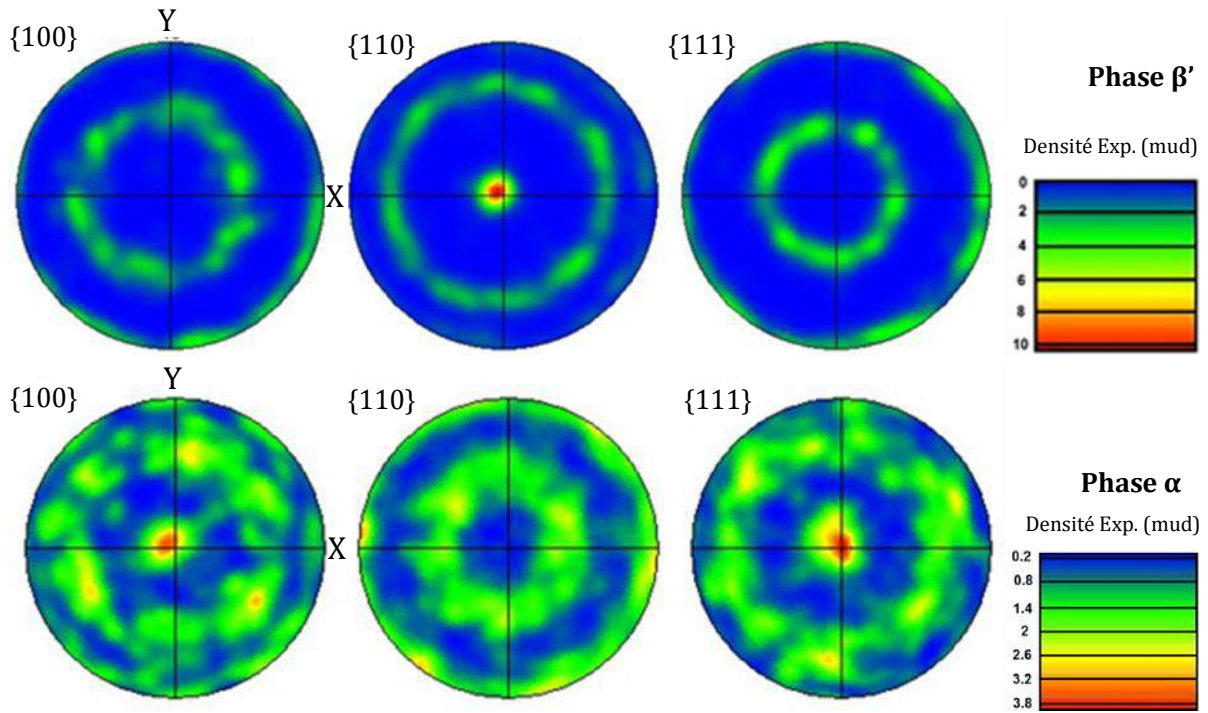


Figure II-14. Figures de pôle des phases α et β' , associées aux cartographies EBSD du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence).

La Figure II-14 permet de quantifier les orientations préférentielles présentes dans le matériau de référence, et confirme la texture cristallographique du matériau dans le sens de filage des barres (z). La direction $[101]$ des grains β' est préférentiellement selon l'axe z (axe de filage). La phase α précipite selon deux directions préférentielles principales $[001]$ et $[111]$, mais la texture cristallographique est beaucoup moins marquée que pour la phase β' .

Enfin, une analyse EBSD à haute résolution sur un grain β' , menée avec un pas d'analyse de $0.04 \mu\text{m}$, n'a pas permis de mettre en évidence une hétérogénéité cristallographique (faible désorientation) du grain correspondant, de manière cohérente, avec les lamelles observées en MO. De faibles désorientations sont parfois observées toutefois à l'intérieur de la phase β' .

2.3. Chimie

L'analyse ICP-AES menée sur le matériau de référence a permis de connaître précisément la composition de l'alliage et de la comparer à la norme CW617N d'une part et d'identifier les différences de teneurs en éléments d'alliage entre le cœur et la peau des barres d'autre part. (cf. Introduction)

Les résultats (Figure II-15) montrent une bonne correspondance avec la norme CW617N. Une légère diminution de la teneur en étain en bord a été observée, même si l'écart-type des mesures ne permet pas de conclure clairement sur cette tendance. L'étain étant un élément bétagène, la plus faible teneur mesurée en bord de barre peut expliquer la plus faible proportion de phase β' observée par analyse d'images en MO (Figure II-10), même si un appauvrissement en Zn en bord de barre, lors des étapes de mise en forme à chaud, peut également être envisagé pour expliquer l'augmentation de la proportion de phase α .

Eléments	Bord de barre		Cœur de barre	
	% massique	% atomique	% massique	% atomique
Cu	59.87	61.27	59.36 ± 0.25	60.74
Zn	38.05	37.85	38.35 ± 0.35	38.15
Pb	1.8	0.56	1.88 ± 0.04	0.59
Fe	0.18	0.21	0.21 ± 0.07	0.24
Sn	0.034	0.019	0.15 ± 0.06	0.082
Ni	0.0515	0.060	0.0515 ± 0.002	0.0571
Al	0.007	0.017	0.0085 ± 0.007	0.0205
Mn	0.00365	0.00331	0.0037 ± 0.0006	0.0043
Si	0.0011	0.0026	0.0015 ± 0.0003	0.0035

*L'analyse ICP est effectuée sur une moyenne de 3 mg de copeaux dissous. Les valeurs de concentration des éléments considérés ont toutes été repérées au-dessus de la limite de concentration détectable.

Figure II-15. Analyse chimique du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence)

L'analyse chimique à l'échelle des phases a été effectuée par microsonde Castaing. Le but est de repérer la répartition des éléments en fonction des phases.

Les résultats montrent une homogénéité des phases à l'échelle de l'analyse (poire d'interaction $8 \mu\text{m}^2$ en surface). L'analyse montre que l'étain ségrège dans la phase β' , tandis que le fer se concentre dans la phase α . Le nickel est quant à lui équitablement réparti dans les deux phases. Enfin, pour ce qui est du plomb, l'analyse confirme son immiscibilité dans l'alliage. Celui-ci est présent sous forme de globules purs de taille variable, quelques micromètres à quelques nanomètres, majoritairement présents aux interphases α/β' .

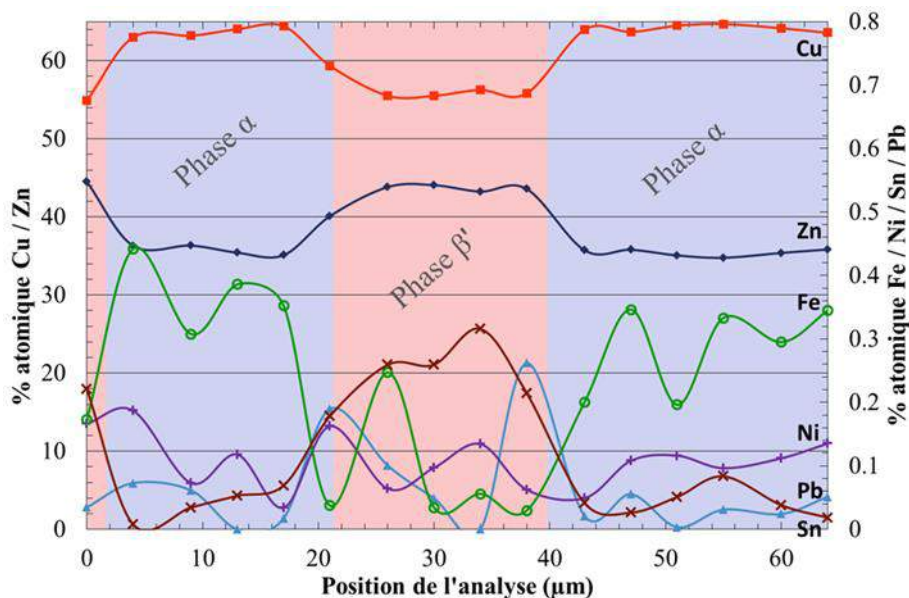


Figure II-16. Profil d'analyse chimique obtenu par microsonde Castaing sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence)

3. Caractérisation des propriétés mécaniques du matériau de référence

Les résultats des essais de traction et des mesures de dureté sont présentés ci-après.

3.1. Etat brut

3.1.1. Echelle macroscopique

Le comportement du matériau lors d'essai de traction s'est avéré homogène en cœur de barre (distance au bord de 10 mm à 32.5 mm). Les résultats montrent un effet significatif de la texture (distribution des grains et orientations cristallographiques) : les propriétés mesurées lors d'essais de traction sont significativement différentes quand le matériau est sollicité dans la direction transversale (DT) comparativement au cas où il est sollicité dans la direction longitudinale (DL) (Figure II-17.).

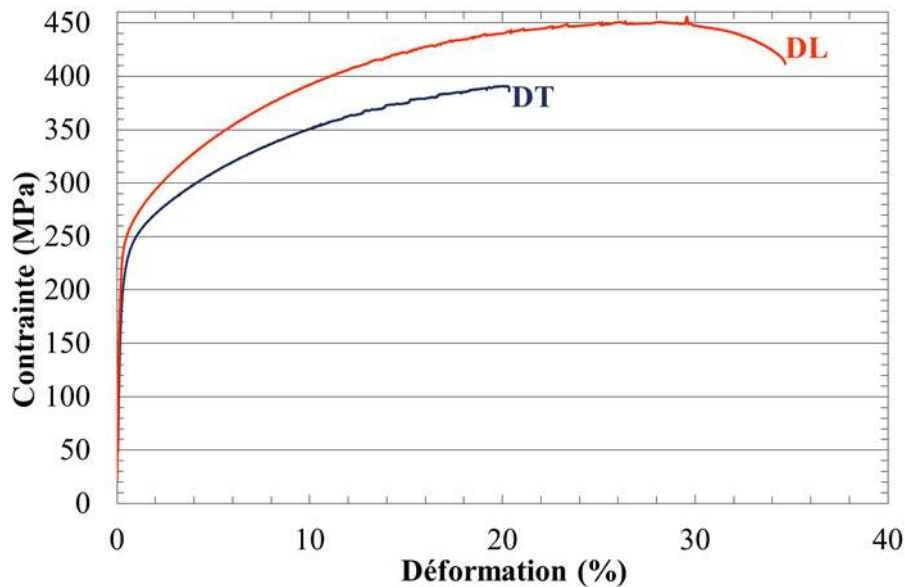


Figure II-17. Propriétés mécaniques en traction du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu de la barre de 65 mm de diamètre (Référence)

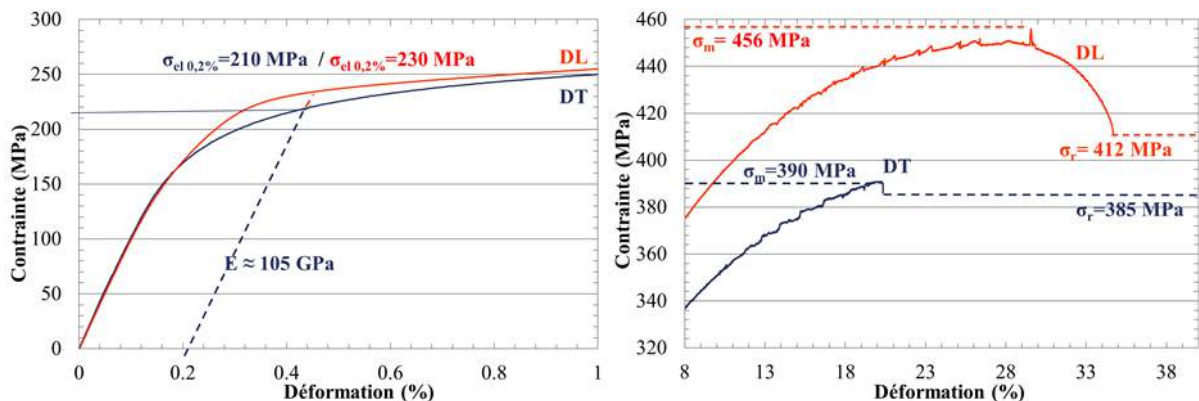


Figure II-18. Zoom sur les propriétés (a) élastiques et (b) plastiques du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence)

La limite d'élasticité à 0.2% de déformation a été estimée à 205-210 MPa dans la direction transversale, et 230 MPa dans la DL (Figure II-18). Les contraintes maximales sont de 390 MPa pour

la DT, et 456 MPa pour la DL. Un phénomène de striction prononcé est observé seulement pour les éprouvettes sollicitées dans la DL (Figure II-18). Les résultats sont conformes avec l'état R430, attendu pour les barres de 65 mm de diamètre CW617N (Référence) de la norme NF EN 12164.

Quelle que soit la direction de sollicitation, le domaine plastique est caractérisé par des instabilités (Figure II-18), qui correspondent à un effet Portevin-Le Chatelier de type A (et éventuellement B) selon la classification de (Rodriguez, 1984). Ainsi, l'effet dentelé observé sur les courbes de traction correspond à l'initiation périodique de bandes de déformation et à leur propagation dans la même direction que la direction de sollicitation. L'initiation périodique de ces bandes est souvent interprétée par une interaction élastique entre solutés et dislocations (Korbel, 1975b). Ces instabilités de déformation de type A sont caractérisées par une augmentation abrupte de la contrainte, suivie d'une baisse de celle-ci à un niveau inférieur au niveau précédant le décrochement sur la courbe contrainte-déformation. L'effet PLC a été assez largement étudié sur les laitons monophasés α (Korbel, 1975a) (Korbel, 1975b), ce qui suggère un effet localisé sur la phase α , même si la quantité de phase β' peut avoir une influence sur ce phénomène d'après (Jovanovic, et al., 1990).

Lors du prélèvement d'éprouvettes de traction en bord de barre (1 - 9 mm du bord) dans le plan longitudinal, les résultats montrent un gradient de propriétés caractérisé par une augmentation de la contrainte maximale et une diminution de l'allongement à rupture lorsque l'on prélève des éprouvettes à une distance de plus en plus faible du bord (Figure II-19). Ce gradient de propriétés peut être expliqué par un gradient de taux d'écroissage obtenu lors du calibrage des barres (cf. Chapitre I.), ainsi que par la différence de composition chimique (cf.2.3), jouant sur la proportion de phase. L'évolution de plusieurs grandeurs mécaniques est reportée Figure II-20.

En somme, les résultats montrent que les barres de 65 mm de diamètre ont des propriétés mécaniques homogènes au cœur et présentent un gradient de propriétés en bord sur une épaisseur d'un peu moins de 10 mm.

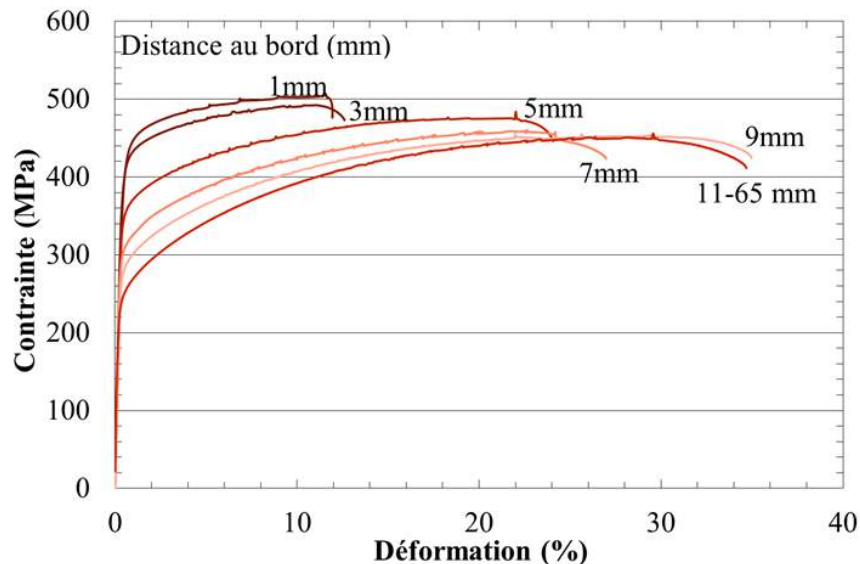


Figure II-19. Gradient de propriétés mécaniques en traction observé lors de sollicitation dans la direction longitudinale du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des bords des barres de 65 mm de diamètre

3. Caractérisation des propriétés mécaniques du matériau de référence

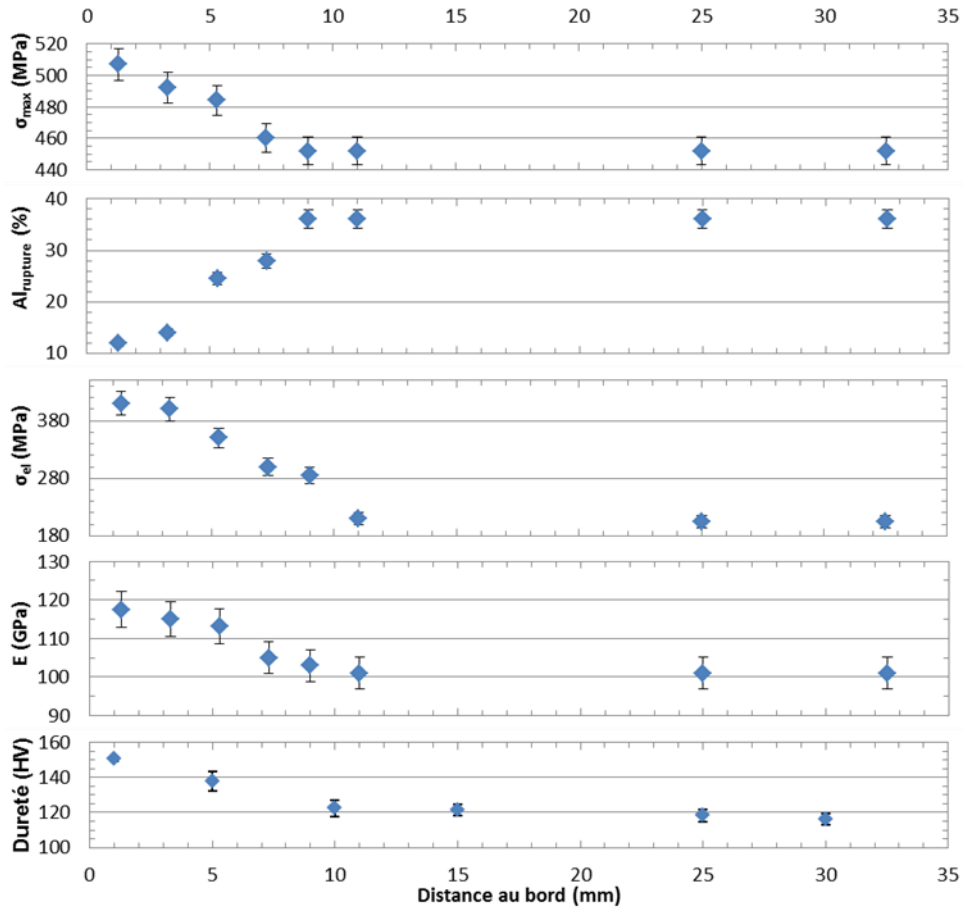


Figure II-20. Evolution des propriétés mécaniques du laiton α - β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre lors de sollicitation dans la direction longitudinale

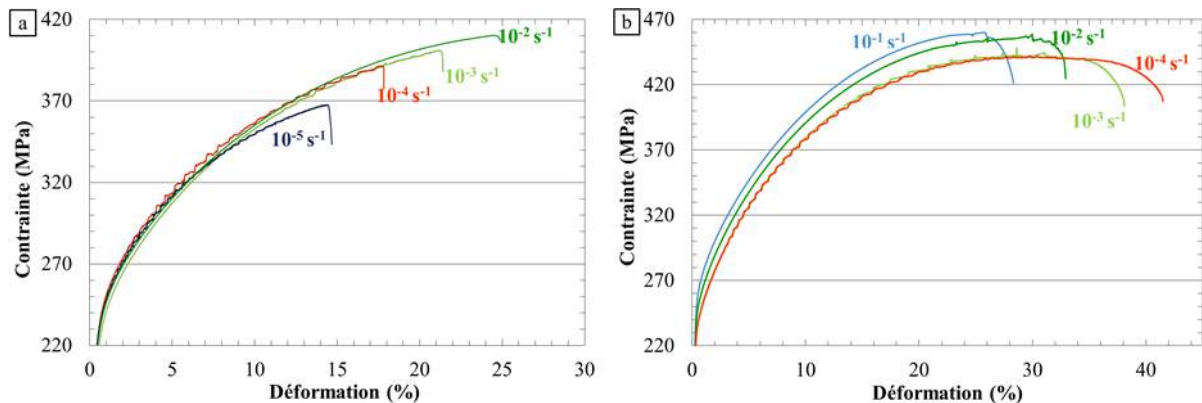


Figure II-21. Influence de la vitesse de déformation sur les propriétés en traction du laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (a) sollicitation transversale (b) sollicitation longitudinale (Référence).

Enfin, l'influence de la vitesse de déformation sur la réponse mécanique du matériau a été estimée à partir des résultats de la Figure II-21. Encore une fois, la direction de sollicitation joue un rôle important sur les comportements. Pour les éprouvettes sollicitées dans la direction transversale, l'allongement à rupture diminue avec la vitesse de déformation. L'effet PLC est anticipé pour des vitesses faibles alors qu'il n'est plus visible aux plus hautes vitesses. Concernant les éprouvettes sollicitées dans la direction longitudinale, l'effet de la vitesse est contraire sur l'allongement à rupture. L'allongement à rupture diminue quand la vitesse augmente. Un effet durcissant de l'alliage

est observé aux hautes vitesses, avec une augmentation de la contrainte maximale. Enfin, comme pour les éprouvettes sollicitées dans la direction transversale, l'effet PLC est anticipé aux faibles vitesses et disparaît aux plus fortes vitesses. Les résultats montrent que le matériau est tout de même globalement peu sensible aux effets de vitesse à température ambiante. Des résultats non présentés ici montrent également une absence de fluage du matériau à température ambiante pour des contraintes faibles (<250 MPa)

Le comportement mécanique macroscopique de l'alliage résulte du comportement mécanique des deux phases composant le matériau et de leur cohésion respective. Au vu des différences de comportement observées entre les éprouvettes sollicitées dans les directions transversale et longitudinale, la répartition des phases semble jouer un rôle important, même si l'histoire mécanique de l'alliage entre bien évidemment en jeu (direction de déformation), au même titre que les orientations préférentielles de grains détectées (effet de texture). La caractérisation des propriétés mécaniques a été poursuivie à l'échelle microscopique.

3.1.2. Echelle microscopique

Le comportement mécanique des phases de l'alliage, α et β' , a été évalué par des essais de nano-indentation. Les résultats sont présentés Figure II-22.

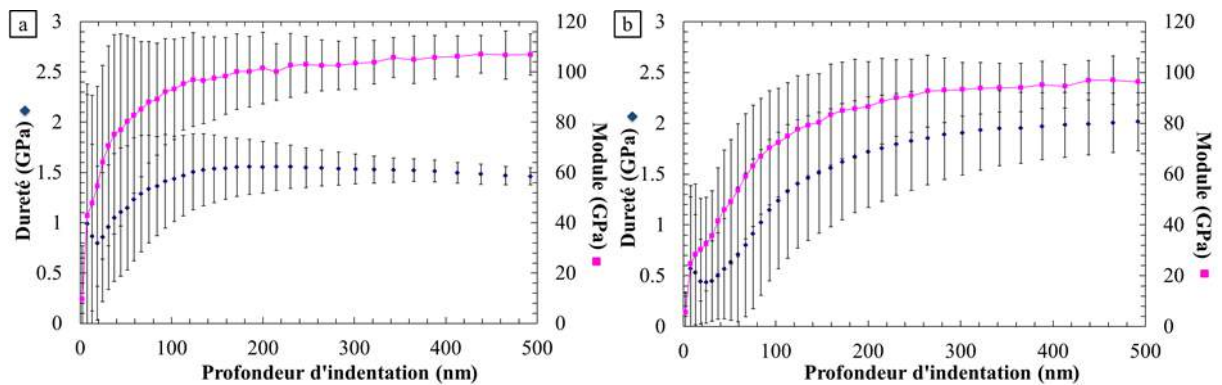


Figure II-22. Calcul de la dureté et du Module d'élasticité des phases (a) α et (b) β' du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence)

Les résultats montrent que la phase β' est la phase la plus dure avec 2 GPa de dureté comparée à 1.5 GPa pour la phase α . Cependant, la phase α présente un module d'élasticité plus élevé : 110 GPa contre 100 GPa pour la phase β' . Ces différences de comportement sont faibles mais elles suggèrent une hétérogénéité conséquente des champs de déformations et de contraintes lors de sollicitations mécaniques dans le matériau à l'échelle des grains.

L'observation des irrégularités de surface (peau d'orange, stries de déformation) créées par un test de traction confirme la différence de comportement entre phases. On note un fort effet de la macrostructure (répartition α / β') comme attendu après la comparaison des courbes de traction.

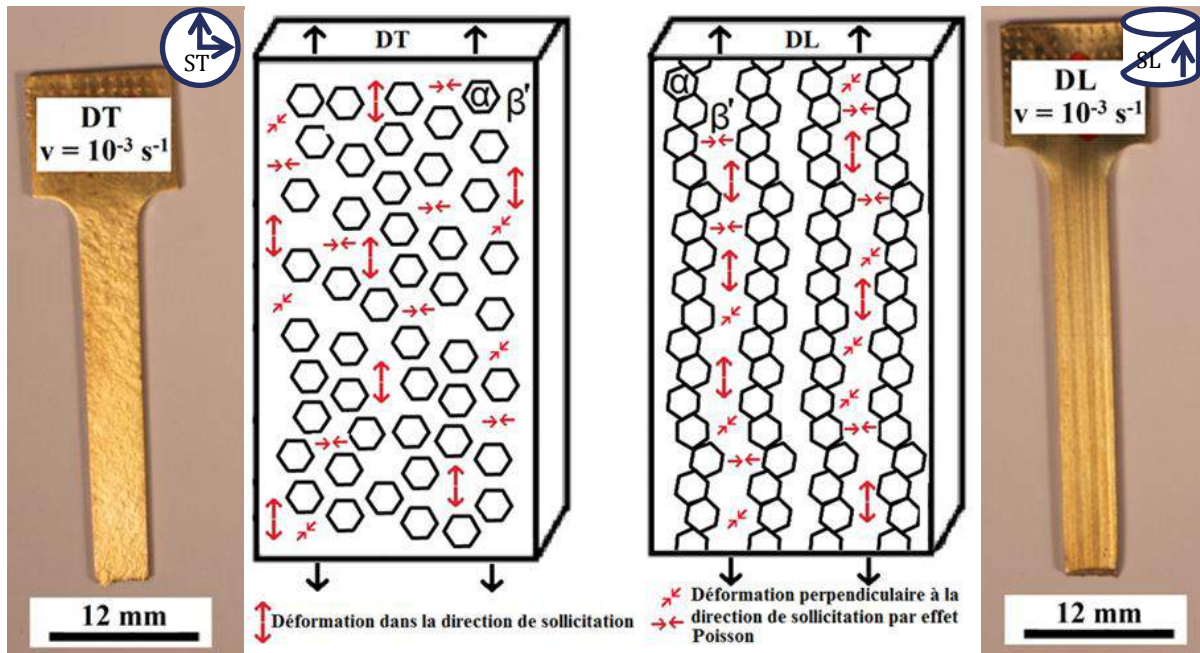


Figure II-23. Observations de surface après essai de traction et modèles de déformation proposés (déformation relative de la phase β') du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence)

La déformation relative des phases peut être corrélée aux irrégularités de surface observables sur les surfaces d'éprouvette après traction. Lors d'un test de traction dans la direction transversale, les irrégularités formées sont aléatoires dans ce même plan transversal, ce qui peut être relié à une répartition homogène de la phase α . Lors d'un test de traction dans la direction longitudinale, l'alignement particulier des grains α crée une continuité de phases α / β' qui se déforment les unes par rapport aux autres, créant des irrégularités parallèles par effet Poisson (surface striée) (Figure II-23). Un modèle de déformation relative est proposé Figure II-23. Il montre une distribution hétérogène et variable des déformations de la phase β' en fonction de la direction de sollicitation. D'autre part, des bandes de glissement sont rapidement observables dans la phase α lors de l'analyse de surface au microscope optique utilisé en contraste de Normanski.

Les phases α et β' semblent donc avoir des comportements mécaniques différents (nanodureté) et la direction de sollicitation du matériau a un impact direct sur la répartition des contraintes et des déformations entre les phases, du fait de leurs répartitions hétérogènes (défauts de surface). Ces observations peuvent être complétées par l'hypothèse suivante pour expliquer les différences de comportement en fonction de la direction de sollicitation : en sollicitant dans la direction transversale, l'effet principal serait une charge également répartie sur les deux phases (composite : modèle de Reuss). Lors d'une sollicitation dans la direction longitudinale, l'effet principal est une déformation également répartie sur les deux phases (composite : modèle à deux barres-Voigt). Cette variabilité du champ de contrainte, (aux interphases et dans la phase β'), et des éventuelles incompatibilités de déformation entre phases peut jouer un rôle important sur la sensibilité à la CSC de l'alliage.

L'analyse des facies de rupture permet de poursuivre l'analyse du comportement des phases α et β' lors de tests de traction (Figure II-24). Quelle que soit la direction de sollicitation, le facies est typique d'un comportement ductile. Deux tailles de cupules sont observables, diamètre de quelques

μm , et d'une vingtaine de μm , caractéristiques respectivement de rupture se faisant autour des globules de plomb et des grains α . Les globules de plomb, utilisés pour améliorer l'usinabilité du matériau, permettent la création de cavités critiques menant à la rupture. L'usinabilité est donc améliorée par un meilleur fractionnement en copeaux de l'alliage, permis par les globules de plomb, lors des étapes d'usinage (Arnaud, et al., 2012). La répartition spécifique des grains α dans la direction longitudinale est toujours observable sur le faciès de rupture correspondant à la sollicitation longitudinale. La profondeur de cupules est relativement plus importante sur le faciès correspondant à une sollicitation dans la direction longitudinale, ce qui est cohérent avec le plus grand allongement à rupture.

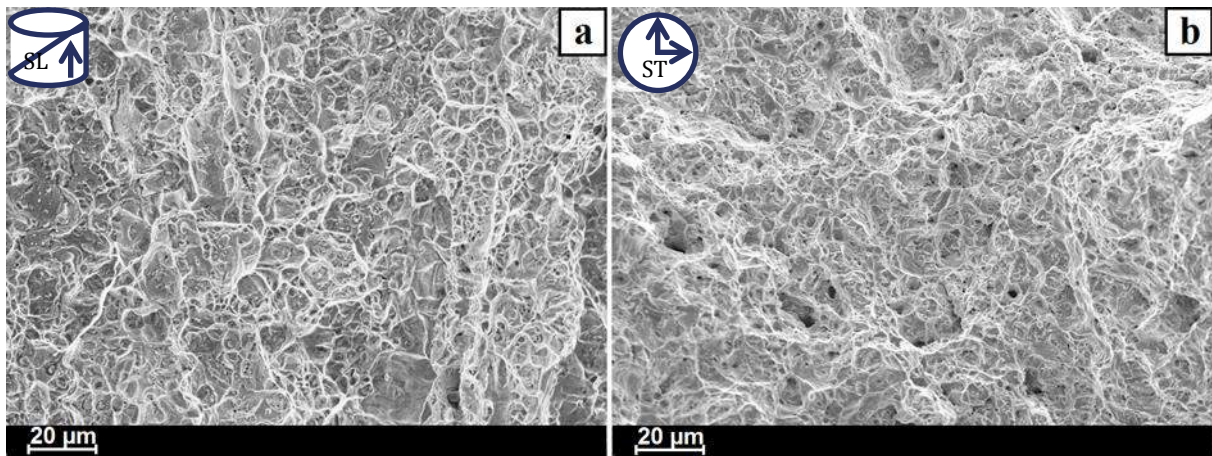


Figure II-24. Observation du faciès de rupture du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence) après essais de traction selon (a) la direction transversale et (b) la direction longitudinale.

Enfin, la répartition des déformations a été appréhendée par analyse EBSD lors d'une sollicitation mécanique dans le domaine élastique à 140 MPa. Le but est de détecter de la micro-plasticité dans le matériau qui serait obtenue par concentration de contraintes à de faibles chargements, comme envisagé lors de tests de CSC. La comparaison d'une même zone avant et après traction montre que la phase β' est très légèrement plus désorientée, après sollicitation dans la direction longitudinale. La désorientation locale (pixel à pixel : local misorientation) augmente ainsi que la désorientation maximale dans les grains (strain contouring). Les résultats mettent en avant que la phase β' peut localiser la déformation plastique (microplasticité) lors d'une sollicitation mécanique du matériau dans le domaine élastique. La phase β' étant la phase enveloppante (matrice) du matériau, donc portante, les résultats sont cohérents.

3.2. Etat détensionné

Les barres de 65 mm de diamètre sont majoritairement utilisées brutes de fabrication lors des opérations de mise en forme qui suivent. Il est attendu que les contraintes résiduelles, et la déformation vécue par la matière jouent un rôle prépondérant sur le comportement du matériau, comme cela a été montré par l'analyse des propriétés mécaniques en bord de barre. Dans ce contexte, l'effet d'un traitement de détensionnement sur les propriétés mécaniques du laiton a été évalué (1 h à 200 °C, sous atmosphère d'azote hydrogénée. (Figure II-25 & Figure II-26))

3. Caractérisation des propriétés mécaniques du matériau de référence

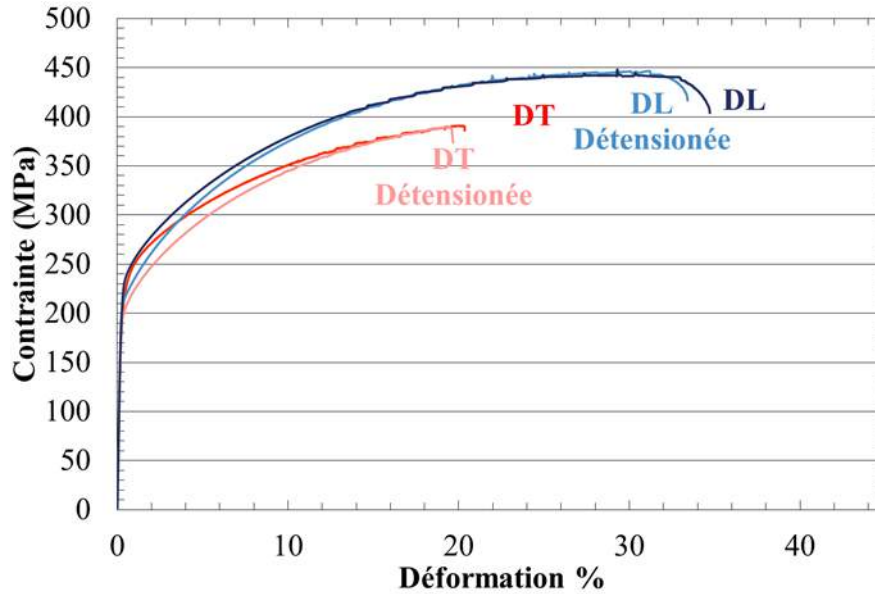


Figure II-25. Effet du détensionnement sur le laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence) – Cœur de barre

Les résultats montrent un léger abaissement de la limite élastique à 0.2% pour des éprouvettes détensionnées prélevées à cœur des barres de 65 mm de diamètre (Figure II-25), mais pas de changement du comportement global de l'éprouvette par rapport à l'état non détensionné (Contrainte maximale et allongement à rupture). Concernant les éprouvettes prélevées en bord de barres, le traitement de détensionnement permet de se rapprocher de la limite d'élasticité et de la contrainte maximale du cœur des barres. En revanche, l'allongement à rupture n'est pas significativement modifié. Le traitement ne permet pas de récupérer un allongement à rupture maximal. (Figure II-26)

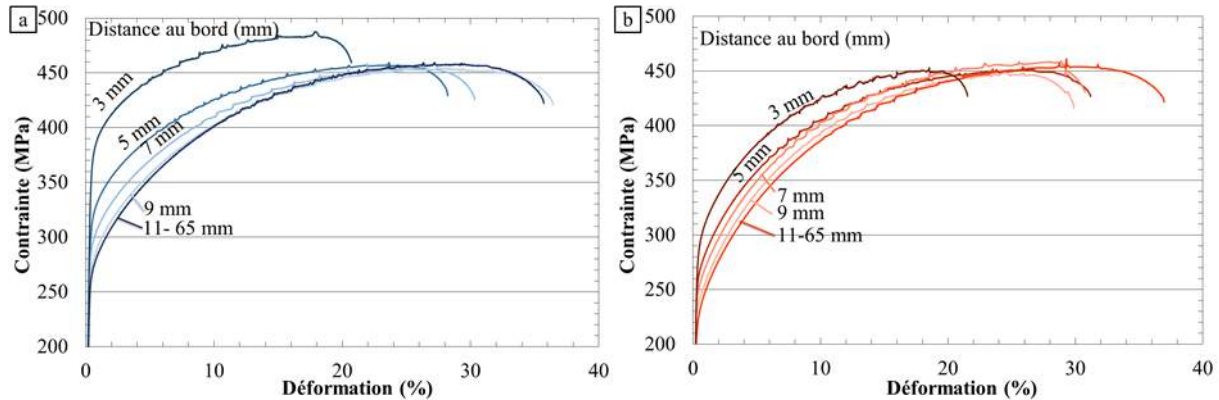


Figure II-26. Effet du détensionnement sur le gradient de propriétés mécaniques observé sur le laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) en bord des barres de 65 mm de diamètre (Référence) (a) éprouvettes non détensionnées (b) éprouvettes détensionnées

Les mécanismes de détensionnement obtenus par le recuit sont potentiellement une recristallisation de la phase α (augmentation de la proportion de phase α), car la proportion de cette phase évolue avec la température, l'émergence de macles de recuit sur la phase α , la redistribution des contraintes de mise en forme par relaxation (diffusion de défauts ponctuels et montée des dislocations). La stabilité de l'allongement à rupture lors du traitement de détensionnement pourrait être causée par la variation de proportion de phase (plus grande proportion de phase α en bord) liée

à la variation de composition chimique. Cette perte d'allongement à rupture pourrait aussi être expliquée par l'irréversibilité d'une formation de structure de dislocations, due à la déformation subie.

Conclusions

L'ensemble des moyens expérimentaux (Partie 1) mis en œuvre ont permis, dans un premier temps, de caractériser la microstructure du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N), et de corrélérer les propriétés microstructurales aux propriétés mécaniques. Le caractère biphasé du matériau, sa texturation microstructurale et cristallographique, ses hétérogénéités de composition chimique sont autant de paramètres complexifiant l'interprétation des propriétés mécaniques du matériau de référence.

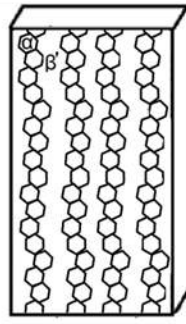
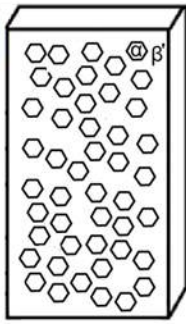
Tout d'abord, la caractérisation microstructurale du matériau a permis de bien identifier et caractériser les phases α , β' et de plomb dans le matériau. L'observation d'hétérogénéités dans la phase β' est cependant sujette à discussion : les hypothèses d'une présence de phase de transition à la phase bainitique (résultats de DRX), de concentrations de défauts comme des dislocations, lacunes (observations MET), ou enfin de faibles désorientations cristallographiques (EBSD) des grains β' sont envisagées.

Les propriétés mécaniques du matériau de référence ont pu être analysées : on retient un comportement mécanique hétérogène des phases de l'alliage. Les modèles d'endommagement en traction proposés incluent une déformation plastique hétérogène des phases α et β' , cohérente avec les essais de nanodureté relatifs aux phases en présence. Ces déformations sont variables selon le sens de sollicitation de l'éprouvette de traction puisque la répartition des phases varie et qu'elle joue un rôle prépondérant sur la répartition des contraintes (Voigt-Reuss). Cette hétérogénéité de la déformation est visible grâce à l'émergence de bandes de glissement sur la phase α , et des effets poisson différents provoquant des irrégularités de surface spécifiques à la macrostructure. Le mécanisme de rupture mécanique, typiquement ductile, repose sur la propagation des défauts créés, qu'il s'agisse des cavités naissant grâce à la décohésion des globules de plomb ou, dans une moindre mesure, des grains α , vis-à-vis de la matrice β' .

Les points importants du chapitre sont présentés par la synthèse graphique de la page suivante.

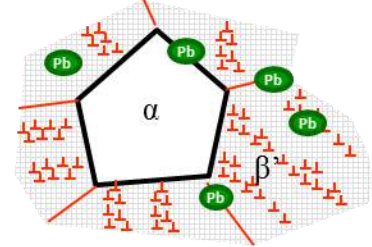
Perspectives

Pour la suite de l'étude, le matériau de référence choisi pour la recherche des mécanismes de corrosion (Chapitre III.) et de corrosion sous contrainte (Chapitre IV.) correspond au cœur des barres de 65 mm de diamètre sans détensionnement. L'étude montre que les contraintes résiduelles au cœur des barres sont faibles, contrairement aux bords de barres. De plus, ce matériau de référence constitue l'un des états métallurgiques potentiellement présents sur les composants de robinetterie, ne subissant ni détensionnement, ni mise en forme à chaud (matriçage).



02 Matériau de référence : Barre de 65 mm de diamètre

- α (64%at Cu, 36%at Zn, traces Sn, Ni)
- β' (55%at Cu, 45%at Zn, traces Fe, Ni)
- Texturation du matériau (filage)
- Hétérogénéités de distribution α, β'
- Structure rémanente (dislocations) d'une phase antérieurement présente au sein de la phase β'

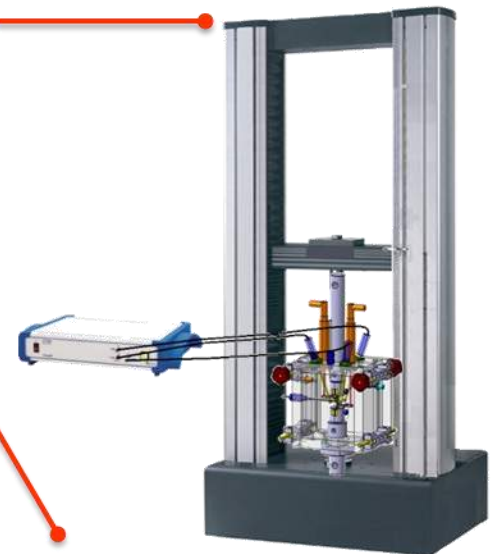
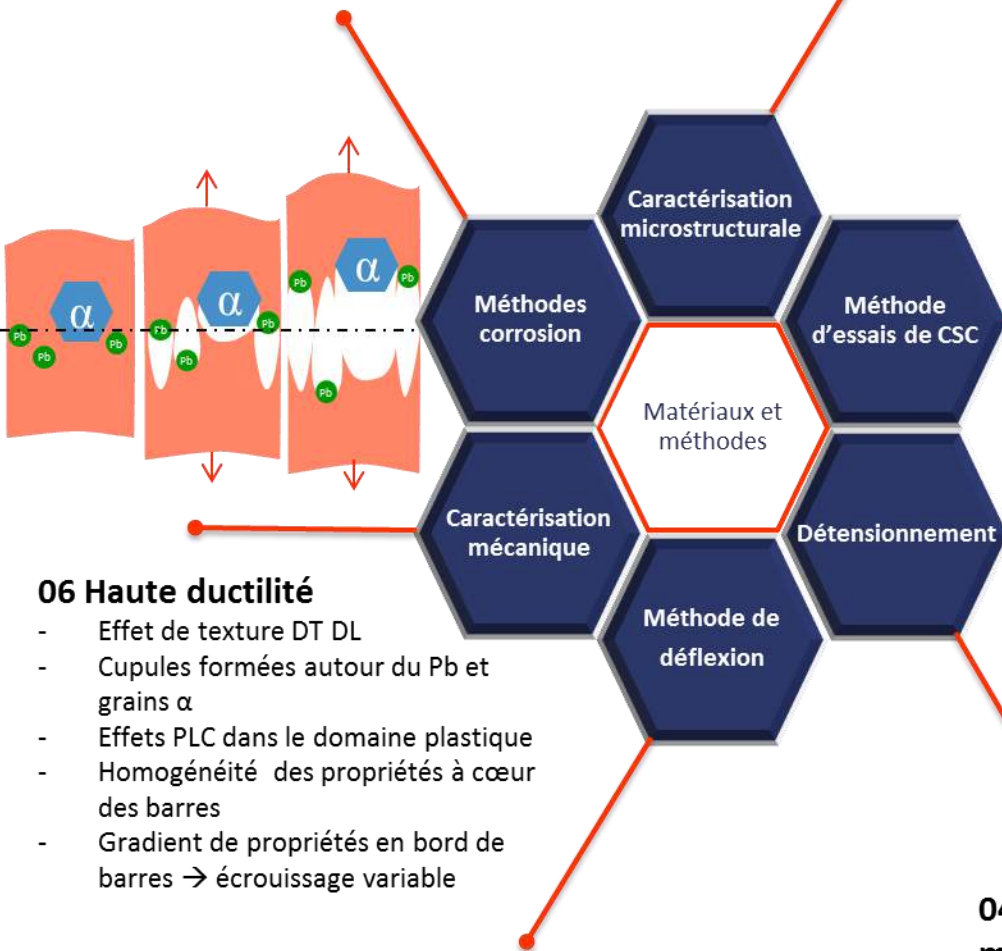


01 Résistance évaluée par

- Utilisation montage à trois électrodes
- Mesures de potentiel de corrosion
- Balayage anodique
- Analyse de surface (XPS)
- Observations MO

03 Conception d'un montage

- Cellule de CSC (3 L)
- Contrainte uni-axiale contrôlée
- Suivi électrochimique
- Suivi de la déformation

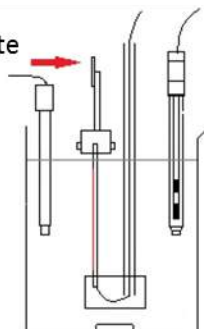


06 Haute ductilité

- Effet de texture DT DL
- Cupules formées autour du Pb et grains α
- Effets PLC dans le domaine plastique
- Homogénéité des propriétés à cœur des barres
- Gradient de propriétés en bord de barres \rightarrow écrouissage variable

05 Evolution des champs de contrainte

- Mesure de déformation induite par la corrosion
- Profilométrie optique



04 Evolution des propriétés mécaniques (1 h 200°C)

- Restauration des contraintes maximales et limite élastique
- Diminution irréversible de l'allongement à rupture

4. Références

- Arnaud, D., et al. 2012.** *Propriétés du cuivre et de ses alliages*. s.l. : Techniques de l'ingénieur, 2012.
- Augustin, C. 2008.** Prédiction des cinétiques de propagation des défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024. *Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse*. 2008.
- Buron, C. 1977.** Contribution à l'étude de certains types de transformations structurales dans les laitons. *Thèse de doctorat*. 1977.
- Cupschalk, S.G. et Brown, N. 1967.** Observation of defects in beta brass. *Acta Metallurgica*. 1967, Vol. 15, 5, pp. 847-856.
- François, D. 1984.** Essais mécaniques des métaux. *Techniques de l'ingénieur*. 1984, Vol. m123, pp. 7-8.
- Jovanovic, M.T., et al. 1990.** Effect of the beta-phase on serrated yielding in alpha/beta brass. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1990, Vol. 24, 3, pp. 547-552.
- Kajiwara, S. et Kikuchi, T. 1982.** Dislocation structures produced by reverse martensitic transformation in a Cu-Zn alloy. *Acta metallurgica*. 1982, Vol. 30, pp. 589-598.
- Korbel, A. 1975a.** The density of mobile dislocations and the critical dislocation velocity during non-uniform deformation of alpha brass. *Scripta metallurgica*. 1975a, Vol. 9, pp. 115-120.
- Korbel, A. 1975b.** The structural aspect of the Portevin-Le chatelier effect in alpha brass. *Scripta metallurgica*. 1975b, Vol. 8, pp. 609-612.
- Maciejak, O. et Aubert, P. 2007.** Mesure de dureté par nano-indentation. *Techniques de l'ingénieur*. 2007, Vol. nm7200, pp. 8-10.
- Naumkin, A. V., et al. 2012.** NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. *NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1*. 2012.
- Otte, H.M. 1961.** *J. Appl. Phys.* 1961, Vol. 32, pp. 1536-1546.
- Pugacheva, N. B., et al. 2006.** Structural and phase transformation in $\alpha + \beta$ brasses. *Metally*. Pleiades Publishing, 2006, Vol. 2006, 3, pp. 239-248.
- Raynor, G. V. 1944.** *Institute of Metals*. 1944.
- Rodriguez, P. 1984.** Serrated plastic flow. *Bulletin of Material Science*. 1984, Vol. 6, 4, pp. 653-663.
- Shimizu, S. 1976.** *J. Phys. Soc. Jpn.* 1976, Vol. 41, pp. 79-84.
- Yasuda, H.Y., Sakata, T. et Umakoshi, Y. 1999.** Variant selection in transformation texture from β to α phase in Cu-40 Mass% Zn alloy. *Acta Metallurgica*. 1999, Vol. 47 n°6, pp. 1923-1933.

Chapitre III. Mécanismes élémentaires de corrosion

CHAPITRE III. MECANISMES ELEMENTAIRES DE CORROSION	91
1. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE.....	95
1.1. Caractérisation du comportement électrochimique	95
1.2. Caractérisation des évolutions de surface.....	98
1.3. Discussion.....	104
1.3.1. Influence du potentiel appliqué sur les mécanismes de corrosion.....	105
1.3.2. Influence du pH et rôle du Pb.....	106
1.4. Caractérisation dans un milieu de référence.....	107
2. CINETIQUE DE DISSOLUTION SOUS POLARISATION ANODIQUE CONSTANTE	109
2.1. Caractérisation des phénomènes de dissolution.....	109
2.2. Effets du potentiel, du pH et de la concentration en NaNO_3 sur les cinétiques de dissolution	111
2.2.1. Effet d'un chargement mécanique sur les cinétiques de dissolution	114
2.2.2. Evolution de la composition chimique de l'électrolyte	115
2.3. Discussion.....	119
2.3.1. Initiation de la dissolution.....	119
2.3.2. Propagation de la dissolution.....	120
2.4. Pertinence et représentativité des mécanismes de dissolution.....	124
3. REFERENCES	127

Avant d'appréhender les phénomènes de corrosion sous contrainte se produisant lors d'un test d'évaluation de la sensibilité à la corrosion sous contrainte du matériau d'étude, il apparaît primordial de comprendre au préalable les mécanismes élémentaires de corrosion. Dans cette optique, le comportement en corrosion du matériau de référence (barre de 65 mm de diamètre, CuZn40Pb2 (CW617N)) a été étudié dans des solutions de NaNO₃, pH ajusté à 11 (NaOH). La pertinence du choix de ce milieu a été démontrée préalablement par l'étude bibliographique et par plusieurs essais préliminaires de corrosion et corrosion sous contrainte qui ont révélé, dans ce milieu, des phénomènes de dissolution et de fissuration par CSC qui semblent similaires à ceux observés lors de l'expertise de composants de robinetterie gaz ayant rompu en service. L'objectif de ce chapitre est donc d'une part, de comprendre les mécanismes élémentaires de corrosion dans ce milieu et d'autre part, de sélectionner des conditions spécifiques (électrochimique, pH et concentration du milieu) et adéquates pour l'étude de phénomènes de CSC et la mise en œuvre de tests de CSC accélérés dans le Chapitre IV. Par ailleurs, les mécanismes élémentaires de corrosion constituent une base pour la compréhension des mécanismes de corrosion sous contrainte, au même titre que les mécanismes de déformation/rupture mécanique développés dans le Chapitre II. Partie 2.

1. Comportement électrochimique

La partie 1 de ce chapitre vise à déterminer le comportement électrochimique global du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) dans son état métallurgique de référence (barre de 65 mm de diamètre) en milieu nitrate. Il s'agit en particulier de préciser les domaines de passivité et de corrosion du matériau.

1.1. Caractérisation du comportement électrochimique

Le comportement électrochimique du matériau de référence est tout d'abord présenté par l'évolution de son potentiel de corrosion au cours du temps dans différentes solutions de NaNO₃. (Figure III-1, moyenne et écart-type de 3 mesures indépendantes pour chaque courbe). Les 15 premières minutes de l'immersion d'échantillons, jugées représentatives de la plus forte évolution du matériau ont été analysées. Plusieurs environnements ont été testés :

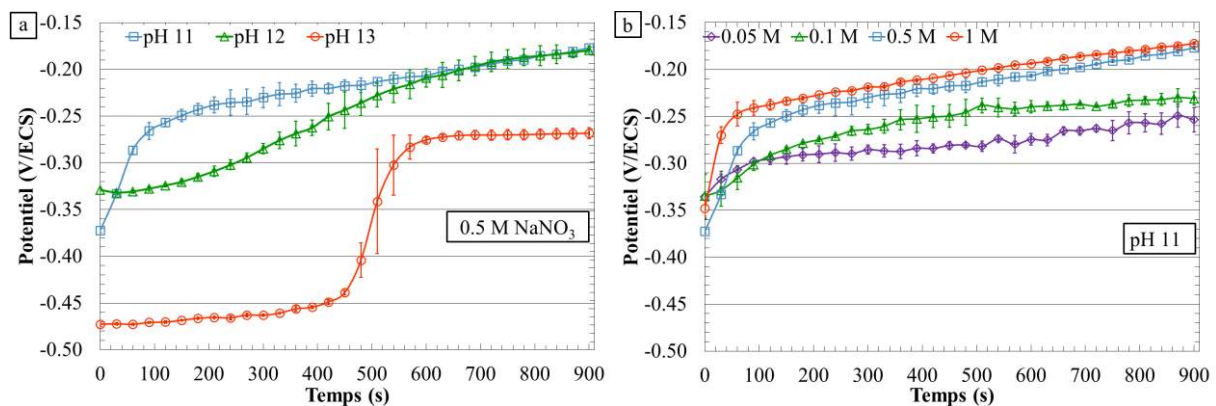


Figure III-1. Potentiel libre (potentiel de corrosion) en fonction du temps du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (a) en milieu NaNO₃ à 0.5 M à différents pH (b) en milieu NaNO₃ pH 11 à différentes concentrations

- Un milieu NaNO_3 à 0.5 M, dont le pH est ajusté à 11, 12 ou 13 par ajout de NaOH.
- Un milieu dont le pH est ajusté à 11 (NaOH) avec une concentration en NaNO_3 de 0.01 M, 0.05 M, 0.5 M et 1 M

Pour toutes les conditions choisies (pH, concentration de NaNO_3), le potentiel libre augmente d'abord rapidement (excepté pour pH 13) et se stabilise ensuite (Figure III-1). Ce phénomène peut être attribué à une évolution (passivation/pseudo passivation) de la surface exposée.

Les résultats montrent que le pH influence significativement les valeurs de potentiel libre (Figure III-1a). Dans les premières 400 secondes, la variation de potentiel est moins rapide quand le pH augmente. Cet effet est particulièrement visible à pH 13 avec des valeurs de potentiel libre quasiment stables durant les 420 premières secondes, cette étape étant suivie d'une forte évolution du potentiel entre 420 et 600 secondes, puis d'une stabilisation. Le potentiel libre se stabilise à -0.27 ± 0.01 V/ECS à pH 13 tandis qu'à pH 11, le potentiel libre atteint -0.18 ± 0.01 V/ECS après 900 secondes. L'évolution majeure du potentiel libre se déroule durant les 900 premières secondes de l'immersion, mais les valeurs continuent d'augmenter progressivement ensuite comme cela est montré par des tests d'immersion de longue durée. Après 6 heures, les valeurs de potentiel libre sont respectivement de -0.07 ± 0.02 V/ECS, -0.15 ± 0.02 V/ECS et -0.22 ± 0.01 V/ECS à pH 11, 12 et 13, confirmant l'influence du pH sur le comportement en corrosion qui est meilleur à de plus faibles pH. Les résultats sont probablement corrélés aux évolutions de la surface qui sont dépendantes du pH de la solution (composition chimique de la couche passive...)

L'influence de la concentration en NaNO_3 (Figure III-1b) sur les valeurs de potentiel libre est moins significative que celle du pH. En effet, globalement, toutes les courbes présentent la même évolution, c'est-à-dire une évolution rapide du potentiel libre, dans les premières minutes. Les valeurs de potentiel libre atteintes après 15 minutes d'immersion sont comprises entre -0.25 ± 0.01 V/ECS et -0.17 ± 0.01 V/ECS dans la gamme de concentrations testées [0.05 M ; 1M]. Même si la variation peut sembler significative, les tests d'immersion de longue durée montrent que le potentiel libre est presque indépendant de la concentration en NaNO_3 . La valeur de potentiel libre est estimée à -0.07 ± 0.02 V/ECS après 6 heures et à -0.07 ± 0.01 V/ECS après 24 h (valeurs moyennes et écarts-types calculés en utilisant les données de toutes les concentrations de NaNO_3 avec 3 suivis de potentiel libre pour chaque concentration, soit 12 valeurs). Les faibles différences observées pour les différentes concentrations pourraient être reliées à la quantité d'oxygène dissous dans l'électrolyte, dépendant de la concentration en NaNO_3 .

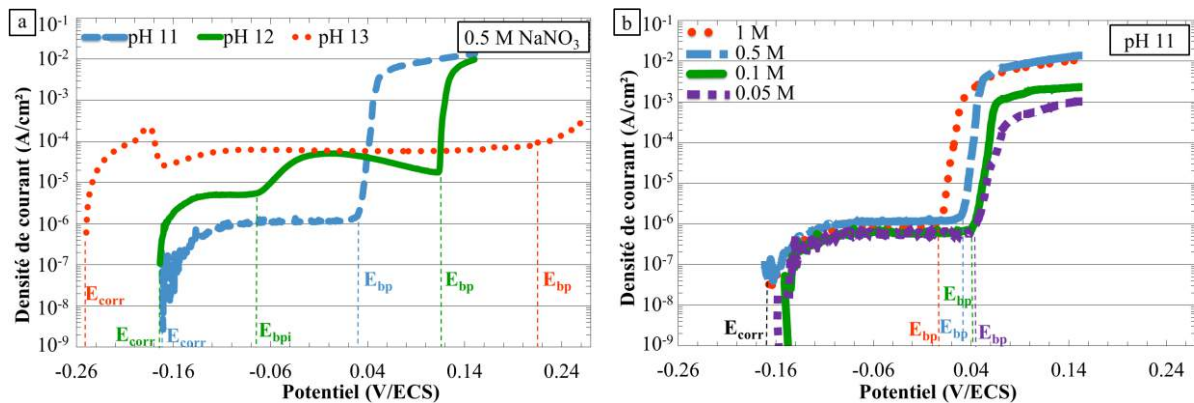


Figure III-2. Courbe intensité-potential du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (a) en milieu NaNO_3 0.5 M à différents pH (b) en milieu NaNO_3 pH 11 à différentes concentrations

Le comportement du matériau sous polarisation anodique a été évalué à travers les courbes intensité-potentiel, tracées dans le domaine anodique après les 15 premières minutes d'immersion à potentiel libre (Figure III-2). Les mêmes types de solution que celles utilisées pour les mesures de potentiel libre sont choisis. Une courbe représentative du comportement dans le milieu considéré est tracée sur chaque graphique, parmi 3 essais présentant une bonne reproductibilité. Globalement toutes les courbes présentent une allure similaire. En partant du potentiel de corrosion E_{corr} , un plateau de passivité ou de pseudo-passivité est observé, suivi d'une rupture de la passivité à un potentiel donné E_{bp} . Cette rupture de la passivité est caractérisée par une rapide et forte évolution des densités de courant.

L'influence du pH (Figure III-2a) est encore une fois très significative, dans les solutions à 0.5 M de NaNO_3 . Un décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives quand le pH augmente est observé, en accord avec les évolutions observées pour les valeurs de potentiel libre. A cela s'ajoute la variation des densités de courant et des valeurs de potentiel de rupture de la passivité et/ou pseudo-passivité, E_{bp} . A pH 11, un plateau de passivité est observé, caractérisé par de faibles densités de courant (10^{-6} A.cm^2). A pH 12, un potentiel intermédiaire de rupture de la passivité E_{bi} a été mis en évidence : le potentiel de corrosion est d'abord suivi d'un palier de passivité, avec des densités de courant plus importantes qu'à pH 11 (5.10^{-6} A/cm^2), puis après E_{bi} , un palier de pseudo-passivité est observé (6.10^{-5} A/cm^2) avant la rupture de cette pseudo-passivité. A pH 13, seul le palier de pseudo-passivité est observé, avec des densités de courant similaires à celles observées à pH 12, avant la rupture de cette pseudo-passivité. Le décalage des potentiels de corrosion vers des potentiels plus négatifs et l'augmentation des densités de courant avec l'augmentation du pH confirment la baisse de la résistance à la corrosion du matériau pour des valeurs de pH plus élevées. Cependant, les résultats montrent aussi que le potentiel de rupture de la passivité est décalé vers des potentiels plus anodiques, augmentant en conséquence l'étendue du domaine de passivité/pseudo-passivité, quand le pH augmente.

L'influence de la concentration en NaNO_3 sur les branches anodiques des courbes intensité-potentiel à pH 11 a également été évaluée (Figure III-2b). Elle est limitée, comme cela a été observé pour les valeurs de potentiel libre. Ainsi, logiquement, de faibles écarts sur les valeurs de potentiel de corrosion sont observés et les densités de courant de passivité sont similaires pour les différentes concentrations en nitrate. Cependant, un léger décalage du potentiel de rupture de la passivité (E_{bp}) vers des potentiels plus anodiques est mis en évidence avec la baisse de la concentration en NaNO_3 .

La faible influence de la concentration en ions NO_3^- (Courbe I-E et E_{corr}) peut corroborer un caractère secondaire des réactions de complexation $\text{Cu}^{2+}/\text{NO}_3^-$ ou $\text{Zn}^{2+}/\text{NO}_3^-$ sur les phénomènes de passivation et le fait que les ions NO_3^- n'ont pas de rôle acido-basique.

Des résultats complémentaires ont montré que la présence de NaNO_3 était une condition nécessaire à la rupture de la passivité. En effet, les courbes intensité-potentiel tracées dans une solution dont le pH est ajusté à 11 ou 12, sans ajout de NaNO_3 , présentent les mêmes caractéristiques que celles avec ajout de NaNO_3 (potentiel de corrosion, densité de courant de passivité / pseudo-passivité) à l'exception de l'observation de la rupture de la passivité. Comme avancé par (Fernandez, et al., 2011) pour des laitons monophasés α , les ions NO_3^- , joueraient un rôle certain dans les mécanismes de rupture de la passivité. Un mécanisme d'acidification local est proposé, comme celui proposé par (Galvele, 1976) (Fernandez, et al., 2011). Les ions NO_3^- jouent le rôle d'ions agressifs qui migrent vers la surface pour conserver l'électro neutralité, suite à la réaction des espèces métalliques avec l'eau (cf. Chapitre I. 2.2.2.3).

Ce mécanisme d'acidification locale est cohérent avec la faible influence de la concentration en ions NO_3^- , qui suggère une participation peu probable des réactions de complexation par les nitrates, parallèlement au rôle important du pH sur les mécanismes de passivation. Il est vrai que le milieu basique initial peut laisser perplexes sur une acidification suffisamment forte en surface de l'échantillon. Cependant même une faible baisse du pH, pourrait déstabiliser les oxydes créant la passivité ou la pseudo-passivité. Il conviendrait de caractériser localement, en surface, l'évolution de l'électrolyte par des mesures de pH local (microsondes ou SECM – scanning electrochemical microscopy). En première approche l'évolution globale du pH de l'électrolyte a pu être quantifiée dans la suite de l'étude (cf. Figure III-18), et compte tenu des résultats une forte chute du pH en surface semble plausible.

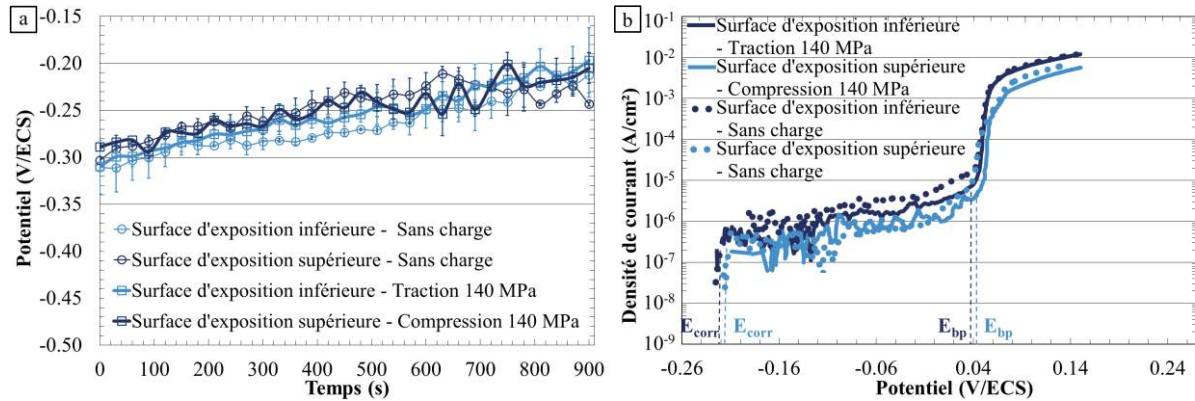


Figure III-3. Influence de la charge sur le comportement électrochimique du laitton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre en milieu NaNO_3 0.5 M à pH 11 (a) Potentiel libre en fonction du temps à différents chargements (b) Courbes Intensité-Potentiel à différents chargements

Des essais complémentaires ont été réalisés en milieu NaNO_3 à 0.5 M dont le pH est ajusté à 11 (NaOH) au cours desquels les échantillons sont soumis à une sollicitation mécanique en flexion grâce à un montage de flexion quatre points. Les surfaces sollicitées en traction et en compression ont été étudiées séparément. L'objectif est ici de déterminer l'influence d'une sollicitation mécanique sur le comportement en corrosion du matériau en prévision des essais de CSC. Cette étude (Figure III-3) a montré que, exception faite des effets de montage (variation de l'agitation et de la position des échantillons causés par le montage, c'est pourquoi les essais sans charge ont été renouvelés avec le montage), la charge n'avait d'influence ni sur le potentiel libre, ni sur les branches anodiques des courbes intensité-potentiel. En effet, la comparaison des mêmes surfaces d'une éprouvette (inférieure et supérieure) sollicitée ou libre de contrainte mécanique (traction et compression), ne met en évidence aucune variation significative du comportement.

1.2. Caractérisation des évolutions de surface

Les essais électrochimiques ont été complétés par des observations au microscope optique (MO) (Figure III-4) et des analyses XPS (Figure III-5) effectuées sur les surfaces avant et après exposition au milieu. L'analyse XPS permet d'observer l'évolution globale et représentative de l'échantillon, grâce à une taille de spot d'analyse supérieure à 150 μm de diamètre permettant d'inclure un nombre représentatif de grains analysés ; en contrepartie, la distinction entre phase α et β' ne peut être faite mais les observations au MO permettent de proposer des mécanismes. Le pH étant le paramètre principal influant sur le comportement en corrosion au vu des résultats précédents, les modifications de surface induites par une exposition au milieu ont été évaluées dans deux solutions de concentration en NaNO_3 équivalente (0.5 M) mais à des pHs ajustés différents, 11 et 12,

représentatifs respectivement des comportements passif et pseudo-passif au potentiel de corrosion. L'analyse des surfaces a été effectuée après des balayages en potentiel dans le domaine anodique interrompus à différentes valeurs de potentiel afin d'expliquer les résultats électrochimiques décrits précédemment. Les quatre cas indiqués ci-dessous ont été choisis.

- Avant immersion, c'est-à-dire une surface brute de préparation (polissage mécanique quelques minutes avant l'analyse).
- Après 15 minutes d'immersion à potentiel libre.
- Après polarisation sur le palier de passivité/pseudo-passivité, jusqu'à 0.02 V/ECS et 0.05 V/ECS respectivement à pH 11 et 12.
- Après polarisation au-delà d' E_{bp} , jusqu'à 0.05 V/ECS et 0.14 V/ECS respectivement à pH 11 et 12 (densités de courant équivalentes à 8 mA/cm²).

La comparaison des observations au MO, avant immersion et après immersion de 15 minutes à potentiel libre montre une coloration orange de la phase β' , tandis qu'aucun changement n'est observé sur la phase α (Figure III-4a b et c). La coloration est bien plus prononcée à pH 12. Ces observations sont attribuées à la formation d'une couche passive ou pseudo-passive, en accord avec les mesures électrochimiques, ainsi qu'à l'évolution de la composition chimique de surface et à des phénomènes de dézincification, localisés en particulier sur la phase β' . Les analyses XPS sont cohérentes avec cette hypothèse. Un spectre XPS global (Figure III-5) obtenu pour un échantillon brut de préparation et un échantillon immergé pendant 15 minutes à potentiel libre (pH 11) est présenté. Pour l'échantillon brut de préparation, les pics caractéristiques du Cu et du Zn sont détectés, ainsi que l'oxygène et le carbone. Le signal du Pb n'est pas détecté, ce qui est attribué aux phénomènes de déchaussement des particules de Pb lors du polissage, ainsi qu'à la très faible quantité de départ. L'étude s'est concentrée sur l'analyse des pics Cu 2p_{3/2} et Zn 2p_{3/2} (Figure III-6). Pour l'échantillon brut de préparation, l'intensité des pics Cu 2p_{3/2} et Zn 2p_{3/2} est forte. La déconvolution de ces pics, ainsi que celle du pic Auger du Cu (Figure III-7), montre que l'échantillon est déjà couvert d'une couche de Cu₂O/ZnO avant immersion. Les signaux du Cu et du Zn métalliques étant de forte intensité, la couche est probablement assez fine. Celle-ci est probablement formée entre la fin du polissage et l'entrée dans la chambre d'analyse XPS, par exposition à l'air.

Tableau III-1. Analyse des propriétés électrochimiques et de la composition de surface du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre lors d'essais électrochimiques en milieu NaNO₃ 0.5 M

*OCP = potentiel libre		pH 11			pH 12		
E_{corr} (courbe I-E) (V/ECS)		- 0.17			- 0.17		
$I_{passivité} / I_{pseudo-passivité}$ (A.cm ⁻²)		10 ⁻⁶ / ---			5.10 ⁻⁶ / 6.10 ⁻⁵		
E_{bp} (V/ECS)		0.03			0.115		
%at (Shirley Background)	Avant immersion	Après la rupture de la passivité 0.02 V/ECS			Après la rupture de la pseudo- passivité 0.05 V/ECS		
		Après OCP	Après la rupture de la passivité 0.02 V/ECS	Après la rupture de la passivité 0.05 V/ECS	Après OCP	Après la rupture de la pseudo- passivité 0.05 V/ECS	Après la rupture de la pseudo- passivité 0.14 V/ECS
Zn 2p _{3/2} / Zn	41 ± 5	11 ± 3	11 ± 3	11 ± 3	2.1 ± 1	6,1 ± 2	4,1 ± 1
Zn 2p _{3/2} / ZnO	8.0 ± 2	1.5 ± 0.5	< 1	< 1	< 1	3.0 ± 1	< 1
Cu 2p _{3/2} / Cu/Cu ₂ O	30 ± 4	24 ± 4	29 ± 4	16 ± 3	41 ± 5	5.2 ± 2	44 ± 5
Cu 2p _{3/2} / CuO	3.4 ± 1	3.4 ± 1	2.6 ± 1	10 ± 3	1 ± 0.4	19 ± 3	4 ± 1
Cu 2p _{3/2} / Cu(OH) ₂	-	-	-	-	-	16 ± 2	-
Pb 4f _{7/2} / Pb(OH) ₂	-	1.8 ± 1	-	-	< 1	< 1	-
Pb 4f _{7/2} / PbO	-	25 ± 4	13 ± 3	23 ± 4	22 ± 4	< 1	7.4 ± 2
O 1s / O-métal	18 ± 3	33 ± 4	44 ± 10	38 ± 4	33 ± 4	49 ± 5	39 ± 4
Cu L ₃ M ₄₅ M ₄₅ / Cu ₂ O	8 ± 3	6 ± 3	23 ± 6	10 ± 4	26 ± 5	2.1 ± 2	38 ± 10
Cu L ₃ M ₄₅ M ₄₅ / Cu	22 ± 4	18 ± 4	6 ± 4	6 ± 3	15 ± 4	3.1 ± 2	6 ± 3

Après 15 minutes d'immersion au potentiel de corrosion à pH 11, une baisse significative de l'intensité du pic $2p_{3/2}$ du Zn est observée, ce que traduit bien l'analyse semi-quantitative réalisée (Tableau III-1). Cette chute de la teneur en Zn est également quantifiée par l'évolution du rapport Cu/Zn (Figure III-8). Un processus de dézincification de surface est donc observé. Conjointement à ce phénomène, une teneur très importante en Pb est mesurée (environ 27 %at. de Pb) ce qui montre que le Pb contribue, avec le Cu_2O détecté, à la formation d'une couche de passivité après immersion. En somme, la couche de passivité est composée de Cu_2O , d'une très faible proportion de ZnO et d'une quantité significative d'oxyde de plomb.

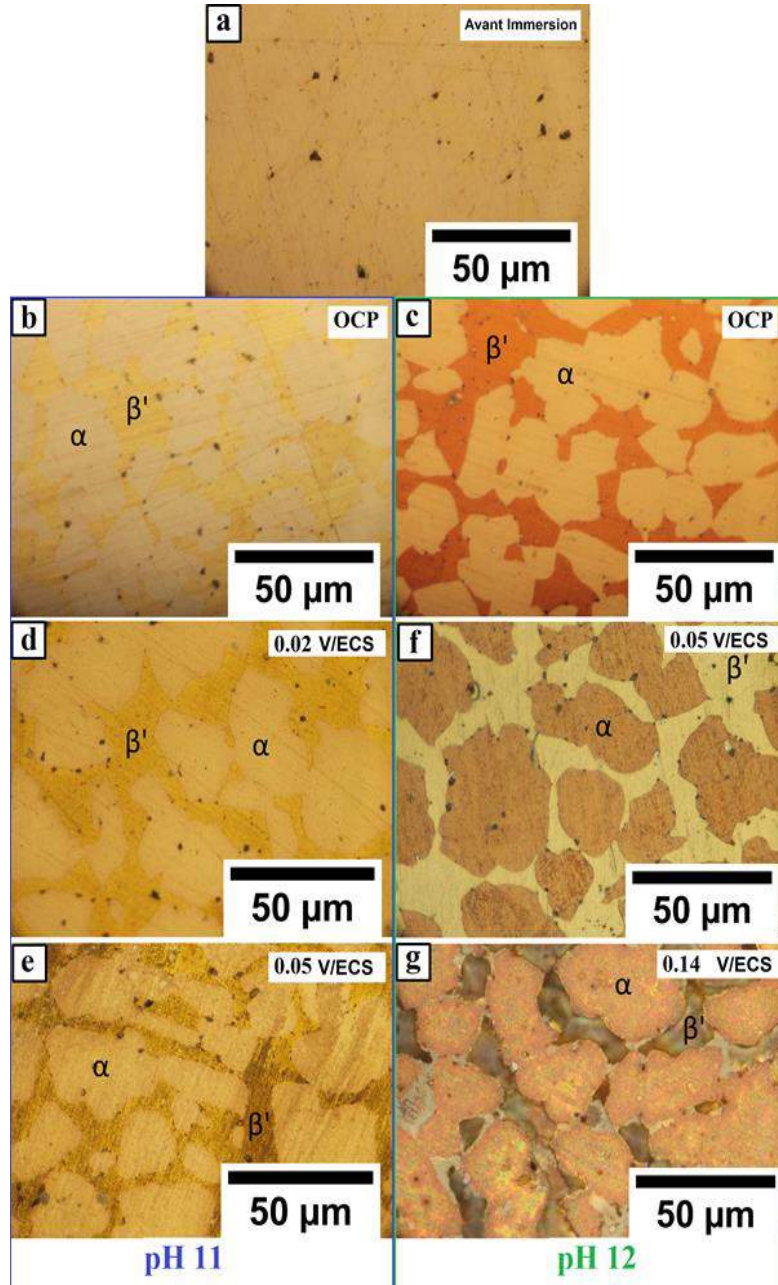


Figure III-4. Observations au MO des évolutions de surface du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre dans une solution de $NaNO_3$ 0.5 M (a) avant l'immersion, brut de préparation ; Après 15 minutes d'immersion à potentiel libre (b) à pH 11 (c) à pH 12 ; Après polarisation à pH 11 (d) sur le palier de passivité (e) après la rupture de la passivité ; Après polarisation à pH 12 (f) sur le palier de pseudo-passivité (g) après la rupture de la pseudo-passivité.

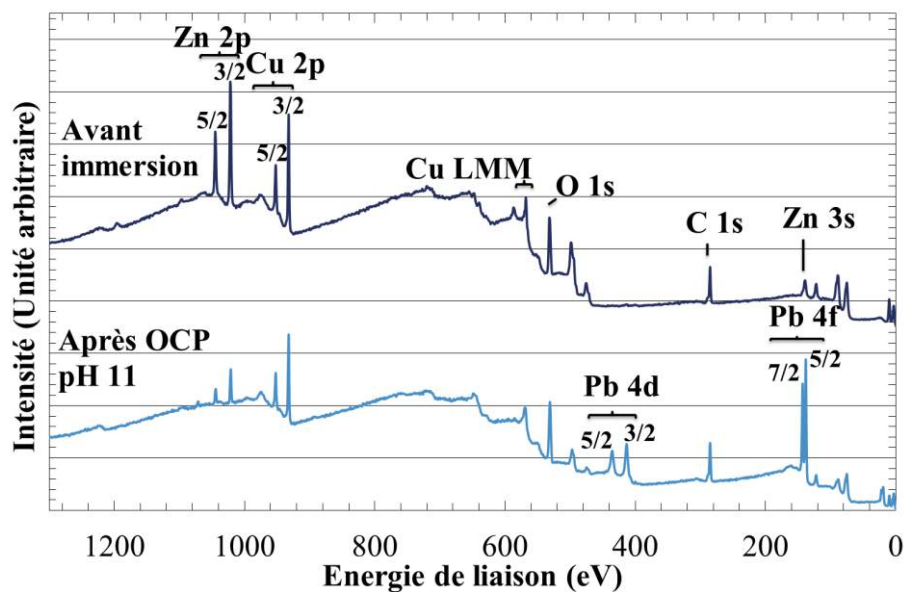


Figure III-5. Spectre XPS général obtenu avant et après immersion de 15 minutes à potentiel libre dans une solution de NaNO_3 0.5 M pH 11 du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre

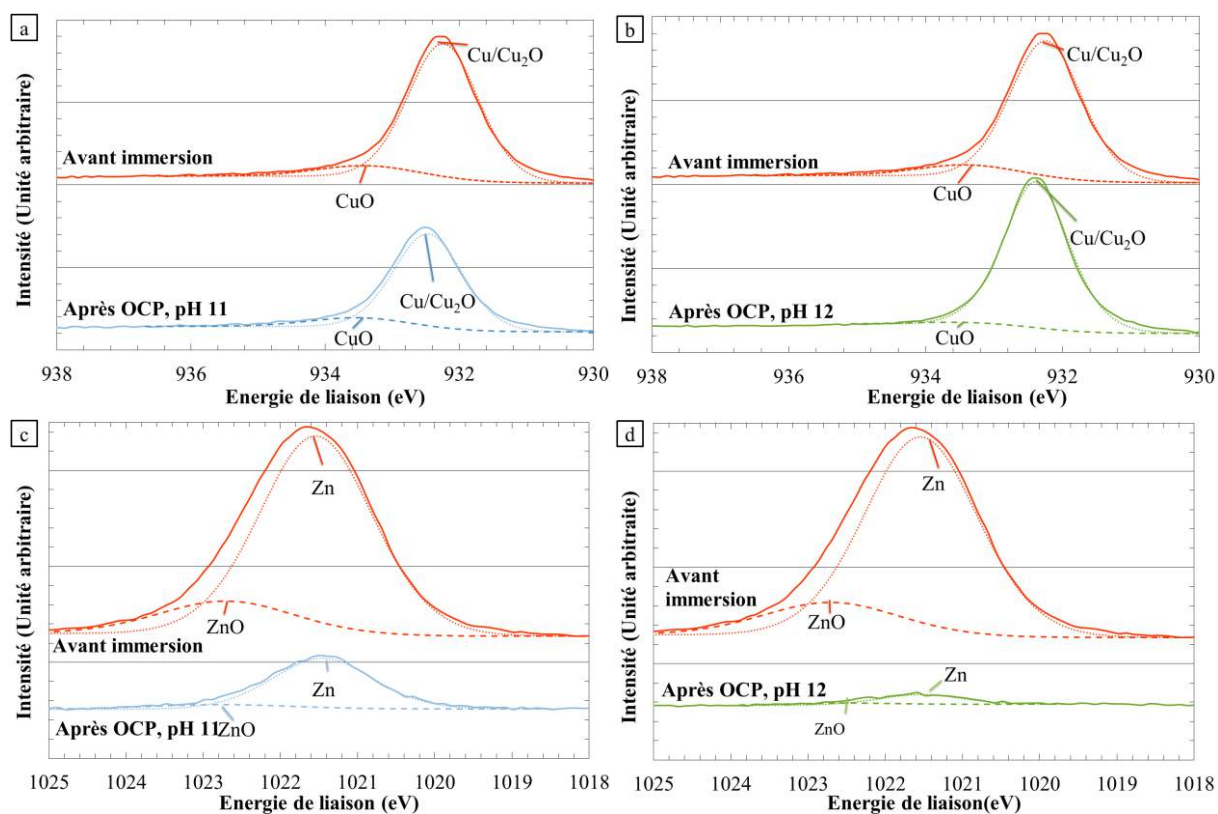


Figure III-6. Spectres XPS spécifiques du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre après essais électrochimiques en milieu NaNO_3 0.5 M (a) Cu $2p_{3/2}$ à pH 11 (b) Cu $2p_{3/2}$ à pH 12 (c) Zn $2p_{3/2}$ à pH 11 (d) Zn $2p_{3/2}$ à pH 12

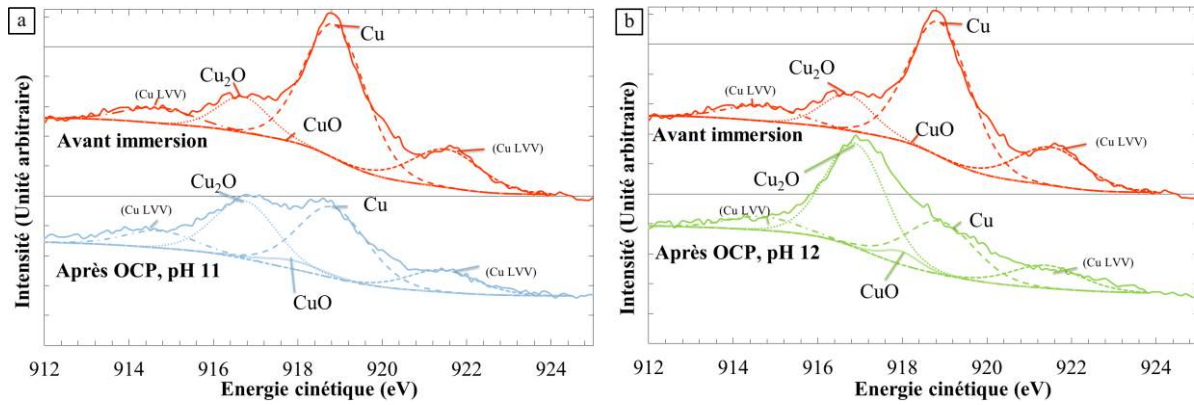


Figure III-7. Spectres XPS spécifiques du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre avant et après immersion en milieu NaNO_3 0.5 M (a) pics Auger du Cu à pH 11 (b) pics Auger du Cu à pH 12

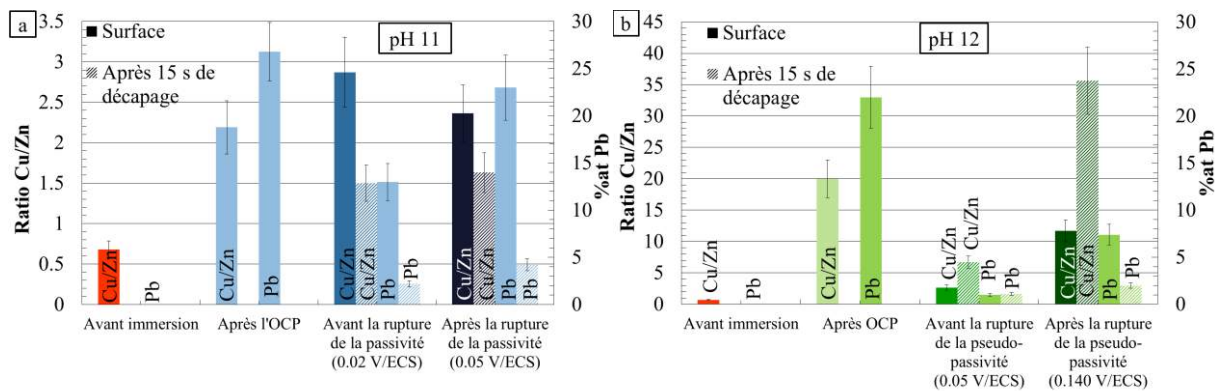


Figure III-8. Evolution du ratio Cu/Zn surfacique, du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre après essais électrochimiques en milieu NaNO_3 0.5 M (a) à pH 11 (b) à pH 12

Après 15 minutes d'immersion au potentiel libre à pH 12, une baisse significative de l'intensité du pic Zn $2p_{3/2}$ est observée, bien plus importante qu'à pH 11 (Tableau III-1, Figure III-8). Le phénomène est particulièrement fort sur l'évolution du rapport Cu/Zn. Le processus de dézincification est donc favorisé par l'augmentation du pH. Parallèlement à ce phénomène, la couche de pseudo-passivité formée est composée de Cu_2O , sans teneur significative en Zn, comme pour la couche de passivité formée à pH 11, et avec la participation d'oxyde de plomb (23 %at).

L'épaisseur des différentes couches passives ou pseudo-passives formées peut être estimée à travers la comparaison des spectres. A pH 11, le signal du Cu métallique est similaire à celui du Cu_2O tandis qu'à pH 12, le signal du Cu_2O est plus fort que celui du Cu métallique. Cela suggère que la couche de pseudo-passivité formée à pH 12 est plus épaisse que la couche de passivité à pH 11.

Concernant l'évolution de surface après polarisation, les résultats sont décrits ci-après.

A pH 11, dans le domaine de passivité, les observations au MO (Figure III-4d) ne montrent pas de différence significative par rapport à ce qui a été observé au potentiel libre. Cette observation est confirmée par l'analyse XPS (Figure III-9) où peu de différences de composition chimique de la surface sont observées, toujours par rapport aux analyses après 15 minutes au potentiel libre. La formation de Cu_2O est toujours visible, le processus de dézincification n'est pas accentué. Les oxydes de Pb sont toujours détectés, mais en plus petite quantité (13 %at.). Encore une fois, la détection de

Cu métallique suggère une couche de passivité fine. La finesse de la couche a été confirmée par une analyse après un court décapage à l'argon (15 s) (Figure III-10a), montrant un fort signal du Cu métallique, un plus faible ratio Cu/Zn (Figure III-8), et un faible pourcentage de Pb. Cela traduit la faible profondeur de la dézincification et de la couche d'oxyde.

Après la rupture de la passivité, toujours à pH 11, les observations au MO (Figure III-4e) montrent que la phase β' commence à se dissoudre localement tandis que la phase α reste *a priori* stable. Les analyses XPS montrent une quantité de Pb similaire à celle obtenue après maintien au potentiel libre, c'est-à-dire du plomb dans la couche de passivité, mais peu de différences concernant les éléments majoritaires (Cu et Zn) en comparaison avec les résultats obtenus après polarisation dans le domaine de passivité. Ces résultats traduisent le fait que le phénomène de rupture de la passivité commence de manière très localisée, dans la phase β' .

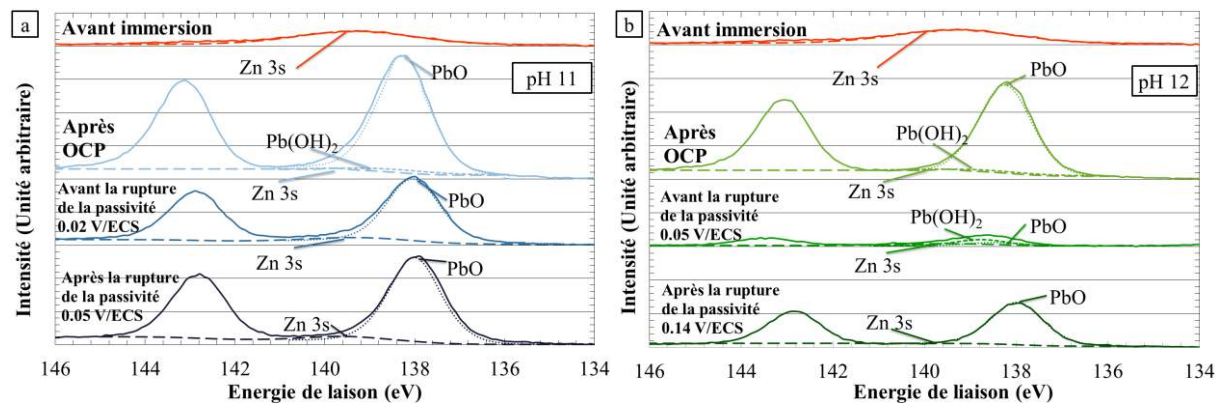


Figure III-9. Spectres XPS spécifiques du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre après essais électrochimiques en milieu NaNO_3 0.5 M (a) Pb 7f $_{7/2}$ à pH 11 (b) Pb 7f $_{7/2}$ à pH 12

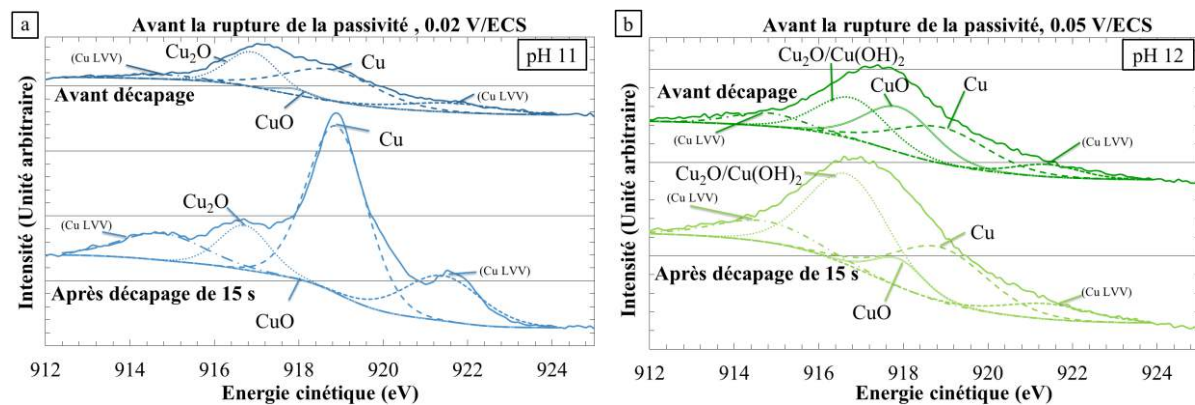


Figure III-10. Spectres XPS spécifiques du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre après essais électrochimiques en milieu NaNO_3 0.5 M (a) pics Auger du Cu à pH 11 (b) pics Auger du Cu à pH 12

À pH 12, après polarisation dans le domaine de pseudo-passivité, les observations MO (Figure III-4f) montrent une inversion des couleurs entre les phases α et β' : une nouvelle couche de surface est formée sur la phase α . Les analyses XPS montrent la formation d'une couche de surface composée de Cu_2O , CuO et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Tableau III-1). L'analyse semi-quantitative montre que le Zn participe aussi à la formation de la couche de pseudo-passivité. La présence de Zn dans la couche de surface est aussi mise en évidence par le rapport Cu/Zn (Figure III-8) relativement faible tandis qu'après maintien au potentiel libre, la quantité de Zn était très faible. L'analyse après un court décapage à l'argon (15 s)

montre une chute de la teneur en Zn, mais des signaux forts d'oxyde et d'hydroxyde de cuivre. Ces résultats suggèrent que la couche de pseudo-passivité formée à pH 12 est plus épaisse que la couche de passivité à pH 11. La couche d'extrême surface est enrichie en ZnO tandis que, sous cette couche d'extrême surface, la couche de pseudo-passivité est appauvrie en Zn. De plus, à pH 12, le Pb ne participe plus à la couche de pseudo-passivité.

Après polarisation jusqu'à un potentiel au-delà de la rupture de la pseudo-passivité, les observations MO (Figure III-4g) montrent que la phase β' est considérablement dissoute, tandis que la surface des grains α ne semble pas avoir évolué. Les analyses XPS montrent des changements significatifs de composition pour ce qui concerne la surface. CuO et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ne sont plus observés tandis que Cu_2O est toujours détecté. Concernant la quantité de Zn détectée, après la rupture de la pseudo-passivité, celle-ci est réduite par rapport à ce qui est observé dans le domaine de passivité mais elle reste significativement plus forte qu'après maintien au potentiel libre. Les résultats d'une analyse après 15 secondes de décapage à l'argon suggèrent que le phénomène de dézincification s'est plus largement étendu en profondeur, ce qui est certainement corrélé à la forte dissolution de la phase β' visualisée. Comme postulé précédemment en se basant sur les observations d'une coloration orangée de la phase β' à pH 12, l'immersion au potentiel libre dans une solution à pH 12 mène à un phénomène de dézincification bien plus prononcé qu'à pH 11. Quand le matériau d'étude est polarisé à un potentiel correspondant à la pseudo-passivité, une épaisse couche de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ est formée, caractérisée par l'incorporation de ZnO en extrême surface. Quand le matériau est polarisé après la rupture de la passivité, la couche est détruite, et la composition de la surface évolue fortement. La phase β' est dissoute, de l'oxyde de plomb est incorporé dans la couche de surface (7%at.).

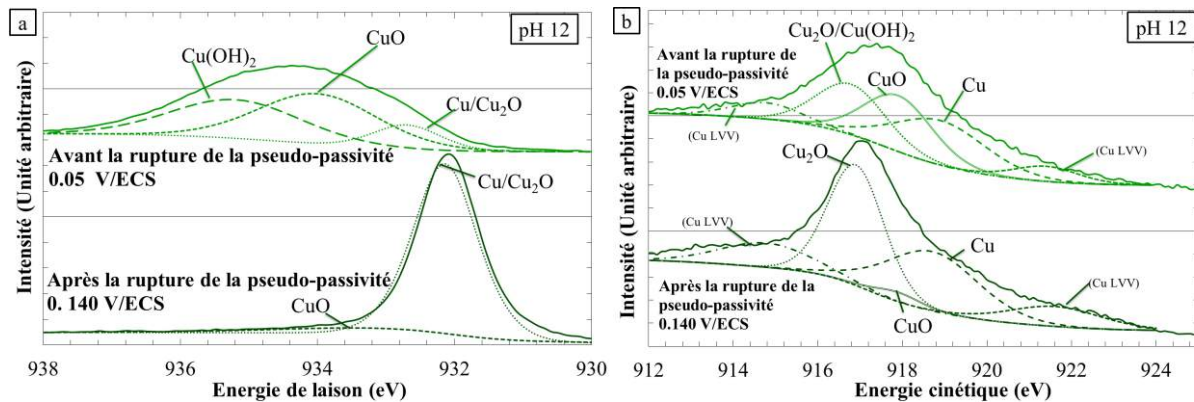


Figure III-11. Spectres XPS spécifiques du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre après essais électrochimiques : avant et après la rupture de la pseudo-passivité en milieu NaNO_3 0.5 M à pH 12 (a) $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (b) pics Auger du Cu

1.3. Discussion

L'immersion du laiton α,β' CuZn40Pb2, dans des solutions de NaNO_3 (pH ajusté (NaOH) à 11, 12 et 13) au potentiel libre conduit à un processus spontané de dézincification. Parallèlement, la formation d'une couche de passivité ou de pseudo-passivité a été détectée par l'analyse XPS. Cette couche est composée majoritairement d'oxyde de Cu bien que la proportion d'oxyde de Pb n'est pas négligeable ; en effet, les analyses XPS mettent en lumière le rôle du PbO , sur les propriétés de la couche de passivité/pseudo-passivité. Après polarisation dans le domaine anodique, la dézincification n'est pas plus étendue à pH 11, et des phénomènes de corrosion localisée au sein de la

phase β' expliquent la rupture de la passivité. A pH 12, la rupture de la pseudo-passivité s'étend très rapidement à l'ensemble de la phase β' lorsque le potentiel de rupture est atteint. Le comportement électrochimique du laiton d'étude dans les solutions de NaNO_3 est ainsi fortement dépendant du pH et du potentiel appliqué.

1.3.1. Influence du potentiel appliqué sur les mécanismes de corrosion

A l'échelle microstructurale, les observations au MO effectuées sur les échantillons immergés au potentiel libre montrent une stabilité de la phase α comparativement à une évolution de la phase β' , dont la composition chimique évolue fortement par des phénomènes de dissolution complexes, se déroulant à pH 11 ou 12. La dézincification est clairement mise en évidence par la coloration orange de la phase β' , témoin d'une dissolution préférentielle du Zn qui est corroborée par l'analyse XPS. Ces résultats sont cohérents avec le mécanisme de dézincification proposé par (Pickering, et al., 1967). Ces auteurs montrent que la dissolution sélective du Zn se produit à la surface d'un laiton de manière spontanée. Le couplage galvanique entre les deux phases de l'alliage, α et β' , agit probablement sur le mécanisme au potentiel libre, comme proposé par (Assouli, et al., 2003). De petites cellules électrochimiques peuvent exister à l'échelle microstructurale, avec la phase α qui contient plus de Cu que la phase β' . Cela lui confère un caractère plus noble que la phase β' et lui permet de jouer le rôle de cathode tandis que la phase β' a le rôle de l'anode. Ainsi, la passivation de la phase α peut également être envisagée via la formation d'oxyde de Cu. Concernant la phase β' , un phénomène initial de dézincification est nécessaire pour conférer à cette phase un caractère plus noble qui l'amènera ensuite à se passiver. Une couche d'oxyde de Cu et de Pb se forme alors. La présence de particules de Pb, majoritairement à l'interphase α/β' et à l'intérieur de la phase β' peut affecter les phénomènes de couplage galvanique entre α et β' comme suggéré par (Kumar, et al., 2007). Ces particules sont majoritairement déchaussées par la préparation de surface sur le matériau avant immersion. Cependant après exposition à l'électrolyte, de nouvelles particules sont exposées, du fait des phénomènes de dissolution.

(Pickering, 1983) a montré que, lorsque le laiton est polarisé à des potentiels élevés, la dissolution du Zn est favorisée mais qu'il se produit une dissolution simultanée du Cu et du Zn. (Heidersbach, et al., 1972) ont proposé que, pour des polarisations à bas potentiels, la dissolution préférentielle du Zn a lieu, tandis que le Cu et le Zn sont simultanément dissous à plus forts potentiels avec ou sans redéposition du Cu, cela en fonction de la valeur du potentiel. Les résultats obtenus lors de l'étude peuvent corroborer ces affirmations. A pH 11, la dézincification ne se poursuit pas après la polarisation et le phénomène de dissolution simultanée se localise sur la phase β' . A pH 12, avant la rupture de la passivité, le Zn est introduit dans la couche de passivité. Dans la mesure où l'analyse XPS est relativement globale, il est difficile de distinguer les processus se déroulant sur les phases α et β' du matériau. Les observations au MO, quant à elles, permettent de montrer que la phase α resterait passive après la rupture de la passivité alors que la phase β' se corrode. Il peut être postulé qu'avant la rupture de la passivité le Cu et le Zn de la phase β' se dissolvent tandis qu'un film passif, composé d'oxyde de Cu et de Zn, est formé sur la phase α . Cela peut expliquer que la quantité de Zn (9%at.) mesurée avant la rupture de la pseudo-passivité soit plus forte qu'après maintien au potentiel libre (2%at.). Après la rupture de la pseudo-passivité, une dissolution complète forte de la phase β' a été mise en évidence. Ce phénomène explique la chute de la teneur en Zn (4%at.), Zn étant majoritairement présent dans cette phase. Cependant le ratio Cu/Zn reste plus bas que celui observé

après maintien au potentiel libre. Ce phénomène est cohérent avec l'occurrence d'un mécanisme de dissolution simultanée du Cu et du Zn, localisé sur la phase β' , dans cette gamme de hauts potentiels, prévalant sur un mécanisme de dézincification.

1.3.2. Influence du pH et rôle du Pb

Les valeurs de potentiel libre baissent avec l'augmentation du pH, ce qui a été montré très clairement par des essais d'immersion de longue durée. Ceci est en accord avec les données de (Fernandez, et al., 2011) obtenues sur les laitons monophasés α en milieu NaNO_3 .

Les différences de composition chimique de surface et de structure des couches de passivité semblent expliquer les différences de comportement en fonction du pH. Avec un processus de dézincification plus fort à pH 12 qu'à pH 11, une surface plus poreuse est attendue comme cela est proposé par (Pickering, et al., 1967) (Pickering, 1983), abaissant du même coup la résistance à la corrosion. Concernant la dissolution sélective de Zn présent dans la phase β' , les diagrammes de Pourbaix du Zn montrent que la stabilité du Zn diminue avec l'augmentation du pH. De plus Zn(OH)_2 est l'espèce la plus stable jusqu'à pH 10. Au-delà, HZnO_2^- et ZnO_2^- sont les espèces thermodynamiquement stables. Le Zn, sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde, ne peut donc participer à l'établissement d'une couche passive. Ces espèces restent facilement en solution et expliquent en partie la corrosion que subit la phase β' dans la gamme de pH testée. Le niveau de dézincification, évoluant avec le pH, peut donc être associé à la propension du Zn à être stable en solution. Bien que la dézincification soit plus grande à pH élevé, lors d'un maintien au potentiel libre, la dézincification n'atteint pas le cœur du matériau, comme cela est attesté par les analyses XPS. La stabilisation des valeurs de potentiel libre est en accord avec l'arrêt de la dézincification. Ce phénomène est à relier à la formation d'une couche riche en Cu, stable dans cette gamme de pH. Comme suggéré par (Pickering, et al., 1967), une surface dense d'un métal noble peut prévenir une dissolution anodique supplémentaire de l'élément le moins noble. La gamme de pH correspond au domaine de stabilité de Cu, de Cu_2O et de CuO (pour les hauts potentiels) d'après le diagramme de Pourbaix du Cu pur. Ces données sont certainement applicables à la phase α du laiton, expliquant la formation d'une couche de passivité contenant Cu_2O , et à la phase β' dézincifiée du laiton.

Cependant, les résultats montrent une influence non négligeable du Pb, puisque de larges quantités de Pb sont détectées dans les couches d'oxydes formées. Ces résultats sont en accord avec les résultats de (Korshin, et al., 2000) qui ont montré la présence de produits de corrosion riches en Pb à la surface des laitons au plomb exposés à l'eau potable, en utilisant la microscopie optique et la diffraction des rayons X. (Kumar, et al., 2007) confirment cette observation pour des laitons après exposition à des solutions de NaCl . L'influence du Pb se traduirait tout d'abord par des couplages galvaniques supplémentaires, à l'échelle microstructurale, entre les globules de Pb et les autres phases de l'alliage lorsque le matériau est maintenu au potentiel libre, augmentant les courants de corrosion. Lors d'une polarisation anodique, la précipitation d'oxyde de Pb à la surface de l'échantillon pourrait empêcher la propagation de la corrosion.

Dans le cas de l'étude, les analyses semi-quantitatives obtenues par XPS montrent que les particules de Pb sont présentes dans la couche de passivité après maintien au potentiel libre. Les quantités d'oxyde de Pb sont comparables aux différents pH. Il apparaît donc que la présence de Pb influence très probablement le comportement électrochimique du laiton, mais les variations observées avec le pH sont attribuées aux différences de stabilité et de croissance des couches d'oxyde de Cu, et de la propension à la dissolution du Zn.

Concernant le comportement du laiton étudié, durant la polarisation anodique, l'effet du pH est également très fort. On distingue une passivité à pH 11 d'une pseudo-passivité à pH 12 ou 13. D'autres résultats, non présentés dans ce manuscrit, montrent que les mêmes courants de passivité qu'à pH 11 sont observés à pH 10. Ceci est en accord avec les résultats de (Fernandez, et al., 2011) pour un laiton monophasé α dans une solution de NaNO_3 à 1 M. Les auteurs montrent bien que les courants de passivité augmentent quand le pH augmente, ce qui peut être relié aux propriétés de la couche de passivité.

A pH 11, la composition de la couche d'oxyde développée pour des potentiels anodiques inclut des oxydes de Pb, avant et après la rupture de la passivité. Le Pb provient principalement de la phase β' , au sein de laquelle les globules sont concentrés. Une partie de la couche de passivité est conservée après la rupture de la passivité, puisque l'endommagement s'initie très localement dans la phase β' . Cette composition des couches est en adéquation avec l'incorporation d'oxyde de Pb proposée par (Kumar, et al., 2007) lors d'une polarisation anodique. Plus généralement, la couche de passivité formée de Cu_2O et de PbO constitue une protection efficace contre la corrosion, même si des phénomènes de corrosion localisée sont observés sur la phase β' à des potentiels supérieurs au potentiel de rupture de la passivité. Au contraire à pH 12, lors d'une polarisation dans le domaine de pseudo-passivité, la couche de surface est principalement composée de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et de CuO . $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est très probablement plus poreux et par la même occasion moins efficace pour atteindre la passivité du matériau que Cu_2O . La phase β' est donc fortement dissoute, appauvrissant du même coup la surface en particules de Pb et en Zn. La plus faible teneur en Pb de la surface à pH 12 est donc explicable par la plus forte dissolution de la phase β' où les particules de Pb sont concentrées. De ce fait, deux phénomènes entrent en compétition après la rupture de la passivité : la dissolution accrue de la phase β' et l'oxydation du Pb, quand le potentiel augmente.

1.4. Caractérisation dans un milieu de référence

Le comportement du laiton dans un milieu de référence NaNO_3 pH 11, à 0.5 M a été plus largement étudié. Le tracé de la courbe intensité-potential globale (incluant la branche cathodique) est présenté. Les branches anodique et cathodique sont tracées indépendamment à partir de la valeur de potentiel libre mesurée après 15 minutes d'immersion. Les réactions principales de réduction (Figure III-12a) et d'oxydation (Figure III-12b) attendues thermodynamiquement à pH 11 sont reportées sur les courbes intensité-potential.

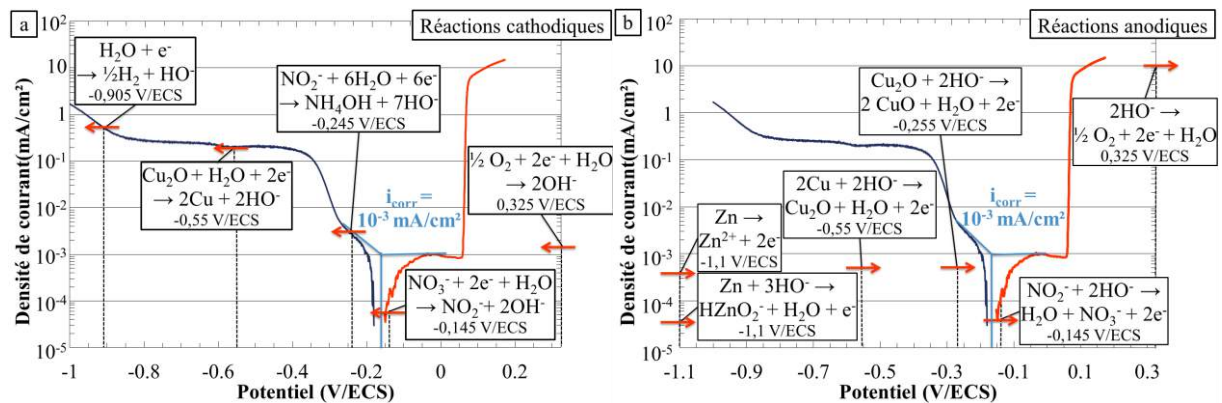


Figure III-12. Courbe intensité-potential globale en milieu NaNO_3 0.5 M pH 11 du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (a) réactions cathodiques principales activées thermodynamiquement à pH 11 (b) réactions anodiques principales thermodynamiquement activées à pH 11

L'étude montre que les ions NO_3^- sont stables dans le domaine anodique. Cela a été confirmé par analyse IR de la solution après essai de polarisation anodique montrant la présence de NO_3^- sans NO_2^- . L'analyse, est toutefois relative, et une quantité d'ions NO_2^- négligeable devant celle des ions NO_3^- , n'est pas exclue. Cependant le diagramme potentiel-pH de l'azote permet d'éliminer par hypothèse sa formation. Il reste que d'autres réactions, en moindre mesure, comme la formation de $\text{NO}_{(g)}$, $\text{NO}_{2(g)}$ peuvent être envisagées jusqu'au potentiel de rupture (cf. Chapitre I. 2.2.3.2).

Les processus de corrosion à potentiel libre sont limités par les réactions anodiques, menant à la passivation. Le courant de corrosion estimé à 10^{-3} mA/cm^2 est cohérent avec cette passivation. Au potentiel de corrosion, la réaction de réduction principale est celle du dioxygène dissous dans l'eau même si la réduction des ions NO_3^- peut être envisagée (formation de NO_2^-).

L'analyse électrochimique sous bullage d'azote permettant d'appauvrir la solution en O_2 ne modifie pas sensiblement le potentiel de corrosion à pH 11, confirmant que les processus sont limités par les réactions anodiques. Pour comparaison à pH 12, le potentiel de corrosion est sensiblement déplacé vers des potentiels plus cathodiques ce qui montre que dans ce cas, la pseudo-passivité n'est pas seule limitatrice des processus de corrosion.

Enfin, la branche cathodique est complexe et implique d'autres réactions de réduction que celles de l'eau et de l'oxygène avec la réduction des ions NO_3^- puis NO_2^- .

Concernant la branche anodique, la dissolution du Zn est rapidement activée, comme l'oxydation du Cu. Les réactions de dissolution du Cu sont quant à elles envisagées par un mécanisme d'acidification locale car elles ne sont normalement pas activées à pH 11 dans la gamme de potentiel choisi.

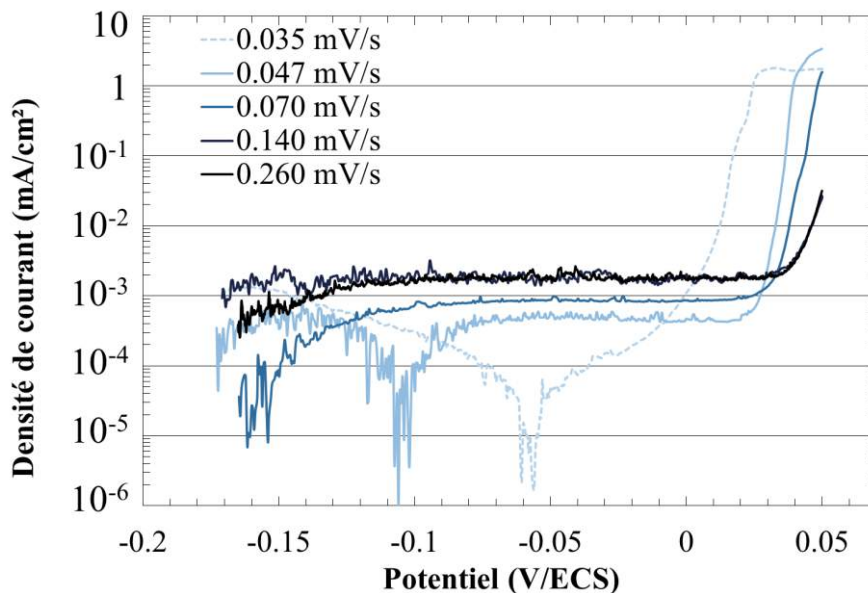


Figure III-13. Influence de la vitesse de balayage sur les branches anodiques des courbes intensité-potential en milieu NaNO_3 0.5 M pH 11 du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre.

L'influence de la vitesse de balayage sur le tracé des branches anodiques des courbes intensité-potential a également été étudiée afin de quantifier les effets de vitesse. Effectivement, les processus lents sont invisibles pour une vitesse de balayage rapide alors qu'un balayage très lent modifie sensiblement le matériau, ce qui implique que le matériau caractérisé en fin de balayage n'est plus le même que celui après stabilisation à l'OCP. (Figure III-13). Les résultats montrent que le potentiel de

rupture de la passivité peut, comme cela est suggéré par (Fernandez, et al., 2011), être surestimé par une vitesse de balayage trop rapide, puisque celui-ci augmente avec la vitesse de balayage. Les résultats montrent également qu'une polarisation dans les domaines anodiques proches implique un processus lent qui déplace le potentiel de corrosion initial vers un potentiel de corrosion plus positif. Pour expliquer cela, les processus de dézincification initiaux, se déroulant au potentiel libre et dans le proche domaine anodique, semblent donc naturellement anoblir le matériau ; en revanche, cette dézincification semble rendre le matériau moins résistant à la rupture de la passivité, ce qui peut être attribué à la morphologie de la couche de surface (porosité/niveau de dézincification, adhérence de la couche d'oxyde, contrainte)

2. Cinétique de dissolution sous polarisation anodique constante

Dans le but d'accélérer les processus de CSC pour l'élaboration d'un test de sensibilité à cette forme de corrosion, l'accélération des processus de corrosion a préalablement été étudiée. Il s'agit dans cette partie de maintenir et favoriser activement les mécanismes élémentaires de corrosion afin de les analyser. Le matériau se passivant très rapidement dans un milieu NaNO_3 , dont le pH est ajusté par ajout de NaOH , les processus de rupture de la passivité permettant l'amorçage de fissures de CSC semblent nécessiter, s'ils ont lieu, une longue évolution du couple matériau/milieu, comme cela est suspecté lors de la rupture de composants après plusieurs années de mise en service. Le but étant de simuler de manière accélérée la vie d'un composant en laiton, la polarisation anodique du matériau a été envisagée afin de rendre compte de longues périodes d'utilisation au cours desquelles une rupture de la passivité se produirait.

Les mécanismes élémentaires de corrosion sous polarisation anodique ont été identifiés comme des processus de dissolution simultanée (Cu et Zn) et de dissolution sélective (Zn : dézincification) (section 2.1), caractéristiques du comportement connu des laitons dans de nombreux environnements. Ces processus sont localisés sur la phase β' . Les cinétiques de dissolution lors de tests prolongés, sous polarisation anodique constante, ont été étudiées dans la section 2.2. Enfin un mécanisme de dissolution/dézincification est proposé lors des discussions (section 2.3) portant sur les résultats de cette partie 2.

Les conditions de référence choisies pour la caractérisation du phénomène de dissolution restent une solution de NaNO_3 à 0.5 M dont le pH est ajusté à 11. Une polarisation anodique à 0.05 V/ECS est appliquée correspondant à un potentiel supérieur à E_{bp} .

2.1. Caractérisation des phénomènes de dissolution

L'endommagement généré par une polarisation anodique constante, maintenue, s'étend à l'ensemble de la phase β' dans la gamme de conditions choisies. Cette phase semble, une fois encore, plus réactive que la phase α du fait de sa plus faible teneur en élément noble (Cu). Les résultats relatifs à deux durées d'essai représentatives de l'endommagement généré dans les conditions de référence (12 h et 48 h d'immersion sous polarisation constante) sont présentés Figure III-14a et b. Un schéma de la dissolution est également proposé Figure III-14c. Pour des essais courts (ex : 12 h), la zone corrodée correspond à une dissolution complète de la phase β' (Cu et Zn, et les quelques éléments d'alliage comme Sn, ainsi que les particules de Pb), alors que les grains α ne semblent pas endommagés. Ce mécanisme est communément appelée dissolution simultanée. Cependant, pour de

2. Cinétique de dissolution sous polarisation anodique constante

plus longs tests, (ex. 48 h), sous la couche externe composée de grains α non corrodés, l'endommagement inclut une couche interne endommagée, composée d'une phase rosée, en lieu et place de la phase β' , toujours entourée de grains α non corrodés. Les analyses chimiques obtenues par analyse EDX montrent un appauvrissement total en Zn de la phase rosée (Figure III-14d). La phase β' est donc remplacée par une phase riche en Cu plus ou moins poreuse. Cela met en évidence que des processus de dézincification ont lieu même pour de hauts potentiels de polarisation anodique. Ces résultats indiquent une relation entre mécanismes de dissolution et polarisation différente pour des tests longs par rapport à des tests courts. En l'absence de coloration de la phase, la composition chimique de la phase β' est conforme à celle de la phase β' initiale. Il n'y a donc ni gradient de composition en Zn dans la phase rosée riche en cuivre, ni dans la phase β' prête à subir un processus de dézincification, à l'échelle de l'analyse EDX (Figure III-14d).

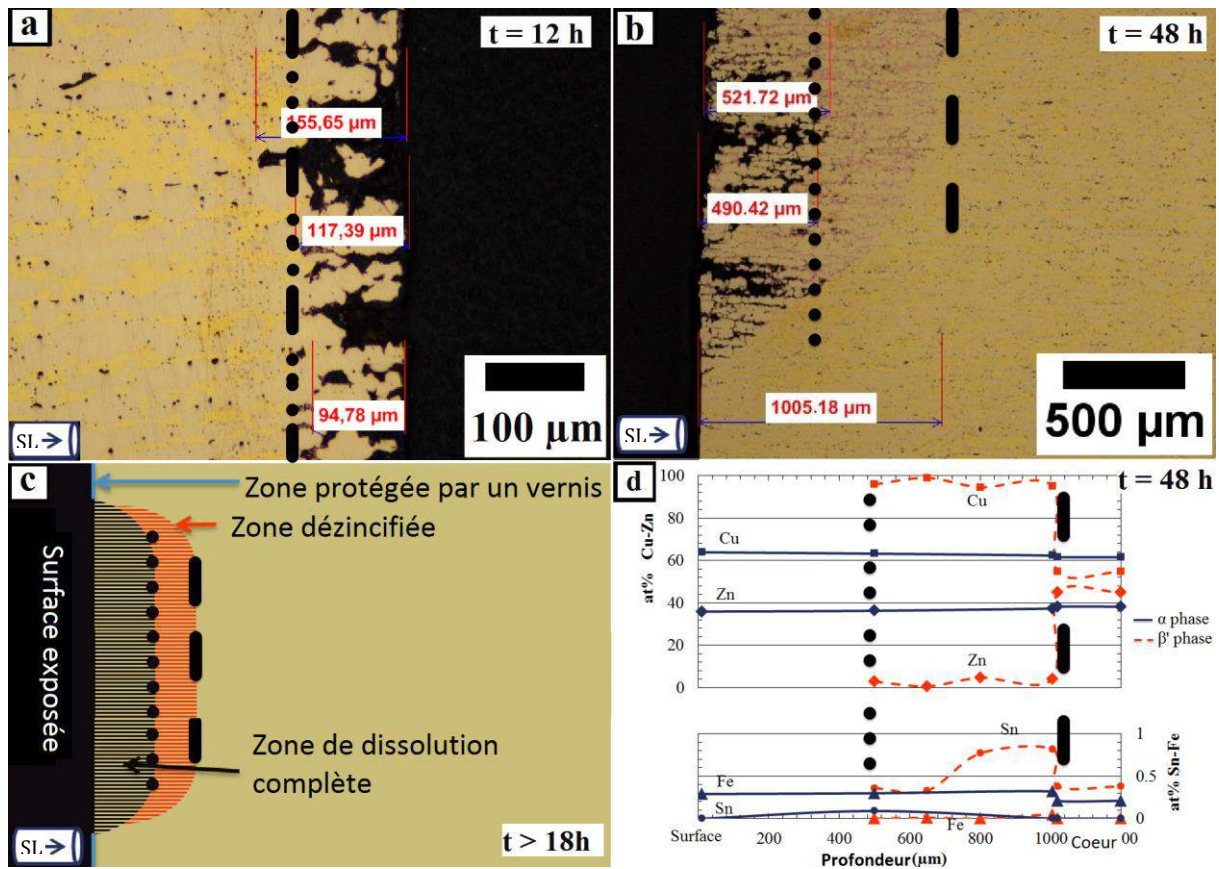


Figure III-14. Caractérisation de l'endommagement lors des essais de dissolution à potentiel constant dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) sur le laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (a) MO en coupe de l'endommagement à 12 h (b) MO en coupe de l'endommagement à 48 h. (c) schéma des fronts de dissolution (d) analyse EDX de la composition chimique de la zone corrodée à 48 h

Du fait de la morphologie de l'endommagement, les cinétiques de dissolution ont été évaluées en mesurant deux paramètres en fonction de la durée des tests de dissolution.

- La profondeur du front de dissolution simultanée, c'est-à-dire la distance moyenne entre la surface initiale du matériau et le premier grain β' qui n'est pas complètement dissous.
- La profondeur du front de dézincification, c'est-à-dire la distance moyenne entre la surface initiale du matériau et le premier grain β' intact.

Avec le choix de tels paramètres, la profondeur de dézincification inclut celle de dissolution simultanée. La zone corrodée est caractérisée par une zone de dissolution (quand le mot dissolution est employé sans adjectif, cela correspond à la fois à la dissolution simultanée et à la dézincification) de la phase β' ayant une forme elliptique : elle commence au bord de la zone exposée qui est sélectionnée par l'utilisation d'un vernis (Figure III-14c). La profondeur de dissolution atteint une valeur constante au centre de la zone exposée, c'est pourquoi la quantification de l'endommagement, c'est-à-dire les mesures de profondeurs de dissolution par MO, sont effectuées dans cette zone. Pour toutes les mesures de dissolution, 3 coupes d'échantillons sont analysées, avec 5 mesures représentatives dans la zone centrale d'exposition. Chaque point d'une courbe montrant l'évolution de la profondeur de dissolution en fonction du temps est donc la moyenne de 15 mesures, pour laquelle l'écart-type est également reporté. Chaque temps de mesure correspond à un échantillon différent, du fait de la nécessité de stopper l'essai pour mesurer la profondeur de dissolution. L'évolution des profondeurs de dissolution en fonction du temps dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) est présentée sur chaque graphe de la Figure III-15. Comme précédemment évoqué, deux étapes sont identifiées, séparées par un temps critique, t_c ici égal à 18 h.

- La première étape ($t_c < 18$ h) correspond à un stade où le front de dézincification est superposé au front de dissolution simultanée. La dézincification est un phénomène d'extrême surface, négligeable et donc non visible au MO, ne se propageant pas. L'endommagement observé correspond à un processus de dissolution simultanée de la phase β' . Aucune phase riche en Cu n'est observée.
- La seconde étape ($t_c > 18$ h) correspond à un stade où le front de dézincification précède le front de dissolution simultanée. Le terme de dissolution simultanée est conservé car il correspond à la dissolution simultanée des autres éléments d'alliage (Cu, Sn et impuretés). Lors des observations, la couche externe correspond à une dissolution complète (dite simultanée) de la phase β' et la couche interne correspond à une phase β' dézincifiée. Durant cette étape, les deux fronts continuent à progresser, le front de dissolution simultanée avec un retard sur la dissolution préférentielle du Zn. Durant la deuxième étape, la différence entre les deux fronts se creuse, ce qui montre que la dézincification est plus rapide que la dissolution simultanée. Cependant, les résultats étant dépendant d'autres paramètres (hétérogénéités de la microstructure testée, agitation de la solution), la différence ne s'intensifie pas toujours : dans certains cas, l'écart peut même être réduit, même si ce n'est pas le phénomène majoritairement rencontré.

2.2. Effets du potentiel, du pH et de la concentration en NaNO_3 sur les cinétiques de dissolution

L'influence de trois paramètres que sont le potentiel, le pH et la concentration en NaNO_3 , a été étudiée par comparaison avec les résultats obtenus dans les conditions de référence (Figure III-15).

Pour un plus faible potentiel (0.02 V/ECS) (Figure III-15a) que le potentiel de référence (0.05 V/ECS) correspondant au domaine de passivité sur les courbes I-E tracées à 0.070 mV/s, à 0.5 M NaNO_3 dans une solution à pH 11, les deux étapes précédemment décrites sont observées avec un temps critique t_c équivalent à celui obtenu dans les conditions de référence. A 0.02 V/ECS, la dissolution simultanée se propage très lentement avant le temps critique. Après le temps critique, le

2. Cinétique de dissolution sous polarisation anodique constante

front de dézincification progresse significativement. Cependant les deux fronts se propagent plus lentement qu'à 0.05 V/ECS. Les résultats obtenus ici appellent une remarque : alors qu'un potentiel de 0.02 V/ECS a été identifié comme correspondant à un domaine de passivité sur des courbes I-E tracées à 0.070 mV/s, pour des essais potentiostatiques à ce potentiel, des phénomènes de corrosion sont observés : cela montre clairement l'importance du paramètre « temps » sur le comportement en corrosion du matériau et va dans le sens de la remarque qui avait été faite concernant l'influence de la vitesse de balayage en potentiel sur les valeurs de potentiel de rupture de la passivité.

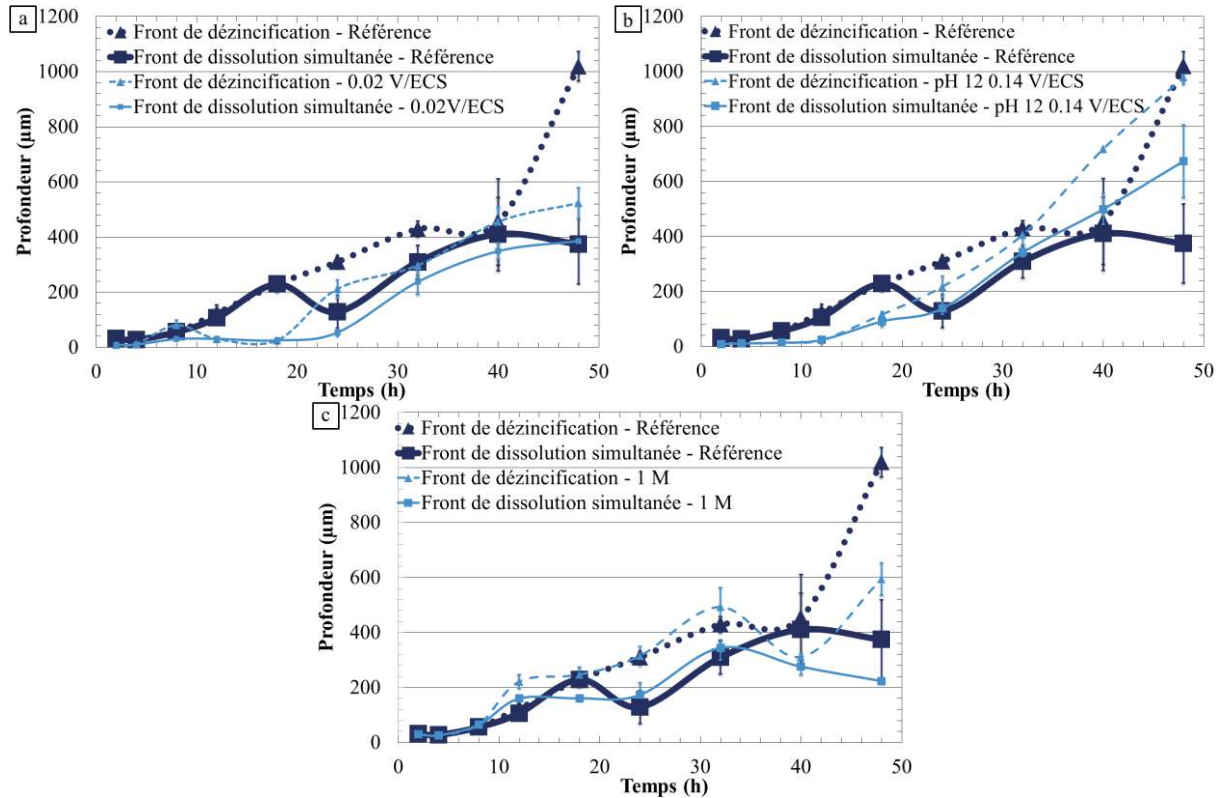


Figure III-15. Courbes montrant l'évolution des profondeurs de dissolution en fonction du temps d'un laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre. Comparaison des cinétiques obtenues dans les conditions de référence (NaNO₃ 0.5 M pH 11, 0.05 V/ECS) avec celles obtenues pour (a) un potentiel de 0.02 V/ECS (b) un pH de 12 pour un potentiel correspondant à une densité de courant comparable (c) une concentration en NaNO₃ de 1 M

L'effet du pH a été évalué pour un potentiel après la rupture de la passivité/pseudo-passivité, à densité de courant équivalente repérée sur les courbes I-E tracées à 0.070 mV/s (8 mA/cm²) pour des pH de 11 et 12 (Figure III-15b). Avant t_c , le front de dissolution simultanée se propage très lentement à pH 12, comparé au front suivi à pH 11. Après un temps critique équivalent à celui repéré à pH 11, la seconde étape s'initie : les cinétiques de dissolution, simultanée et sélective (dezincification), deviennent plus fortes à pH 12 qu'à pH 11.

Enfin, l'influence de la concentration en NaNO₃ a été déterminée en évaluant les cinétiques de dissolution dans une solution de NaNO₃ à 1 M, à pH 11, les échantillons étant polarisés à 0.05 V/ECS. Les résultats ne montrent que peu de différences par comparaison avec les conditions de référence. L'ensemble des points obtenus dans des solutions à 1 M se trouve dans l'écart-type des points obtenus à 0.5 M. Ces résultats confirment les résultats précédents sur l'analyse du comportement électrochimique, et la faible probabilité de formation de complexes divalents par les ions nitrates. Le paramètre « concentration en NaNO₃ » n'a donc pas été étudié dans la suite de l'étude puisqu'il n'est pas un facteur du 1^{er} ordre.

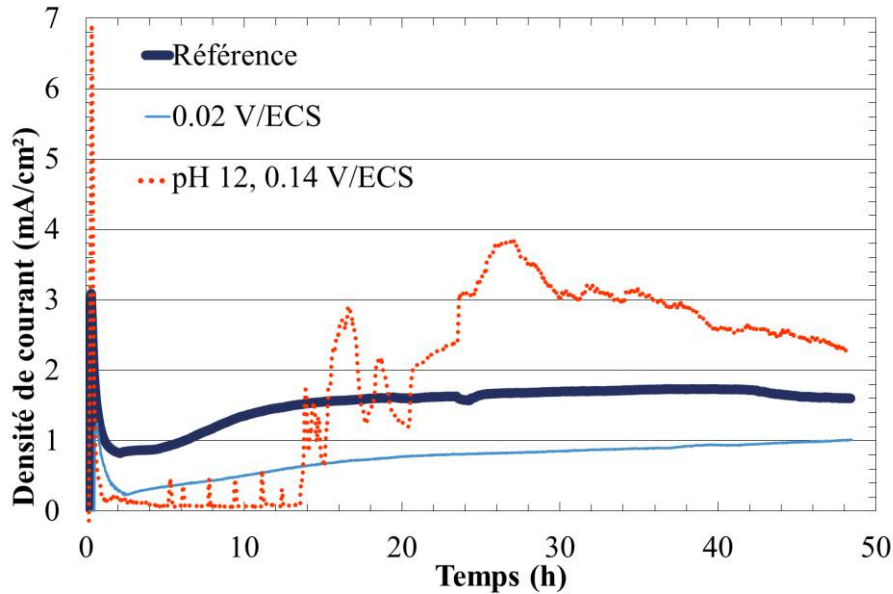


Figure III-16. Evolution des densités de courant lors des essais de dissolution à potentiel constant en milieu NaNO_3 0.5 M sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre

Afin de compléter l'analyse de l'effet du pH et du potentiel sur les cinétiques de dissolution, les mesures des densités de courant réalisées durant les différents essais sont comparées sur la Figure III-16. Presque toutes les courbes sont caractérisées, pendant les deux premières heures, par un pic de densité de courant, suivi par une rapide chute de la densité. Ensuite, la densité de courant augmente et tend à se stabiliser autour de 2 mA/cm^2 . Les résultats montrent que l'endommagement suit un mécanisme en deux phases qui peut être relié aux mécanismes proposés par (Pickering, et al., 1967) qui distingue un mécanisme de diffusion de surface d'un mécanisme de diffusion en volume. La première phase, appelée période d'initiation, est caractérisée par une très forte densité de courant et une dissolution simultanée de la phase β' , en extrême surface : elle est relative à un mécanisme de diffusion de surface, permettant la dissolution à travers une couche d'extrême surface spécifique et dont la composition dépend des conditions d'exposition comme cela a été montré dans la section 1.2. La seconde phase, appelée période de propagation, suit un mécanisme de diffusion en volume. Les résultats montrent que la transition entre ces deux phases a lieu pour un temps ($< 2\text{h}$) inférieur à ceux (notés t_c) observés sur les courbes montrant l'évolution de la profondeur de dissolution en fonction du temps. Pour la période d'initiation, les résultats obtenus dans la partie 1. sont utiles pour décrire le processus électrochimique mis en jeu. Comme attendu pour des essais courts à des potentiels supérieurs au potentiel de rupture de la passivité, seule de la dissolution simultanée de la phase β' est à considérer. Les processus de dézincification qui ont lieu dans les 15 minutes de maintien à l'OCP, préalablement au test à potentiel constant, sont négligeables devant la durée des tests les plus courts de 2h. Cela n'est pas négligeable sur les courbes de densité de courant en fonction du temps, où la composition d'extrême surface peut jouer sur la période d'initiation. Pour ce qui concerne la période de propagation, elle comprend les deux étapes décrites précédemment avant et après t_c .

A pH 11, dans une solution de NaNO_3 à 0.5 M, les profondeurs de dissolution à 0.02 V/ECS sont plus faibles, pour toute la gamme de temps analysée, que celles mesurées à 0.05 V/ECS : cela est en accord avec les densités de courant mesurées. L'effet du pH est plus complexe : le pic de courant dans

la période d'initiation est bien plus important à pH 12 qu'à pH 11, mais ensuite, de très faibles valeurs de courant sont observées jusqu'à t_c pour la solution à pH 12. Enfin, après t_c , les densités de courant sont plus importantes à pH 12 qu'à pH 11, en accord avec les profondeurs de dissolution mesurées.

2.2.1. Effet d'un chargement mécanique sur les cinétiques de dissolution

Les effets d'un chargement mécanique sont présentés sur la Figure III-17. Les profondeurs de dissolution sans chargement sont reportées sur chaque graphique pour comparaison. Il a été nécessaire de retracer les courbes de référence avec les échantillons placés dans le montage de flexion 4 points sans chargement afin d'éliminer tous les effets de montage (agitation, position de l'échantillon). Cela explique les différences entre les courbes de référence tracées ici et celles données précédemment.

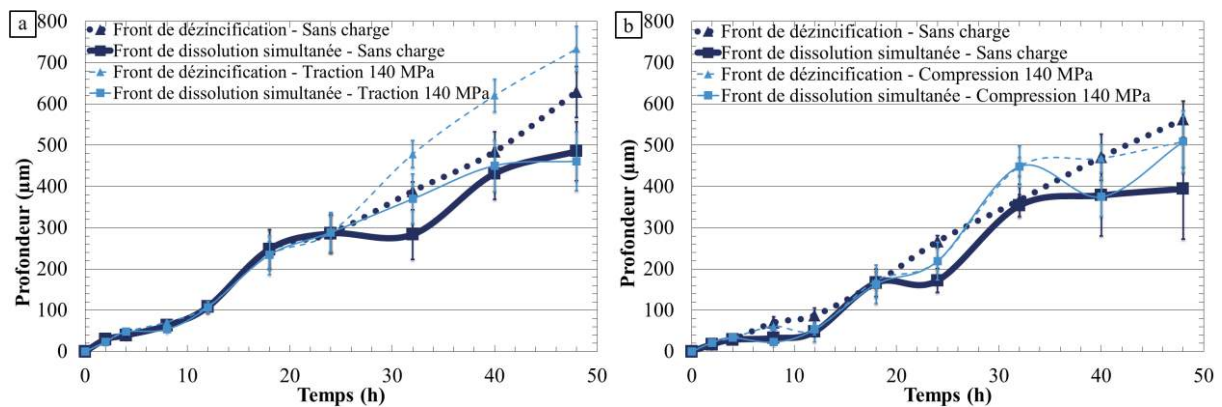


Figure III-17. Evolution des profondeurs de dissolution du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre en milieu de référence (NaNO_3 0.5 M pH 11, 0.05 V/ECS) (a) Influence d'une contrainte de traction (b) Influence d'une contrainte de compression

En particulier, la comparaison des courbes de référence sans montage de flexion (Figure III-15) et avec le montage (Figure III-17) est intéressante. La surface inférieure sans charge (qui correspond à la surface en traction quand un chargement est appliqué) montre un retard d'apparition du front de dézincification par rapport à ce qui est observé sans le montage. Pour ce qui concerne la courbe de référence tracée avec la surface supérieure exposée à l'électrolyte (face en compression quand le chargement est appliqué), aucun changement significatif n'est observé par rapport à ce qui a été obtenu précédemment sans le montage de flexion même si tout de même des processus de dézincification marginaux sont observés pour des temps très courts. On notera que ce qui distingue les faces supérieure et inférieure sur le montage de flexion est l'épaisseur d'électrolyte et l'agitation. Il apparait en somme que l'agitation est un paramètre qui est significatif vis-à-vis des cinétiques de dissolution développées. Les courbes de référence montrent que le choix de la surface exposée (inférieure ou supérieure) modifie les cinétiques de dissolution. Cependant, en comparant courbe à courbe les mêmes types de surfaces exposées avec ou sans chargement, l'effet du chargement peut être estimé. Les résultats mettent une fois de plus en évidence les deux étapes, avant et après le temps critique t_c . Les résultats majeurs sont les suivants :

- Il n'y a pas d'effet d'une contrainte de traction sur le temps critique t_c (comparaison des surfaces inférieures exposées avec et sans charge). Les cinétiques de dissolution

simultanée ne sont pas affectées non plus. Cependant, durant la seconde étape, après t_c , la progression du front de dézincification est plus rapide avec le chargement en traction.

- L'effet d'une contrainte de compression est significatif sur le temps critique. Celui-ci est très largement augmenté. De plus, la profondeur de dézincification n'est jamais durablement très supérieure à la profondeur de dissolution complète. Mais globalement, les cinétiques de dissolution simultanée et de dézincification ne sont pas très affectées par le chargement en compression.

L'observation de la phase β' dézincifiée, après un certain temps t_c , pour les essais effectués sous polarisation anodique, laisse penser que l'électrolyte piégé entre les grains α non corrodés, de la couche endommagée externe atteint une composition chimique qui permet l'apparition d'un mécanisme de dézincification. Cela est cohérent avec l'effet significatif de l'agitation identifié lors de l'utilisation d'un montage de flexion 4 points. De façon à aller plus loin dans cette hypothèse, l'évolution de la composition de l'électrolyte lors des tests de dissolution sous polarisation constante a été suivie.

2.2.2. Evolution de la composition chimique de l'électrolyte

Lors des tests de dissolution, l'évolution de la composition de l'électrolyte est en première approche visible par la précipitation de produits de corrosion de couleur bleue. Cette précipitation a lieu après un certain temps d'immersion ce qui montre que l'évolution du milieu est nécessaire pour atteindre des conditions de précipitation. Les temps nécessaires à l'observation de la précipitation de ces produits de corrosion sur la surface de l'échantillon sont différents selon que le montage de flexion 4 points est utilisé ou non. L'agitation à la surface de l'électrode de travail et le rapport volume d'électrolyte/surface exposée semblent donc influencer l'évolution du milieu, et donc l'agressivité de celui-ci vis-à-vis du laiton. Ainsi, le temps critique t_c pourrait être lié à cette évolution du milieu. Une composition spécifique de l'électrolyte à la surface de l'échantillon (milieu plus ou moins confiné selon l'agitation) expliquerait le changement des cinétiques de dissolution simultanée et sélective.

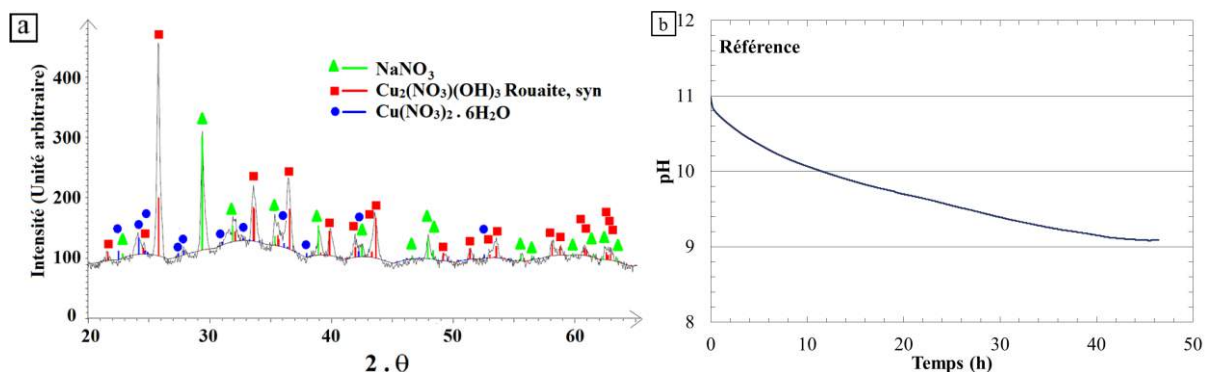


Figure III-18. Evolution de l'électrolyte lors d'un essai d'immersion du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M pH 11 0.05 V/ECS) (a) Analyse DRX des produits de corrosion (b) Evolution du pH de la solution.

Dans ce contexte, l'évolution globale de l'électrolyte a été étudiée lors des essais de dissolution. On pourra supposer que les évolutions de la composition de l'électrolyte piégé en fond d'un défaut de corrosion seront encore plus fortes, du fait de la localisation des processus de dissolution produisant

les produits de corrosion à la surface du laiton. On attend donc une chimie différente de l'électrolyte en surface avec un enrichissement plus fort en produit de corrosion et une baisse plus significative du pH.

Les produits de corrosion ont été prélevés, séchés et analysés par diffraction des rayons X (DRX) (Figure III-18a). Ils ont été identifiés principalement comme de la rouaite ($\text{CuNO}_3(\text{OH})_3$) ainsi que du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. La quantité de produits de corrosion, qui peuvent s'accumuler à la surface de l'échantillon ou se détacher suivant l'agitation, semble dépendante du pH initial de la solution, avec plus de produits à pH 12 qu'à pH 11. La précipitation d'hydroxyde est attendue comme modifiant sensiblement le pH de la solution, en particulier à la surface du matériau, où les composés précipitent suite à l'apport en Cu^{2+} . Le pH de la solution a donc été mesuré pour un test de dissolution dans les conditions de référence (Figure III-18b). Une chute du pH est observée : elle peut être facilement reliée à la précipitation d'hydroxydes mise en évidence.

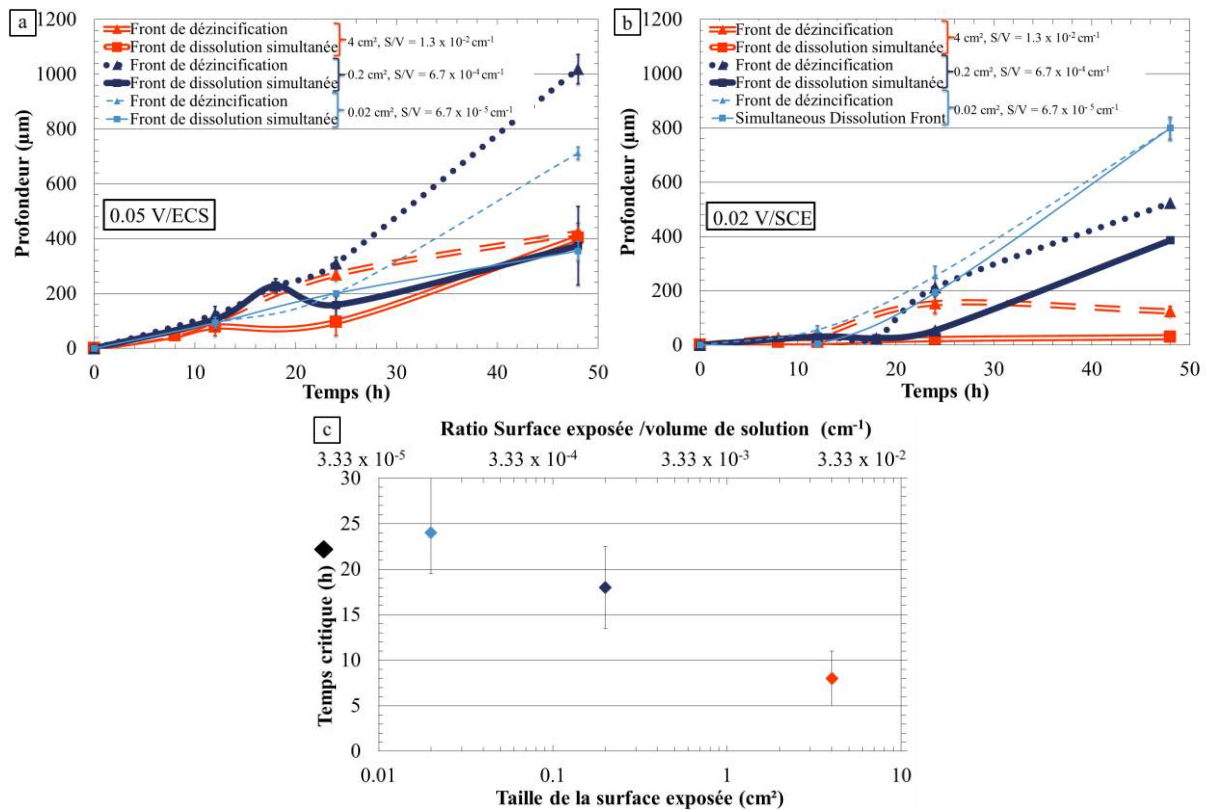


Figure III-19. Evolution des profondeurs de dissolution du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre en milieu NaNO_3 0.5 M pH 11 (a) à 0.05 V/ECS (b) à 0.02 V/ECS (c) Evolution du temps critique en fonction du ratio S/V utilisé pour les conditions de référence (NaNO_3 , 0.5 M, 0.05 V/ECS).

Pour comprendre ce changement de la composition de l'électrolyte, des tests de dissolution ont été effectués pour deux autres ratios de surface exposée à l'électrolyte par volume de solution (S/V). Les résultats obtenus pour les ratios choisis de $6.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ et $1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ont été comparés à ceux obtenus avec le ratio de référence $6.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ dans les conditions de référence et à un potentiel plus faible de 0.02 V/ECS (Figure III-19a et b), les autres conditions étant équivalentes. Moins d'essais ont ici été réalisés, l'idée principale étant d'évaluer le temps critique t_c , (apparition des premiers grains β' dézincifiés). Les deux étapes de dissolution précédemment décrites ont été repérées sur chaque courbe. Cependant, les résultats obtenus dans les conditions de référence

mettent clairement en évidence qu'une augmentation du rapport S/V diminue la valeur de t_c (Figure III-19c), c'est-à-dire facilite l'apparition du phénomène de dézincification (premiers grains β' dézincifiés observés dès 8h pour le plus grand ratio, et après 24h pour le plus petit ratio). Cependant, principalement pour les tests les plus longs (>40 h), les profondeurs de dézincification sont plus faibles pour les ratios S/V les plus importants, tandis que les profondeurs de dissolution simultanée sont peu affectées par la variation du rapport S/V. Globalement, les mêmes résultats sont obtenus pour un potentiel plus faible de 0.02 V/ECS, à part pour le t_c avec le plus petit ratio S/V. Les effets peuvent même être plus identifiables que pour le potentiel de référence 0.05 V/ECS, à savoir (i) plus le rapport S/V est petit plus les profondeurs des dissolutions simultanées et sélectives sont importantes ; (ii) un abaissement du temps critique t_c avec l'augmentation du rapport S/V. On note même que, pour le plus petit ratio S/V à 0.02 V/ECS, les deux fronts de dissolution (simultanée et sélective) ne se séparent pas vraiment pour les temps d'observation choisis.

La quantité de produits de corrosion, enrichissant l'électrolyte, lors d'un essai de dissolution est dépendante du rapport S/V utilisé et ce rapport S/V influence donc les cinétiques de dissolution. La quantité de produits de corrosion a donc été estimée par des mesures de perte de masse (Figure III-20a et Figure III-21a), couplées à des analyses chimiques de l'électrolyte par ICP-AES pour les deux ratios S/V précédemment utilisés les plus hauts ($6.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et $1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$) (Figure III-20b et c, Figure III-21b et c).

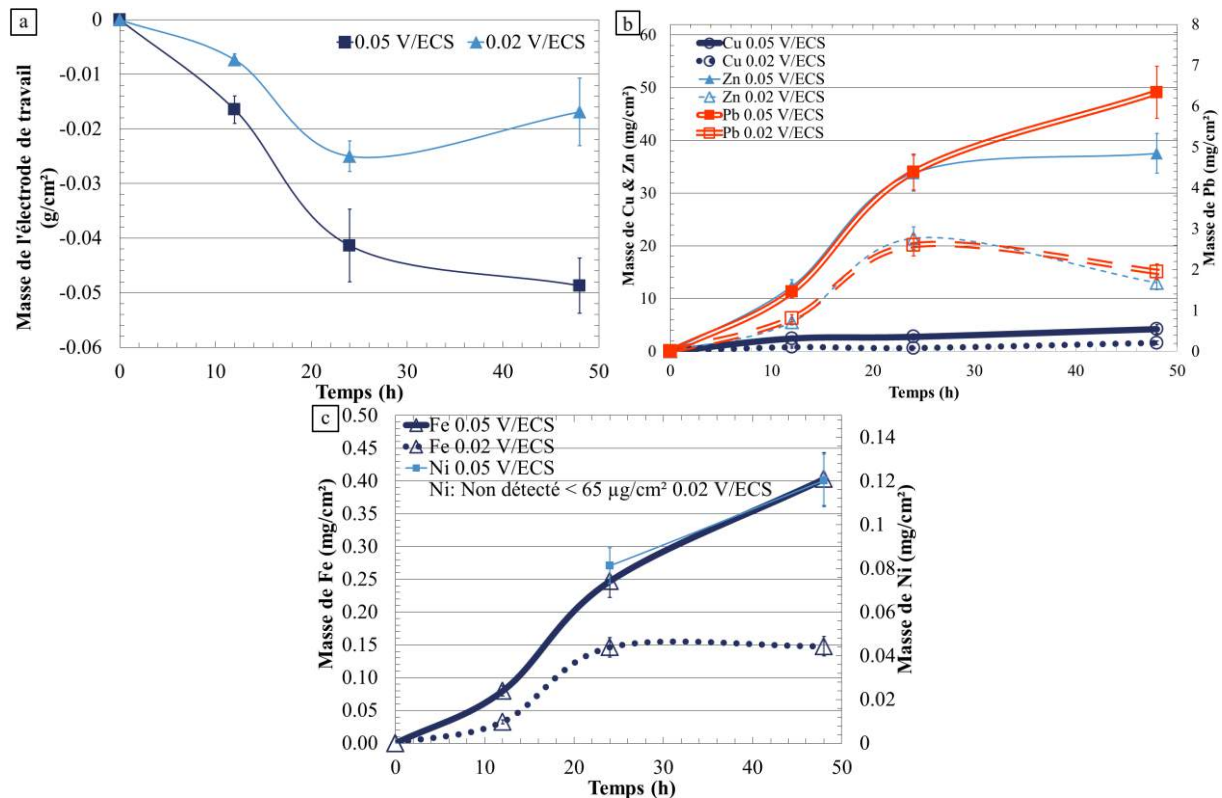


Figure III-20. Quantification de l'enrichissement de l'électrolyte en produits de corrosion lors de l'immersion du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre en milieu NaNO_3 0.5 M, pH 11- $S/V = 6.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (a) Perte de masse de l'électrode de travail (b) Quantités de Cu, Zn et Pb dissoutes, (c) quantités de Fe, Ni dissoutes

Concernant les résultats obtenus pour les conditions de référence (Figure III-20, 0.05 V/ECS), les pertes de masses sont cohérentes avec les profondeurs de dissolution mesurées par MO. Les deux

2. Cinétique de dissolution sous polarisation anodique constante

étapes de dissolution sont également visibles avec une perte de masse importante dans les premiers temps suivie, après t_c , d'un ralentissement de cette perte de masse lors de la deuxième étape : la première étape de dissolution complète de la phase β' provoque une perte de masse importante tandis qu'après t_c , l'activation d'une dissolution sélective au détriment de la dissolution simultanée ralentit la perte de masse. Conformément à l'évaluation des cinétiques de dissolution par mesures des profondeurs de dissolution, les pertes de masse à plus faible potentiel (Figure III-20, 0.02 V/ECS), traduisent des processus de dissolution plus lents.

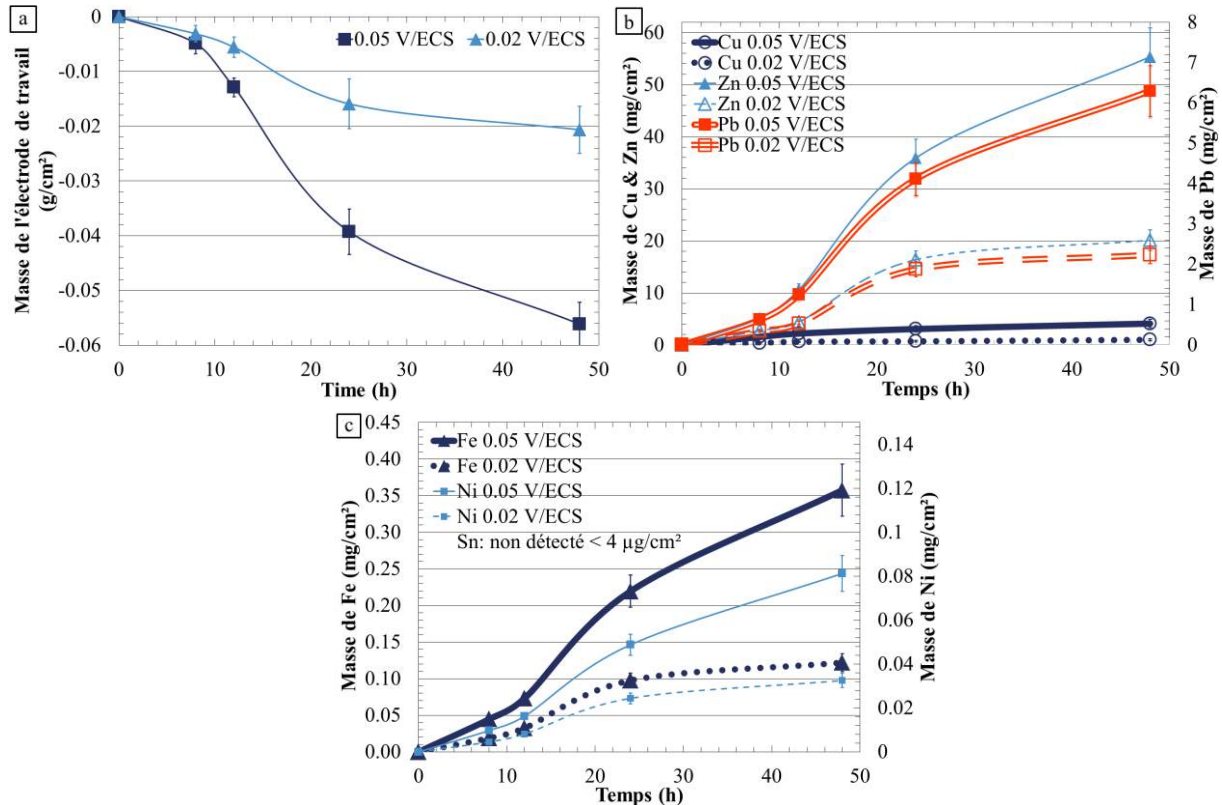


Figure III-21. Quantification de l'enrichissement de l'électrolyte en produits de corrosion lors de l'immersion du laiton α,β' CuZn40Pb2 issu des barres de 65 mm de diamètre en milieu NaNO_3 0.5 M, pH 11– $S/V = 1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ (a) Perte de masse de l'électrode de travail (b) Quantités de Cu, Zn et Pb dissoutes, (c) quantités de Fe, Ni dissoutes

La diminution du temps critique t_c avec l'augmentation du rapport S/V est également détectée avec le suivi des pertes de masses (Figure III-21). Concernant les éléments retrouvés en solution et dosés par analyse ICP-AES, la quantité d'éléments dissous par unité de surface exposée est présentée pour différentes conditions. Quels que soient les durées d'essai, potentiels et rapports S/V (Figure III-20b Figure III-21b), la quantité de Zn dosée est plus importante que la quantité de Cu, mais à partir de la seconde étape de dissolution donc après t_c , l'écart entre le Cu et le Zn dosés augmente très significativement. Pour les temps plus courts, où une dissolution simultanée de la phase β' (55 % at. Cu et 45 % at. de Zn) est observée (donc avant t_c), les quantités dosées de Cu et de Zn devraient être assez similaires. Si l'on néglige de potentielles erreurs de mesures dues au protocole d'analyse employé, les différences de teneurs en Cu et Zn dissous mesurées pourraient être expliquées par le piégeage du Cu en fond de défauts de corrosion, le cuivre montrant une tendance à la précipitation, alors que le Zn est plus stable à l'état dissout. Pour les temps les plus longs (après t_c), l'augmentation

brutale de la teneur en Zn en solution comparée à la teneur en Cu corrobore le processus de dézincification, qui est plus rapide que le processus de dissolution simultanée. De plus, un zoom sur les évolutions de la composition de l'électrolyte autour du temps critique montre que la quantité en Cu entrant en solution évolue moins rapidement après t_c , alors que la quantité de Zn continue d'augmenter. Ce résultat suggère que la transition entre la première étape de dissolution et la seconde étape de dézincification est corrélée à la quantité de Cu en solution et donc à l'accumulation de produits de corrosion riches en Cu. Les quantités de produits de corrosion mesurées à 0.02 V/ECS plus faibles montrent une fois encore que les processus sont plus lents à ce potentiel. La comparaison des pertes de masses et des quantités d'éléments dissous (par unité de surface exposée) mesurées pour différentes valeurs du ratio S/V ne permet pas de retrouver les différences observées pour les mesures de profondeurs de dissolution. Cependant, comme cela a été suggéré précédemment, une certaine quantité de produits de corrosion peut rester piégée dans les défauts de corrosion de l'échantillon, du fait des effets de confinement entre grains α non corrodés.

Enfin, les résultats concernant les autres éléments retrouvés en solution, principalement le Fe, qui ségrège dans la phase α et potentiellement aux interphases (précipités), montrent que, même si la corrosion ne s'attaque qu'à la phase β' , la surface de la phase α est quelque peu affectée (Figure III-20c et Figure III-21c). Les résultats montrent également que le Pb est significativement relâché en solution. Cette lixiviation est plus importante à 0.05 V/ECS qu'à 0.02 V/ECS. Il n'y a pas de différence significative entre les deux rapports S/V testés. Enfin, comme pour le Zn, la quantité de Pb dissoute augmente sensiblement après t_c .

2.3. Discussion

Les résultats des tests d'immersion à potentiel constant montrent que le comportement d'un laiton biphasé α, β' CuZn40Pb2, dans une solution de NaNO₃, dont le pH est ajusté à 11 (NaOH), est décrit par un mécanisme en deux étapes incluant des processus de diffusion de surface et de diffusion en volume tels que ceux proposés par (Pickering, et al., 1967). Dans la suite de ce chapitre, l'influence des paramètres tels que le pH, le potentiel appliqué et le chargement mécanique appliqué est discutée. La discussion est construite en considérant une période d'initiation et une période de propagation de la dissolution.

2.3.1. Initiation de la dissolution

Comme proposé lors de la description des résultats, les deux premières heures de la dissolution, caractérisées par des densités de courant très importantes, peuvent être attribuées à des processus de dissolution de surface. L'épaisseur corrodée est faible, et il n'y a pas d'influence significative du chargement mécanique, comme cela a été montré précédemment via les mesures de potentiel libre et le tracé des courbes intensité-potentiel dans la partie 1. de ce chapitre.

Concernant le rôle du potentiel appliqué, les densités de courant et les profondeurs de dissolution durant les deux premières heures d'immersion sont plus faibles avec le potentiel de 0.02 V/ECS qu'à 0.05 V/ECS. Pour rappel, les résultats de la partie 1. montrent que le potentiel de 0.02 V/ECS est un potentiel se trouvant initialement dans le domaine de passivité tandis que le potentiel de 0.05 V/ECS est supérieur au potentiel de rupture de la passivité. Pour les tests courts de polarisation effectués dans la partie 1., la rupture de la passivité correspond à une dissolution locale de la phase β' ; le film passif formé sur le reste de l'alliage est composé de Cu₂O et de PbO avant et

après la rupture de la passivité. Quand le potentiel est maintenu au-dessus du potentiel de corrosion, PbO est incorporé à la couche de passivité grâce à la dissolution des particules de Pb en présence (Fernandez, et al., 2011) (Kumar, et al., 2007) (Korshin, et al., 2000). Concernant les résultats de cette partie 2., le matériau ne peut plus être considéré comme passif à 0.02 V/ECS : après une période d'incubation, les processus lents identifiés par les courbes I-E à différentes vitesses de balayage se produisent cf. Figure III-13. Bien que le potentiel ait été identifié comme étant sur le plateau de passivité lors du tracé des courbes intensité-potential à 0.070 mV/s, le maintien de l'alliage à ce potentiel pendant une durée assez longue permet l'occurrence de phénomènes de corrosion localisée, puis étendue à la phase β' . Cet effet est en accord avec les résultats de la partie 1. ainsi que ceux de (Fernandez, et al., 2011) montrant une réduction du domaine de passivité par exemple quand la vitesse de balayage lors d'un essai de polarisation est réduite.

L'influence du pH, également discutée dans la partie 1., est caractérisée par de plus forts processus de dissolution à pH 12 qu'à pH 11 (densité de courant) pour les potentiels choisis après la rupture de la passivité à pH 11 et de la pseudo-passivité à pH 12. Ces résultats sont en accord avec ceux de la partie 1. où l'analyse montre que la dissolution de la phase β' est beaucoup plus étendue (XPS et observations par MO) du fait de la nature des espèces présentes en surface, plus ou moins protectrice. Le rôle des hydroxydes de Cu, plus poreux, est mis en évidence. Bien que les particules de Pb soient déchaussées voire dissoutes, celles-ci ne sont pas incorporées à la couche de pseudo-passivité formée à pH 12, tandis qu'un film plus protecteur de PbO et de Cu₂O est formé à pH 11. Cela peut expliquer les valeurs plus fortes de courant observées à pH 12 par rapport à celle de pH 11. Lorsque le temps d'immersion augmente, les produits de corrosion précipitant à la surface (identifiés comme de la rouaite, majoritairement) sont très rapidement observés à pH 12, alors qu'ils sont détectés beaucoup plus tardivement à pH 11. Il semble que ces précipités soient suffisamment adhérents au matériau pour ralentir les processus de dissolution de surface ce qui se traduit par une rapide diminution des densités de courant, atteignant des valeurs proches du nA à pH 12, après cette première période qualifiée d'initiation de la dissolution.

2.3.2. Propagation de la dissolution

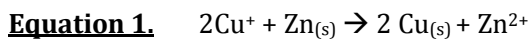
Après environ 2 h d'immersion, la dissolution atteint un régime stationnaire, caractérisé par des densités de courant relativement stables, et se propage au cœur de l'échantillon. Avant t_c , le processus de dissolution de la phase β' reste simultané comme lors de l'étape d'initiation de la dissolution. Apparaissent ensuite après t_c deux fronts de dissolution, l'un de dissolution simultanée et l'autre sélective.

Concernant l'effet du potentiel, dans une solution à pH 11, lorsqu'un potentiel de 0.02 V/ECS est appliqué, la vitesse de corrosion reste plus lente qu'à 0.05 V/ECS, quel que soit le moment où l'on mesure les vitesses. La rupture locale de la passivité est certes obtenue, après une période d'incubation, comme attendu de par les processus lents identifiés lors du tracé des courbes I-E à différentes vitesses de balayage. Cependant, même après cette période d'incubation, les cinétiques de dissolution restent plus lentes qu'à un potentiel ne nécessitant pas de période d'incubation (0.05 V/ECS). Le potentiel est donc identifié comme un paramètre significatif des cinétiques de propagation de la dissolution. Toutes les mesures (pertes de masses, analyses ICP-AES, profondeurs de dissolution) montrent que l'application d'un potentiel plus faible modère la propagation de la dissolution.

Pour les tests effectués à pH 12, à un potentiel de 0.14 V/ECS supérieur au potentiel de rupture de la passivité, les cinétiques de dissolution sont très faibles après la période d'initiation décrite précédemment. Ce résultat peut être expliqué par l'accumulation de produits de corrosion suite à la période d'initiation. Même si la couche d'oxyde formée à ce pH a été identifiée comme peu protectrice du fait de sa composition ($\text{Cu}(\text{OH})_2$ sans PbO), il semble qu'une forte accumulation d'hydroxydes, lorsque l'essai dure, empêche à la fois l'électrolyte de circuler mais aussi l'évacuation des produits de corrosion nouvellement formés (barrière de diffusion). Cependant, il est postulé que, lorsqu'une valeur suffisamment faible du pH est atteinte, à la surface, une partie des hydroxydes formés se dissout et cela permet l'augmentation des cinétiques de corrosion comme cela est observé après t_c . Cette évolution du milieu (pH, quantité de Cu en solution), semble également favoriser un processus de dézincification vis-à-vis du processus de dissolution simultanée.

De la même manière, l'évolution de l'électrolyte peut expliquer, pour un potentiel de 0.02 V/ECS, après t_c , l'augmentation des cinétiques de dissolution simultanée et l'apparition d'un phénomène de dézincification alors que les processus de dissolution devraient être lents du fait de la valeur du potentiel. La dissolution locale observée avant t_c , génère une augmentation de la rugosité de la surface avec la création de cavités. Le temps d'incubation observé sur les courbes de profondeurs de dissolution en fonction du temps pourrait correspondre au temps nécessaire pour que l'électrolyte piégé dans les cavités atteigne une composition permettant une plus forte déstabilisation de la couche passive (dissolution de PbO notamment). Ceci est cohérent avec l'augmentation de la quantité de Pb dissous avant t_c , et lorsque la durée des tests augmente. Après t_c , la quantité de Pb en solution est encore plus importante, ce qui traduit la forte dissolution de la phase β' et l'absence de formation de couche passive (PbO).

Pour résumer, les résultats suggèrent qu'une fois que la dissolution est initiée, l'évolution de la composition de l'électrolyte est le paramètre le plus pertinent pour expliquer les variations de cinétique de dissolution ainsi que la transition se produisant à t_c . En particulier, dans la littérature, l'influence de la teneur en Cu de la solution à laquelle le laiton est exposé sur la transition entre dissolution simultanée et dissolution sélective a pu être démontrée (Pugh, et al., 1971). La première hypothèse est que le Cu accélère le processus de dézincification par l'Equation 1.



Cela correspond à un mécanisme en deux étapes : une dissolution simultanée Cu/Zn suivie d'une redéposition de Cu à partir de la solution. Cependant, ce processus de redéposition correspond à une réduction de Cu à la surface. Sous polarisation anodique, cette réaction semble peu probable comme cela est postulé par (Pchel'nikov, et al., 1981). De plus, l'analyse de la phase riche en cuivre créée par la dézincification de la phase β' montre une teneur en Sn similaire à celle de la phase β' non corrodée. C'est pourquoi, il semble peu probable que la phase β' ait été complètement dissoute avant que le cuivre ne soit redéposé, avec une même répartition en Sn. Ce mécanisme de dézincification, incluant une dissolution totale de la phase β' a donc été exclu. L'autre hypothèse correspond à un second mécanisme de dézincification contrôlé par la diffusion du Zn. Ce mécanisme est compatible avec la composition de la phase riche en Cu, et sa teneur en Sn. Dans ce mécanisme, le Zn est préférentiellement dissous. Il diffuse à travers la phase poreuse riche en cuivre qui est formée au fur et à mesure de la dézincification. Cependant, il n'y a pas de gradient de composition en Zn à travers la phase riche en Cu, comme cela est habituellement observé lorsque le mécanisme est contrôlé par la

internes. Cela pourrait expliquer les changements entre les mécanismes de dézincification généralement observés pour les laitons monphasé α et celui se déroulant avec le laiton biphasé étudié. Une dissolution rapide du Zn à l'intérieur des pores et non à travers la phase riche en Cu, c'est-à-dire à travers l'électrolyte pénétrant dans les pores de la phase dézincifiée et non à travers la phase solide riche en Cu, expliquerait le phénomène observé. Un schéma du mécanisme est proposé sur la Figure III-22. Des analyses supplémentaires comme de la tomographie pourraient être réalisées pour confirmer la présence de tels tunnels. En première approche, une fine porosité en 2D est observée sur la phase β' par observation au MO et au MEB, semblable à celle de la phase β' dézincifiée du robinet A5 (Tableau-i-3, en introduction de cette thèse)

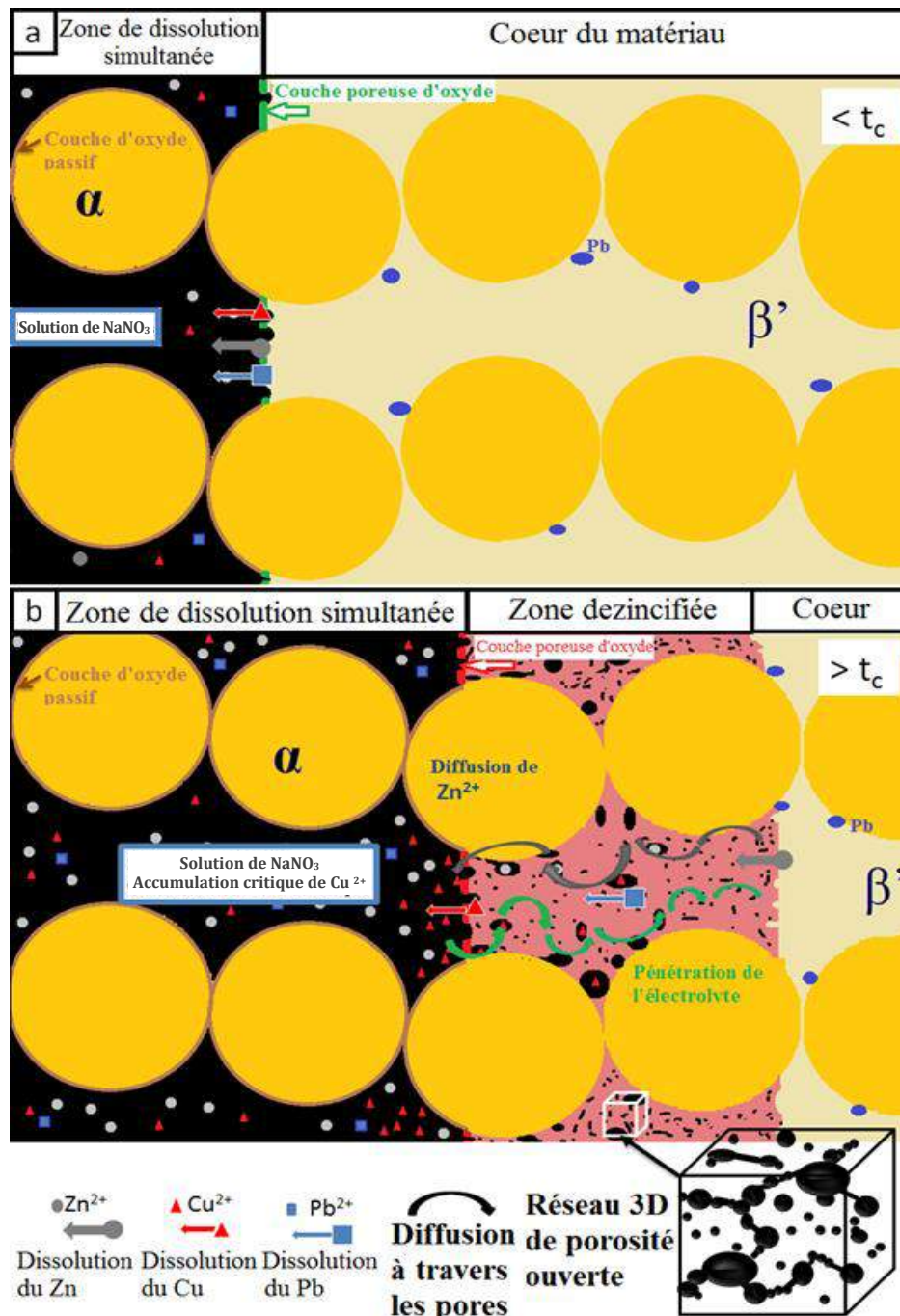


Figure III-22. Schéma du mécanisme de dissolution proposé lors d'essais d'immersion du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre en milieu NaNO_3 0.5 M pH 11.

2. Cinétique de dissolution sous polarisation anodique constante

Enfin ce mécanisme serait cohérent avec les résultats obtenus avec un chargement mécanique. Quand l'évolution de l'environnement devient propice au mécanisme de dézincification (pH, quantité de Cu dissous), la phase β' devient poreuse et la phase appauvrie en Zn est identifiée comme une phase riche en Cu avec des pores. Un chargement en compression pourrait promouvoir une fermeture des pores. Cette fermeture est susceptible de retarder l'avancée du front de dézincification de la phase β' , si le mécanisme de dézincification est contrôlé par la diffusion du Zn^{2+} dans l'électrolyte piégé dans les pores créés par la dézincification. Ceci est observé, avec l'augmentation de t_c montrant que le processus de dissolution simultanée est favorisé au détriment d'un processus de dézincification. Au contraire, un chargement mécanique de traction contribue à l'ouverture des pores formés par la dézincification. L'accélération du processus de dézincification, sous une contrainte de traction est donc expliquée.

2.4. Pertinence et représentativité des mécanismes de dissolution

Des mécanismes de dissolution mis en jeu en milieu $NaNO_3$ (pH alcalin par ajout de NaOH) ont pu être proposés pour le laiton CuZn40Pb2 étudié. Les cinétiques de dissolution développées sont élevées et permettent d'envisager un test accéléré de sensibilité à la corrosion. De plus, la sensibilité accrue de la phase β' , et la possible occurrence de dissolution sélective similaire à celle parfois observée sur les composants de robinetterie en laiton permettent d'envisager une bonne représentativité du test élaboré. Les processus de dissolution simultanée et de dézincification qui peuvent être déclenchés sont particulièrement intéressants vis-à-vis de certains composants de robinetterie (utilisés enterrés comme le robinet A5 Tableau i-3) présentant ce même genre de forte dissolution.

L'étude du comportement électrochimique et des cinétiques de dissolution du laiton biphasé retenu a permis de comprendre les mécanismes élémentaires de passivité et de rupture plus ou moins totale de la passivité menant au mécanisme de dissolution accélérée existant dans le milieu. L'élaboration du test de sensibilité à la corrosion sous contrainte vise également à favoriser un endommagement localisé, caractérisé par l'initiation d'une fissure et sa propagation avec, dans la majorité des cas, peu de dissolution environnante (robinet en coffret). Dans ce sens-là, le choix d'un milieu $NaNO_3$ à pH 11 semble satisfaisant pour générer des conditions de rupture locale de la passivité. Un chargement mécanique uniaxial (traction) a donc été couplé aux mécanismes de dissolution à potentiel constant obtenus à pH 11, $NaNO_3$ 0.5 M, 0.05 V/ECS grâce au montage de CSC dans le chapitre IV., dans le but de générer initiation et propagation de fissures de CSC, comme identifiées sur les composants de robinetterie gaz après rupture en service.

Conclusion

Cette approche des mécanismes élémentaires de corrosion du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) abordés dans ce chapitre, en milieu $NaNO_3$ à pH alcalin par ajout de NaOH, a permis d'identifier des mécanismes de passivation et de dissolution.

Tout d'abord, au potentiel de corrosion, une dissolution préférentielle du Zn, favorisée par les effets de couplage galvanique ($\alpha/\beta'/Pb$) est observée ainsi que la formation d'oxyde de cuivre, avec la participation possible d'oxyde de Pb. Le pH est le paramètre de premier ordre déterminant la composition de la couche passive et le niveau de dézincification.

Ensuite, les branches anodiques des courbes I-E, traduisant le comportement anodique du laiton, sont caractérisées par un palier de passivité ou de pseudo-passivité suivi d'une rupture de la passivité attribuée à un mécanisme d'acidification locale permis par les ions NO_3^- .

Les propriétés de la couche d'oxyde sont liées à sa composition avec, à pH 11, Cu_2O et PbO détectés expliquant la passivité, alors qu'à pH 12, la présence de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est supposée moins efficace pour atteindre la passivité.

Concernant les tests de dissolution, à potentiel constant, la dissolution de la phase β' est l'endommagement principal visualisé.

Cette dissolution suit un mécanisme en deux étapes, avec une phase d'initiation, pendant laquelle la dissolution simultanée de Cu et Zn est observée et une étape de propagation comprenant d'abord la dissolution simultanée avant un temps critique t_c puis des mécanismes de dissolution préférentielle et simultanée après t_c .

Un temps d'incubation est observé pour de faibles potentiels (attribué à des processus lents de corrosion), et pour un pH élevé (attribué à l'accumulation d'hydroxydes de Cu) avant la propagation de la dissolution.

Une composition critique de l'électrolyte (Perte de masse normalisée critique en Cu, pH) en fond de défaut est supposée expliquer l'apparition d'un front de dézincification pendant l'étape de propagation de la dissolution.

Le mécanisme de dézincification proposé est basé sur la diffusion du Zn à travers une porosité ouverte présente dans la phase β' dézincifiée. Les contraintes créées par la dézincification (fissuration, coalescence des porosités), la dissolution des globules de plomb ainsi que les contraintes externes agissent significativement sur la création de cette porosité.

Les connaissances acquises pour ce qui concerne les processus de corrosion élémentaires sont synthétisées par le graphique de la page suivante.

Perspectives

Dans la suite de l'étude, les mécanismes de corrosion sous contrainte sont étudiés dans le milieu NaNO_3 0.5 M pH 11, à 0.05 V/ECS (Chapitre IV) et (Chapitre V). Ces conditions ont été retenues car des ruptures locales de la passivité, identifiées sous polarisation à ce pH, sont intéressantes du point de vue de la génération de défauts locaux comme les fissures. De plus, la faible réactivité de l'alliage à potentiel libre à ce pH, suggère une préservation des faciès de rupture pour analyse, après rupture de l'éprouvette grâce à l'arrêt de l'application du potentiel anodique, immédiatement après rupture.

L'ensemble des essais de CSC menant à la rupture par CSC, dont des essais non présentés dans cette thèse a montré que l'agressivité du test de CSC pouvait être ajustée, à savoir accrue par l'augmentation de la température (35 °C), du potentiel (0.14 V/ECS) et du pH (12) ou diminuée par un volume de solution plus important, une quantité d'oxygène dissoute moins importante, un potentiel plus faible (0.02 V/ECS) et une concentration en NO_3^- plus faible (0.01 M). L'intérêt pour les conditions choisies de référence (NaNO_3 0.5 M pH 11, 0.05 V/ECS) pour l'étude des mécanismes de CSC est justifié (i) par la rapidité et la bonne reproductibilité de l'endommagement dans ces conditions, ce qui n'est pas le cas pour les conditions les moins sévères, notamment à faible potentiel (ii) car ces conditions ne sont pas les plus agressives ce qui laisse supposer une bonne différenciation des sensibilités à la CSC en fonction de l'état métallurgique du matériau d'étude (Chapitre IV).

01 Paramètre de 1^{er} ordre influençant

- Le potentiel de corrosion
- Les courants de passivité
- Le potentiel de rupture de la passivité
- Les profondeurs de dézincification/dissolution
- Le type de rupture de la passivité locale/généralisée
- La stabilité des produits de corrosion (effet ralentissant ou accélérant les processus de dissolution)

02 Traction / compression surfacique

- Pas d'effet sur les mesures électrochimiques
- Pas d'effet sur les cinétiques de dissolution simultanée
- Traction accélère la dézincification
- Compression retarde la dézincification
→ ouverture/fermeture porosité β'

03 Mécanisme d'acidification locale

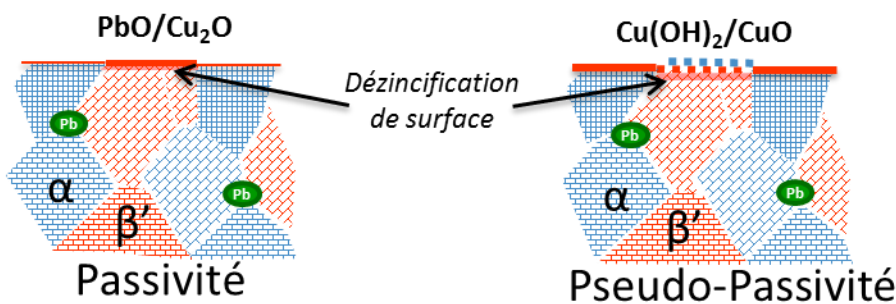
- NO_3^- : anion agressif : rupture de la passivité
- Concentration influe légèrement sur le potentiel de rupture [0.05M;1M]
- Concentration peu influente sur les cinétiques de dissolution [1 M;0.5 M]

06 Rupture de passivité

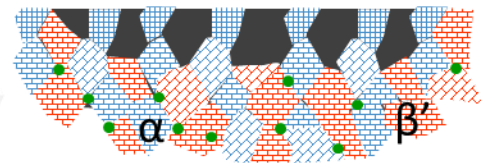
- Passivité ou pseudo-passivité mise en évidence sur les courbes I-E mais effet du temps à considérer : phénomènes lents
- Existence d'un potentiel de rupture de la passivité
- Rupture de la passivité après incubation pour un potentiel sur le palier de passivité
- Effet accélérateur de corrosion

05 Formation d'oxydes

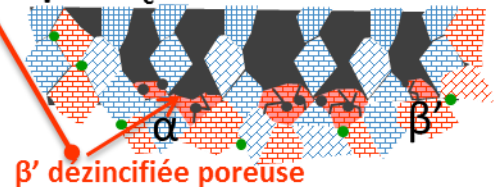
- Passivité : Cu_2O / PbO à pH 11
- Pseudo-passivité : $\text{Cu}(\text{OH})_2$ / CuO à pH 12
- Dézincification spontanée : anoblissante



Avant t_c



Après t_c



04 Propagation de la dissolution β'

- 1^{ère} étape : dissolution simultanée
- t_c : temps critique différenciation des fronts de dissolution
- 2^{ème} étape : Avancée d'un front de dézincification en amont du front de dissolution simultanée
- Forte influence de l'évolution du milieu (enrichissement en Cu, baisse du pH) sur les profondeurs de dissolution ($S/V \rightarrow t_c$)

3. Références

- Assouli, B., Srhiri, A. et Idrissi, H. 2003.** Characterization and control of selective corrosion of α, β' -brass by acooustic emission. *NDT&E International*. 2003, Vol. 36, pp. 117-126.
- Fernandez, S. A. et Alvarez, M. G. 2011.** Passivity breakdown and stress corrosion cracking of alpha-brass in sodium nitrate solution. *Corrosion Science*. 2011, Vol. 53, pp. 82-88.
- Galvele, J. R. 1976.** Transport processes and the mechanism of pitting of metals. *Journal Electrochemical Society*. 1976, Vol. 123, pp. 464-474.
- Heidersbach, R.H.JR et Verink, E.D.JR. 1972.** The dezincification of alpha and beta brasses. *Corrosion*. 1972, Vol. 28, 11, pp. 397-418.
- Korshin, G.V., Ferguson, J.F. et Lancaster, A.N. 2000.** Influence of natural organic matter on the corrosion of leaded brass in potable water. *Corrosion Science*. 2000, Vol. 42, 53, pp. 53-66.
- Kumar, S., et al. 2007.** Effect of lead content on the dezincification behaviour of leaded brass in neutral and acidified 3.5% NaCl solution. *Materials Chemistry and Physics*. 2007, Vol. 106, pp. 134-141.
- Pchelnikov, A. P., et al. 1981.** A study of the kinetics and mechanism of brass dezincification by radiotracer and electrochemical methods. *Electrochimica Acta*. 1981, Vol. 26, 5, pp. 591-600.
- Pickering, H.W. 1983.** Characteristic features of alloy polarization curves. *Corrosion Science*. 1983, Vol. 23, 10, pp. 1107-1120.
- Pickering, H.W. et Wagner, C. 1967.** Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble metal. *Journal of the Electrochemical Society*. July 1967, Vol. 114, 7, pp. 698-706.
- Pugh, E. N. et Green, J. A. S. 1971.** The role of cupric complex ions in the dissolution and stress-corrosion cracking of alpha-brass in non tarnishing aqueous ammonia. *Metal Trans*. 1971, Vol. 2, p. 3129.

Chapitre IV. Mécanismes de fissuration par CSC

CHAPITRE IV. MÉCANISMES DE FISSURATION PAR CSC	129
1. ABATTEMENT DES PROPRIETES MECANIQUES INDUIT PAR LA CORROSION	133
1.1. Première campagne d'essais	134
1.1.1. Analyse de l'endommagement.....	134
1.1.2. Utilisation du protocole TpC.....	136
1.2. Deuxième campagne d'essais en cellule de corrosion.....	137
1.2.1. Caractérisation de l'endommagement.....	137
1.2.2. Utilisation du protocole TpC.....	140
1.3. Analyse de la morphologie de surface.....	140
1.4. Discussion.....	141
2. ENDOMMAGEMENT PAR COUPLAGE CORROSION / CHARGEMENT MECANIQUE	142
2.1. Initiation de fissures	143
2.1.1. Analyse de l'endommagement.....	143
2.1.2. Effet d'un temps d'incubation sans charge.....	146
2.1.3. Effet du niveau de chargement mécanique	149
2.1.4. Discussion.....	150
2.1.4.1. Effet de la dissolution active	151
2.1.4.2. Effet du chargement mécanique.....	152
2.1.4.3. Effet du couplage.....	153
2.2. Propagation de fissures	155
2.2.1. Effet du niveau de chargement mécanique	155
2.2.2. Analyse de l'endommagement.....	156
2.2.3. Effet d'un temps de propagation sans potentiel appliqué	160
2.2.4. Discussion.....	161
3. INTERACTION ENTRE CORROSION ET MODIFICATION INTERNE DU MATERIAU	163
3.1.1. Analyse de la déflexion d'une éprouvette en cours de dissolution.....	164
3.1.1. Analyse de l'évolution des contraintes internes	164
4. REFERENCES	172

1. Abattement des propriétés mécaniques induit par la corrosion

Le phénomène de rupture observé sur les composants de robinetterie, qu'il s'agit de reproduire de manière accélérée, est généralement attribué à un mécanisme de CSC, du fait de la sensibilité à la CSC des laitons, démontrée par de nombreuses études pour les laitons α (Fernandez, et al., 2011) (Yu, et al., 1987a) (Yu, et al., 1987b) (Mattsson, et al., 1988), α,β' (Hintz, et al., 1985) (Hintz, et al., 1986) et β' (Birley, et al., 1981).

L'endommagement en CSC développé résulte par définition d'un couplage entre un chargement mécanique et des processus de corrosion. En première approche, le phénomène peut correspondre soit à l'accélération d'un endommagement déjà présent sans contrainte appliquée - on parle alors de corrosion assistée par la contrainte - soit à un endommagement spécifique n'existant pas sans l'interaction forte entre les deux sollicitations. Ces deux formes de CSC sont potentiellement attendues avec respectivement de la dissolution anodique accélérée (cf. accélération des cinétiques de dézincification Chapitre III. Partie 2.), et de la fissuration traversante avec peu de dissolution, endommagement spécifique du couplage mécanique/corrosion (cf. expertise de composants de robinetterie gaz Introduction).

Dans ce contexte, l'abattement des propriétés mécaniques induit par les mécanismes élémentaires de corrosion seuls est étudié dans la partie 1., afin de caractériser l'effet isolé de la corrosion sur les propriétés mécaniques du laiton. Les résultats conduisent à une partie 2. dans laquelle l'endommagement spécifique et destructif de fissuration généré par le couplage des sollicitations mécaniques et environnementales choisies est mis en exergue. Enfin la partie 3. lie les mécanismes élémentaires de dissolution aux changements internes du matériau, permettant d'appréhender les évolutions de sensibilité à la CSC du matériau d'étude. Dans l'ensemble du chapitre, l'application d'une contrainte perpendiculaire à la direction de filage des barres ainsi qu'une exposition au milieu du plan transversal (perpendiculaire à la direction de filage des barres) constituent les conditions de sollicitation de référence du matériau de référence testé, le laiton α,β' CuZn40PB2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre

1. Abattement des propriétés mécaniques induit par la corrosion

Les cinétiques de dissolution étudiées dans le Chapitre III., Partie 2., relativement fortes, préfigurent d'une réduction des propriétés mécaniques du laiton α,β' CuZn40Pb2 quand il a été exposé à un milieu nitrate. Dans ce sens-là, les propriétés mécaniques résiduelles d'éprouvettes pré-corrodées ont été quantifiées par des essais de traction.

Dans la section 1.1, l'effet, sur les propriétés mécaniques du laiton, des conditions d'exposition au milieu nitrate similaires aux conditions précédemment étudiées dans le Chapitre III. est quantifié. Dans la section 1.2, les conditions d'exposition sont modifiées avec l'utilisation d'une cellule de corrosion de 3L (postérieurement utilisée pour les essais de CSC) et les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus dans la section 1.1. Les cinétiques de dissolution dans les deux cas sont attendues comme différentes du fait du plus grand volume de solution utilisé ainsi que de la plus faible agitation dans la cellule de corrosion. Le but est bien évidemment ici de préparer l'étude du couplage des sollicitations mécaniques et environnementales dans le cadre de l'utilisation de la cellule de CSC, en partie 2.

1.1. Première campagne d'essais

1.1.1. Analyse de l'endommagement

Différents temps de pré-corrosion (12 h, 24 h et 48 h) ont été appliqués sur des éprouvettes prélevées dans la direction transversale des barres de 65 mm de diamètre, dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH ajusté à 11, potentiel appliqué de 0.05 V/ECS, essais en béccher 500 mL) ainsi qu'avec un potentiel plus faible de 0.02 V/ECS (tout autre paramètre étant inchangé). Un test de traction standard est réalisé après exposition au milieu nitrate pour quantifier la baisse des propriétés mécaniques du laiton. Les résultats des tests de traction sont présentés Figure IV-1.

De manière générale, on observe, pour les éprouvettes pré-corrodées, une baisse de l'allongement à rupture d'une part et un décalage complet de la courbe vers des contraintes plus faibles d'autre part. Les courbes ne sont pas significativement modifiées dans le domaine élastique : seule une légère translation vers des niveaux de contrainte plus faibles pour une déformation donnée est observée pour les éprouvettes pré-corrodées par rapport au matériau sain.

Concernant les pré-expositions avec un potentiel appliqué de 0.02 V/ECS (Figure IV-1a), aucun abattement des propriétés n'est visualisé après 12 h d'immersion, ce qui est en accord avec les cinétiques de dissolution précédemment observées, la dissolution ne se propageant qu'après un temps d'incubation nécessaire. A partir de 24 h, l'abattement est significatif et se poursuit à 48 h.

Les résultats de la Figure IV-1b, présentant les résultats des éprouvettes pré-corrodées dans les conditions de référence (0.05 V/ECS), montrent un abattement des propriétés mécaniques dès les premières 12 h d'exposition, qui se poursuit à 24 h et à 48 h. L'abattement est plus fort qu'à 0.02 V/ECS en accord avec des cinétiques de dissolution plus importantes à 0.05 V/ECS.

Dans l'ensemble, l'abattement des propriétés mécaniques est étroitement lié aux cinétiques de dissolution.

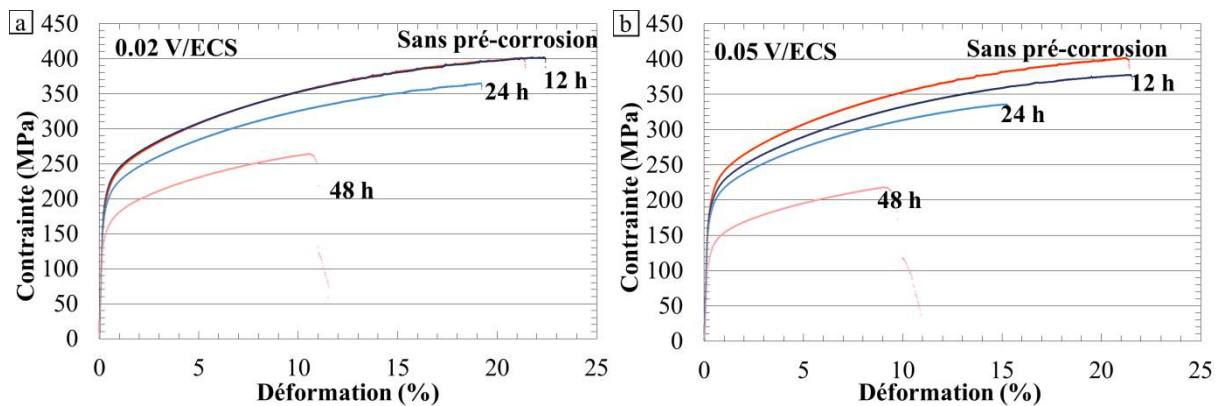


Figure IV-1. Essais de traction sur éprouvettes pré-corrodées de laiton α - β' CuZn40Pb2 (CW617N) issues des barres de 65 mm de diamètre en solution, NaNO_3 0.5 M pH 11 (a) à 0.02 V/ECS (b) à 0.05 V/ECS

L'effet de l'endommagement en corrosion sur les propriétés mécaniques du laiton a ensuite été analysé au travers des faciès de rupture (Figure IV-2.). Les observations réalisées pour des temps caractéristiques de 12 h et 24 h sont présentées. Globalement, l'analyse du faciès pour une éprouvette pré-corrodée montre une rupture similaire à celle du matériau sain au cœur de l'éprouvette (rupture ductile à cupules) : aucune fissure ou zone de rupture par décohésion (sans

1. Abattement des propriétés mécaniques induit par la corrosion

En revanche, les bords de l'éprouvette sont caractérisés par une zone, plus ou moins étendue suivant les temps et conditions de pré-corrosion, présentant un faciès de rupture sans déformation de matière, attribué à une décohésion intergranulaire. Les profondeurs de ces zones de décohésion sont de l'ordre de grandeur des profondeurs de dissolution attendues dans les conditions choisies. En particulier, la zone de décohésion est quasi-inexistante à 12 h pour un potentiel de 0.02 V/ECS (Figure IV-2a) ce qui corrobore l'absence de propagation de la dissolution observée dans ces conditions. Plus particulièrement, ces zones de décohésion, qui ne présentent pas de signe de déformation, laissent supposer qu'elles ne sont pas portantes lors de l'application de la charge durant l'essai de traction. Cette observation peut être reliée à la continuité des grains α qui est faible dans la direction transversale, (cf. les observations de la macrostructure Chapitre II.) et à la dissolution complète ou sélective de la phase β' dans cette zone.

1.1.2. Utilisation du protocole TpC

Les résultats précédents étant caractéristiques d'une diminution de la section portante du matériau du fait des processus de dissolution, un protocole permettant de faire l'équivalence entre section portante et profondeurs moyennes des défauts de corrosion a été utilisé. Ce protocole élaboré par (Augustin, 2008), est nommé TpC, pour Traction pour Corrosion. Il consiste à calculer la réduction de section portante équivalente correspondant à une profondeur moyenne de défaut donnée $x(t)$ qui mènerait à la chute de la contrainte maximale. L'Equation 1. adaptée pour l'étude, où seule des fenêtres de l'éprouvette sont exposées, permet de calculer la profondeur moyenne de défaut équivalente en fonction de données issues des courbes de traction.

$$\text{Equation 1. } x(t_{\text{pré-corrosion}}) = \left(1 - \frac{F(t_{\text{pré-corrosion}})}{F(0)}\right) * \frac{e}{2} * \frac{l}{l_{\text{exposée}}}$$
 avec

$x(t_{\text{pré-corrosion}})$: profondeur moyenne de défaut équivalente au temps de pré-corrosion $t_{\text{pré-corrosion}}$

$F(t_{\text{pré-corrosion}})$: Force à rupture de l'éprouvette pré-corrodée pendant un temps de pré-corrosion

$t_{\text{pré-corrosion}}$

$F(0)$: Force à déformation plastique équivalente de l'éprouvette saine

e : épaisseur initiale de l'éprouvette

l : largeur initiale de l'éprouvette

$l_{\text{exposée}}$: largeur de l'éprouvette exposée à la dissolution

Parallèlement aux calculs de profondeur moyenne de défaut équivalente par la méthode TpC (Méthode 2 sur la figure 3), les profondeurs de dissolution ont également été évaluées par observation au MO en coupe des éprouvettes pré-corrodées (Méthode 1). Il s'agit de la même méthode que celle utilisée pour l'évaluation des cinétiques de dissolution dans le Chapitre III. Partie 2. Enfin, la profondeur de dissolution en coupe étant une moyenne des profondeurs mesurées sur la section exposée, des mesures plus locales, sur le faciès de rupture ont été effectuées via les observations MEB du faciès de rupture (Méthode 3). Il s'agit de mesurer la profondeur des zones de décohésion. Les résultats des 3 méthodes sont comparés sur la Figure IV-3.

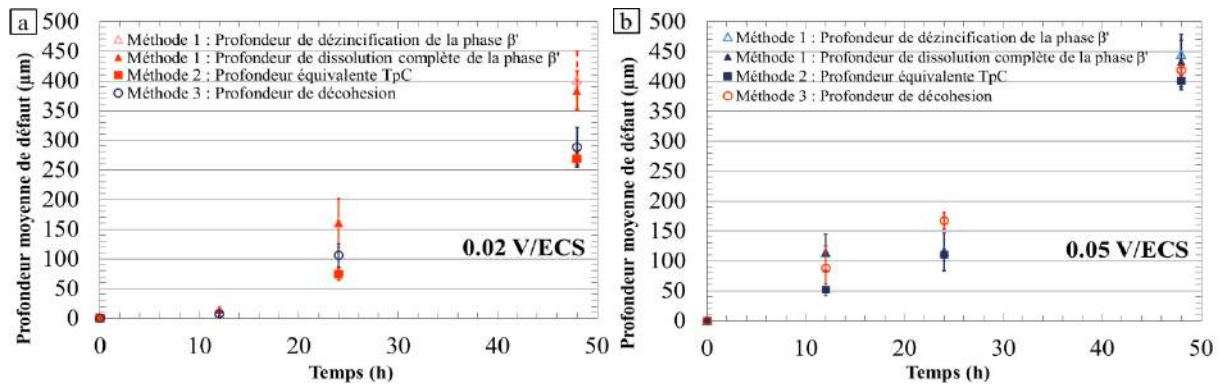


Figure IV-3. Comparaison des profondeurs moyennes de défauts obtenus après pré-corrosion du laiton $\alpha\text{-}\beta'$ CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre en milieu NaNO_3 0.5 M pH 11 (a) à 0.02 V/ECS (b) 0.05 V/ECS

Les 3 méthodes donnent des résultats similaires : la profondeur équivalente de défaut donnée par la méthode TpC est reliée à une profondeur de dissolution, elle-même parfaitement corrélée à une profondeur de zone de décohesion. Il faut noter une meilleure corrélation entre les valeurs issues des 3 méthodes à 0.05 V/ECS (Figure IV-3b) où la décohesion est certainement plus nette, du fait des cinétiques de dissolution plus fortes. De plus, la correspondance entre profondeur équivalente TpC (Méthode 1) et profondeur de décohesion mesurée par la méthode 3 est meilleure. Ces résultats sont attendus puisque la zone de rupture est la zone dont les profondeurs de défaut ont permis la rupture du matériau et qui donc détermine les propriétés mécaniques du matériau à la rupture.

1.2. Deuxième campagne d'essais en cellule de corrosion

La partie 2. du chapitre III. a montré que les cinétiques de dissolution du laiton α,β' sont très dépendantes de l'évolution de l'électrolyte en cours d'essai, et donc du volume de solution, de la surface exposée et de l'agitation de l'électrolyte. L'étude du comportement en CSC nécessitant l'utilisation d'une cellule de corrosion, présentée dans le Chapitre II., l'exercice, décrit dans la section 1.2, de quantification de l'abatement des propriétés mécaniques a été effectué sur des éprouvettes pré-corrodées dans les conditions d'utilisation d'une cellule au sein de laquelle trois litres de solution sont utilisés. Le but est d'une part, de quantifier les mécanismes élémentaires de corrosion dans ces conditions et d'autre part, de démontrer que l'abatement des propriétés mécaniques par corrosion, dans ces conditions, est limité et ne peut pas expliquer à lui seul une rupture du matériau en condition de CSC. Pour comparaison, en conditions de CSC, les résultats préliminaires de CSC montrent des ruptures à des charges inférieures à la limite élastique à 0.2% de déformation initiale, pour des temps d'essai estimés de 10h. Les résultats sont développés dans la Partie 2. de ce chapitre.

1.2.1. Caractérisation de l'endommagement

Les mêmes durées de pré-corrosion que celles appliquées dans la section 1.1, pour les essais de pré-corrosion en bécher (12 h, 24 h et 48 h), ont été utilisées ici dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH ajusté à 11, 0.05 V/ECS) avant un test de traction standard. L'abatement des propriétés mécaniques est présenté par les courbes de traction de la Figure IV-4.

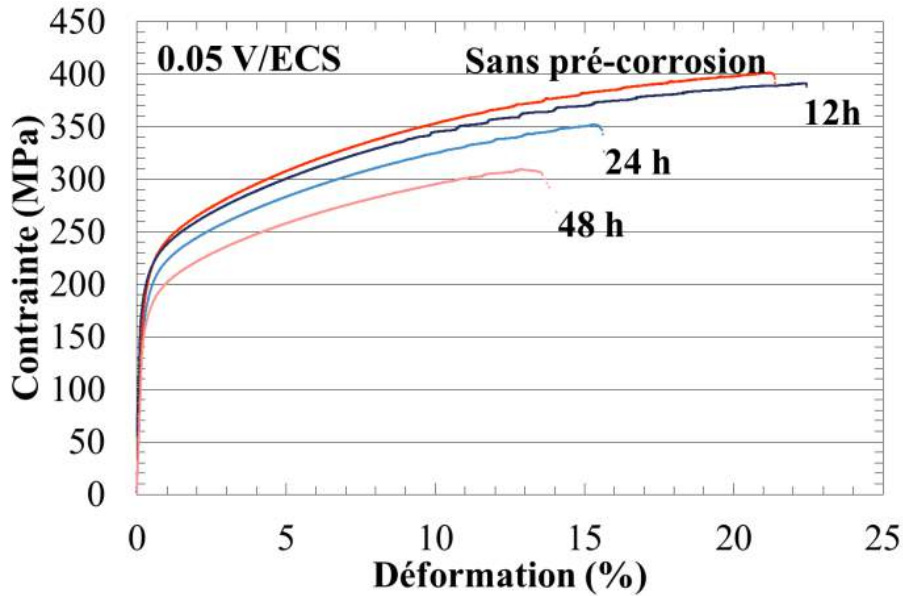


Figure IV-4. Essais de traction sur éprouvettes pré-corrodées de laiton α, β' CuZn40Pb2 issues des barres de 65 mm de diamètre en solution, NaNO_3 0.5M pH11 0.05 V/ECS - Cellule électrochimique 3L

L'abattement des propriétés mécaniques observé pour les éprouvettes pré-corrodées est une fois encore cohérent avec les cinétiques de dissolution attendues pour les conditions choisies. On retrouve la chute de l'allongement maximal et le décalage des courbes vers des contraintes plus faibles. Il y a une chute graduelle des propriétés dès les premiers temps d'immersion, correspondant à une dissolution sans période d'incubation, ce qui est cohérent avec le potentiel choisi. Cependant, l'abattement est moins fort que celui quantifié en bécher dans les mêmes conditions de pré-corrosion. Afin d'expliquer ce résultat, l'endommagement en cellule a été comparé à celui obtenu en bécher à travers l'observation des faciès de rupture. Le faciès de rupture pour une éprouvette représentative pré-corrodée pendant 48 h en cellule est présenté sur la Figure IV-5.

Tout d'abord, l'endommagement du matériau est différent de celui obtenu pour de plus faibles volumes de solution en bécher. D'une part, l'analyse globale du faciès (Figure IV-1a) montre l'existence d'une zone de dissolution complète où les grains α et β' ne sont plus présents ce qui n'a pas été observé lors des essais en bécher. D'autre part, une zone de décohésion (Figure IV-5b) est observée : elle est composée de grains α non corrodés, résultat cette fois-ci similaire aux résultats en bécher. Globalement, les profondeurs de dissolution sont plus faibles que les profondeurs obtenues lors des essais en bécher. Contrairement aux essais en bécher, la phase dézincifiée rosée n'est jamais observée, même pour les longs essais de pré-corrosion. La spécificité des cinétiques de dissolution en cellule, démontrée par cette analyse de l'endommagement, est quantifiée par la suite (cf. 1.1.2). Enfin, l'observation approfondie de la transition rupture ductile/décohésion (Figure IV-5c) montre que celle-ci est nette comme pour les observations en bécher.

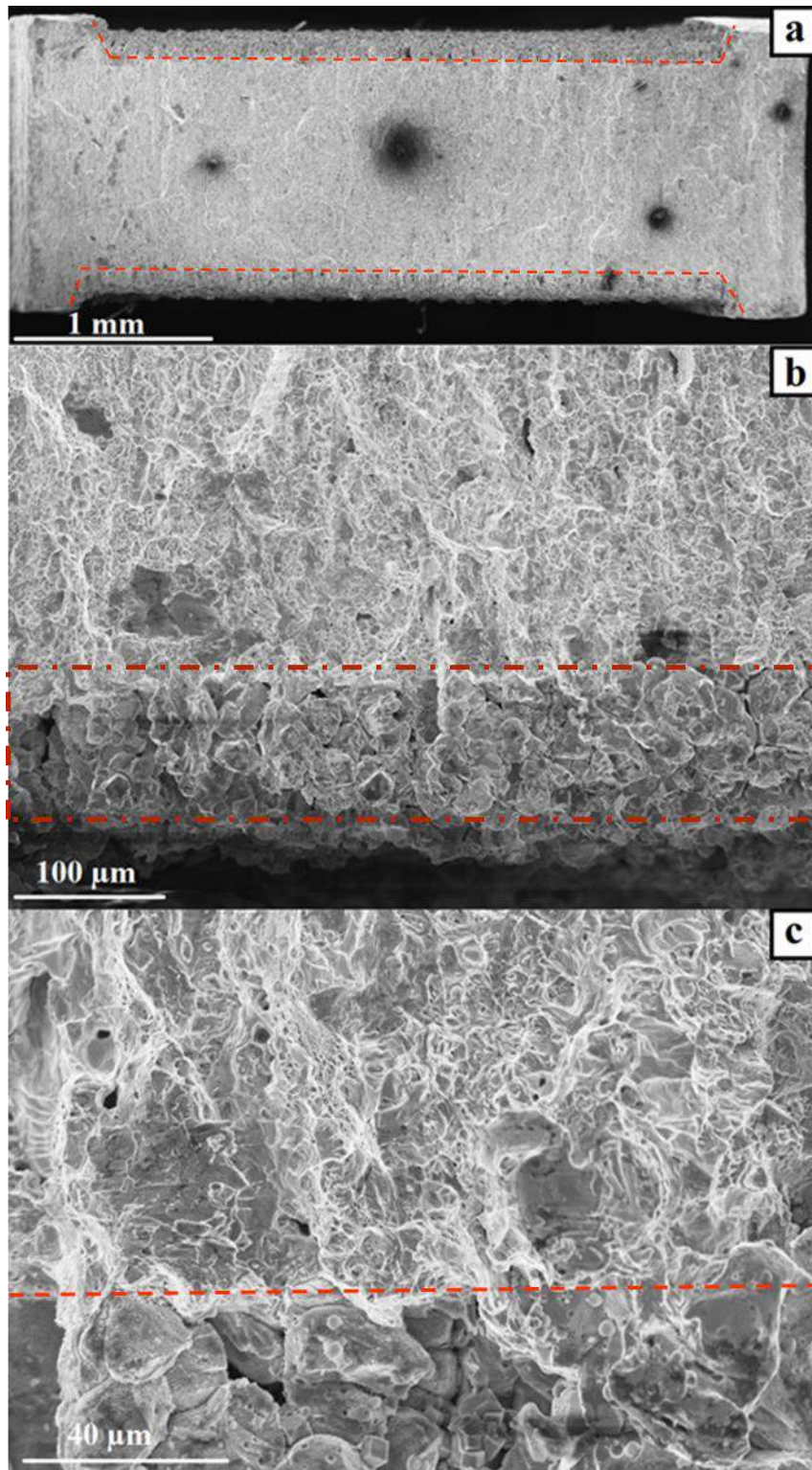


Figure IV-5. Observations au MEB du faciès de rupture d'une éprouvette en laiton α - β' CuZn40Pb2 (CW617N) issue des barres de 65 mm de diamètre. Eprouvette soumise à un essai de traction après 48 h d'immersion en cellule de 3 L dans une solution de NaNO_3 à 0.5 M pH 11 à 0.05 V/ECS. (a) faciès global (b) zone rupture ductile/décohésion (c) zoom sur la transition rupture ductile/décohésion

1.2.2. Utilisation du protocole TpC

Comme pour l'analyse de l'abattement des propriétés mécaniques des éprouvettes pré-corrodées en bécher, les profondeurs de défauts ont été estimées par 3 méthodes (MO en coupe (méthode 1), protocole TpC (méthode 2), MEB sur faciès de rupture (méthode 3) (Figure IV-6).

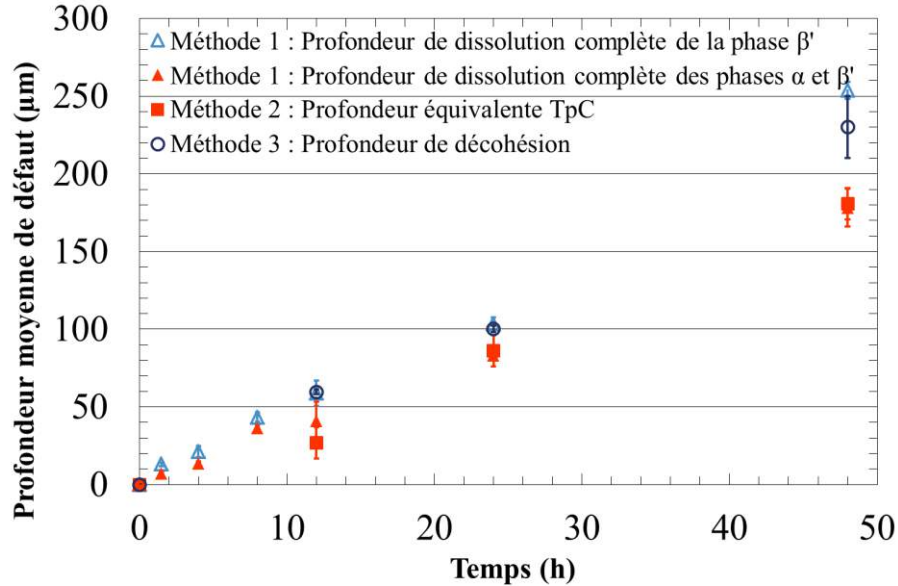


Figure IV-6. Comparaison des profondeurs moyennes de défauts obtenues après pré-corrosion du laiton α - β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre en milieu NaNO_3 0.5 M 0.05 V/ECS pH 11 - Cellule électrochimique 3 L

Encore une fois, les trois méthodes de mesures de profondeurs moyennes de défauts sont cohérentes et la méthode TpC valide la corrélation entre diminution de la section portante par décohésion causée par la dissolution et abattement des propriétés mécaniques.

1.3. Analyse de la morphologie de surface

L'abattement des propriétés mécaniques, principalement caractérisé par un décalage des courbes vers des contraintes plus faibles quand le matériau a été pré-exposé au milieu nitrate, est bien expliqué par la diminution de la section portante, ce qui a été validé à plusieurs reprises par la méthode TpC. En revanche, cela n'explique pas clairement la chute de l'allongement à rupture qui est relativement importante pour les essais longs. Il est connu que l'amorce de la rupture peut être causée par un défaut de surface. Sur cette base, l'évolution de la morphologie de la surface du fait de la pré-exposition au milieu nitrate a été quantifiée par deux paramètres que sont (i) la rugosité totale (ii) la tortuosité de surface. (Figure IV-7a)

- (i) La rugosité totale est calculée comme étant la distance entre le point le plus haut de la surface et le point le plus profond d'un défaut de surface présent sur la longueur analysée (150 μm *5 images). Il s'agit du paramètre R_t classiquement utilisé pour caractériser une surface. Cependant, il faut noter que la technique de mesure utilisée qui consiste en l'observation en coupe des échantillons pré-corrodés et en la quantification de la profondeur corrodée par analyse d'image n'est pas une méthode standardisée de rugosimétrie. Il s'agit d'une méthode qualitative.

- (ii) La tortuosité de surface est calculée comme étant le rapport de la surface initiale exposée (plane) et la surface réelle de l'échantillon. Cela correspond, dans l'exemple de la Figure IV-7b au rapport des longueurs de la ligne verte et de la ligne bleue. Il s'agit encore une fois d'un paramètre qualitatif non standardisé.

Les deux paramètres présentant les mêmes évolutions en fonction du temps de pré-exposition, par soucis de clarté, seule la tortuosité est présentée Figure IV-7a ; le paramètre rugosité totale semble plus limité pour représenter l'évolution complexe de la surface avec la dissolution : en effet, il ne permet pas de souligner la morphologie sinueuse créée par la dissolution de la phase β' .

La Figure IV-7a compare les évolutions du paramètre de tortuosité et du ratio des allongements à rupture entre éprouvette pré-corrodée et éprouvette saine ($A_{max}(t)/A_{max}$) en fonction du temps de pré-exposition au milieu nitrate. Les deux courbes présentent la même allure ce qui suggère un effet de la morphologie de la surface sur l'allongement à rupture.

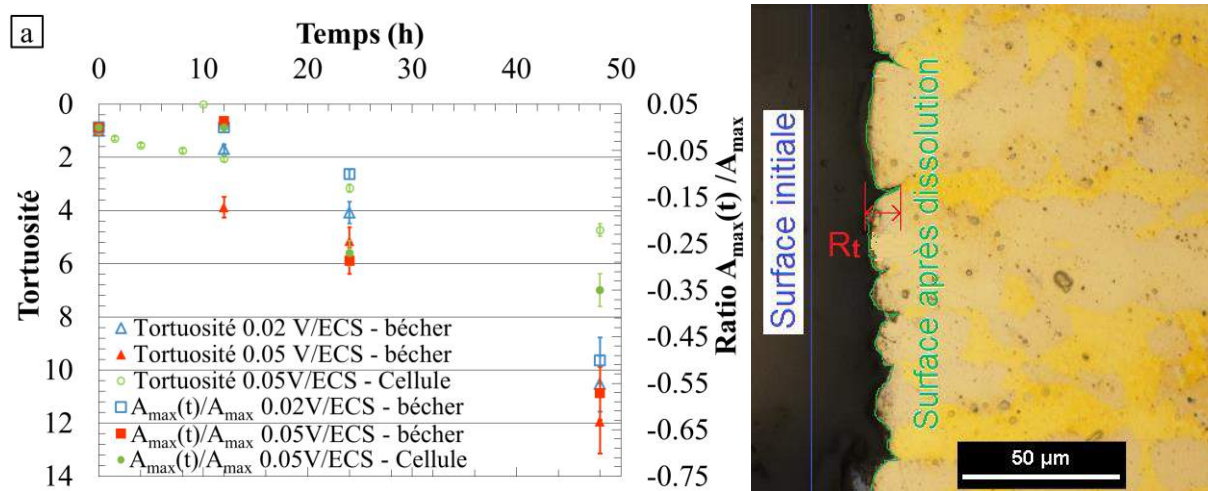


Figure IV-7. Quantification de l'évolution de la morphologie de surface d'un laiton α - β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre lors de la pré-exposition au milieu nitrate (a) évolution de la tortuosité et du ratio Allongement maximal éprouvette pré-corrodée/Allongement maximal d'une éprouvette saine (b) Exemple d'analyse d'image permettant d'extraire la tortuosité (rapport longueur de la ligne verte sur la ligne bleue) et rugosité totale

1.4. Discussion

L'ensemble des résultats portant sur l'évaluation des propriétés mécaniques résiduelles après corrosion d'éprouvettes de laiton α - β' CuZn40Pb2 issues des barres de 65 mm de diamètre montre que les processus de dissolution ont un effet significatif sur les propriétés mécaniques du matériau.

Les profondeurs de défaut de corrosion peuvent être directement liées à la réduction de la section portante de l'éprouvette créant un décalage des courbes de traction vers des contraintes plus faibles quand le matériau est pré-corrodé. La méthode TpC, permettant de calculer une profondeur moyenne de défaut équivalente, est validée. La méthode pourrait également être utilisée pour estimer la chute de la résistance mécanique d'une pièce sur la base de la profondeur de dissolution mesurée.

L'écart entre les courbes déformation-contrainte (éprouvette saine / éprouvette pré-corrodée) est directement observable après le dépassement de la limite d'élasticité du matériau, c'est-à-dire avant l'application de fortes contraintes. Comme discuté par (Augustin, 2008) et (Larignon, 2011), la

2. Endommagement par couplage corrosion / chargement mécanique

valeur de la contrainte à partir de laquelle cet écart est visualisé peut être reliée à l'ouverture des défauts plus ou moins précoce, nécessitant ou non l'application de forte contrainte. Dans notre cas, les résultats traduisent le fait que les défauts de corrosion sont déjà ouverts avant que l'on n'atteigne la limite d'élasticité du matériau, réduisant totalement la portance de la zone corrodée dès le début de l'essai. Cela montre donc que les grains α non corrodés, autour desquels la phase β' a été complètement dissoute, n'offrent qu'une tenue mécanique négligeable même s'ils sont partiellement liés en certains points. Enfin, il apparaît que lorsqu'une zone dézincifiée est présente, elle n'oppose également aucune résistance mécanique. En effet, les profondeurs de défauts calculées par la méthode TpC correspondent à la profondeur dézincifiée ce qui montre que la zone dézincifiée est une zone non portante. Cette observation corrobore le caractère poreux de la phase dézincifiée.

Le protocole TpC a pu être complété par une analyse de l'évolution de la morphologie de surface des éprouvettes lors de la phase de pré-exposition au milieu permettant d'expliquer l'abatement de l'allongement maximal observé. Comme appréhendé par (Augustin, 2008) et (Larignon, 2011), les défauts de corrosion peuvent jouer le rôle d'entaille, localisant la déformation et menant à la rupture prématurée des éprouvettes. Dans notre cas, la localisation de la dissolution sur la phase β' crée des défauts de surface fins entre grains α . La méthode TpC pourrait être améliorée pour relier tortuosité de surface et diminution de l'allongement à rupture. La définition du paramètre tortuosité a pour objectif de rendre compte de l'ensemble de l'évolution de surface, à savoir principalement de deux paramètres qui sont nécessaires pour caractériser l'effet d'entaille d'un défaut de corrosion notamment : la profondeur de défaut et le rayon de courbure en fond de défaut. (cf. Modèle de Peterson discuté au paragraphe 2.1.4.2). Une technique d'analyse de surface comme l'interférométrie pourrait permettre d'extraire des paramètres 3D pertinents pour établir une relation précise entre morphologie de surface et chute de l'allongement à rupture.

Enfin, les propriétés mécaniques résiduelles mesurées sont encore très élevées quelles que soient les conditions d'exposition au milieu nitrate. Parallèlement, des essais préliminaires de CSC dans le milieu ont montré un endommagement destructif du matériau pour des charges constantes appliquées inférieures à la limite d'élasticité à 0.2% de déformation (contrainte initiale de 140MPa), et pour des temps d'exposition au milieu inférieurs à 12 h. La comparaison entre ces résultats préliminaires et ceux de la partie 1. de ce chapitre montre qu'un effet de couplage entre la corrosion et le chargement mécanique est attendu pour expliquer l'endommagement beaucoup plus sévère que présumé par le seul abatement des propriétés mécaniques causé par la dissolution. L'endommagement par couplage est abordé dans la partie 2.

2. Endommagement par couplage corrosion / chargement mécanique

L'endommagement obtenu sur des éprouvettes soumises simultanément aux conditions corrosives de référence (milieu NaNO_3 0.5 M pH 11, 0.05 V/ECS) et au chargement mécanique de référence (140 MPa) est caractérisé par la propagation de fissures traversantes, se propageant très rapidement à travers le matériau et menant à sa rupture.

L'analyse de cet endommagement spécifique, obtenu exclusivement en conditions de couplage des sollicitations environnementale et mécanique, a été faite en deux temps. Il s'agit dans un premier

temps d'analyser les conditions et la morphologie de l'initiation des fissures dans la section 2.1. et dans un second temps de comprendre les conditions et la morphologie de la propagation de la fissure dans la section 2.2.

2.1. Initiation de fissures

2.1.1. Analyse de l'endommagement

Les éprouvettes de laiton α - β' sont analysées après leurs ruptures obtenues par un test de CSC dans les conditions de référence. (Figure IV-8)

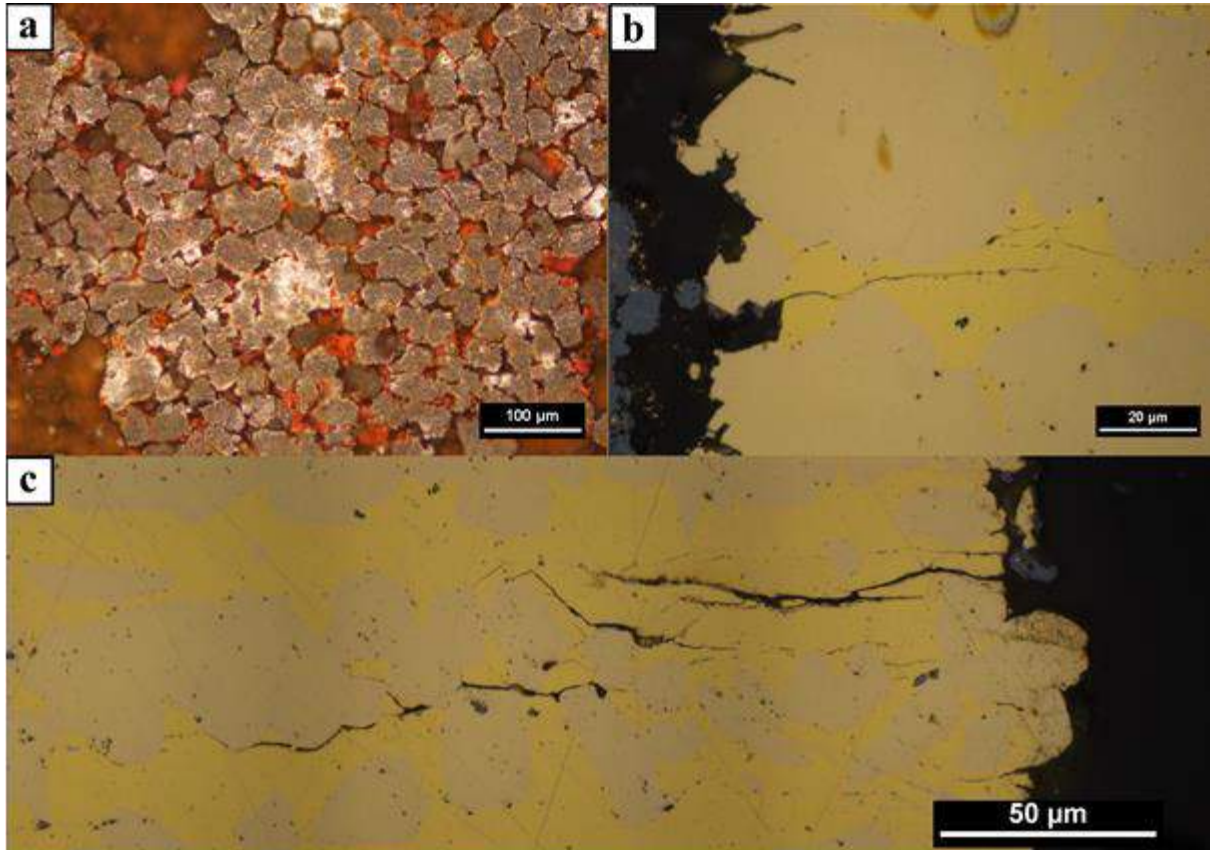


Figure IV-8. Observations MO du laiton α - β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre endommagé dans les conditions de référence de CSC (NaNO_3 0.5 M, pH 11 0.05 V/ECS, 140 MPa) (a) Surface de l'échantillon (b) observation en coupe d'une zone d'initiation de fissures (c) observation en coupe d'une zone d'initiation et de propagation de fissures

Des observations MO en surface (Figure IV-8a) et en coupe (Figure IV-8b et c) représentatives de l'endommagement généré dans les conditions de référence sont présentées. La phase β' est identifiée comme le lieu préférentiel de l'initiation de fissures comme attendu. La zone d'initiation reste relativement fermée même si la fissure commence à se propager. Plus précisément, il apparaît que, dans les conditions de référence, la zone d'initiation correspond à une zone confinée qui s'étend sur une profondeur de 20 μm : cette zone, créée par la dissolution de la phase β' , est située entre deux grains α .

En complément, le faciès de rupture des éprouvettes en laiton testées en CSC a été observé par MEB. (Figure IV-9)

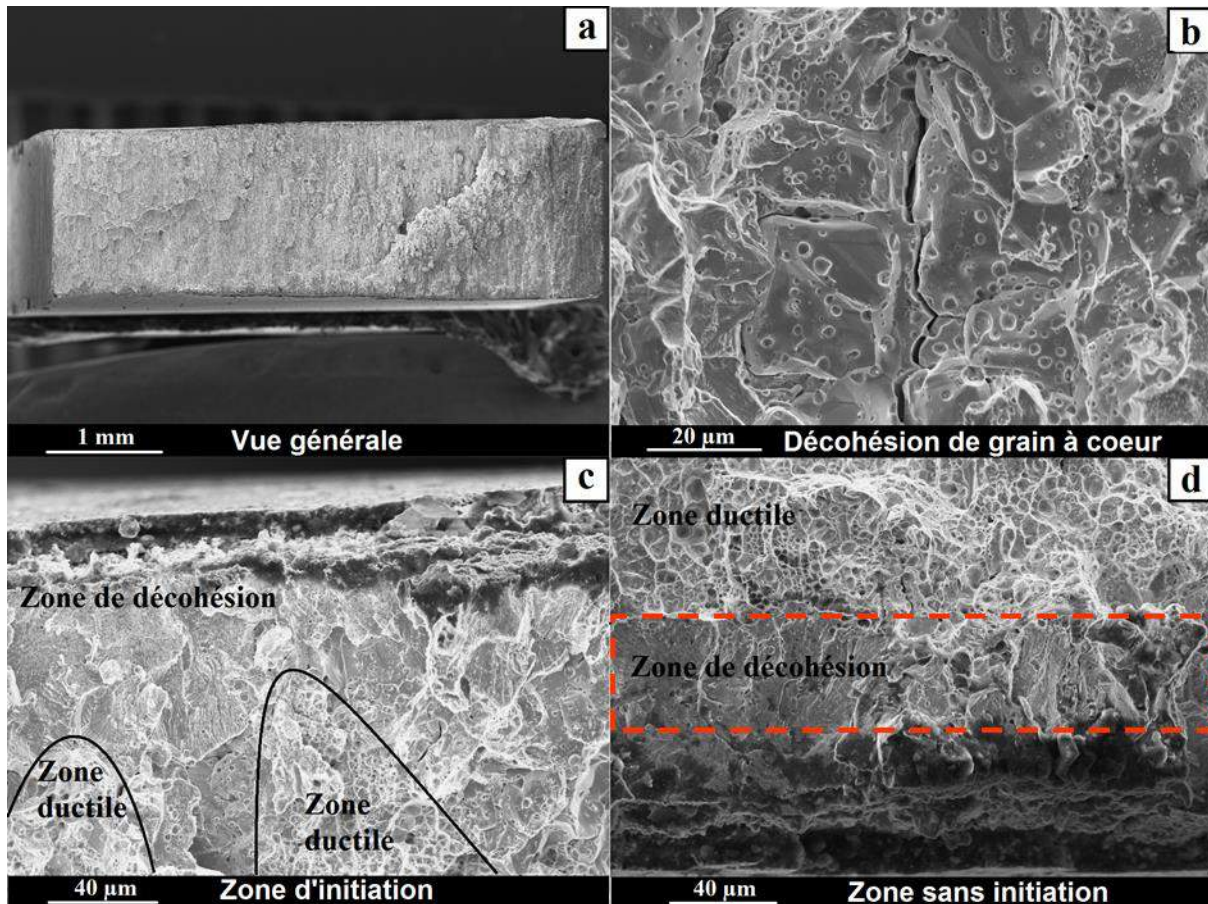


Figure IV-9. Observations au MEB du faciès de rupture d'éprouvettes de laiton α - β' CuZn40Pb2 (CW617N) issues des barres de 65 mm de diamètre soumises au test de CSC dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11 0.05 V/ECS, 140 MPa) (a) Vue générale (b) Zoom au cœur du faciès (c) Zone d'initiation de fissure (d) Zone sans initiation de fissure

Le faciès de rupture est composé de zones ductiles, similaires à celles observées sur des échantillons soumis à un essai de traction à l'air ambiant. Dans ces zones, un nombre important de cupules est observé comme pour le matériau sain après les essais de traction à l'air. La rupture est liée à la formation de cupules autour des grains α et des globules de plomb, semblables à celles obtenues après un chargement maximal de 390 MPa. Cependant, de nombreuses zones présentant de la décohésion sans déformation sous différentes formes sont observées du cœur vers le centre de l'éprouvette (Figure IV-9b et c) : leur épaisseur est très variable. Des arêtes de grains sont clairement observées traduisant une décohésion intergranulaire : des fissures, intergranulaires et intragranulaires, sont mises en évidence. Ces observations à cœur sont exclusivement obtenues en condition de CSC.

Pour compléter les observations précédentes, outre de par l'observation des arêtes des grains α , la zone de décohésion, qui se propage à cœur, a été caractérisée principalement par l'ouverture de l'interphase α/β' , puis par des trous laissés par les globules de plomb dissous, et enfin par la fracture de la phase β' sans signe de ductilité. Concernant la localisation de l'ensemble des zones de décohésion, celles-ci sont observées tout le long de la zone exposée, en accord avec les processus de dissolution attendus et visualisés sur les éprouvettes soumises à un essai de traction après pré-corrosion. Dans certaines zones spécifiques, la zone de décohésion est étendue en profondeur du bord vers le cœur des éprouvettes (Figure IV-9c), ce qui est caractéristique de l'initiation de fissures.

La décohésion peut atteindre le cœur de l'échantillon (Figure IV-9b). Cette propagation rapide et traversante de la décohésion explique le caractère destructif des conditions de couplage mécanique-environnement.

Le phénomène de fissuration, bien caractérisé par ces premières observations, ayant été identifié, la vitesse d'initiation et de propagation de l'endommagement a été mesurée en suivant l'allongement de l'éprouvette et le courant : ces deux grandeurs permettent d'extraire les paramètres significatifs que sont la déformation de l'éprouvette (Figure IV-10a) et la densité de courant (Figure IV-10b).

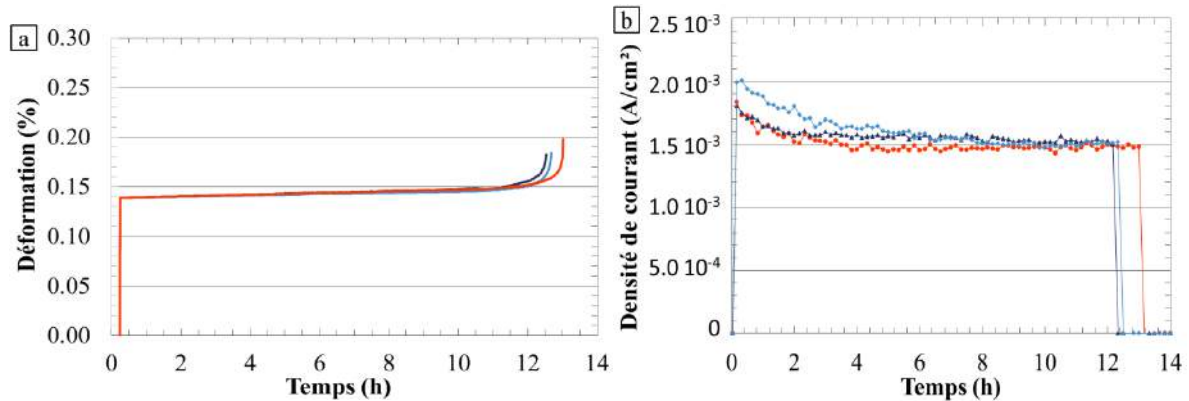


Figure IV-10. Suivi des essais de CSC menés sur le laiton α - β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre dans les conditions de référence (NaNO₃ 0.5 M pH 11 0.05 V/ECS, 140 MPa) (a) déformation vs temps (b) densité de courant vs temps

Trois essais similaires dans les conditions de référence sont comparés. Une très bonne reproductibilité de l'essai est observée. Les temps à rupture sont estimés à 12 h \pm 0.3 h pour le prélèvement de matière présenté sur la Figure IV-10. Pour d'autres prélèvements matière, dans une section différente de la barre, les temps à rupture peuvent varier de 9h à 13h, mais, globalement, une bonne reproductibilité des essais est observée par zone de prélèvement (écart-type inférieur à 0.6 h).

Les courbes de déformation en fonction du temps (Figure IV-10a) font apparaître 3 étapes.

- Une première étape correspondant à la mise en charge de l'éprouvette jusqu'à 140 MPa pour atteindre une déformation d'environ 0.14%.
- Une seconde étape correspondant à une évolution linéaire de la déformation
- Enfin, une dernière étape qui commence avec la rupture de la linéarité de la courbe de déformation en fonction du temps et qui est caractérisée par une vitesse de déformation significativement supérieure à celle de la seconde période ($>10^{-2} \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$)

Globalement, les trois étapes de déformation présentées mettent en évidence que la déformation à rupture est extrêmement faible quand elle est comparée à la forte ductilité du matériau sain lors des tests de traction à l'air. Cette déformation à rupture peut cependant être légèrement sous-estimée du fait du caractère brutal de la rupture, et de la fréquence d'acquisition des points de mesure optimisée pour la longueur de l'essai (0.015 Hz). Cependant, la déformation brutale en fin d'essai résulte *a priori* d'un arrachement final (endommagement mécanique) et non de la propagation de fissure. Lors des tests de traction, effectués à 10^{-3} s^{-1} pour le matériau sain, la valeur moyenne de la déformation à rupture a été évaluée à $20.5 \pm 1.5 \text{ \%}$. Les faibles valeurs de déformation

obtenues en CSC peuvent être reliées à la décohésion observée, avec une fissure qui se propage sans signe de déformation des différents grains.

Concernant les courbes de densité de courant en fonction du temps (Figure IV-10b), une forte densité de courant est observée durant les premiers temps du test, en accord avec les résultats du Chapitre III. Partie 2.. Ensuite, une stabilisation de la densité de courant autour de 1.5 mA/cm^2 après quelques heures est observée. La densité de courant devient nulle au moment de la rupture car l'arrêt de la polarisation est ainsi programmé pour préserver le faciès de rupture.

Des tests interrompus (stoppés avant la rupture) ont également été effectués pour caractériser les différentes étapes du test de CSC décrites précédemment. Des échantillons testés durant 2 h, 4 h et 8 h dans les conditions de référence du test ont été observés en coupe par MO : il apparaît clairement qu'aucune initiation de fissure n'existe dans l'ensemble de la longueur utile de l'éprouvette testée. Par contre, pour un test interrompu lors de la 3ème étape de déformation, après l'arrêt de la linéarité de la courbe déformation-temps, les observations montrent plusieurs initiations de fissures le long de la zone exposée. A partir de ces observations, la seconde étape de déformation a été identifiée comme une période d'incubation nécessaire à l'établissement des conditions favorables à l'initiation des fissures. Le temps d'initiation a donc été défini comme étant le temps nécessaire pour obtenir l'arrêt de la linéarité de la courbe déformation-temps. Enfin le temps de propagation correspond à la troisième étape de la déformation ($>10^{-2} \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$).

2.1.2. Effet d'un temps d'incubation sans charge

Plus globalement, l'endommagement dans l'environnement choisi a été caractérisé, comme attendu par le chapitre III., par un processus de dissolution anodique actif avant et après l'apparition de défauts plus localisés comme les fissures.

Dans ce contexte et dans le but de caractériser la sensibilité du laiton à l'initiation des fissures, des tests de CSC ont été effectués après différents temps de pré-exposition au milieu des éprouvettes en cellule de 3 L. Durant cette période, seules les conditions corrosives sont appliquées (conditions de référence). Ensuite le chargement mécanique du test de CSC (140 MPa) est appliqué. Les résultats sont présentés par les courbes déformation-temps. (Figure IV-11)

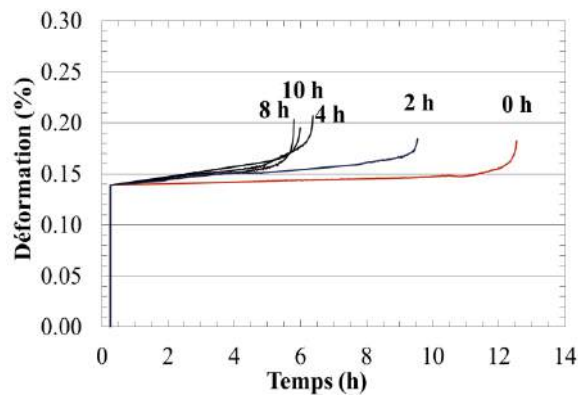


Figure IV-11. Suivi de la déformation lors d'essais de CSC sur le laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M pH 11, 0.05 V/ECS) à 140 MPa après différents temps de pré-exposition au milieu sous polarisation.

Pour 2 h et 4 h de pré-immersion, donc de dissolution préliminaire, le temps à rupture est réduit de 3 h et 6 h respectivement : la dissolution anodique semble donc participer activement à l'augmentation de la sensibilité à l'initiation de fissures de CSC. Toutefois, pour des durées de pré-exposition au milieu supérieures (entre 4 et 10 h), le temps à rupture n'est pas réduit davantage par rapport au résultat observé après 4 h de pré-exposition. Il ressort de ces résultats que 4 h de pré-immersion est le temps optimum réduisant la résistance à la CSC ; ensuite, la sensibilité à la CSC reste constante. D'après ces résultats, la dissolution active est le phénomène majeur qui permet l'établissement des conditions favorables au processus d'initiation de fissures pendant les 4 premières heures. Ensuite, le couplage du chargement mécanique et des conditions environnementales est nécessaire pour permettre après environ 5 h, l'amorçage de fissures.

Enfin, on note aussi que la seconde étape de déformation pour les éprouvettes pré-corrodées est caractérisée par une vitesse de déformation plus importante ($3.10^{-3} \pm 2.10^{-3} \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$) que pour les éprouvettes sans pré-corrosion ($8.10^{-4} \pm 2.10^{-4} \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$).

Le phénomène de dissolution anodique a été quantifié en caractérisant l'évolution de la surface entre 2 h et 8 h de test interrompu, puis après rupture (Figure IV-12). Plusieurs phénomènes sont observés :

- (i) Une dissolution active de l'échantillon, similaire à celle observée après les essais quantifiant l'abatement des propriétés mécaniques du laiton après exposition au milieu en cellule de 3 L sans charge (Figure IV-12a)
- (ii) Une dissolution menant à une augmentation des paramètres de rugosité maximale et de tortuosité (Figure IV-12b)
- (iii) Une évolution des proportions des phases α et β' exposées au milieu (Figure IV-12c)

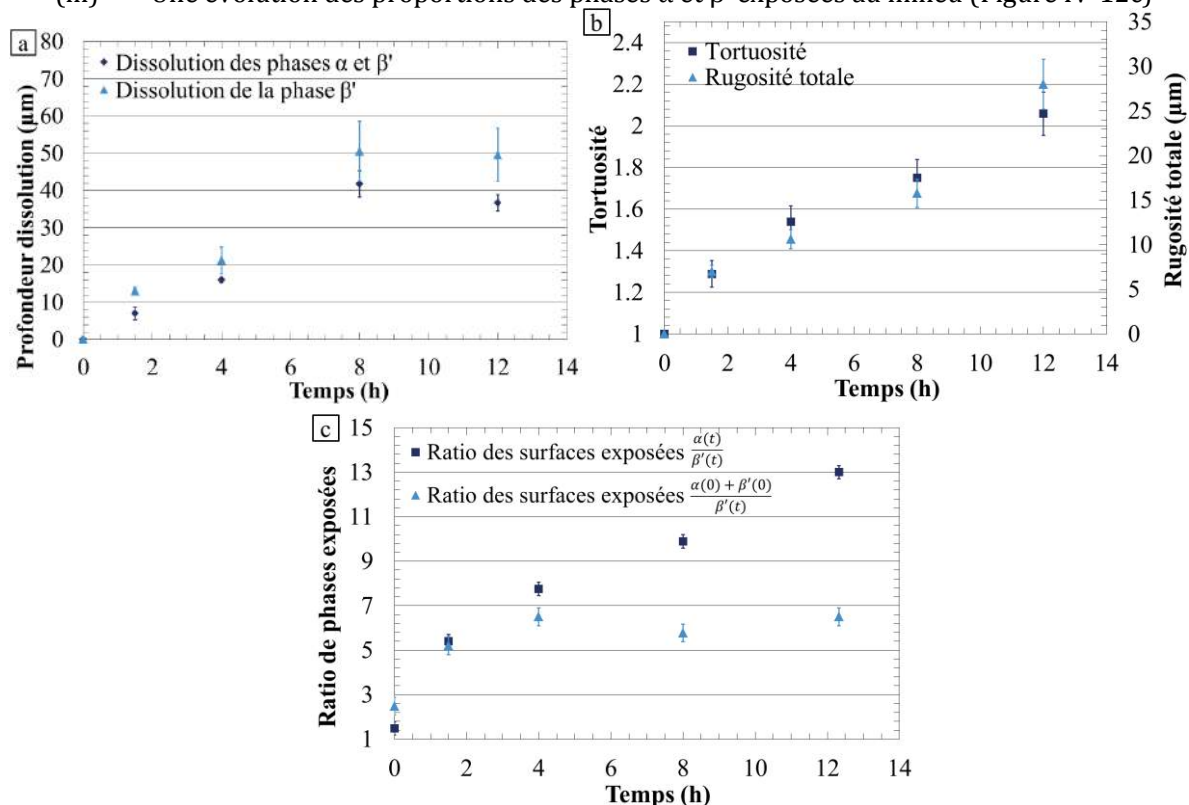


Figure IV-12. Suivi de l'évolution de la morphologie de surface lors des essais de CSC interrompus sur le laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M pH 11, 0.05 V/ECS) à 140 MPa (a) Profondeur de dissolution (b) Tortuosité et rugosité totale (c) Ratios de phases exposées

2. Endommagement par couplage corrosion / chargement mécanique

- (i) Les cinétiques de dissolution ont été identifiées comme quasi-linéaires durant la période menant à la rupture de l'éprouvette. Elles ne diffèrent pas des cinétiques de dissolution sans charge (par comparaison avec la Figure IV-6) ; ce résultat est cohérent avec l'absence d'effet significatif du chargement mécanique sur les processus de dissolution simultanée clairement observé dans le Chapitre III. Partie 2.. La cinétique de dissolution a été évaluée entre 3.75 et 5 $\mu\text{m}/\text{h}$ durant la deuxième étape de déformation linéaire. La dissolution se produisant des deux côtés de l'échantillon testé, l'augmentation de la contrainte nominale supportée par l'échantillon se produit à une vitesse inférieure à 0.75 MPa/h. Quand cette valeur est comparée à la contrainte maximale du matériau (évaluée à 390 ± 5 MPa par les tests de traction à 10^{-3} s^{-1}), l'augmentation de la contrainte appliquée apparaît négligeable.
- (ii) Comme lors des tests réalisés dans la Partie 1. de ce chapitre, la morphologie de surface a été évaluée au moyen de mesures de tortuosité et de rugosité totale. La tortuosité augmente sensiblement de 1 à 2.1 du fait de cinétiques de dissolution différentes entre les phases α et β' . Ce phénomène crée des zones de confinement, entre grains α , dans lesquelles la solution est piégée à la surface du laiton. Comme la tortuosité, la rugosité totale augmente de 0 à 28 μm . L'évolution de ces deux paramètres suggère une concentration de contrainte en surface de l'éprouvette, résultant d'un chargement en pointe de défaut.
- (iii) Enfin, l'analyse de la morphologie de surface montre que la dissolution réduit significativement la surface de phase β' exposée, tandis que la surface de phase α plus stable augmente sensiblement. Ces phénomènes sont bien visualisés en suivant l'évolution des rapports de surface au cours du temps. Néanmoins, une stabilisation de la surface β' exposée est observée, montrant qu'après un certain temps de corrosion (4 h) l'augmentation du ratio de surface α/β' vient principalement de l'augmentation de surface α exposée et non d'une diminution de phase β' exposée. Cela traduit une stabilisation de la taille des zones préférentielles de dissolution.

Les principales évolutions de surface, mesurées ici, sont essentiellement dues à la dissolution sélective de la phase β' , cependant, une analyse de la rugosité à une échelle plus fine, pourrait mettre en évidence d'autres évolutions des surfaces réactives.

La dissolution anodique active a été identifiée comme un paramètre augmentant significativement la sensibilité à l'initiation de fissures, comme cela a été montré par les essais de CSC, incluant une pré-exposition au milieu. L'évolution de la morphologie de surface doit être prise en compte pour expliquer l'augmentation de la sensibilité de l'alliage au phénomène de CSC. Le confinement de la solution et la concentration de contraintes en surface sont avancés pour expliquer la sensibilisation du laiton aux phénomènes de CSC. Il reste néanmoins nécessaire de conjuguer application d'une contrainte mécanique et sollicitation environnementale pour permettre l'amorçage de fissures.

2.1.3. Effet du niveau de chargement mécanique

Dans le but d'étudier l'effet du chargement mécanique sur la sensibilité à la CSC du laiton, des essais de CSC supplémentaires ont été effectués. L'influence de la charge a été évaluée par des tests à différents niveaux de chargement, autour de la charge de référence de 140 MPa. Les résultats sont présentés par les courbes déformation-temps.

Les courbes présentées (Figure IV-13) sont, comme pour les courbes de référence à 140MPa (Figure IV-10a), caractérisées par trois périodes.

- Une première période correspondant au chargement de l'éprouvette. Les charges testées permettent d'atteindre entre 0.12% et 1.4% de déformation.
- Une seconde période caractérisée par une évolution linéaire de la déformation
- Une dernière période, caractérisée par une forte évolution de la déformation, qui, selon la charge appliquée, présente des paliers. La dernière période attribuée à la propagation de fissure sera discutée dans la section 2.2. L'analyse ci-dessous portera donc sur la partie non grisée de la Figure IV-13.

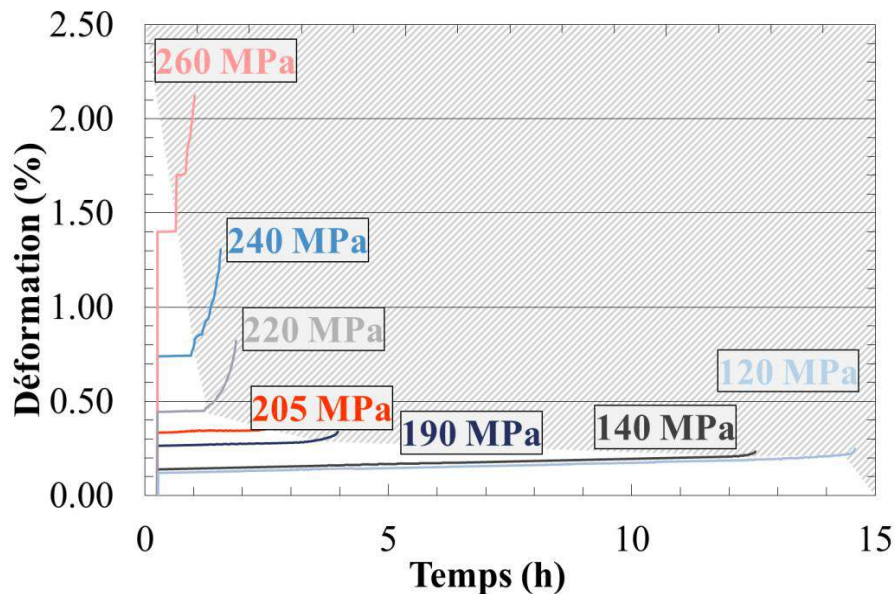


Figure IV-13. Suivi de la déformation lors d'essais de CSC à différentes charges sur le laiton α - β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre dans les conditions de référence (NaNO₃ 0.5 M pH 11, 0.05 V/ECS) - Analyse de l'initiation des fissures

Globalement, l'augmentation de la charge diminue significativement la seconde période des courbes déformation-temps, et donc le temps d'incubation nécessaire à l'initiation des fissures. La comparaison des profondeurs de dissolution après rupture pour des éprouvettes soumises à différents niveaux de contrainte dans le milieu montre que la charge n'influence pas les cinétiques de dissolution ce qui est en accord avec les résultats du chapitre II. Partie 2. concernant les processus de dissolution simultanée. L'évolution des morphologies de surface (rugosité totale et tortuosité) se fait donc aux mêmes vitesses quelle que soit la charge. Il en résulte que l'initiation de fissures pour les hautes charges se fait pour une morphologie de surface beaucoup moins tortueuse que pour les conditions de référence. L'augmentation de la charge facilite donc les processus d'initiation des fissures et, pour un niveau de chargement mécanique élevé, une évolution significative de la morphologie de surface ne semble pas nécessaire pour obtenir des conditions favorables à l'initiation.

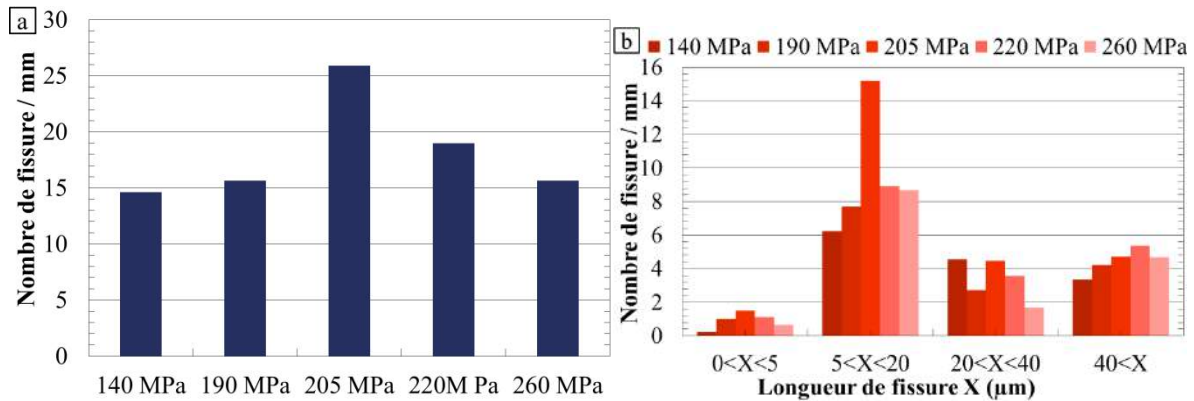


Figure IV-14. Quantification du nombre de fissures présentes après essais de CSC menés jusqu'à rupture sur le laiton α - β' CuZn40Pb2 issu des barres de 65mm de diamètre en milieu NaNO_3 0.5 M pH 11 0.05 V/ECS à différentes charges (a) Quantification globale, (b) quantification par classes

La quantification du nombre (Figure IV-14a) et de la distribution par tailles des fissures (Figure IV-14b) observées à différentes charges après la rupture des éprouvettes, montre qu'un nombre maximal de fissures, initiées avant la rupture, est obtenu pour une charge de 205 MPa. Cela est particulièrement visible sur les fissures dont la taille est inférieure à la dimension des grains (classes $<20\mu\text{m}$). Pour une classe de longueur équivalente à la taille de grain ($20\mu\text{m}$ - $40\mu\text{m}$), le nombre de fissures quantifiées selon la charge est aléatoire. Enfin, la quantification montre également que le nombre de fissures qui se sont propagées avant la rupture ($>40\mu\text{m}$, soit une propagation sur plus de 2 grains) augmente avec la charge.

2.1.4. Discussion

Les conditions mises en œuvre pour provoquer l'apparition rapide de fissures par CSC sont favorables. Après 12 h, sous polarisation anodique constante en milieu NaNO_3 0.5 M, pH ajusté à 11 une contrainte uniaxiale constante étant appliquée, la rupture d'éprouvettes de laiton α,β' CuZn40Pb2 est observée. L'endommagement visualisé est spécifique des conditions de CSC. Le phénomène de fissuration n'est obtenu qu'en cas de couplage entre sollicitations environnementale et mécanique. Ces résultats montrent que les solutions de NaNO_3 à pH ajusté par NaOH sont propices à l'endommagement par CSC, comme observé par (Fernandez, et al., 2011) sur les laitons α durant des tests de traction lente dans un milieu similaire.

La morphologie de l'endommagement généré et la bonne reproductibilité des temps à rupture peuvent être jugées comme satisfaisantes pour évaluer rapidement la sensibilité à la CSC de laiton α,β' CuZn40Pb2. La morphologie de la fissure observée est similaire à celle décrite après expertise d'un certain nombre de composants de robinetterie gaz après rupture en service (cf. Introduction). Le chemin de propagation se situe à l'interphase α/β' , ou est transgranulaire β' - mais non transgranulaire α comme lors d'exposition à des vapeurs d'ammoniac. La représentativité de l'endommagement semble améliorée par le milieu NaNO_3 . Cette observation est le signe d'une bonne simulation d'une longue période d'utilisation du composant en laiton. Des essais complémentaires, dans les conditions de référence, sur différents prélèvements de matière issus d'une même barre de 65 mm de diamètre du matériau montrent que le test permet de classer la sensibilité de ceux-ci de manière répétable. Le fait que le test soit discriminant vis-à-vis de différentes microstructures est encourageant : ces résultats seront développés dans le Chapitre V. à travers la réalisation de tests sur

un panel de microstructures modèles. Il s'agira de démontrer le potentiel du test en termes de sélectivité et répétabilité.

L'analyse des faciès de rupture et les observations en coupe par MO des échantillons testés dans les conditions de référence attestent d'une décohésion de l'interphase α/β' et de la phase β' elle-même, les zones de décohésion progressant à travers le matériau. Cette morphologie de l'endommagement est en accord avec la plus forte sensibilité de l'alliage à la fissuration transgranulaire β' et à la fissuration à l'interphase α/β' observées par (Hintz, et al., 1985) (Hintz, et al., 1986) durant des tests de traction lente sous polarisation (SSRT à 5.10^{-6} cm.s⁻¹) et pour des tests à déformation constante, après mise en contrainte initiale à 270 MPa, sur des laitons α,β' .

Enfin, la partie ductile du faciès de rupture, similaire à ce qui est observé pour le matériau sain, peut être attribuée à l'arrachement final de l'éprouvette de laiton. En effet, la propagation de fissures mène à une réduction de la section portante de l'échantillon. A partir d'un certain degré de réduction de section, la section résiduelle portante est soumise à une contrainte suffisante pour générer la déformation plastique de l'échantillon. Cette observation est typique des essais à contrainte imposée.

2.1.4.1. Effet de la dissolution active

Les résultats ont montré que les conditions propices à l'amorçage de fissures peuvent être en partie générées par une période de dissolution sans charge dans les conditions de référence : pour cette partie-là du processus, le couplage entre sollicitations mécanique et environnemental n'est pas nécessaire.

Les résultats du chapitre III, ainsi que ceux de la Partie 1, de ce chapitre ont permis de quantifier cette dissolution. Dans tous les cas, la sensibilité accrue de la phase β' à la dissolution a été démontrée vis-à-vis de la phase α . Cette disparité de réactivité entre les deux phases explique facilement l'augmentation de la tortuosité de surface et de la rugosité totale du matériau durant l'essai.

De plus, l'évolution de la densité de courant, qui traduit la rapidité de la dissolution, est en accord avec les rapports de surfaces α/β' exposées. La phase β' étant plus sensible aux phénomènes de dissolution, le premier pic de densité de courant est expliqué par la forte dissolution d'une grande surface β' exposée et des éventuelles couches d'oxyde formées durant les 15 premières minutes de maintien au potentiel libre comme discuté dans le chapitre III. La densité de courant se stabilise ensuite, comme la surface de phase β' exposée. La dissolution se localise alors sur une plus faible surface de phase β' exposée.

La localisation de la dissolution sur la phase β' , en fond de défauts de corrosion, peut également être mise en lumière par les hypothèses suivantes. Il a été montré que le ratio Surface exposée/Volume de solution corrosive (S/V), ainsi que l'agitation de la solution jouent un rôle majeur sur les cinétiques de dissolution. Dans une cellule contenant 3L de solution, avec deux surfaces de 0.8 cm² exposées au milieu, le rapport S/V est équivalent aux conditions en bécher ($5.3.10^{-4}$ cm²/mL). Cependant l'agitation du milieu, bien plus faible, et la position de l'échantillon, verticale, ne conduisent pas aux mêmes conditions d'évacuation des produits de corrosion. Cela peut impacter les phénomènes de saturation et donc de précipitation. Ces changements influent sur les paramètres clés identifiés que sont le pH et la concentration en Cu à la surface de l'échantillon. Ils modifient les cinétiques de dissolution en les accentuant en fond de défaut de corrosion.

2. Endommagement par couplage corrosion / chargement mécanique

Pour conclure, le seul phénomène de dissolution est suffisant pour conduire à un changement de la morphologie de surface. Cela a pour conséquence, d'une part la concentration de contrainte en surface (aspect qui sera développé dans le paragraphe suivant 2.1.4.2) et d'autre part, la localisation des processus de dissolution, sur la phase β' en fond de défauts, zones confinées plus actives qui pourraient sensibiliser le matériau aux phénomènes de CSC. Cependant, il apparaît que ce phénomène ne fait que permettre l'établissement des conditions propices à l'initiation de fissures. Un couplage entre dissolution et chargement mécanique est nécessaire pour permettre l'initiation de fissures.

2.1.4.2. Effet du chargement mécanique.

La contrainte a été identifiée comme un paramètre clé contrôlant la sensibilité à l'initiation de fissures, grâce à l'observation d'une diminution des temps à rupture avec l'augmentation de la contrainte. Plusieurs remarques doivent être faites ici.

En premier lieu, les cinétiques de dissolution identifiées comme quasi-linéaires durant la période de test réduisent la section portante de l'échantillon. La contrainte appliquée à l'échantillon augmente d'environ 0.75 MPa/h. Cela est cohérent avec une augmentation linéaire de la déformation durant la seconde étape de déformation visualisée sur les courbes déformation-temps.

Ensuite, la contrainte nominale estimée par l'approche précédente reste simpliste pour caractériser un endommagement local, pour lequel le niveau de contrainte à l'échelle des grains doit être pris en compte. Les phénomènes de décohésion des grains β' et de l'interphase α - β' résultent de la contrainte locale. Dans ce sens-là, la concentration de contrainte en surface a été considérée. Il est bien connu que les irrégularités de surface peuvent créer une concentration de contrainte, d'autant plus que les valeurs de tortuosité et de rugosité quantifiées lors de la dissolution sont fortes. Le modèle de Peterson permet d'estimer un facteur théorique de contrainte (K_t) par l'Equation 2 qui traduit l'intensité de la concentration de contrainte.

$$\textbf{Equation 2.} \quad K_t = 1 + 2 \sqrt{\frac{a}{\rho}} \text{ avec} \quad \text{ou} \quad K_t = 1 + 2 \frac{a}{b} \quad \text{avec}$$

a : la demi-longueur de défaut

a : grand axe du défaut

ρ : le rayon de courbure du fond de défaut

b : petit axe du défaut

L'Equation 2, valable dans les cas 2D d'une plaque infinie présentant un défaut elliptique, est une première approche pour quantifier l'impact de ces défauts de corrosion sur le champ de contrainte.

Dans ce sens, la contrainte de surface augmente clairement avec le temps, d'une part par l'amincissement des défauts (entre grains α) et par l'augmentation de la profondeur de dissolution. On peut estimer un K_t d'environ 5 sur la Figure IV-8b grâce à l'Equation 2.

De plus, la contrainte vue en fond de défaut $\sigma_{\text{défaut}}$ reste fonction de la contrainte appliquée $\sigma_{\text{appliquée}}$ selon l'Equation 3.

$$\textbf{Equation 3.} \quad \sigma_{\text{défaut}} = K_t * \sigma_{\text{appliquée}} \text{ avec}$$

$\sigma_{\text{défaut}}$: la contrainte en fond de fissure

$\sigma_{\text{appliquée}}$: la contrainte appliquée lors du test

Ainsi, l'établissement des conditions propices à l'amorçage de fissures est clairement impacté par le niveau de contrainte global et local, ce qui se traduit par l'évolution des temps d'initiation avec la charge appliquée. Il semblerait qu'un niveau minimum de contrainte surfacique locale soit nécessaire pour abaisser la résistance à l'amorçage de fissures. Ce niveau minimum peut être atteint soit par

application d'une contrainte nominale suffisamment forte, soit par une évolution des contraintes liée à une évolution de surface qui permette la concentration de contrainte.

Une fois encore, la contrainte surfacique permet d'amener le matériau dans des conditions propices à l'initiation de fissures mais le phénomène de couplage reste nécessaire à l'amorçage des fissures. Cet aspect est abordé dans le paragraphe suivant 2.1.4.3.

2.1.4.3. Effet du couplage

Il reste que la concentration de contrainte liée aux phénomènes de dissolution de surface localisés n'est pas suffisante pour mener à l'initiation de fissures. Effectivement, d'une part, les résultats ont montré que, lors des essais de CSC, une période dont la durée est incompressible (5h) et pendant laquelle des phénomènes de couplage entre dissolution et chargement mécanique sont observés dans les conditions de référence, était nécessaire pour observer l'initiation des fissures. D'autre part, la fissure s'initie sans changement significatif de la morphologie de surface pour les contraintes les plus fortes, ce qui exclut d'atteindre des concentrations de contrainte suffisantes pour atteindre localement la contrainte à rupture de l'alliage.

Le phénomène se déroulant lors du couplage peut être plus précisément analysé lors de la période d'incubation en procédant à une régression linéaire de la courbe déformation-temps, durant la deuxième étape de la déformation. La pente a une valeur de $8.10^{-4} \pm 2.10^{-4} \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$ à 140 MPa. Or, l'augmentation de la contrainte nominale appliquée à l'échantillon, simplement due à la réduction de section visible (majorée à 0.75 MPa/h), devrait être inférieure à $7.10^{-4} \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$ en considérant le comportement mécanique de l'échantillon élastique (Module de Young de 100.8 GPa). Ainsi, même s'il s'agit d'une estimation avec un calcul simple de la déformation, un supplément de déformation de la zone utile sous dissolution (traduisant un affaiblissement du matériau) peut être envisagé durant la seconde période, expliquant alors l'occurrence d'un phénomène d'initiation de fissures.

Une modification en profondeur de la phase β' pourrait générer ce supplément de déformation et permettre ensuite la propagation de fissures. Au moment de proposer un mécanisme permettant l'initiation de fissures à travers la phase β' modifiée, plusieurs mécanismes de CSC identifiés dans la littérature doivent être rappelés.

- Un mécanisme incluant la formation et la rupture de film fragile (oxyde, couche dézincifiée) à la surface de l'échantillon comme proposé par (Sieradzki, et al., 1985)(Newman, et al., 1989) (Zhang, et al., 2009) (Du, et al., 2013) pour les laitons. En effet, une surface dézincifiée, bien que fine, est observée en surface (Figure IV-8a). Cette couche pourrait conduire à un comportement fragile de la surface permettant l'apparition d'une fissure qui pénétrerait dans le métal sous-jacent. Ce phénomène se reproduirait alors de manière cyclique. Cependant, la phase β' dézincifiée, identifiée comme très poreuse et dont la formation est en compétition avec une dissolution simultanée forte dans les conditions choisies, ne présente pas les mêmes propriétés qu'une phase α dézincifiée. Celle couche dézincifiée reste fine dans les conditions choisies et il semble peu probable qu'assez d'énergie soit accumulée avant rupture de la couche pour qu'une fissure puisse pénétrer dans le métal sous-jacent. De plus, cela suggère un mécanisme discontinu, généralement caractérisé par des marques d'arrêt de la fissure sur le faciès de rupture ainsi que par des fluctuations de courant au moment de la mise à nu du métal qui ne sont pas visibles dans notre cas.

2. Endommagement par couplage corrosion / chargement mécanique

- Un mécanisme permettant la réduction des forces de liaison atomique par l'absorption d'espèces endommageantes illustré sur la Figure IV-15 (Uhlig, et al., 1975)(Hintz, et al., 1985) (Hintz, et al., 1986). L'adsorption d'espèces endommageantes peut être postulée ; cela permet de réduire suffisamment les forces de liaison atomique pour initier la décohésion. Les processus de dissolution métallique peuvent impliquer d'après (Pickering, et al., 1967) différentes étapes avec, en particulier, la formation d'espèces métalliques, d'espèces adsorbées et d'espèces ioniques. Une accumulation d'espèces adsorbées de Cu, due au processus de dézincification permettrait potentiellement l'abaissement des forces de liaison. La détection d'espèces dites « adsorbées » est cependant difficile et ce mécanisme d'espèces adsorbées fait souvent référence à une espèce provenant du milieu. Dans ce sens, l'adsorption d'espèce comme les ions OH^- peut également être envisagée.

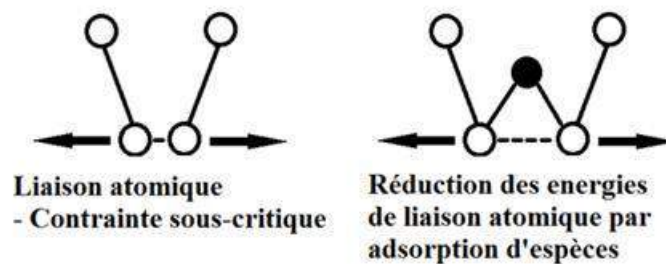


Figure IV-15. Illustration du mécanisme d'adsorption d'espèces endommageantes (Uhlig, et al., 1975)

- Un mécanisme de mobilité de surface illustré sur la Figure IV-16 (Galvele, 1987) (Galvele, 1993) (Galvele, 2000). Une fissure est initiée par la condensation de lacunes en fond de défaut. Les processus de dissolution, à la surface, seraient le moteur de l'accroissement de la mobilité de surface, en approvisionnant de manière continue la surface du métal en lacunes. Ce mécanisme a été proposé pour expliquer la corrosion sous contrainte visualisé par (Fernandez, et al., 2011) sur les laitons monophasés α en solution NaNO_3 (pH alcalin par ajout de NaOH).

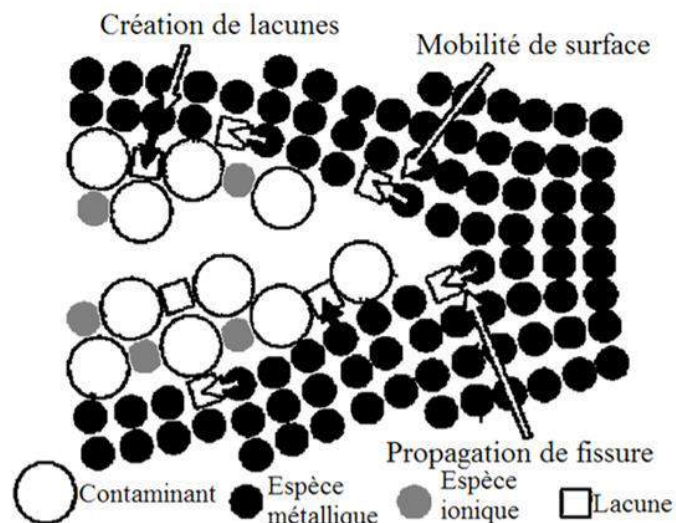


Figure IV-16. Illustration du mécanisme de mobilité de surface (Galvele, 1987)

Les deux derniers mécanismes semblent envisageables dans notre cas.

Le mécanisme d'adsorption d'espèces endommageantes et le mécanisme de mobilité de surface permettraient d'observer le supplément de déformation détecté lors de la seconde période de déformation lors des tests de CSC. Ces mécanismes modifient le champ de contrainte interne du matériau qui peut inclure initialement des contraintes de mise en forme ou de solidification (cf. Partie 3.). Grâce aux mécanismes évoqués, une augmentation des contraintes locales, par relaxation de contraintes internes de compression initialement présentes ou création de contraintes de tension est attendue.

Pour conclure sur l'initiation de fissures, les deux derniers mécanismes sont les plus cohérents dans les conditions de CSC choisies, pour lesquelles aucune discontinuité n'est observée de même qu'aucune couche de surface suffisamment épaisse pour rompre cycliquement et expliquer le mécanisme d'initiation de fissures n'a été mise en évidence. Même si le mécanisme de mobilité de surface peut être privilégié, car il s'agit du mécanisme le plus souvent cité et qu'il est en accord avec les différentes observations, le mécanisme d'adsorption d'espèces endommageantes ne peut être éliminé. La coexistence des deux mécanismes est envisageable.

2.2. Propagation de fissures

En continuité avec la section 2.1 de ce chapitre focalisée sur l'étude de l'initiation de fissures, la propagation de fissures menant à la rupture de l'échantillon testé est analysée dans cette partie. D'une part, la résistance à la rupture de l'échantillon est un critère intéressant vis-à-vis de l'évaluation de la sensibilité à la CSC. En effet, la sensibilité de l'échantillon à la CSC peut être quantifiée sans analyse plus fine de l'endommagement, par comparaison des temps à rupture. D'autre part, le choix d'une contrainte uniaxiale (présente dans toute l'épaisseur de l'échantillon) semble être un paramètre clé vis-à-vis de la propagation des fissures car lors des tests de corrosion accélérée, réalisés en flexion, la rupture de l'échantillon n'était pas observée pour des temps d'exposition menant à la rupture lors d'un essai en traction alors que les contraintes surfaciques étaient équivalentes au chargement de référence (140MPa). Le chargement mécanique du matériau en pointe de défaut (fissure) est donc un facteur clé de la propagation de fissure. L'analyse de ce paramètre constitue le premier paragraphe 2.2.1 de cette section.

2.2.1. Effet du niveau de chargement mécanique

La troisième étape de la déformation, correspondant à la propagation de fissures, est discutée en s'appuyant sur l'analyse de la deuxième partie des courbes déformation-temps (Figure IV-17) –partie non grisée. Deux principaux effets de la charge sont observés.

- La durée de l'étape de propagation augmente globalement avec la charge
- La propagation est caractérisée par une augmentation progressive de la déformation pour les faibles charges alors que pour les plus fortes charges, la déformation augmente beaucoup et de manière discontinue, des paliers étant observés.

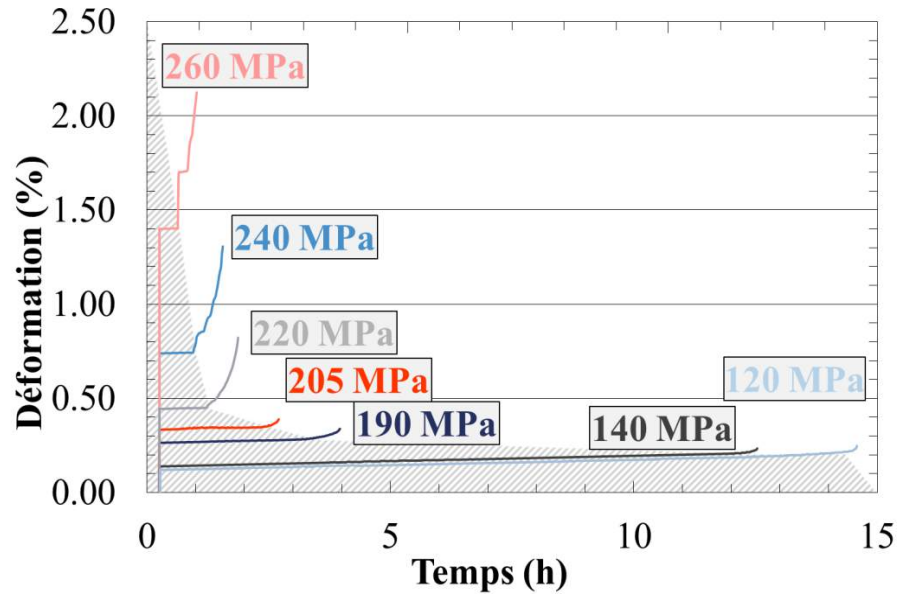


Figure IV-17. Suivi de la déformation lors d'essais de CSC à différentes charges sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) – Analyse de la propagation

Afin de comprendre le mécanisme de propagation de la fissure à travers le matériau, la morphologie de la fissure a été analysée.

2.2.2. Analyse de l'endommagement

Une préparation FIB couplée à des observations MEB (Figure IV-18) a été utilisée afin de confirmer les observations de la propagation de fissures réalisées par microscopie optique (Figure IV-8). D'une part, cette technique évite de polluer la fissure par les résidus de polissage ainsi que par les produits de corrosion environnants. Un remplissage du chemin de propagation de la fissure est donc évité. Les étapes de la préparation sont présentées (Figure IV-18). L'amorçage de la fissure est repéré à la surface de l'échantillon, la surface est nettoyée par faible abrasion ce qui permet de repérer les initiations de fissures (Figure IV-18a). L'amorce de fissure est ensuite recouverte par un dépôt de platine (Figure IV-18b), pour protéger cette zone d'intérêt. Une abrasion conséquente est effectuée en amont du dépôt de platine (Figure IV-18c), afin de dégager une aire de visualisation, permettant d'observer en coupe l'échantillon. L'abrasion est poursuivie jusqu'au dépôt de platine (Figure IV-18d). Les éventuels effets de surface, pouvant créer des rivières d'abrasion sur la surface en coupe observée, sont grandement limités par le dépôt de platine. Une surface plane est créée, idéale pour la caractérisation de la propagation de fissure.

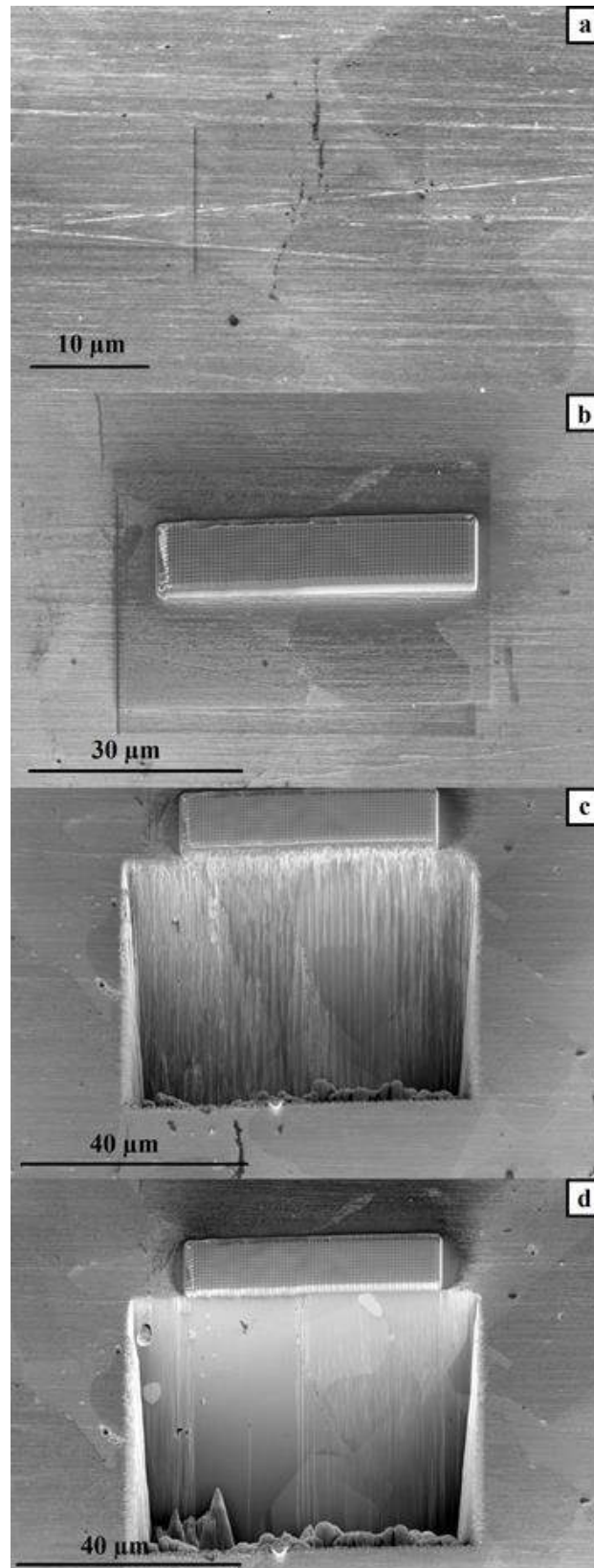


Figure IV-18. Démarche de la préparation FIB effectuée à la surface du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre après essais de CSC dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH11, 0.05V/ECS) à 140MPa (a) repérage de la fissure en surface après léger décapage ionique (b) dépôt de platine protecteur de la zone d'intérêt (c) abrasion en amont de l'observation désirée (d) Progression de l'abrasion jusqu'au dépôt de platine

L'observation globale de la fissure est présentée (Figure IV-19). Une initiation triple a été repérée, menant à une seule propagation de fissure importante dans le plan de visualisation. Cette fissure commence à se propager à l'interphase α/β' , puis continue à travers la phase β' . Les contrastes dans le plan d'observation MEB reflètent les différences de composition chimique et d'orientation cristalline des zones visualisées. Le repérage des phases α et β' a été possible par l'analyse EDX associée à l'observation MEB (Figure IV-19b et c). La plupart du temps, la fissure est stoppée par un grain α ou seulement déviée dans un autre plan d'observation. L'ouverture de la fissure est faible mais peut être visualisée.

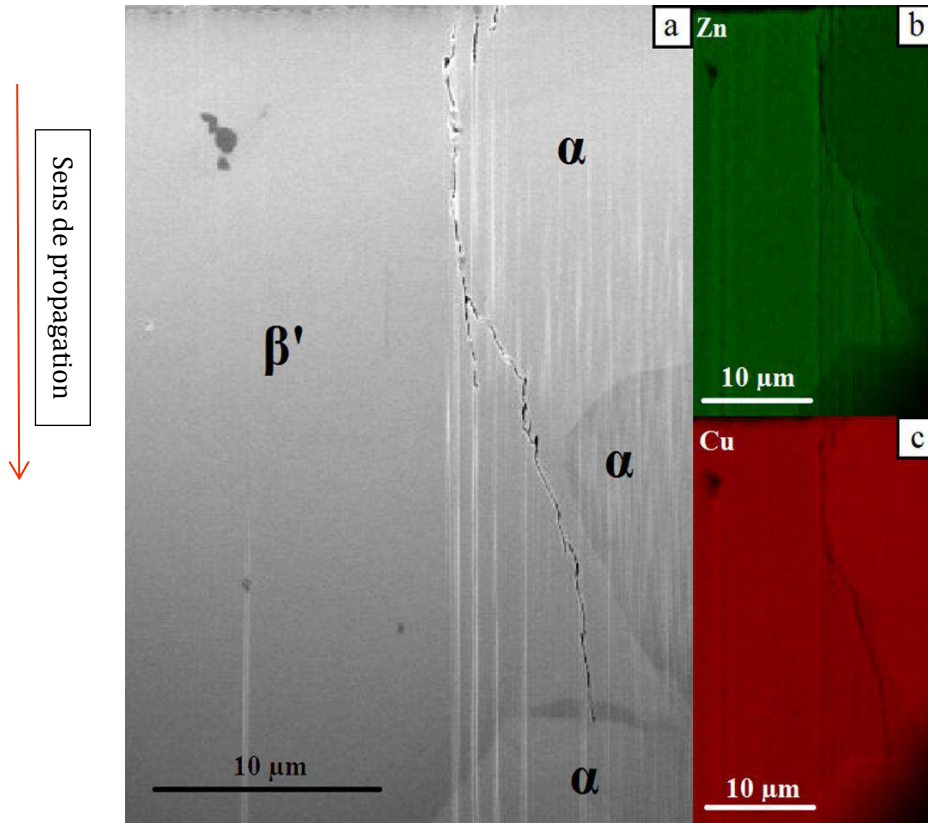


Figure IV-19. Observation d'une propagation de fissure de CSC après préparation FIB sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre après essai de CSC en conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) à 140 MPa (a) Image MEB électrons secondaires (b) cartographie EDX en Zn, (c) cartographie EDX en Cu

L'analyse du chemin de propagation des fissures a été complétée par des analyses EBSD (Figure IV-20). Les cartographies EBSD sont présentées autour d'une propagation de fissure (Figure IV-20b, c et d). Les résultats confirment que certaines fissures se propagent en grande partie à l'interphase $\alpha-\beta'$. De plus, le caractère transgranulaire β' de la propagation est aussi observé. On peut observer deux fissures se propageant dans les grains β' ; l'une est stoppée aux joints de grains β'/β' tandis que la seconde continue sa propagation de manière transgranulaire au sein de grains β' avant de se poursuivre à l'interphase α/β' .

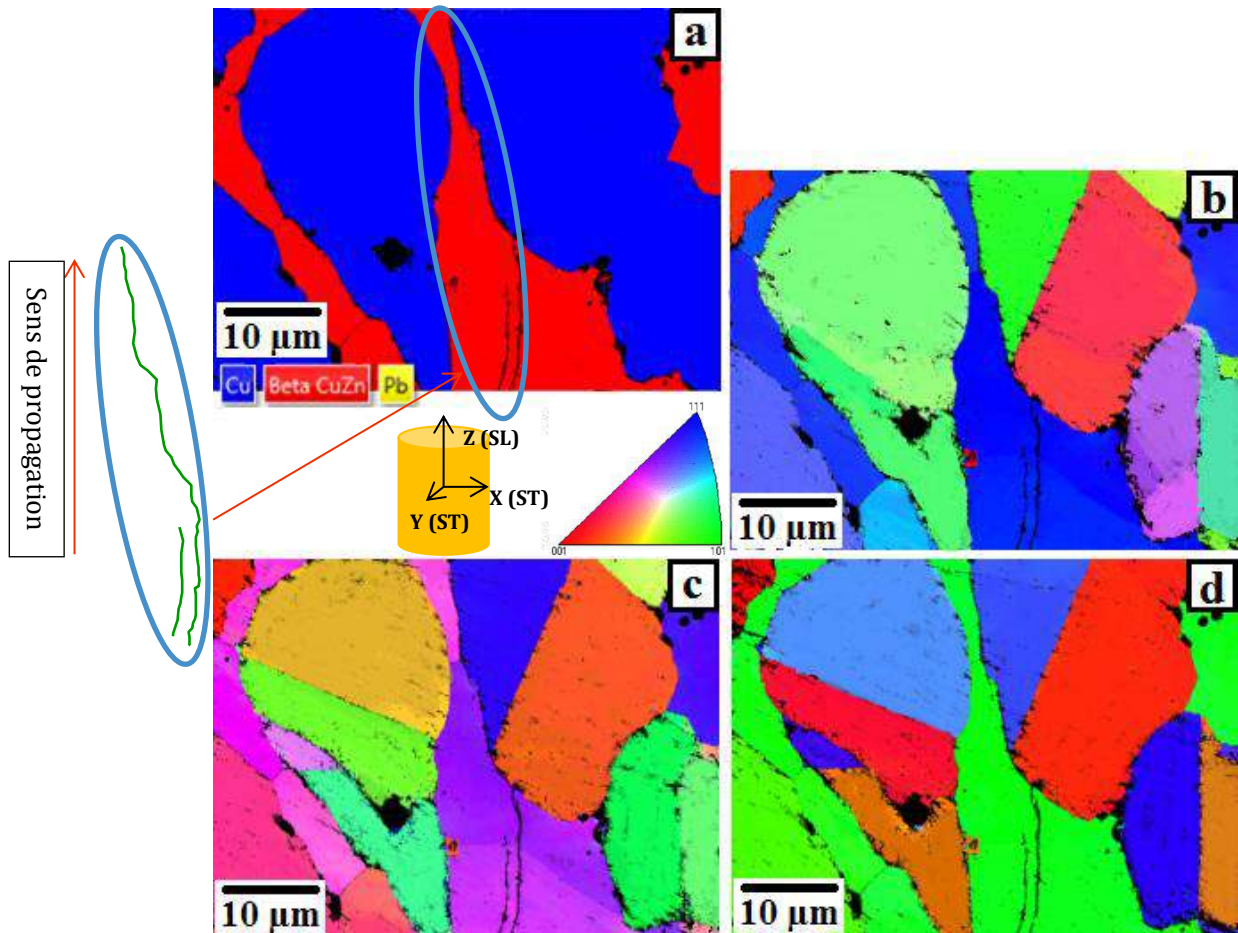


Figure IV-20. Cartographie EBSD d'une zone de propagation de fissure du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre après essais de CSC en conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) à 140 MPa (a) Répartition de phases, (b) IPF X (c) IPF Y (d) IPF Z

Concernant l'environnement chimique, des cartographies EDX, couplées à la préparation FIB sont présentées dans la zone d'initiation (Figure IV-21a) et dans la zone de propagation (Figure IV-21b). La zone d'initiation est caractérisée par une quantité importante de produits de corrosion, identifiés comme des oxydes de cuivre. Le même type de produits de corrosion est présent même pour de faible ouverture de la fissure tout au long du chemin de propagation et cela presque jusqu'en pointe de défaut. Cette observation suggère une dissolution active lors de la propagation de la fissure, et un dépôt des produits de corrosion sur les bords de la fissure.

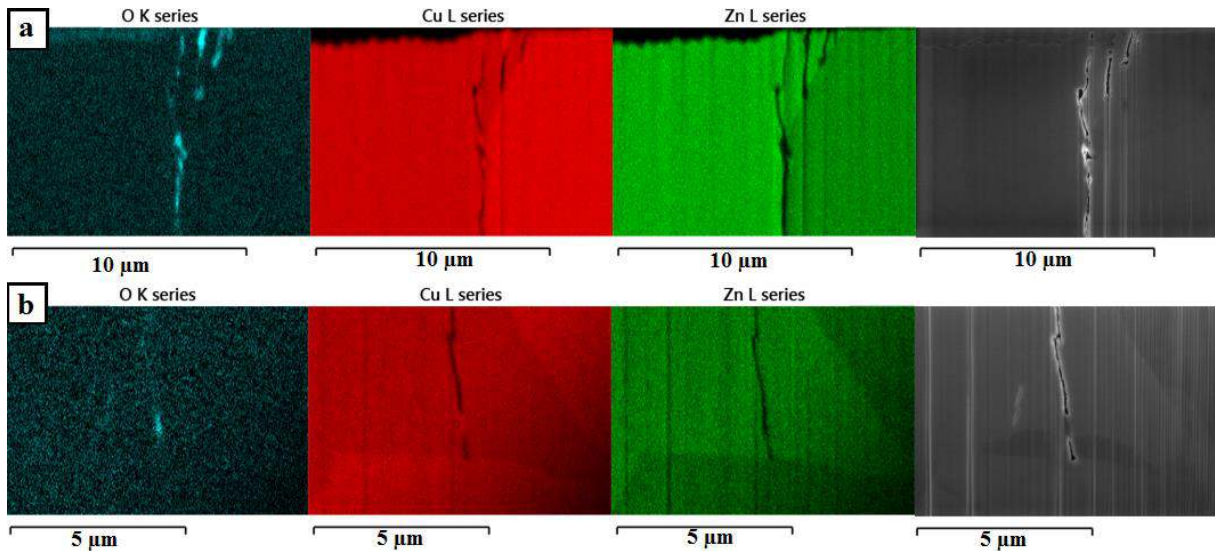


Figure IV-21. Cartographie EDX après préparation FIB du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre après essais de CSC dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) à 140 MPa (a) zone d'initiation (b) fond de fissure

2.2.3. Effet d'un temps de propagation sans potentiel appliqué

Les observations précédentes ont mis en avant l'occurrence d'un processus de dissolution lors de la propagation de fissure : il semble donc intéressant de mesurer l'effet de la polarisation sur la propagation, la polarisation du laiton dans le domaine anodique étant censée activer les processus de dissolution. L'accumulation de produits de corrosion suggère une dissolution anodique active, permettant la propagation, mais il est aussi possible que ce phénomène ne se produise que postérieurement à l'avancée de la fissure, qui en permettant l'entrée de l'électrolyte favorise la dissolution donc l'accumulation de produits de corrosion. Des tests de CSC, effectués dans les conditions de référence, ont donc été menés jusqu'à la détection de l'initiation de la fissure (rupture de la linéarité de la courbe déformation-temps). Après le début de la période de propagation de la fissure, la polarisation est arrêtée et l'éprouvette est maintenue au potentiel libre.

La courbe temps-déformation obtenue avec ce protocole est présentée sur la Figure IV-22. Les résultats montrent que la propagation de la fissure est stoppée, ou tout du moins fortement ralentie durablement si la polarisation est arrêtée.

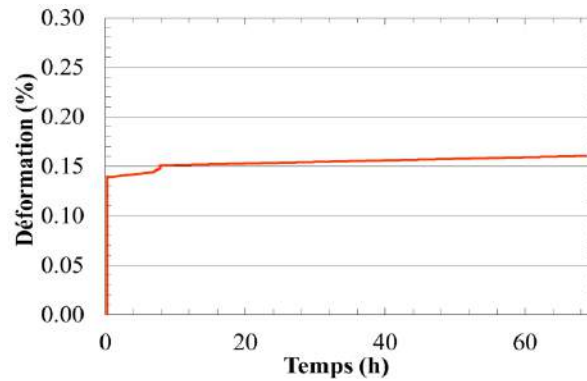


Figure IV-22. Suivi de la déformation du laitton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre lors d'un essai de CSC dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) à 140 MPa, avec arrêt de la polarisation après environ 10 h de test

2.2.4. Discussion

Les résultats concernant la propagation de fissures de CSC à travers les laitons $\alpha-\beta'$ CuZn40Pb2 sont discutés. Les effets du chargement mécanique et de la polarisation sur la propagation de fissures ainsi que la morphologie de la fissure associée sont abordés.

Effet du chargement mécanique

Comme cela a été abordé en introduction de la section 2.2., un champ de contrainte uniaxial semble nécessaire pour permettre la propagation de fissures. Néanmoins, l'effet du chargement paraît plus complexe à la lumière des résultats des tests de CSC réalisés pour différentes charges qui sont présentés sous forme de courbes déformation-temps.

Afin d'expliquer la diminution de la vitesse de propagation des fissures avec le chargement mécanique, les résultats de quantification des défauts (Figure IV-14-Nombre et profondeur de fissures) sont rediscutés. En effet, pour les plus forts chargements mécaniques, le nombre de fissures qui se propagent augmente. La multiplication des propagations de fissures, favorisée par la contrainte nominale, peut induire une diminution de la concentration de contrainte en fond de chaque fissure, la contrainte surfacique se répartissant sur plusieurs fronts de propagation. La propagation est donc ralentie.

De plus, si des fissures se propagent dans une même zone en nombre suffisant, cela peut créer des zones mortes à la surface de l'éprouvette, c'est-à-dire des zones sans aucun chargement mécanique appliqué. Cette relaxation totale des contraintes à la surface pourrait être à l'origine d'un arrêt de la propagation, faute de contrainte suffisante. Ces zones mortes, caractérisées par un nombre important de fissures de même longueur le long de la zone exposée, sont visibles pour les forts chargements. La création périodique de zones mortes peut se traduire par une progression discontinue de la déformation aux forts chargements, générant des paliers sur les courbes déformation-temps. La reprise de la propagation est possible lorsque les phénomènes de dissolution anodique permettent d'atteindre à nouveau les conditions d'initiation de fissures.

Morphologie de la propagation

Le propagation de la fissure se fait à l'interphase α/β' ainsi que de manière transgranulaire à travers la phase β' . Les incompatibilités de déformation ainsi que des effets de couplage galvanique

entre phases α et β' peuvent expliquer cette sensibilité de l'interphase. En effet, les deux phases présentant une composition et une structure différentes ont des comportements mécaniques différents, ce qui est notamment attesté par les mesures de nanodureté réalisées (Chapitre II, Partie 2.). L'interphase α/β' peut donc être sujette à des incompatibilités de déformation, créant localement des concentrations de contrainte. Parallèlement, une polarisation constante étant appliquée, cela se traduit également par des différences de réactivité entre les phases α et β' : une sensibilité accrue de l'interphase est souvent observée dans ce cas.

Parallèlement, la propagation transgranulaire à travers β' suggère, comme pour l'étape d'initiation, un affaiblissement de la cohésion des grains β' par les mêmes phénomènes d'affaiblissement de la phase β' .

Enfin, les grains α causent l'arrêt ou la déviation du chemin de propagation. La meilleure résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques plus faibles (1.5 GPa comparé à 2 GPa pour la phase β' d'après les mesures de nano-indentation) de la phase α peuvent expliquer ces déviations. Les grains α ne sont pas dégradés car plus nobles, et du fait de leur faible dureté, ils peuvent absorber l'énergie de propagation d'une fissure.

Effet de la dissolution active

Bien que la contrainte soit un paramètre du premier ordre pour ce qui concerne la décohésion observée sur les facies de rupture, elle ne suffit pas à expliquer la perte de ductilité et de résistance mécanique de la phase β' . Comme pour l'initiation d'une fissure dans le matériau, des mécanismes d'adsorption d'espèces endommageantes (Uhlig, et al., 1975) ou de mobilité de surface (Galvele, 1987) sont envisagés. En effet, la propagation de la fissure, se faisant sans signe de déformation, elle résulte d'un abaissement des forces de liaison atomique de la phase β' ou de l'interphase α/β' . Le fait qu'une polarisation anodique soit nécessaire pour permettre la propagation suggère que le mécanisme de dissolution anodique alimente le fond de fissures en espèces chimiques capables de s'adsorber et/ou en lacunes permettant l'affaiblissement des liaisons interatomiques.

Il peut être postulé que le processus de propagation, dans sa globalité, suit un chemin correspondant aux forces de cohésion les plus basses. Du fait des phénomènes de dissolution anodique, la phase β' présente une faible cohésion. De plus, l'interphase α/β' , de par les phénomènes de concentration de contrainte et de couplage galvanique, peut être caractérisée par une faible cohésion.

D'autres paramètres peuvent également s'ajouter pour expliquer le type de propagation observé. L'interphase peut être considérée comme une faiblesse microstructurale intrinsèque. Les relations d'épitaxie CFC-CC entre phases α et β' moins fortes qu'entre grains de même structure peuvent localiser la propagation de la fissure dans cette zone du fait de la concentration de défauts (dislocations et lacunes), qui facilite à son tour le mécanisme de dégradation. Il apparaît également que la concentration en globules de plomb à l'interphase participe au phénomène de propagation. D'une part, le plomb participe à l'affaiblissement mécanique de l'interphase et d'autre part sous la polarisation anodique choisie, les particules de plomb sont déchaussées, comme cela a été montré sur les facies de rupture, ce qui peut affaiblir l'interphase. La concentration en globules de plomb dans la phase β' peut également aider à sa décohésion par le même phénomène. La phase β' est également fragilisée par la concentration de défauts (dislocations, lacunes) observés en MET et considérés comme une conséquence du filage des barres. Enfin, la fragilité de l'interphase α/β' peut

également être expliquée par des contraintes résiduelles de solidification. En effet, lors de la solidification de l'alliage, la précipitation d'une phase α plus compacte au sein d'une phase β' peut engendrer des forces de compression dans la phase β' et des forces de traction dans la phase α , fragilisant l'interphase α/β' du matériau si ces contraintes ne sont pas entièrement relaxées sur les barres testées. L'effet d'un traitement de détensionnement, abaissant légèrement la limite d'élasticité appuie cette hypothèse (Chapitre II. 3.2)

Le chemin de propagation de la fissure, correspondant à une zone de moindre cohésion, peut donc être expliqué par

- Un mécanisme d'adsorption d'espèces endommageantes ou de mobilité de surface qui affaiblit la phase β' . La phase β' est alimentée par la dissolution de surface en lacunes et/ou en espèces endommageantes adsorbées.
- Une localisation des contraintes à l'interphase $\alpha-\beta'$, due aux incompatibilités de déformations et aux contraintes résiduelles de solidification
- Un affaiblissement de l'interphase α/β' et de la phase β' par une dissolution des globules de plomb et par la quantité de défauts (dislocations, lacunes) présents et concentrés dans ces zones.

3. Interaction entre corrosion et modification interne du matériau

L'affaiblissement du matériau, et de la phase β' en particulier, sous polarisation anodique suggère que des espèces endommageantes adsorbées en surface du matériau, ou que des lacunes sont injectées sur une certaine épaisseur par un processus de diffusion de surface. Ces processus impliquent une modification du matériau en profondeur à l'origine des phénomènes de décohésion, quelle qu'en soit la forme, et la propagation de fissure.

Ces modifications internes du matériau sont complexes. Elles peuvent être de nature chimique (composition), ce qui n'est apparemment pas le cas au vu des cartographies EDX, mais aussi cristallines (défauts cristallins comme les lacunes, mouvement de dislocations, formation de porosités, transformation de phase) et mener à une modification du champ de contrainte initialement présent dans le matériau.

Dans ce sens-là, des essais de déflexion ont été mis en place. Il s'agit d'enregistrer le fléchissement d'une éprouvette de flexion alors que l'une de ses faces est exposée au milieu. Le fléchissement de cette éprouvette témoignera de la création d'un champ de contrainte hétérogène dans l'épaisseur de l'éprouvette du fait du processus de dissolution de surface.

Les laitons sont connus pour former soit une couche dézincifiée, soit une couche passive lorsqu'ils sont exposés à un électrolyte. Ces couches peuvent avoir une influence notable sur la sensibilité à la CSC du matériau. La littérature rapporte que la couche dézincifiée induit, dans la plupart des cas, une contrainte de traction en surface (Lu, et al., 1998) (Guo, et al., 2002)(Gao, et al., 2004) plus ou moins forte suivant les conditions environnementales (pH, potentiel). Cette contrainte peut jouer un rôle direct sur les mécanismes de dézincification ultérieurs et de corrosion sous contrainte. Il a même été montré que la contrainte induite détermine la sensibilité du matériau à la CSC. Un mécanisme de rupture fragile de la couche est alors associé. L'objectif est donc de repérer les évolutions du champ de contrainte dans le matériau pour confirmer les mécanismes envisagés.

3.1.1. Analyse de la déflexion d'une éprouvette en cours de dissolution

Les effets de deux cinétiques de dissolution sur le champ de contrainte du matériau sont étudiés. Une cinétique représentative des processus de dissolution en bécher, avec un volume de solution de 500mL et une agitation assurée par un agitateur magnétique est d'abord considérée. Une seconde cinétique de dissolution représentative de la dissolution en cellule, avec un volume de 3L de solution et une circulation modérée de l'électrolyte est ensuite étudiée. Les conditions de référence sont utilisées (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS).

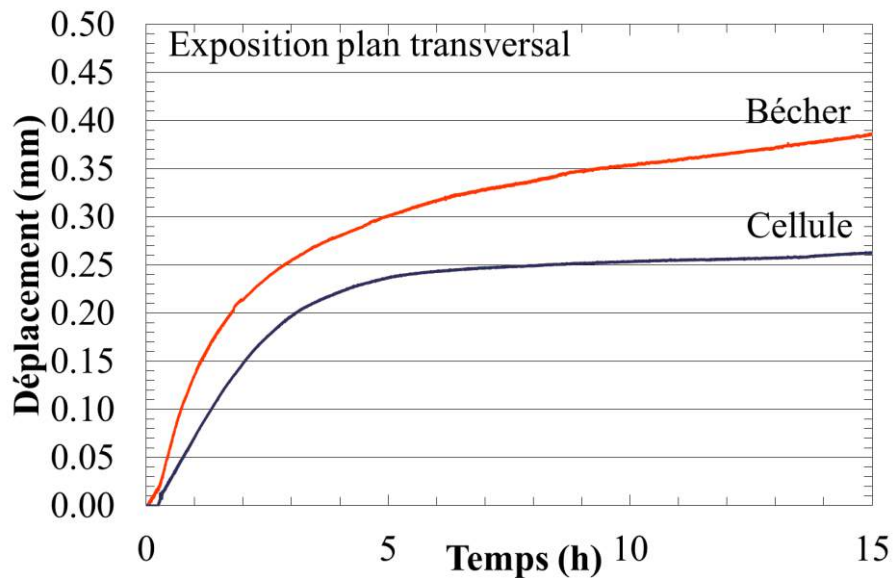


Figure IV-23. Essais de déflexion menés sur le laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre - Exposition du plan transversal - en conditions de référence (NaNO_3 0.5 M pH 11 0.05 V/ECS)

Quel que soit l'essai de déflexion réalisé, une ouverture de la surface dissoute est observée (Figure IV-23). Lorsque l'essai se déroule en bécher, la déflexion débute même à potentiel libre (pendant les 15 premières minutes du test, l'éprouvette est à son potentiel libre avant l'application du potentiel de 0.05 V/ECS). L'agitation de la solution permet des processus rapides et spontanés de dissolution de surface.

Les résultats montrent que, du fait des processus de dissolution de surface, un champ de contrainte hétérogène est créé ce qui génère la déformation observée.

Ce champ de contrainte peut s'expliquer soit par la création d'une contrainte, soit par la relaxation de contraintes déjà présentes dans le matériau. Il faut noter que les résultats sont surprenants car les processus de dézincification sont connus pour induire des contraintes de traction dans le matériau (Lu, et al., 1998) (Guo, et al., 2002) (Gao, et al., 2004). Dans ce cas-là, une compaction de la zone corrodée est plutôt attendue, c'est-à-dire une déflexion inverse à celle obtenue. Une relaxation des contraintes initiale du matériau a donc plutôt été envisagée.

3.1.1. Analyse de l'évolution des contraintes internes

Afin de statuer sur la nature des contraintes relaxées, les premiers résultats de déflexion ont été complétés par des essais similaires menés avec des éprouvettes prélevées et exposées dans un plan longitudinal (Figure IV-24). Les premières contraintes envisagées sont des contraintes de mise en forme, hétérogènes dans le matériau, dues au filage des barres. Si les éprouvettes contiennent ce

genre de contraintes résiduelles, une contrainte de traction est attendue dans la direction longitudinale tandis que des contraintes de compression devraient être présentes dans la direction transversale. Globalement, les mêmes comportements de déflexion sont observés sur les Figure IV-23 et Figure IV-24, quel que soit le plan d'exposition. Quelques différences sont obtenues en particulier sur la dernière partie des essais. Le déplacement de l'éprouvette exposée dans le plan longitudinal est limité en fin d'essai par rapport à celui de l'éprouvette exposée dans le plan transverse, voire fortement réduit pour l'éprouvette dissoute en cellule. Ces différences pourraient être dues à la structure de grains α restante lorsqu'un plan longitudinal est exposé. Dans tous les cas, globalement, ces similarités de comportement entre les différents plans d'exposition montrent qu'il ne s'agit donc pas de contraintes de mise en forme relaxées.

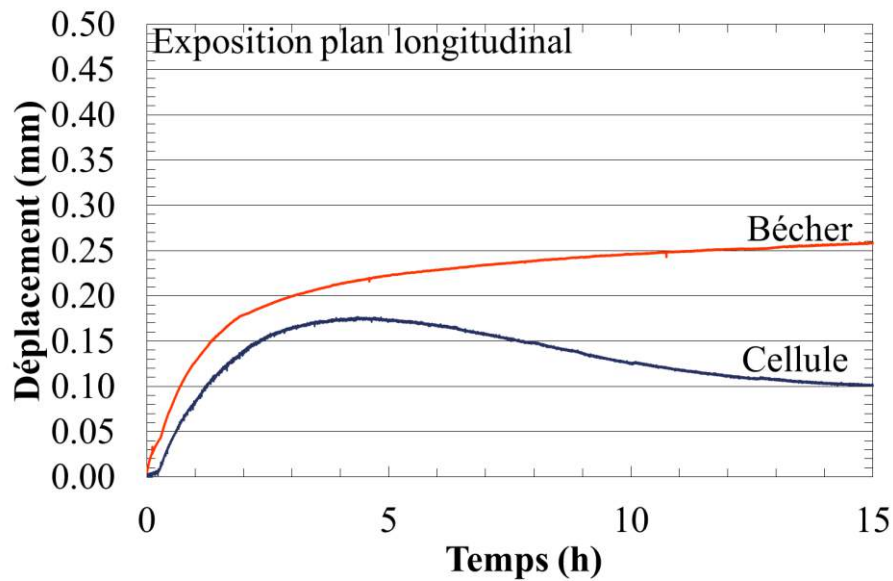


Figure IV-24. Essais de déflexion menés sur le laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre – Exposition du plan longitudinal en conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11 0.05 V/ECS)

Les effets de la dissolution sont significatifs sur la déflexion des éprouvettes quel que soit le plan d'exposition. Il pourrait donc s'agir d'une contrainte relaxée initialement uniforme dans le matériau. Les contraintes résiduelles de solidification envisagées précédemment dans la section 2.2. sont donc analysées ici pour expliquer une déflexion de l'éprouvette. La précipitation de la phase α plus compacte au sein de la phase β , lors de la solidification, suggère une mise en traction de la phase α et une mise en compression de la phase β' . Dans notre cas, la relaxation de la contrainte de compression dans la phase β' est envisagée. Elle s'effectuerait à partir de la face exposée au milieu et ferait apparaître un gradient de contrainte de compression dans la phase β' . Le modèle d'évolution des contraintes envisagé est présenté sur la Figure IV-25.

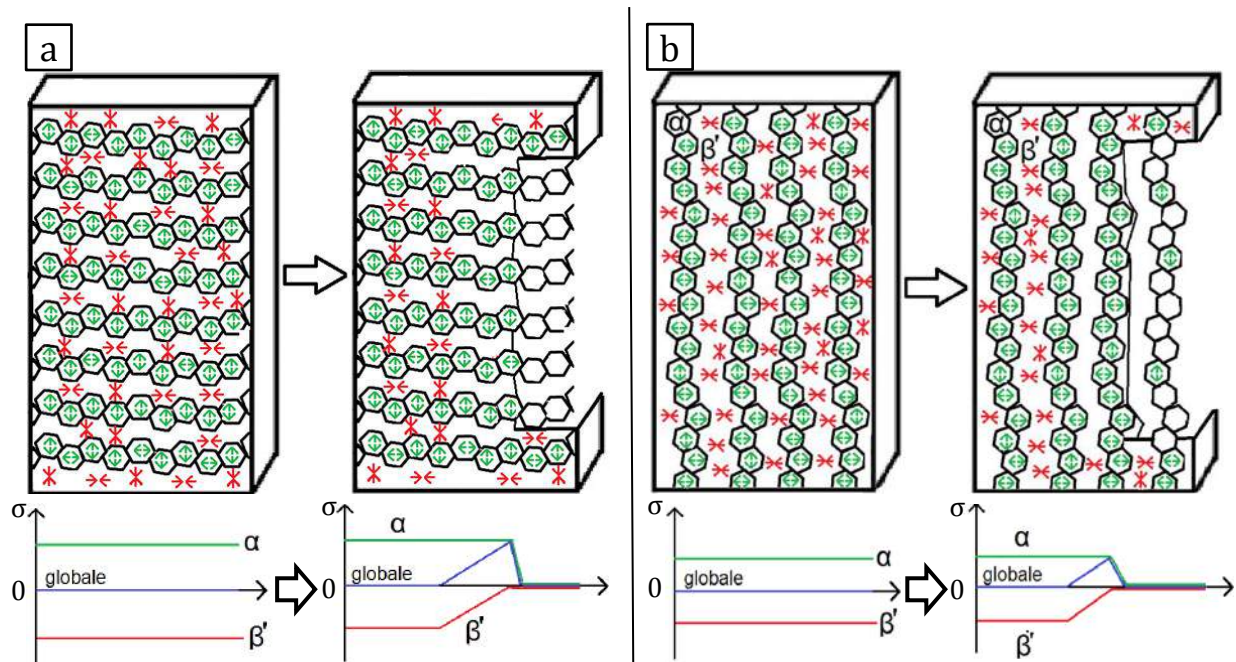


Figure IV-25. Modèle de répartition des contraintes résiduelles de solidification (a) Evolution lors de l'exposition du plan transversal - profil associé selon l'axe haut-bas (b) évolution lors de l'exposition du plan longitudinal- profil associé selon l'axe haut bas

Les profils de contrainte (selon l'axe haut-bas, correspondant à celui influant sur la déflexion éventuel de l'éprouvette) sont proposés sur la Figure IV-25 et montrent qu'une contrainte de traction globale résulterait de la relaxation des contraintes de compression de la phase β' . Cette traction ne pourrait que provoquer une compaction de la zone corrodée. Celle-ci n'est pas observée, au contraire.

Malgré cette analyse, il est tout de même possible que les contraintes de mise en forme et de solidification soient relaxées par la dissolution du laiton. L'absence de fléchissement de l'éprouvette due à cette relaxation de contraintes serait due à la rigidité imposée par le reste de l'éprouvette non corrodée, impliquant la déformation de la phase β' . Il n'en reste pas moins que ce ne sont pas ces contraintes qui provoquent l'ouverture des défauts de corrosion.

En outre, on peut noter que, pour des conditions lors desquelles la cinétique de dézincification est plus rapide (en béc, après 12 h) que la dissolution simultanée, l'évolution de la déflexion n'est pas sensiblement différente. Dans le cas d'une dézincification, pour laquelle une phase enrichie en Cu est formée, comme cela est observé dans la littérature, une contrainte de traction induite par la dézincification était attendue (Lu, et al., 1998). Cela n'est pas traduit par une compaction de la zone corrodée. Les résultats sont donc surprenants et attestent d'une spécificité d'une part du mécanisme de dézincification et d'autre part du mécanisme de CSC.

Il ressort que l'analyse de l'évolution des contraintes, de mise en forme ou de solidification des phases α et β' , ainsi que de celles attendues par la dézincification (traction), ne permettent pas d'expliquer une déflexion produisant l'ouverture des défauts. Pour expliquer l'ouverture des défauts sur la surface exposée au milieu, il s'agit de démontrer qu'il se produit une expansion de la zone dissoute. Plusieurs hypothèses sont possibles :

- (i) Le système étant isotherme et régulé à 25°C, un changement de coefficient de dilatation de la phase β' modifiée en amont de la dissolution pourrait être considéré ;
- (ii) La formation de produits de corrosion, de volume plus important que la phase β' initiale, (oxydes) pourrait générer l'ouverture des défauts ;
- (iii) Une transformation de phase, d'une phase initiale β' vers une phase moins compacte β' modifiée pourrait être considérée.

- (i) La phase β' modifiée, donc dézincifiée, est associée à une quantité de Cu légèrement supérieure en surface ce qui modifie le coefficient de dilatation. Cependant, ce processus ne va pas dans le sens d'une augmentation du coefficient de dilatation, et donc d'une expansion de volume - le coefficient de dilatation du Cu étant de 16 $\mu\text{m}/\text{m}.\text{°C}$, celui du Zn de 35 $\mu\text{m}/\text{m}.\text{°C}$ et celui du matériau de 21 $\mu\text{m}/\text{m}.\text{°C}$. L'hypothèse (i) semble donc peu probable.
- (ii) L'observation en coupe des éprouvettes corrodées montre que la quantité de produits de corrosion est négligeable, ce qui est en accord avec le potentiel appliqué, qui empêche la formation d'une couche de passivité (oxydes) compacte et épaisse. Ces couches ne sont pas observables à l'échelle du MEB. Les produits de corrosion formés ne peuvent donc pas expliquer cette ouverture des défauts. En revanche, même si des produits de corrosion ne s'accumulent pas à la surface, des espèces adsorbées le peuvent. Les mécanismes de dissolution simultanée ou sélective comme ceux proposés par (Pickering, et al., 1967), notamment le mécanisme de diffusion de surface, impliquent dans le processus de dissolution une étape d'accumulation d'espèces adsorbées à la surface. Dans notre cas, il s'agirait du cuivre. Ces espèces adsorbées coïncideraient avec un mécanisme d'adsorption d'espèces endommageantes.
- (iii) Enfin une transformation de phase de la phase β' vers une phase moins compacte reste la dernière solution envisagée. Tout d'abord, la déplétion en surface en Zn de la phase β' modifiée est faible, et les processus de transformation de phase $\beta' \rightarrow \alpha$ qui en résulteraient sont trop lents à température ambiante pour être envisagés. En plus, la phase α est plus compacte que la phase β' , ce qui ne va pas dans le sens d'une expansion de la surface affectée. Une autre transformation de phase doit être envisagée.

Les observations MO et les analyses DRX montrent une structure au sein de la phase β' , envisagée comme des inclusions résiduelles de phase intermédiaire à la bainite/martensite et de concentration de défauts rémanents de la transformation martensitique réversible. L'observation de lamelles et de pics supplémentaires en DRX suggère cette hypothèse. La littérature rapporte que la martensite est produite à température ambiante sous l'effet d'une déformation et qu'elle peut être réversible, notamment dans des laitons β' . Si les processus de dissolution de surface génèrent une contrainte de traction, comme suggéré par les mécanismes de dézincification injectant des lacunes (défauts cristallins), une transformation martensitique est envisageable. Dans le cas où la phase martensitique ou les phases intermédiaires sont moins compactes que la phase β' , une expansion de volume de la surface est envisagée lors de sa formation. En dernière hypothèse, l'expansion de volume de la surface dissoute peut être reliée à l'existence de cette phase réversible.

Ainsi, l'évolution des contraintes internes du matériau, se traduisant par la déflexion des éprouvettes pourrait être liée à :

- Un processus d'adsorption d'espèces qui s'accumulent en surface ; ce phénomène distord la surface en cours de dissolution, permettant d'ouvrir les défauts et donc de générer la déflexion de l'éprouvette. (cf. Figure IV-15)
- Un processus de dézincification de surface qui permet d'élever le niveau de contrainte dans la phase β' (injection de défauts cristallins). Cette élévation du niveau de contrainte mènerait à l'apparition de martensite réversible moins compacte que la phase β' et donc à la déflexion de l'éprouvette.

Les analyses DRX sur éprouvettes corrodées ne permettent pas de mettre en évidence une augmentation de la proportion de phase martensitique après corrosion. Cependant, ces résultats sont altérés par les effets de la dissolution qui génèrent une rugosité de surface. Des effets d'ombres sont donc présents lors de l'analyse DRX, et celle-ci ne peut permettre une bonne quantification des phases. Les deux processus restent donc envisageables pour expliquer la déflexion lors de la dissolution d'une éprouvette.

Pour continuer sur la caractérisation de l'évolution de l'état de contraintes du matériau induite par les processus de dissolution, les propriétés mécaniques de la phase β' avant et après dissolution du matériau en surface ont été mesurées sur les éprouvettes de déflexion après essais en travaillant d'une part sur la partie non corrodée (cœur) et d'autre part sur la partie altérée (bord) de l'éprouvette. Du fait de l'adsorption d'espèces endommageantes ou de l'injection de défauts, une évolution de la dureté de la phase β' peut être envisagée. Un gradient de dureté serait donc attendu entre le cœur du matériau non corrodé et le bord du matériau exposé à l'électrolyte.

Les résultats des essais de nano-indentation réalisés sont présentés ci-après sur la Figure IV-26. Ils montrent une légère augmentation de la dureté de la phase β' en bord de l'éprouvette, même si les écart-types des mesures se recoupent. Parallèlement le module d'élasticité augmente également du cœur vers le bord de l'éprouvette.

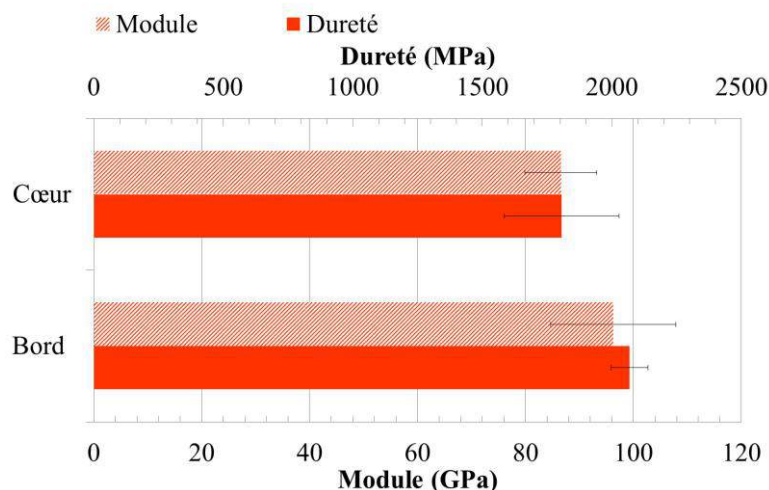


Figure IV-26. Comparaison des mesures de nano-indentation (dureté et module) en bord et cœur des éprouvettes de déflexion α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issues des barres de 65 mm de diamètre, exposées pendant 24h dans le plan transversal dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS)

Pour conclure, les résultats de déflexion témoignent d'une modification du champ de contraintes dans le matériau lorsque celui-ci est exposé au milieu nitrate et cela semble être associé à une évolution des propriétés de la phase β' . Ces évolutions expliquent la plus faible résistance de la phase β' aux phénomènes de décohésion interne lors du couplage entre sollicitations environnementale et mécanique (application d'une contrainte de traction).

Enfin, ces évolutions de champs de contraintes et propriétés pourraient être favorisées par une contrainte mécanique externe. C'est-à-dire que cet affaiblissement de la phase β' pourrait être favorisé par la contrainte lors des essais de CSC en facilitant les phénomènes d'adsorption et la diffusion de lacunes dans le matériau.

Conclusions

L'analyse de la résistance du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) en conditions de couplage de sollicitation mécanique (traction) – environnementale (NaNO₃ 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) a permis de mettre en évidence les interactions fortes entre les mécanismes élémentaires de corrosion et les mécanismes de rupture mécanique menant à un endommagement spécifique de fissuration.

Préalablement aux sollicitations couplées, l'abatement des propriétés mécaniques induit par les mécanismes élémentaires de dissolution a pu être quantifié. Une bonne correspondance a été faite entre profondeur de dissolution et réduction de la zone portante (Protocole TpC)

L'endommagement lors de sollicitations couplées du matériau est spécifique et plus sévère. Il est caractérisé par l'initiation et la propagation de fissures qui se propagent dans les grains β' et à l'interphase α/β' . Cet endommagement conforte l'existence d'interactions fortes entre les phénomènes de corrosion et l'endommagement mécanique.

L'initiation de fissures se produit après une période d'incubation qui est déterminée par la charge appliquée et l'état de corrosion du matériau (morphologie de surface, affaiblissement des propriétés mécaniques). Une charge proche de la limite élastique maximise le nombre d'initiations de fissures.

Durant la période d'incubation précédent l'initiation de fissures, une période incompressible de couplage pour mener à la fissuration est identifiée, pendant laquelle les mécanismes élémentaires de corrosion et le chargement mécanique permettent l'affaiblissement de la phase β' .

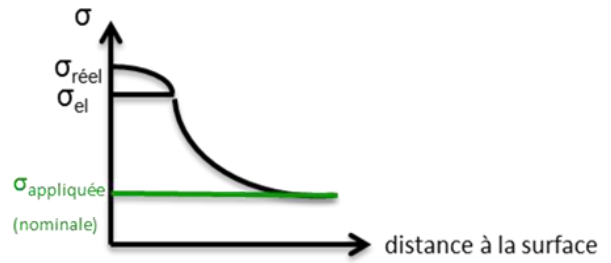
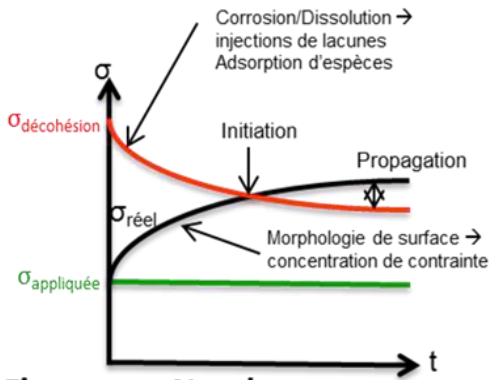
Enfin, la propagation de fissures est activée par le chargement mécanique et la corrosion active produite par l'application d'un potentiel anodique. Le niveau de chargement conditionne le nombre de défauts qui se propagent et en conséquence la continuité et la vitesse de la propagation de fissures.

La décohésion de la phase β' et/ou de l'interphase α/β' est imputée à un mécanisme modifiant en profondeur les caractéristiques de la phase β' (contrainte (déflexion); propriétés mécaniques (nanodureté)). Dans ce sens, des mécanismes d'adsorption d'espèces endommageantes (accumulation de Cu adsorbé) et/ou d'injection de lacunes (produites par la dissolution) sont proposés pour expliquer cet affaiblissement de la cohésion de phase.

Une synthèse graphique est présentée en page 171.

Perspectives

La mise en évidence de la rapidité et de la reproductibilité des essais de CSC menés en milieu NaNO_3 (pH 11 0.05 V/ECS) menant à la rupture constitue une première étape dans la validation de conditions pertinentes pour la conception d'un test de CSC pour composants de robinetterie. Dans un second temps, le chapitre V qui suit, s'attache à démontrer le caractère sélectif du test vis-à-vis d'états métallurgiques critiques. Dans ce sens, le matériau de référence α, β' CuZn40Pb2 issu des barres de 65 mm de diamètre a été traité thermiquement et mécaniquement pour constituer un panel représentatif des états métallurgiques à discriminer.

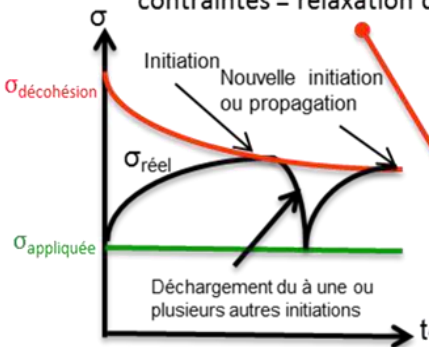


01 Fissures et Nombre

- Initiation favorisée jusqu'à la limite élastique
- Propagation favorisée pour de forte contrainte
- Création de zones mortes pour de fortes contraintes = relaxation des contraintes

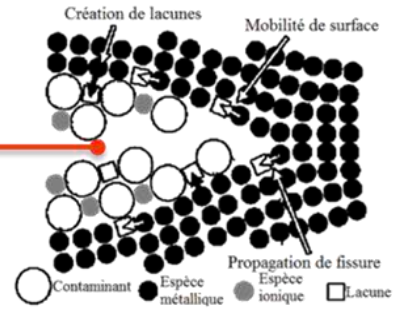
02 Evolutive par la dissolution

- Augmentation de la rugosité et de la tortuosité
 - Concentration de contrainte
 - Confinement de l'électrolyte



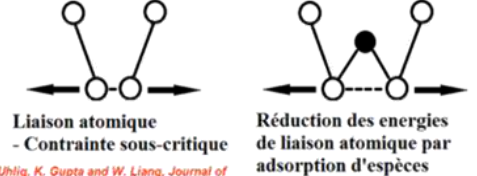
03 Mécanismes d'affaiblissement de la phase β'

- Mobilité de surface



J. R. Galvele, Corrosion Science, (27), 1 (1987)

Adsorption d'espèces endommageantes



H. Uhlig, K. Gupta and W. Liang, Journal of Electrochemical Society, 122(3), 343 (1975).

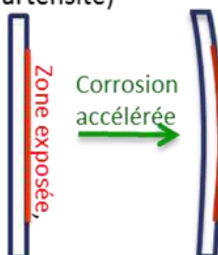


06 Protocole Tpc

- Equivalence profondeurs de défauts ↔ diminution section portante
- Lien entre morphologie de surface et diminution de l'allongement à rupture
- Pas de fissuration sans sollicitations environnementales et mécaniques simultanées

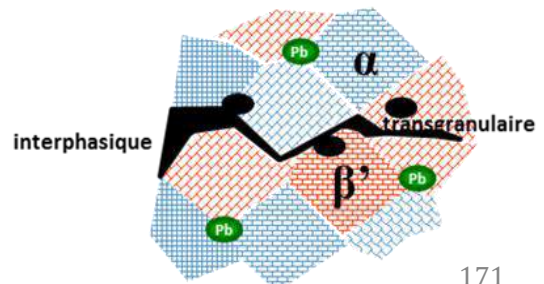
05 Déflexion induite par corrosion

- Modification du champ de contrainte induit par la corrosion
- Adsorptions d'espèces endommageantes
- Changement volume surfacique : expansion de volume (potentiellement par formation de Martensite)



04 Décohésion par chemin préférentiel

- Interphasique α/β' (couplage - incompatibilités de déformation - globules de plomb)
- Transgranulaire β' (mécanisme d'affaiblissement de la phase β', globules de plomb, concentration de contrainte)
- Dissolution anodique (polarisation) et contraintes → moteur de la propagation



4. Références

Augustin, C. 2008. Préviation des cinétiques de propagation des défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024. *Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse.* 2008.

Birley, S. S. et Tromans, D. 1981. Stress corrosion cracking of Beta-brasses in water. *Metallurgical transactions A.* July 1981, Vol. 12A, pp. 1215-1222.

Du, X.S., et al. 2013. Pre-strain enhances film rupture to promote SCC of brass in Mattsson's solution - A proposal for a film-rupture-induced SCC mechanism. *Corrosion Science.* 2013, Vol. 69, pp. 302-310.

Fernandez, S. A. et Alvarez, M. G. 2011. Passivity breakdown and stress corrosion cracking of alpha-brass in sodium nitrate solution. *Corrosion Science.* 2011, Vol. 53, pp. 82-88.

Galvele, J. R. 1987. A stress corrosion mechanism based on surface mobility. *Corrosion Science.* 1987, 27, pp. 1-33.

Galvele, J. R. 2000. Recent developments in the surface mobility stress corrosion cracking mechanism. *Electrochimica Acta.* 2000, 45, pp. 3537-3541.

Galvele, J.R. 1993. Surface mobility mechanism of stress corrosion cracking. *Corrosion science.* 1993, 35, pp. 419-434.

Gao, K.W., et al. 2004. Correspondence between hydrogen enhancing dezincification layer-induced stress and susceptibility to SCC of brass. *Materials Science and Engineering A.* 2004, Vol. 371, pp. 51-56.

Guo, X.J., et al. 2002. The correspondence between susceptibility to SCC of brass and corrosion-induced tensile stress with various pH values. *Corrosion Science.* 2002, Vol. 44, pp. 2367-2378.

Hintz, M. B., et al. 1986. Further observations of SCC in alpha-beta brass: Considerations regarding the appearance of crack arrest markings during SCC. *Metallurgical Transactions A.* June 1986, Vol. 17A, pp. 1081-1086.

Hintz, M. B., Nettleton, L. J. et Heldt, L. A. 1985. Stress corrosion cracking of alpha-beta brass in distilled water and sodium sulfate solutions. *Metallurgical Transactions A.* May 1985, Vol. 16A, pp. 971-978.

Larignon, C. 2011. Mécanismes d'endommagement par corrosion et vieillissement microstructural d'éléments de structure d'aeronef en alliage d'aluminium 2024-T351. *Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse.* 2011.

Lu, H., Gao, K. et Chu, W. 1998. Determination of tensile stress induced by dezincification layer during corrosion for brass. *Corrosion Science.* 1998, Vol. 40, 10, pp. 1663-1670.

Mattsson, E., Holm, R. et Hassel, L. 1988. Amonia test for stress corrosion resistance of copper alloys. [éd.] Eds. P.E. Francis and T.S. Lee. *The use of synthetic environments for corrosion testing, ASTM STP 970.* American Society for Testing and Materials, 1988, pp. 152-164.

Newman, R.C., Shahrabi, T. et Sieradzki, K. 1989. Film induced cleavage of alpha-brass. *Scripta metallurgica.* 1989, Vol. 23, p. 71.

Pickering, H.W. et Wagner, C. 1967. Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble metal. *Journal of the Electrochemical Society.* July 1967, Vol. 114, 7, pp. 698-706.

Rebak, R.B., Carranza, R.M. et Galvele, J.R. 1988. The stress corrosion cracking mechanism of alpha-brass in NaNO₂ solutions. *Corrosion Science.* 1988, Vol. 28, 11, pp. 1089-1106.

Sieradzki, K. et Newman, R. G. 1985. Brittle behavior of ductile metals during stress-corrosion cracking. *Philosophica Magazine A.* 1985, Vol. A51, 1, pp. 95-132.

Uhlig, H., Gupta, K. et Liang, W. 1975. Critical potentials for stress corrosion cracking of 63-37 brass in ammoniacal and tartrate solutions. *Journal of Electrochemical Society*. 1975, Vol. 122, 3, pp. 343-350.

Yu, J. et Parkins, R. N. 1987b. Stress corrosion crack propagation in alpha-brass and copper exposed to sodium nitrite solutions. *Corrosion Science*. 1987b, Vol. 27, 2, pp. 159-182.

Yu, J., et al. 1987a. Stress corrosion crack initiation in alpha-brass exposed to sodium nitrite solutions. *Corrosion Science*. 1987a, Vol. 27, 2, pp. 141-157.

Zhang, C., et al. 2009. Tarnishing film-induced brittle cracking of brass. *Journal of Materials Research*. 2009, Vol. 24, 7, pp. 2409-2415.

Chapitre V. Etat métallurgique et comportement

CHAPITRE V. ETAT MÉTALLURGIQUE ET COMPORTEMENT	175
1. ETATS METALLURGIQUES DES COMPOSANTS DE ROBINETTERIE	
.....	179
1.1. Caractérisation microstructurale	179
1.2. Propriétés mécaniques	182
2. MICROSTRUCTURES MODELES.....	183
2.1. Elaboration.....	183
2.2. Caractérisation microstructurale et propriétés mécaniques	185
2.3. Cinétiques de dissolution.....	187
2.4. Essais de CSC sur microstructures modèles	188
2.4.1. A charge équivalente.....	188
2.4.2. A déformation équivalente.....	189
2.5. Discussion.....	190
2.5.1. Microstructures.....	190
2.5.2. Propriétés mécaniques.....	191
2.5.3. Cinétiques de dissolution	192
2.5.4. Corrosion sous contrainte.....	193
3. ANALYSE DE L'EFFET DES DIRECTIONS ET PLANS DE SOLLICITATION	194
3.1. Cinétique de dissolution du matériau de référence exposé dans un plan longitudinal	
.....	194
3.2. Résistance à la CSC en sollicitation longitudinale.....	195
3.2.1. Microstructure de référence.....	195
3.2.2. Microstructures modèles	196
3.3. Discussion.....	198
3.3.1. Microstructures de référence.....	198
3.3.2. Microstructures modèles	199
4. ANALYSE DE L'EFFET DE L'ECROUISSAGE	201
4.1. Résistance à la CSC du matériau de référence prélevé en bord de barre.....	201
4.2. Résistance du matériau de référence à un écrouissage additionnel	202
4.3. Discussion.....	203
5. CARACTERE DISCRIMINANT DU TEST DE CSC	204
6. RÉFÉRENCES	209

1. Etats métallurgiques des composants de robinetterie

La finalité du test accéléré développé est qu'il soit suffisamment rapide pour tester la tenue à la CSC des composants de robinetterie en quelques heures, sans qu'il ne soit trop sévère afin de mettre en relief la résistance à la CSC des divers composants. Il s'agit de concevoir un test à caractère discriminant permettant d'identifier les pièces de plus faible résistance à la CSC parmi des pièces suffisamment résistantes. En ce sens, différentes directions de sollicitation et différents états métallurgiques ont été testés dans ce chapitre pour analyser le caractère discriminant du test dans les conditions de CSC identifiées dans le chapitre IV. La partie 1. de ce chapitre a pour but l'identification des directions de sollicitation et des états métallurgiques les plus pertinents à étudier, en se basant sur une caractérisation métallurgique des composants de robinetterie neufs. La partie 2. est consacrée à l'analyse du comportement en corrosion et CSC de trois microstructures modèles, élaborées pour l'étude afin de représenter, d'une part une microstructure majoritairement identifiée sur les composants de robinetterie gaz et, d'autre part deux microstructures potentiellement visibles sur les composants de robinetterie gaz. Les parties 3. et 4. présentent une analyse du comportement en CSC des diverses microstructures en fonction des directions de sollicitation puis des taux de déformation/écrouissage initiaux, en référence aux directions de sollicitation et taux d'écrouissage des composants de robinetterie.

1. Etats métallurgiques des composants de robinetterie

Les expertises, menées sur les composants de robinetterie ayant rompu en service et présentées en introduction générale, montrent un endommagement varié mais aussi une diversité de microstructures formant les composants de robinetterie gaz employés. Cette diversité de microstructures a pu être confirmée par l'expertise de pièces, provenant de plusieurs fabricants de composants de robinetterie gaz, ayant subi le test SROB 100 NF. Une caractérisation de la microstructure plus approfondie a été réalisée sur un composant de robinetterie neuf issu d'un même fabricant, en cours et en fin d'élaboration. Les diverses étapes de mise en forme ont été identifiées comme produisant des microstructures et taux d'écrouissage spécifiques du composant de robinetterie gaz utilisé. Les états métallurgiques ont été identifiés par l'observation de la microstructure (1.1) et par des mesures de dureté et de contraintes résiduelles permettant de caractériser l'écrouissage du matériau (2.2).

1.1. Caractérisation microstructurale

L'ensemble des observations des microstructures de composants de robinetterie met en évidence deux microstructures principales : une première microstructure résultant du simple décolletage/usinage de lopins, débités des barres, et une seconde microstructure résultant d'un matriçage à chaud.

La première microstructure est très similaire à la microstructure des barres de matriçage, la seconde est étudiée plus en détail ci-après.

L'évolution, en termes de microstructures, d'un composant matriçé, issu d'une barre de 30 mm de diamètre (Figure V-1) décrite ci-après est jugée représentative de l'évolution de différents composants matriçés provenant de divers fabricants de robinetterie gaz.

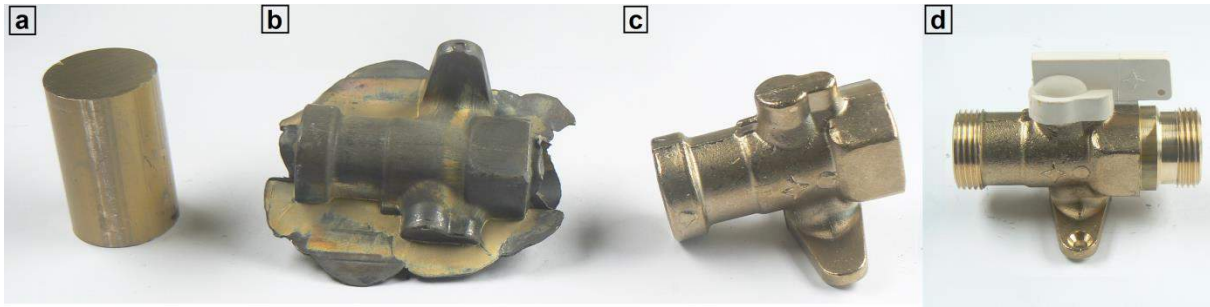


Figure V-1. Evolution macroscopique d'un composant de robinetterie gaz (a) lopin de barre de 30 mm de diamètre (b) composant matricé H20 (c) ébavuré, grenailé H30 (d) décolleté, et assemblé avec une pièce décolletée H40

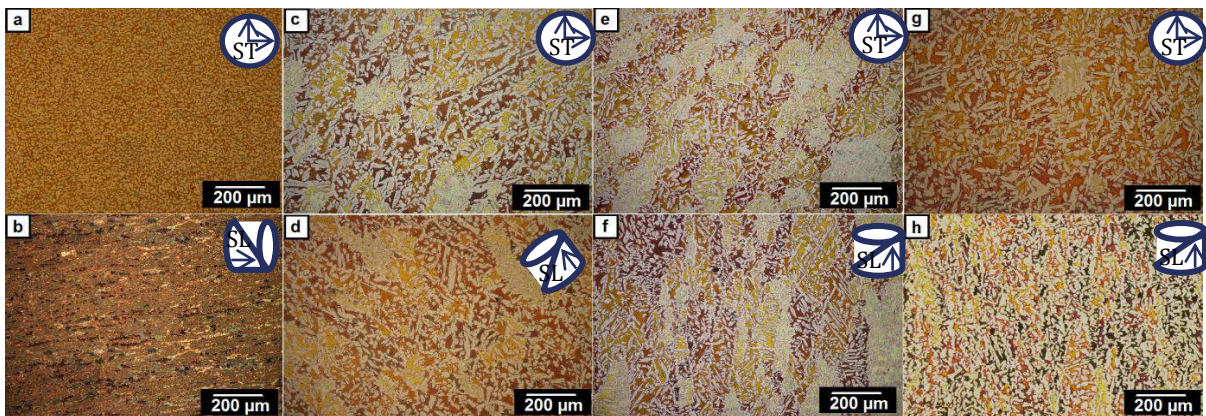


Figure V-2. Evolution microstructurale du cœur des composants de robinetterie gaz en laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu de barres de matricage de 30 mm de diamètre (a) Plan transversal (b) Plan longitudinal; Robinet matricé H20 (c) Plan transversal (d) Plan longitudinal; Robinet ébavuré H30, grenailé (e) Plan transversal (f) Plan longitudinal; Produit fini H40 (g) Plan transversal (h) Plan longitudinal

Les étapes de la mise en forme (Figure V-1) donnent lieu à des changements microstructuraux repérés par observations en MO (Figure V-2).

Les micrographies présentées ont été sélectionnées au cœur des pièces observées, dans une zone de large épaisseur. Globalement, les principaux changements microstructuraux sont induits par le matricage à chaud. Les modifications identifiées sont les suivantes :

- Une augmentation significative de la taille des grains β' . Dans la barre de matricage de 30 mm de diamètre (Figure V-2a et b), l'ensemble des grains β' sont de taille équivalente à la taille des grains α (14 μm). Après matricage, les grains β' sont significativement plus grands, de l'ordre de 200 μm dans la zone sélectionnée.
- Une croissance aciculaire des grains α . Après le matricage, les grains α générés sont de taille significativement plus importante que dans la barre initiale, et leur croissance selon certaines directions privilégiées génère une structure de type Widmanstätten.

A l'échelle de la structure du robinet, de grandes hétérogénéités microstructurales peuvent être observées. A titre d'exemple, la Figure V-3 permet d'observer différentes zones d'un robinet, en coupe longitudinale, montrant un allongement des grains β' dans le sens de l'écoulement matière. On note également un rétrécissement et une plus faible acicularité des grains en bord de robinet dans les

zones brutes d'ébavurage/grenaillage, (i.e. sans décolletage qui élimine les effets de bords produits par le matriçage). Ces différences de microstructure interne témoignent des différences d'histoire thermomécanique du composant en fonction de la zone du composant. Un gradient de température de refroidissement après matriçage peut être attendu dans l'épaisseur du robinet ainsi qu'un taux d'écrouissage variable en fonction des conditions de matriçage et de grenaillage.

D'autres robinets, issus de barres de différents diamètres, montrent que les tailles de grains des robinets sont dépendantes du volume de la pièce matriçée. En effet, le matriçage à partir de barres de plus gros diamètre (65 mm par exemple) génère une structure à taille de grains plus grande.

Enfin, comme cela a été développé en introduction de la section 1.1, certaines parties de composants de robinetterie peuvent être directement décolletées, sans matriçage préalable, et conserver alors la structure initiale induite par la mise en forme des barres de matriçage puis assemblées avec le composant matricé. Aucun effet de bord n'est observé.

Au final, le composant de robinetterie est composé de microstructures diverses aux résistances à la CSC potentiellement variables. Des couplages galvaniques sont possibles entre les pièces ayant des histoires thermo-mécaniques différentes. Cependant, les résultats des divers essais électrochimiques standards (mesure du potentiel libre, courbe I-E), non présentés dans cette thèse, ne mettent pas en évidence de différences de comportement entre barres de différents diamètres, plan d'exposition (transversal et longitudinal) et microstructures de robinets (Widmanstätten).

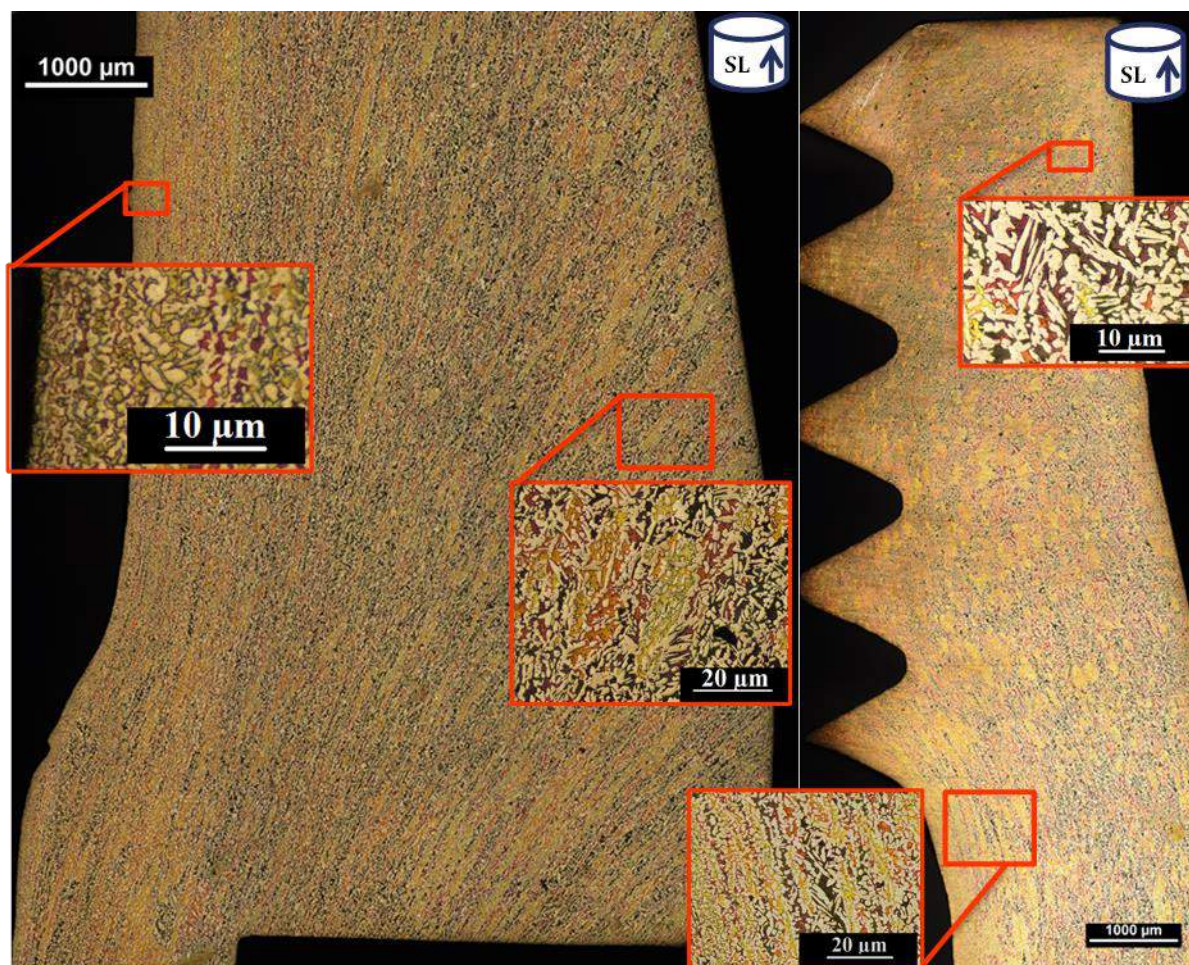


Figure V-3. Observation de la macrostructure de robinet H40 neuf en laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu de barre de 30 mm de diamètre.

1.2. Propriétés mécaniques

L'impact de la déformation induite par le matriçage sur les propriétés mécaniques du laiton, ainsi que les propriétés de surface induites par le grenailage ont été évalués à travers des mesures de dureté dans l'épaisseur du corps matriçé d'un composant de robinetterie (en coupes transversale et longitudinale). Les résultats sont présentés sur la Figure V-4 et sont comparés aux résultats des mesures de dureté sur la barre de matriçage utilisée.

Les résultats montrent que le matriçage à chaud (H20) permet d'éliminer une couche résiduelle de plus forte dureté, présente dans les barres de matriçage de 30 mm comme de 65 mm (cf. Chapitre II. Partie 3.), qui pouvait être attribuée au calibrage à froid des barres. Le niveau de dureté du composant matriçé est comparable, voire inférieur à celui des barres initiales.

Par ailleurs, l'ébavurage/grenailage effectué sur les pièces H30 induit un durcissement de la pièce en surface. Ces évolutions de propriétés sont à relier à l'effet d'écrouissage de la surface. L'étape de décolletage semble également accentuer ce durcissement de surface. Des différences de dureté significatives entre fond de filet (plus faible dureté), milieu et flanc du filetage (plus haute dureté) sont également observées.

Le composant de robinetterie possède donc une structure fortement écrouie en surface, certainement non relaxée (quelques millimètres) qui peut jouer un rôle important sur la résistance à la CSC de celui-ci. La déformation à cœur induite par le matriçage à chaud ne se traduit pas par une augmentation de la dureté, même si la morphologie de la phase β' , texturée dans le sens de l'écoulement matière (Figure V-3) traduit un impact de cette déformation à chaud.

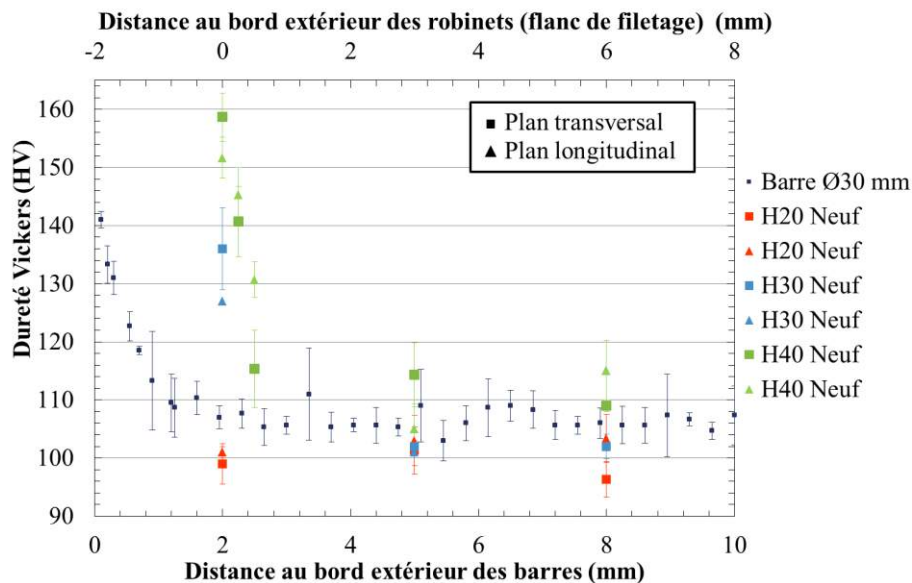


Figure V-4. Evolution de la dureté Vickers (Charge de 0.1kg) des composants de robinetterie en laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 30 mm de diamètre lors de la mise en forme.

Pour compléter cette analyse, des mesures de contraintes résiduelles par perçage incrémental ont été réalisées ; les résultats obtenus ont confirmé cet écrouissage de surface qui a été associé à la présence de contraintes résiduelles de compression en surface puis de traction en profondeur.

La zone sur laquelle se concentrent ces contraintes résiduelles dues à l'ébavurage/grenailage a une profondeur qui correspond à celle identifiée par les mesures de microdureté (0.4 mm).

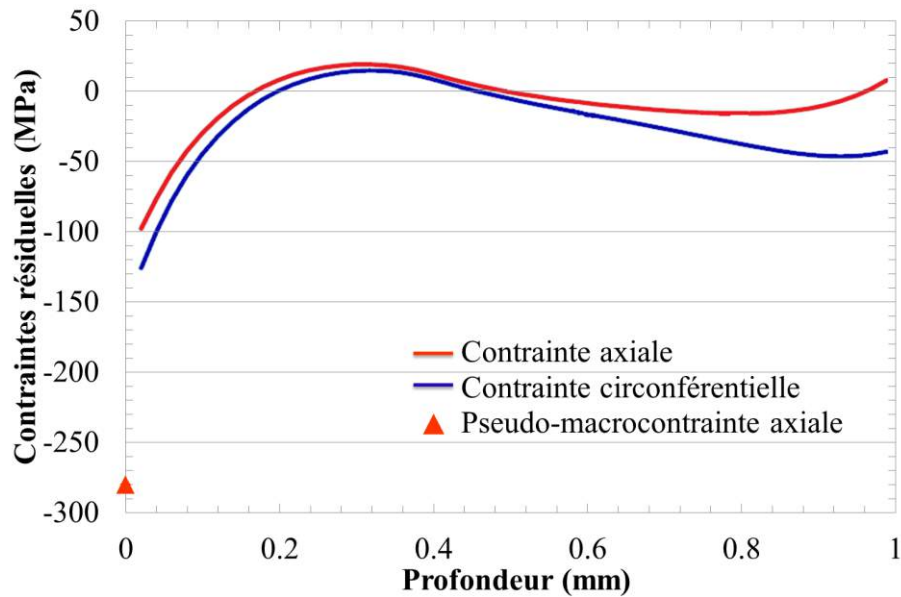


Figure V-5. Estimation des contraintes résiduelles présentes en bord de robinet H40 en laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 30 mm de diamètre par perçage incrémental et mesures DRX sur phase α

2. Microstructures modèles

Dans un premier temps, l'objectif a été d'étudier le comportement en CSC de microstructures représentatives de celles visualisées sur les composants de robinetterie gaz, ces microstructures pouvant aller jusqu'à des structures très aciculaires. En ce sens, plusieurs microstructures modèles ont été élaborées par traitement thermique afin de représenter les différentes zones du composant de robinetterie. Le test de CSC développé doit confirmer une évolution de résistance à la CSC en fonction de l'état métallurgique.

2.1. Elaboration

Les microstructures modèles ont été élaborées sur des profils d'éprouvettes de traction afin de pouvoir ensuite débiter des éprouvettes à microstructure donnée.

Préalablement, des analyses par DSC et ATD ont été réalisées pour identifier les températures de transformation de phase caractéristiques du matériau.

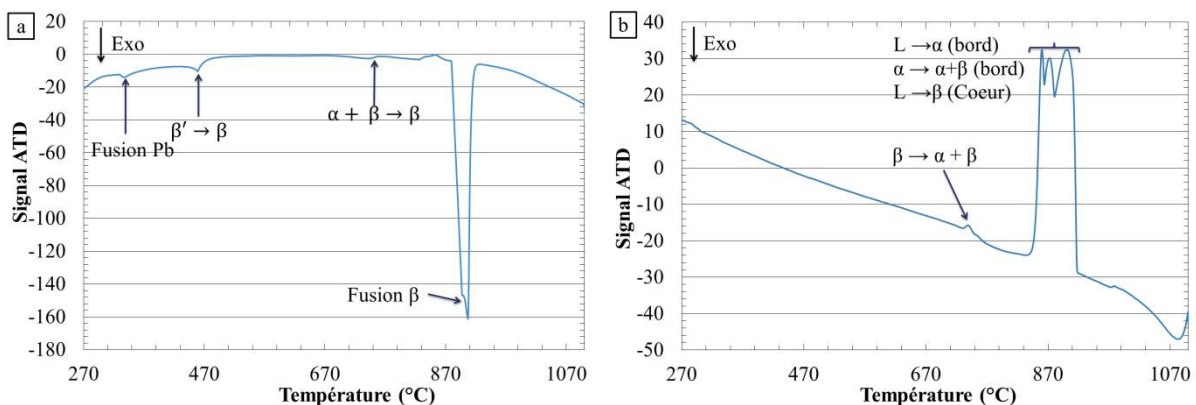


Figure V-6. Cycles ATD effectués sur le laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (a) montée en température (b) descente en température ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)

Les résultats de la Figure V-6a sont en accord avec le diagramme binaire Cu-Zn et le calcul du titre fictif (cf. Chapitre I). Les différentes transitions sont observées avec notamment la transition $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ à 760°C et la fusion de l'alliage à 900°C. En revanche, lors du refroidissement, trois pics de solidifications sont observés autour de la température de 870°C. Cela peut être expliqué par un appauvrissement en zinc de l'alliage, très fort en bord d'échantillon (ce qui est confirmé par les mesures de perte de masse de l'échantillon, et les observations de la microstructure, purement α en bord d'échantillon (20 μ m)) lors du passage aux hautes températures allant jusqu'à une fusion totale de l'alliage. Le domaine dans lequel se trouve l'alliage est donc déplacé vers celui correspondant à des teneurs en cuivre plus élevées, modifiant ainsi les températures de solidification attendues, spécifiquement en bord d'échantillon, plus appauvri en zinc.

En complément, l'identification des transformations a également pu être ajustée avec des cycles de DSC pour les plus basses températures. (Figure V-7)

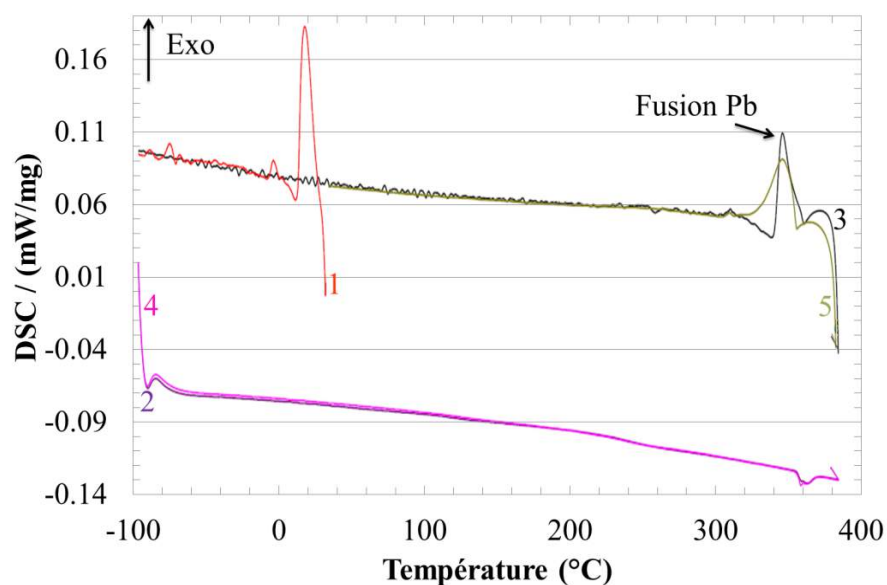


Figure V-7. Cycles DSC (1 à 5) effectués sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre

Les différents cycles de DSC réalisés ne permettent pas de mettre en évidence une transformation spontanée entre -100°C et 350°C (Fusion du Plomb). Cela confirme la nécessité d'appliquer une contrainte pour obtenir une éventuelle transformation martensitique.

Suite aux résultats d'ATD et de DSC, le traitement thermique permettant d'élaborer les microstructures modèles voulues a été défini : il consiste en un maintien de l'alliage à 750°C (température inférieure à celle correspondant à la limite du domaine 100% β' identifiée à 760°C) afin de simuler une préparation du matériau au matriçage. Cette phase provoque une croissance rapide des grains β' , mais limitée par la présence de grains α (10%). Ensuite, différentes vitesses de refroidissement ont été choisies. Il s'agit d'une vitesse de refroidissement à l'air, la plus représentative de celle vécue par les composants de robinetterie, qui est encadrée par deux vitesses extrêmes correspondant à une trempe à l'eau et un refroidissement à l'intérieur du four. Des vitesses proches sont potentiellement atteintes pour les bords et cœurs de pièces matriçées ou entre les zones fines et épaisses du composant.

2.2. Caractérisation microstructurale et propriétés mécaniques

Les microstructures élaborées ont pu être caractérisées par MO. Ces observations sont présentées sur la Figure V-8.

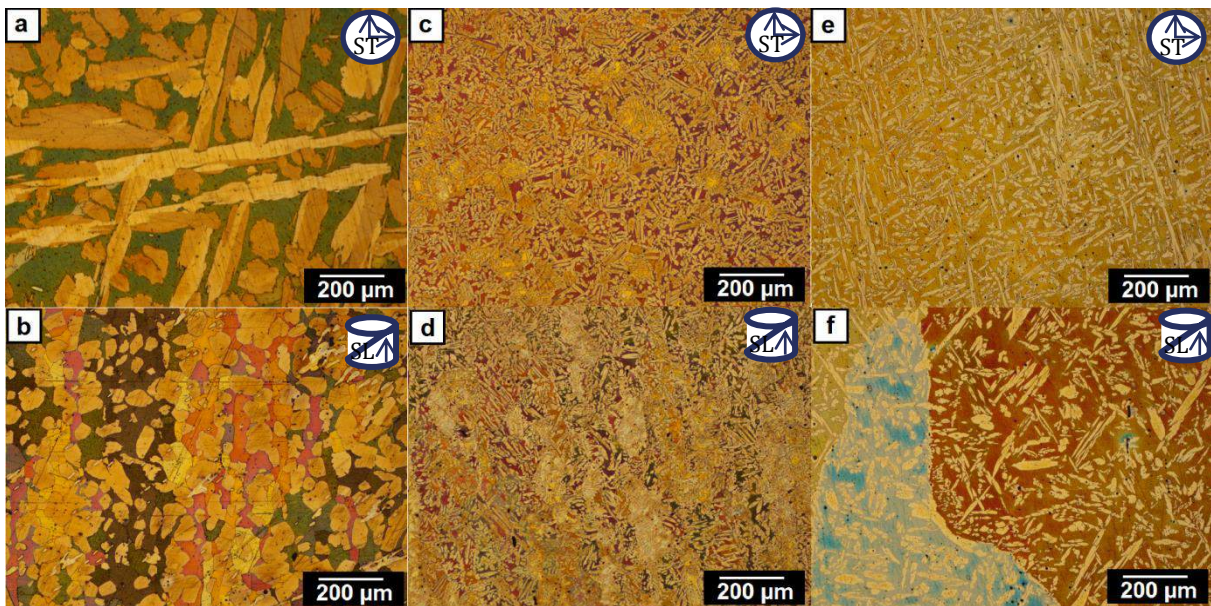


Figure V-8. Caractérisation microstructurale par MO des microstructures modèles élaborées à partir de laiton α, β' CuZn40Pb2 issu des barres de 65 mm de diamètre, par refroidissement Four (a) Plan transversal (b) Plan longitudinal ; Air (c) Plan transversal (d) Plan longitudinal ; Eau (e) Plan transversal (f) Plan longitudinal

Les observations permettent de caractériser trois microstructures spécifiques correspondant chacune à une vitesse de refroidissement.

- La microstructure dite 'Four' (Figure V-8 a et b) est caractérisée par de gros grains α et β' , de l'ordre de la centaine de μm . La majorité des grains α sont équiaxes comme le montre la Figure V-8b, bien que de gros grains aciculaires α soient parfois observés dans le plan transverse en cœur d'échantillon (Figure V-8a).
- La microstructure dite 'Air' (Figure V-8c et d) est caractérisée par de gros grains β' de l'ordre de la centaine de micromètres et par de très nombreux petits grains aciculaires α . Cette microstructure est très proche de la microstructure des robinets neufs.
- La microstructure dite 'Eau' (Figure V-8e et f), est caractérisée par de très gros grains β' , de l'ordre du millimètre et par des grains α très aciculaires. La proportion de phase β' est ici la plus importante des microstructures modèles testées.

Les paramètres microstructuraux ont été quantifiés dans le Tableau V-1. Les résultats confirment la bonne représentativité de la microstructure Air vis-à-vis de la microstructure présente à cœur des robinets.

Tableau V-1. Principaux paramètres microstructuraux des microstructures modèles élaborées, obtenus par analyse d'images et méthode des interceptes (ImageJ) sur observations dans les plans transversaux et longitudinaux.

<i>Microstructure</i> <i>Paramètres</i>	<i>Barre</i> <i>Ø65</i>	<i>Barre</i> <i>Ø30</i>	<i>Four</i>	<i>Air</i>	<i>Eau</i>	<i>Robinet cœur</i> <i>issu de barre</i> <i>Ø65</i>
% phase α	64 \pm 2	67 \pm 2	50 \pm 7	58 \pm 2	37 \pm 5	58 \pm 2
Taille de grain β' (μm) - \varnothing_{max}	24	14	100-150	100-150	1000	110-150
Taille de grains α (μm) - \varnothing_{max}	24	14	50-250	35	40	35
Rapport d'aspect des grains α *	1	1	2	4-5	8	5

*Le rapport d'aspect est défini par le rapport de la plus grande longueur du grain, sur la plus grande largeur perpendiculaire dans le plan d'observation. Cela permet de quantifier l'acicularité du grain.

Les propriétés mécaniques des microstructures modèles saines ont été comparées à celles du matériau de référence par des essais de traction standard. Les éprouvettes ayant subi le traitement thermique ont été prélevées dans le plan transversal. Il faut noter l'importance de ce plan de prélèvement car, lors du traitement thermique, la structure des grains β' est conservée, en dépit de la croissance des grains β' et cette structure est connue pour ensuite jouer un rôle sur la précipitation de la phase α .

Les courbes de traction sont présentées sur la Figure V-9. La dispersion des résultats observée est attribuée aux différences entre le cœur et le bord de profil d'éprouvettes ayant subi le traitement thermique (effet d'inertie). Le faisceau des courbes de traction est présenté avec les comportements extrêmes en limite. Ces faisceaux mettent en évidence trois comportements distincts pour les trois microstructures caractérisées. Lorsque la vitesse de refroidissement augmente, il est observé que :

- L'allongement maximal diminue
- La contrainte maximale augmente
- La limite d'élasticité augmente

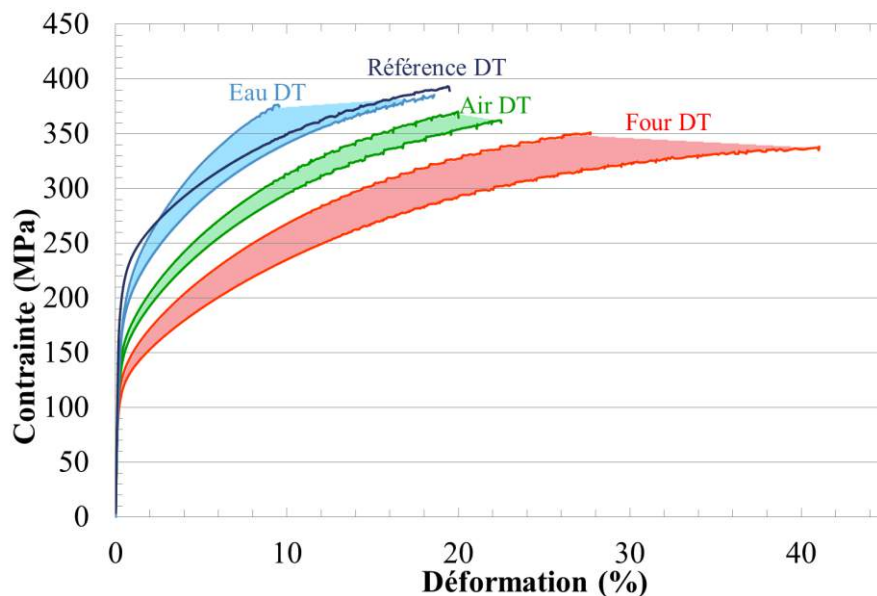


Figure V-9. Propriétés mécaniques du laitton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) évaluées par essais de traction à 10^{-3} s^{-1} . Comparaison des microstructures modèles sollicitées dans la direction transversale et de la microstructure de référence sollicitée dans la même direction.

2.3. Cinétiques de dissolution

Les spécificités microstructurales des matériaux modèles sont supposées générer des cinétiques de dissolution différentes en milieu nitrate. Celles-ci ont été quantifiées en appliquant la même démarche que celle suivie pour la microstructure de référence, à savoir le suivi des fronts de dissolution simultanée et de dissolution sélective (Figure V-10).

Au préalable, le comportement électrochimique des trois microstructures modèles a été étudié dans le milieu de référence (NaNO_3 0.5M) : les résultats obtenus ne montrent pas de différence significative entre le comportement du matériau de référence et le comportement des matériaux modèles. La composition chimique globale de l'alliage semble être le paramètre de 1^{er} ordre régissant le comportement électrochimique global du matériau.

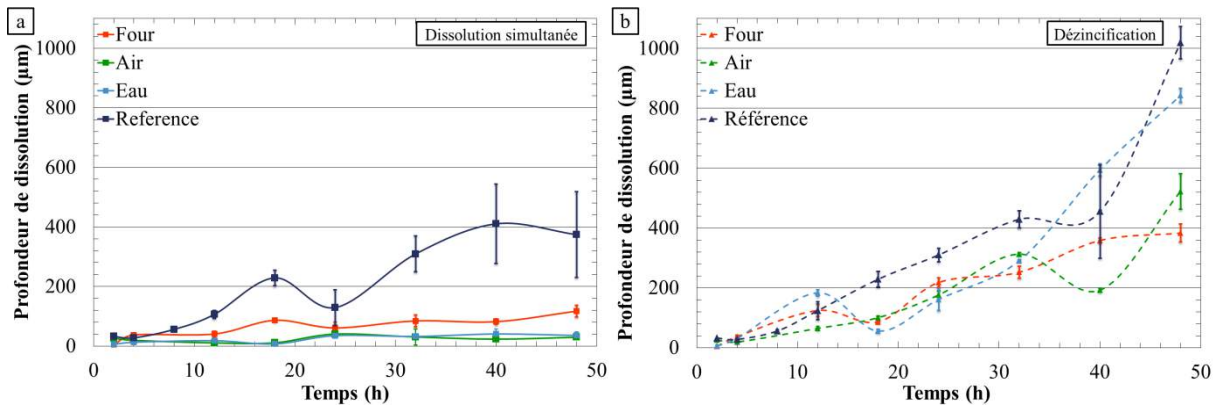


Figure V-10. Suivi des cinétiques de dissolution du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N). Comparaison des microstructures modèles et du matériau de référence (a) Fronts de dissolution simultanée (b) Fronts de dézincification

Les principales différences en termes de cinétiques entre matériaux modèles et matériau de référence concernent les profondeurs de dissolution simultanée (Figure V-10a), correspondant à une dissolution complète de la phase β' . Quelle que soit la microstructure modèle, les cinétiques de dissolution simultanée sont plus faibles que pour la microstructure de référence. On note une dissolution complète quasi-inexistante pour les structures aciculaires (Eau-Air) alors que la dissolution de la phase β' de la microstructure Four progresse davantage avec le temps d'exposition au milieu.

Concernant les profondeurs de dézincification, moins de différences de comportement sont observées entre microstructures modèles et microstructure de référence. La dézincification dans les matériaux modèles est légèrement moins accentuée que sur le matériau de référence. Globalement, la dézincification augmente avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement.

Ces différences de comportement, en termes de propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion accélérée (dissolution), suggèrent un comportement en CSC différent des microstructures modèles et de référence. Ces comportements sont étudiés dans la section suivante (2.4).

2.4. Essais de CSC sur microstructures modèles

2.4.1. A charge équivalente

La résistance à la CSC des microstructures modèles a été quantifiée par des tests de CSC menés dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) à 140MPa. Les résultats sont présentés par les courbes de déformation en fonction du temps (Figure V-11). Ils montrent une influence significative de la microstructure sur la résistance à la CSC.

La différence majeure de comportement est observée pour la microstructure Four. Le temps d'initiation de fissure est quasi-nul et la propagation de fissure lente, d'abord discontinue par paliers de déformation puis progressive. Cette propagation s'effectue avec de plus grandes déformations par rapport à la microstructure de référence. Concernant les autres microstructures modèles, les temps d'initiation encadrent celui de la microstructure de référence, en restant proches de cette dernière valeur. En revanche, la propagation de fissure dans les matériaux modèles est beaucoup plus lente, et implique de plus grandes déformations par rapport à la microstructure de référence.

L'endommagement développé dans les différentes microstructures a été comparé afin de pouvoir expliquer les résultats mis en évidence sur les courbes de déformation en fonction du temps enregistrées lors des essais de CSC.

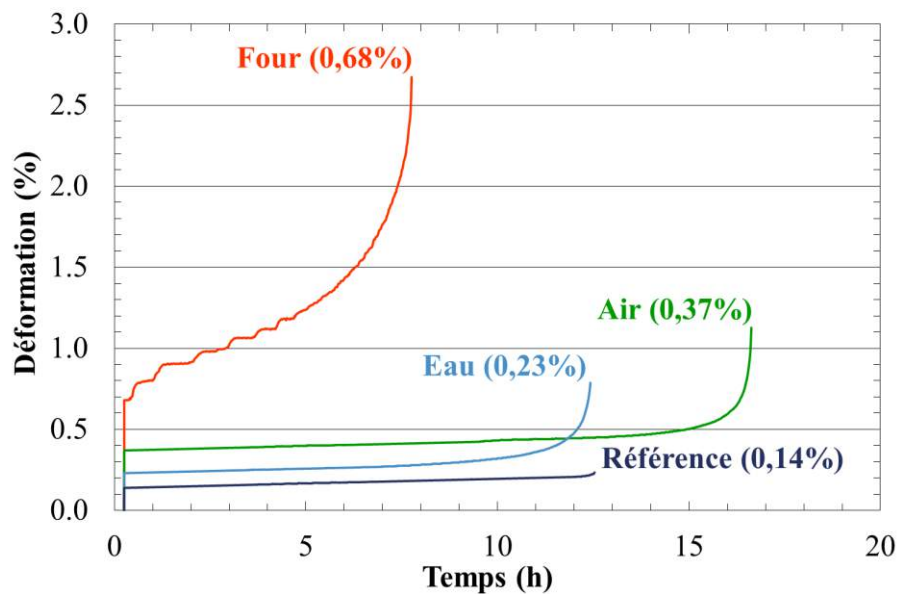


Figure V-11. Suivi de la déformation lors des essais de CSC effectués sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) à 140 MPa dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) - Comparaison des microstructures modèles et de la microstructure de référence.

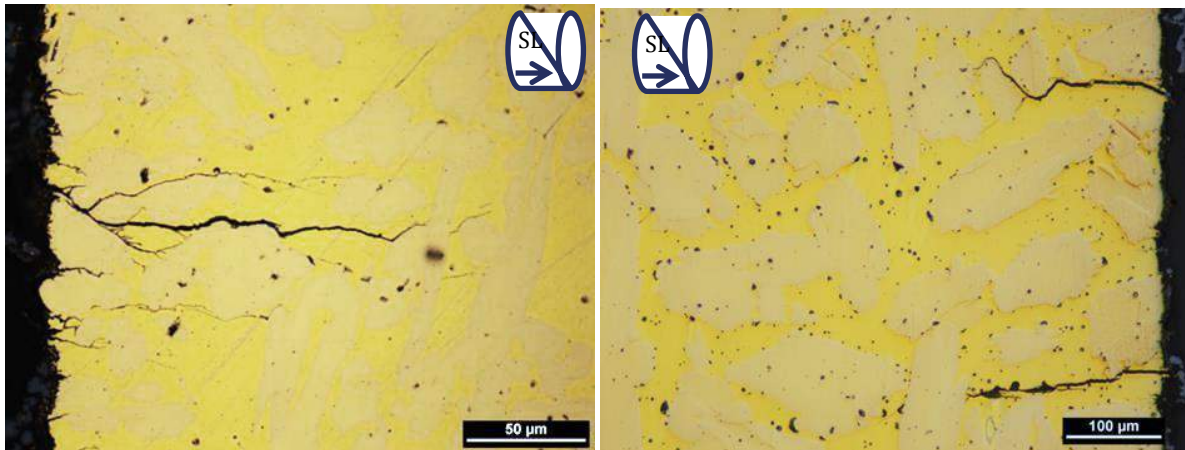


Figure V-12. Observations MO de la morphologie de fissure développée par le test de CSC dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11 0.05 V/ECS) sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) (a) Microstructure Air (type aciculaire) (b) Microstructure Four.

La morphologie des fissures développées sur les microstructures aciculaires Air et Eau est assez similaire. L'endommagement de la microstructure Air est présenté sur la Figure V-12a, sur la base d'une observation en coupe d'un matériau ayant rompu lors d'un test de CSC dans les conditions de référence. La principale différence observée entre l'endommagement du matériau de référence et celui du matériau modèle Air ou Eau réside dans une ramification plus importante des fissures. La ramification, quasi-inexistante dans la microstructure de référence, semble augmenter avec la présence de grains α aciculaires déviant et stoppant les progressions de fissure.

Concernant la morphologie de fissures développée pour la microstructure Four (Figure V-12) qui présente de gros grains, un plus grand nombre de fissures sans ramification est observé par rapport à la microstructure de référence à 140 MPa. Les fissures sont cependant moins linéaires, ce qui peut être attribué à une distribution plus homogène des grains α que dans le matériau de référence (pas d'alignement des grains α).

2.4.2.A déformation équivalente

Afin de caractériser le comportement intrinsèque en CSC des différentes microstructures, des essais complémentaires de CSC ont été effectués à déformation imposée, égale à 70% de la limite élastique pour chaque microstructure. Pour les différentes microstructures, cela correspond à

- $\sigma_{el0.2\%} = 110\text{MPa}$, $\sigma_{70\%el} = 75\text{MPa}$: Microstructure Four
- $\sigma_{el0.2\%} = 150\text{MPa}$, $\sigma_{70\%el} = 100\text{MPa}$: Microstructure Air
- $\sigma_{el0.2\%} = 180\text{MPa}$, $\sigma_{70\%el} = 125\text{MPa}$: Microstructure Eau
- $\sigma_{el0.2\%} = 205\text{MPa}$, $\sigma_{70\%el} = 140\text{MPa}$: Microstructure de référence

Les résultats montrent que le temps d'initiation diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement, alors que le temps de propagation est relativement long et constant quelle que soit la microstructure modèle par comparaison avec le comportement de la microstructure de référence. Par comparaison avec l'effet de la charge sur le matériau de référence, où le temps de propagation augmente avec la charge, dans le cas des microstructures modèles, le temps de propagation est long quelle que soit la charge (Figure V-11 & Figure V-13). Le temps long de propagation semble donc être lié aux paramètres microstructuraux des matériaux modèles.

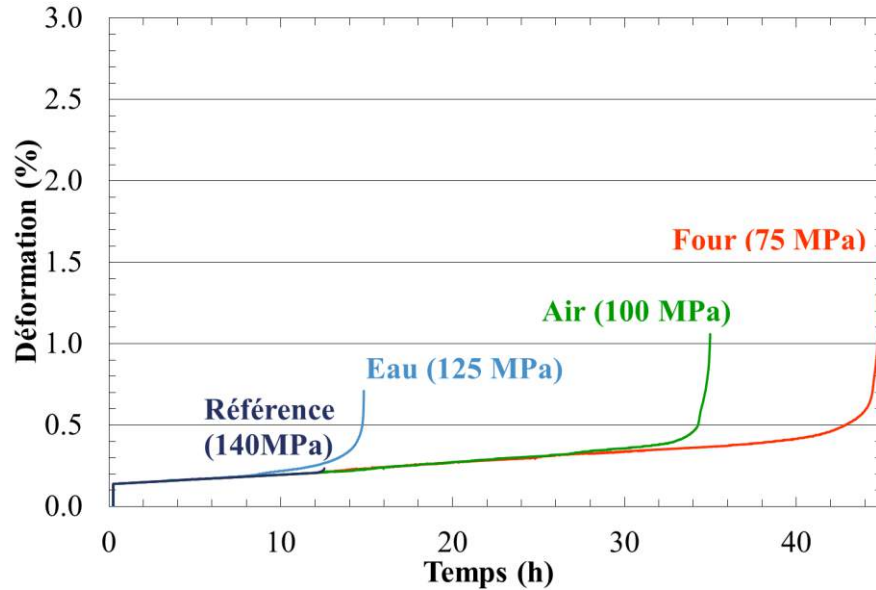


Figure V-13. Suivi de la déformation lors des essais de CSC effectués sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N). Comparaison des microstructures modèles, à déformation initiale équivalente ($70\% \sigma_{e10.2\%}$) dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) et de la microstructure de référence.

2.5. Discussion

Les matériaux modèles élaborés à partir de l'alliage de référence α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) sont significativement différents, d'un point de vue des microstructures, des propriétés mécaniques, de la résistance à la corrosion accélérée et de la résistance à la CSC dans les conditions choisies. L'évolution de ces propriétés est discutée ci-après.

2.5.1. Microstructures

Concernant les évolutions microstructurales avec la vitesse de refroidissement, les résultats sont conformes à la bibliographie. D'une part, la température de travail à chaud (750°C), proche du domaine $100\% \beta'$, permet une croissance des grains β' (Buron, 1977), mais celle-ci est limitée par la phase α restante. D'autre part, la vitesse de refroidissement influe sur le nombre et les sites de germination, ainsi que sur les directions de croissance de la phase α (Garg, et al., 2010) (Lee, et al., 2003) (Yasuda, et al., 1999) (Pugacheva, et al., 2006).

En ce sens-là, le refroidissement à l'air ambiant, estimé comme légèrement plus rapide que le refroidissement après filage des barres, permet d'obtenir une microstructure très similaire à la microstructure du robinet neuf. Après croissance des grains β' , les sites de précipitation sont nombreux et des directions de croissance privilégiées des grains α sont observées à cette vitesse de refroidissement. Une structure de Widmanstätten est formée.

Concernant les deux autres vitesses de refroidissement, les matériaux modèles obtenus permettent de balayer une gamme de microstructures pouvant légitimement encadrer l'ensemble des microstructures identifiées sur les composants de robinetterie gaz, en intensifiant la croissance de grains α équiaxes (Four) ou, au contraire, en multipliant le nombre de sites de germination et en favorisant une croissance aciculaire des grains α (Eau). La croissance de grains équiaxes peut

correspondre au cœur de pièces massives, refroidissant lentement après matriçage à chaud. Le refroidissement rapide peut correspondre à des parties fines du robinet, refroidissant rapidement.

Avec le refroidissement le plus lent (Four), le nombre de sites de germination de grains α est limité, et l'on observe une croissance des grains majoritairement équiaxes. L'équilibre thermodynamique en termes de proportion de phases α/β' à basse température est globalement respecté.

Avec le refroidissement le plus rapide (Eau), le nombre de sites de germination est plus important, la croissance des grains α est limitée et se fait selon des directions privilégiées, à l'origine de la forme aciculaire des grains. De plus, la vitesse de refroidissement étant élevée, cela permet de figer un état de haute température présentant une grande proportion de phase β .

L'étude d'un matériau 100% β' a été envisagée en effectuant un refroidissement plus rapide de l'état obtenu après maintien à 750°C. Ce refroidissement permettrait de figer instantanément l'état microstructural de haute température. Des essais complémentaires, pour lesquels une trempe à l'eau a été effectuée en partant de plus haute température (100% β) ont été réalisés mais une précipitation fine de phase α subsiste toujours aux joints de grains. Des trempes à l'azote liquide n'ont pas amélioré les résultats obtenus. Au contraire, ces trempes permettent une précipitation plus importante de la phase α , ce qui a été attribué à un phénomène de caléfaction. Des trempes à l'huile pourraient être envisagées pour étudier un matériau 100% β' .

2.5.2. Propriétés mécaniques

L'évolution des caractéristiques microstructurales observée peut expliquer les évolutions de propriétés mécaniques quantifiées par les essais de traction. En effet, les différences de comportement mécanique mises en évidence par les mesures de nanodureté pour la phase α et la phase β' , dont les proportions, tailles, formes et répartition varient avec la microstructure, devraient se traduire par des différences de comportement mécanique entre les différentes microstructures testées.

Les gros grains α et β' de la microstructure Four permettent une moins bonne répartition des contraintes entre grains et entre phases ce qui abaisse les propriétés générales (σ_{\max} ; $\sigma_{el0,2\%}$) par rapport aux autres microstructures comme pour les laitons α lorsque la taille de grains augmente. (Arnaud, et al., 2012).

Concernant la microstructure Eau, la grande proportion de phase β' , plus dure que la phase α (Arnaud, et al., 2012) (Cf. chapitre II.) confère une haute dureté à l'alliage et de bonnes propriétés générales (σ_{\max} ; $\sigma_{el0,2\%}$). Par ailleurs, la vitesse de trempe a aussi été identifiée par (Brown, 1959) comme facteur jouant un rôle sur le nombre de défauts (dislocations, lacunes) qui sont piégés lors de la transformation ordre-désordre ($\beta \rightarrow \beta'$). La trempe à l'eau permettrait de durcir le matériau en augmentant le nombre de défauts cristallins piégés.

La microstructure Air, qui présente des proportions de phase α/β' , tailles et acicularités de grains intermédiaires aux autres microstructures modèles a logiquement des propriétés mécaniques intermédiaires.

Par ailleurs, l'allongement à rupture, qui diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement, peut être relié à la forme aciculaire des grains α . La forme aciculaire des grains est supposée, lors d'une sollicitation extérieure, engendrer des concentrations de contraintes aux

interphases α/β' initiant plus rapidement les cupules autour de grains α et la rupture ductile de l'alliage. Le nombre de défauts cristallins peut également être déterminant.

Enfin, la comparaison avec les propriétés mécaniques de référence est intéressante. Un encadrement des propriétés mécaniques du matériau de référence par celles des microstructures correspondant aux refroidissements Air et Four était attendu car il s'agit de vitesse de refroidissement encadrant la vitesse de refroidissement présumée pour le matériau de référence mais cela n'est pas le cas. La spécificité microstructurale (petits grains équiaxes) du matériau de référence (matériau issu des barres de 65 mm de diamètre) ne semble pas être suffisante pour expliquer l'évolution des propriétés mécaniques. L'hypothèse est qu'un effet d'écroutissage des barres doit être pris en compte pour expliquer les plus fortes propriétés mécaniques de la microstructure de référence.

2.5.3. Cinétiques de dissolution

Les principales différences de comportement en corrosion accélérée dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) sont observées entre les microstructures modèles et la microstructure de référence. Les cinétiques de dissolution simultanée de la phase β' sont beaucoup moins fortes pour les matériaux modèles que pour le matériau de référence.

Les mécanismes de dissolution simultanée impliquent une dissolution complète de la phase β' . Ce processus est amorcé quelle que soit la microstructure. Ces mécanismes sont donc *a priori* similaires dans toutes les microstructures. En revanche, l'apparition du processus de dézincification est anticipée pour les microstructures modèles alors que les processus de dissolution simultanée sont fortement ralentis.

L'hypothèse développée pour expliquer l'anticipation de la dézincification repose sur les différences de continuité de la phase β' suivant la microstructure. Pour les structures aciculaires, la continuité de la phase β' est beaucoup moins évidente, ce qui peut générer une accumulation des produits de corrosion, (Cu, acidification) et permettre l'apparition d'un front de dézincification dès les premières 12h du test.

L'hypothèse précédente n'explique cependant pas pourquoi la dissolution simultanée ne continue pas à se propager aussi vite que dans la microstructure de référence après l'apparition du front de dézincification.

Comme pour expliquer les propriétés mécaniques du matériau de référence, un effet de l'écroutissage du matériau peut être pris en compte pour expliquer la différence pour ce qui concerne la cinétique de dissolution simultanée entre les microstructures modèles et la microstructure de référence. Comme proposé par (Du, et al., 2013) pour interpréter l'effet de pré-déformation des laitons sur leur comportement en corrosion et en CSC, un changement de la sous-structure des dislocations durant la déformation plastique peut être envisagé pour les laitons comme cela est observé pour d'autres alliages (Hou, et al., 2011). Ce changement faciliterait les processus de diffusion nécessaires à la dissolution simultanée. Les barres n'étant pas détensionnées après leurs filages à chaud et leurs calibrations à froid, un changement de la sous-structure des dislocations, causé par la déformation, expliquerait la sensibilité accrue de la phase β' de la microstructure de référence à la dissolution simultanée. Les observations par MET de la phase β' (Figure II-12), issue des barres correspondrait avec la présence d'une sous-structure de dislocations induite par la déformation. En effet, la présence de nombreux défauts (dislocations) est reportée sur le matériau de

référence. Pour ce qui concerne les cinétiques de dézincification, celles-ci sont peu modifiées : si la présence d'une structure de dislocations est supposée, elle ne semble pas impacter le mécanisme de dézincification.

2.5.4. Corrosion sous contrainte

Concernant le comportement en CSC des microstructures modèles, les études du comportement mécanique et de résistance à la corrosion accélérée peuvent être utilisées pour expliquer une partie des différences observées.

Pour les essais à chargement équivalent (140 MPa), le comportement en CSC de la microstructure Four se rapproche de celui obtenu pour la microstructure de référence pour de forts chargements mécaniques. Ces résultats sont cohérents avec l'abaissement important des propriétés mécaniques de la microstructure Four. En effet, un chargement à 140 MPa d'une éprouvette Four place le matériau dans le début du domaine plastique. Ce fort chargement conduit à la déformation de la phase β' et facilite l'initiation et la propagation de nombreuses fissures. Comme pour la microstructure de référence, un temps d'initiation court est observé, alors que la propagation se ferait par palier, du fait de la création de zones mortes liées à la présence des nombreuses fissures développées.

Concernant les autres microstructures (aciculaires), le chargement de 140 MPa correspond au domaine élastique des matériaux, mais cette valeur correspond à deux pourcentages différents de la limite d'élasticité pour les deux microstructures, ce qui peut expliquer les légers changements sur les temps d'initiation et de propagation des fissures. En effet, cela traduit un chargement de la phase β' différent.

Ensuite, la forme aciculaire des grains semble être à l'origine de caractéristiques communes pour ce qui concerne le comportement en CSC des deux microstructures modèles. En effet, l'endommagement généré suite à l'exposition au milieu nitrate est caractérisé par des fissures ramifiées similaires. L'hypothèse avancée est que les temps de propagation des fissures sont influencés par les grains α aciculaires qui ralentissent les processus de propagation de fissures à travers le matériau, provoquant des ramifications, des arrêts et des contournements de fissures dans les deux microstructures (Air/Eau).

Pour les essais à déformation équivalente (70% de la limite d'élasticité), l'effet de la microstructure reste significatif sur la résistance à la CSC.

On observe que le temps d'initiation des fissures augmente progressivement quand la vitesse de refroidissement diminue. Ce résultat peut être facilement relié au chargement mécanique vu par la microstructure. En revanche, dans tous les cas, les temps de propagation sont relativement longs par rapport à ceux de la microstructure de référence. D'une part, ces résultats semblent confirmer un effet de la microstructure, qui ici ralentirait les phénomènes de propagation de fissures : le rôle des grains α sur le chemin de propagation de la fissure semble confirmé. D'autre part, la spécificité de la phase β' écrouie à chaud par la mise en forme de la barre peut également participer à expliquer cette accélération des processus de propagation de fissures dans le matériau de référence comparativement au processus plus lent observé pour les microstructures modèles.

3. Analyse de l'effet des directions et plans de sollicitation

Le matériau de référence comportant une texture cristallographique et une distribution de grains particulière - ce qui joue en premier lieu sur les propriétés mécaniques (cf. Chapitre II ; Partie 2.) - les comportements en corrosion accélérée et en CSC sont attendus comme significativement différents en fonction des directions et plans de sollicitation. L'exposition du plan transversal à l'électrolyte et l'application de la sollicitation mécanique dans la direction transversale ont été préliminairement identifiées comme les sollicitations les plus critiques, vis-à-vis de la résistance du matériau de référence à la CSC. Ces conditions avaient été choisies pour l'étude des mécanismes de CSC dans le Chapitre IV. Le comportement du laiton dans ces conditions de sollicitations mécanique et environnementale a été comparé à celui du même matériau pour une exposition au milieu dans le plan longitudinal et une sollicitation mécanique dans la direction longitudinale. L'objectif est de mettre en évidence les différences de comportement des différentes parties du robinet selon qu'elles sont exposées au milieu selon le plan longitudinal ou transversal, et selon les directions de sollicitation mécanique (torsion de serrage...)

Les propriétés mécaniques mesurées lors de chargements dans les directions longitudinale et transversale ayant déjà été comparées dans le chapitre II qui présente le matériau de référence, l'analyse des cinétiques de dissolution 3.1 et celle du comportement en CSC 3.2 pour différentes conditions pour ce qui concerne les plans d'exposition au milieu et les directions d'application du chargement mécanique constituent la suite de ce travail.

3.1. Cinétique de dissolution du matériau de référence exposé dans un plan longitudinal

Préalablement à la quantification des cinétiques de dissolution pour une exposition au milieu nitrate du laiton dans le plan longitudinal, l'analyse du comportement électrochimique du matériau de référence exposé au milieu selon le plan longitudinal montre que l'exposition choisie n'influence pas de manière significative les mesures de potentiel libre (15 minutes) et les courbes de polarisation anodique.

Pour ce qui concerne les résultats des analyses des cinétiques de dissolution, la Figure 14a compare la progression des fronts de dissolution simultanée et de dézincification dans les conditions de corrosion accélérée de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) pour les deux types d'exposition. L'exposition dans le plan transversal est plus sévère que l'exposition dans le plan longitudinal : les cinétiques de dézincification sont plus fortes alors que les cinétiques de dissolution simultanée sont assez similaires.

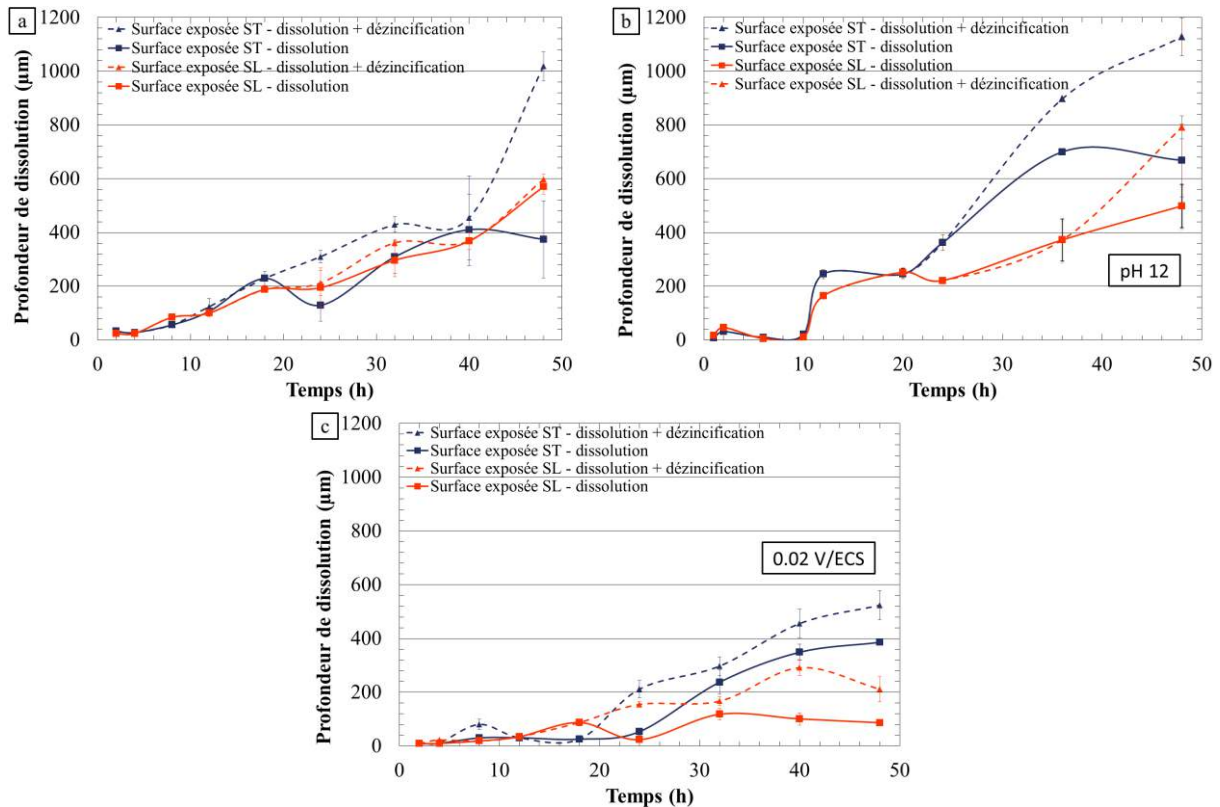


Figure V-14. Influence de la surface exposée au milieu sur les cinétiques de dissolution du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (a) dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M pH 11, 0.05 V/ECS) (b) à pH 12, au potentiel de rupture de la passivité 0.14 V/ECS (NaNO_3 0.5 M) (c) à plus faible potentiel, 0.02 V/ECS (NaNO_3 0.5 M pH 11)

Les différences de comportement entre une exposition du plan transversal et une exposition du plan longitudinal peuvent être également mises en évidence à pH 12, pour un potentiel choisi après la rupture de la passivité (Figure 14b) et à plus faible potentiel (Figure 14c) : on retrouve que les cinétiques de dissolution sont plus faibles pour une exposition au milieu du plan longitudinal par rapport à une exposition du plan transversal.

Ces résultats montrent que le test de corrosion accélérée peut être plus ou moins discriminant selon les conditions choisies. Les différences de comportement en corrosion selon le plan d'exposition et de propriétés mécaniques selon la direction de sollicitation suggèrent un comportement en CSC différent selon les conditions choisies, comportement qui a été quantifié dans la section suivante 3.2.

3.2. Résistance à la CSC en sollicitation longitudinale

3.2.1. Microstructure de référence

Une analyse comparative de la résistance à la CSC d'éprouvettes chargées dans la direction longitudinale et exposées à l'électrolyte dans le plan longitudinal par rapport aux conditions de sollicitation de référence (direction transversale et plan transversal) a été réalisée pour différents niveaux de chargement mécanique. Les résultats sont présentés sur la Figure V-15.

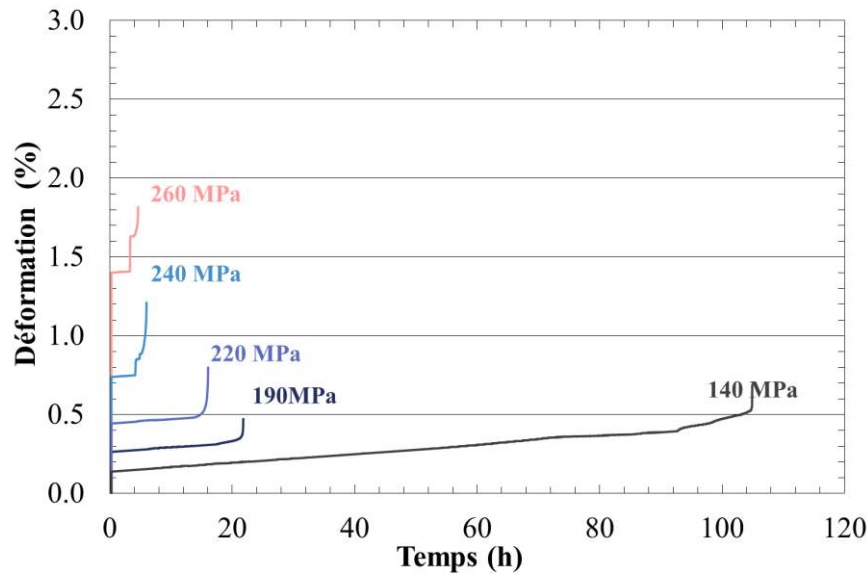


Figure V-15. Suivi de la déformation lors d'essais de CSC sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres 65 mm de diamètre dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) pour différents niveaux de chargement mécanique sur éprouvettes chargées dans la direction longitudinale et exposées à l'électrolyte dans le plan longitudinal

Dans les conditions de sollicitation testées ici, la résistance des éprouvettes à la CSC est très significativement augmentée par rapport aux sollicitations environnementales et mécaniques de référence (transversales).

On note par ailleurs que l'évolution du temps d'initiation des fissures avec le niveau de chargement mécanique est similaire à ce qui est observé avec les sollicitations de référence. Concernant l'évolution du temps de propagation, l'effet du niveau de chargement mécanique est moins significatif pour les conditions testées ici, puisque le temps de propagation est déjà relativement long pour de faibles charges. En revanche, comme pour les résultats des essais de CSC avec les sollicitations de référence, de plus fortes déformations à rupture sont observées avec les plus fortes charges, ainsi que des paliers de déformation associés à une propagation de fissure discontinue.

L'observation au MO des fissures développées et une première approche de quantification de cet endommagement montrent que d'une part, les fissures qui se propagent sont souvent stoppées et déviées par les grains α , alignés perpendiculairement au sens de propagation et que d'autre part, le nombre de fissures qui se propagent augmente avec la charge. Il semble donc que le ralentissement de la propagation des fissures lors d'une exposition dans le plan longitudinal est lié à la microstructure comme cela a été montré pour les microstructures modèles à grains aciculaires. Quant à la propagation de fissures discontinue, celle-ci peut être attribuée, comme pour les sollicitations transversales, à la création de zones mortes formées par la multiplication des fissures.

3.2.2. Microstructures modèles

Dans la continuité de l'analyse réalisée dans le paragraphe précédent pour la microstructure de référence, des essais de CSC ont été réalisés sur les microstructures modèles sollicitées dans la direction longitudinale et exposées au milieu selon le plan longitudinal. Les résultats obtenus sont analysés dans ce paragraphe 3.2.2.

Préalablement, les propriétés mécaniques (Figure V-16) des microstructures modèles ont été évaluées par des tests de traction.

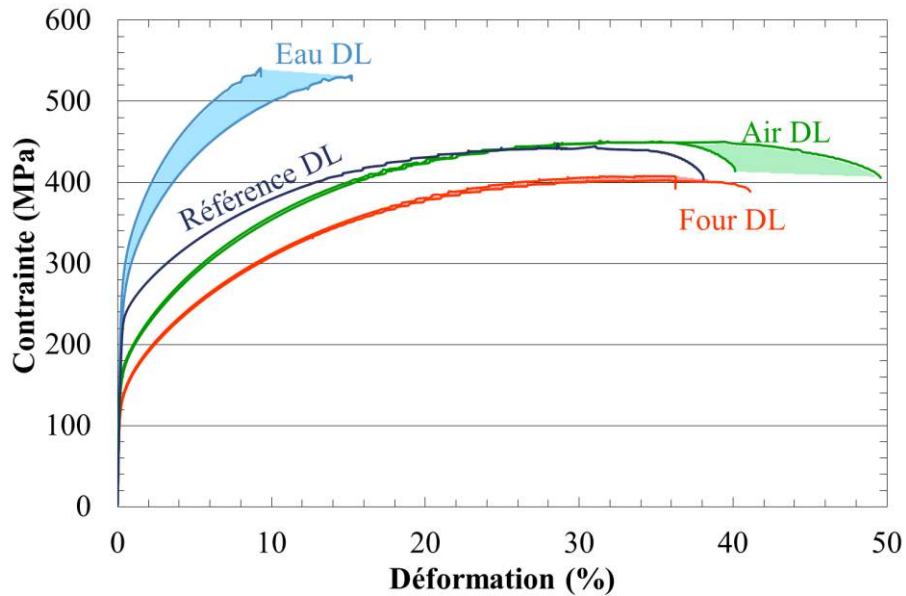


Figure V-16. Propriétés mécaniques en traction du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des microstructures modèles chargées mécaniquement dans la direction longitudinale.

Les résultats de la Figure V-16. confirment que l'effet de texture est conservé sur les microstructures élaborées à partir de prélèvements d'éprouvettes dans le plan longitudinal. Pour toutes les microstructures modèles, le comportement mécanique lors d'un test de traction dans la direction longitudinale est meilleur que le comportement lors d'un test de traction dans la direction transversale.

L'évolution des propriétés mécaniques avec la vitesse de refroidissement est en grande partie similaire à celle obtenue pour les éprouvettes soumises à un test de traction dans la direction transversale : on retrouve une augmentation de la limite d'élasticité et de la contrainte maximale avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. Concernant l'allongement à rupture, les variations observées sont plus complexes. L'allongement maximal est faible pour la microstructure Eau et sensiblement équivalent pour les autres microstructures.

Le comportement en CSC des microstructures modèles sollicitées mécaniquement dans la direction longitudinale est présenté sur la base du suivi des déformations lors des tests de CSC dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11 0.05V/ECS, 140MPa) sur la Figure V-17.

Pour ce qui concerne la résistance à la CSC des microstructures modèles sollicitées dans la direction longitudinale en fonction de la vitesse de refroidissement, une évolution similaire à celle observée pour les microstructures modèles sollicitées dans la direction transversale est mise en évidence.

La tenue à la CSC de la microstructure Four est la moins bonne, avec un temps d'initiation très faible. Pour cette même microstructure modèle, l'étape de propagation se caractérise par une déformation discontinue ; la déformation à rupture est importante comme dans le cas d'un chargement mécanique dans la direction transversale.

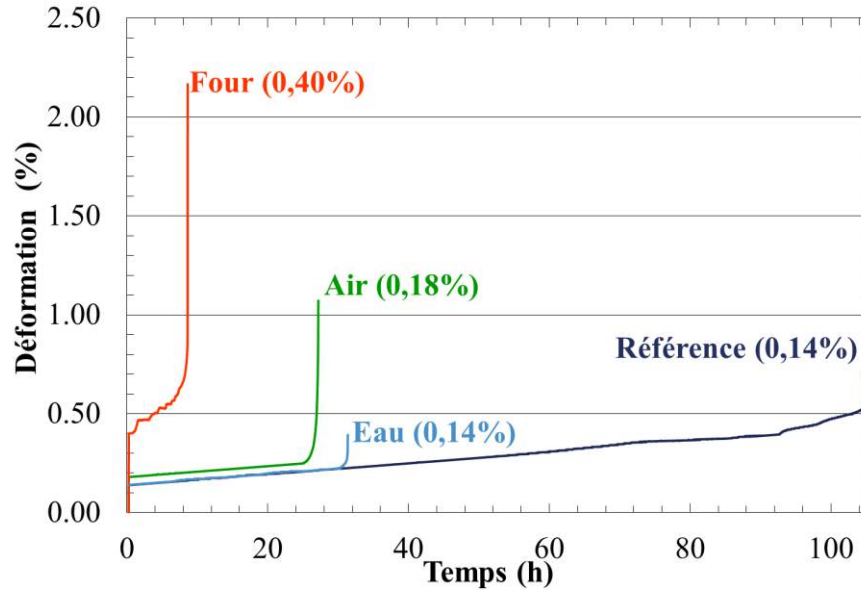


Figure V-17. Suivi de la déformation lors des essais de CSC effectués sur les microstructures modèles, à charge équivalente (140 MPa) dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS)

Concernant les autres microstructures, de type aciculaire (Air et Eau), leur résistance à la CSC est relativement réduite par rapport à la microstructure de référence, ce qui n'était pas le cas lorsque ces mêmes microstructures modèles étaient sollicitées dans la direction transversale.

3.3. Discussion

Les résultats obtenus pour les nouvelles conditions de sollicitation testées, à savoir une exposition au milieu nitrate des plans longitudinaux et un chargement mécanique appliqué dans la direction longitudinale, ont confirmé nos hypothèses. En effet, ces conditions sont moins destructrices pour le matériau que les conditions de référence (exposition du plan transversal et chargement dans la direction transversale).

Ces résultats corroborent ceux obtenus sur les microstructures modèles de la section 2.4 de ce chapitre, dans le sens où ils révèlent la capacité du test à être discriminant, cette fois vis-à-vis des différents types de sollicitations critiques des diverses microstructures.

3.3.1. Microstructures de référence

La texturation du matériau de référence dans le sens du filage affecte les propriétés mécaniques de l'alliage comme cela a été montré dans le Chapitre II. Partie 2. Les résultats décrits dans cette partie montrent que cette texturation affecte également les cinétiques de dissolution ainsi qu'à fortiori le comportement en CSC.

Les chemins préférentiels de dissolution et de propagation des fissures ont été identifiés (cf. Chapitre IV), dans la phase β' et à l'interphase α/β' concernant les fissures. Or, dans la microstructure de référence exposée au milieu selon le plan longitudinal, les chemins de continuité de la phase β' sont beaucoup plus tortueux. Ces discontinuités de phase β' peuvent expliquer d'une part, le ralentissement de la dissolution et d'autre part, celui de la propagation des fissures, dans des conditions de test équivalentes (NaNO_3 0.5 M pH 11, 0.05 V/ECS, 140 MPa) par rapport aux

sollicitations dites « transversales ». Telle qu'elle est distribuée, la phase α , plus résistante à la corrosion, joue un rôle de barrière et augmente la résistance à la corrosion.

Par ailleurs, l'application du chargement mécanique dans la direction longitudinale ne se traduit pas par une répartition des contraintes dans le matériau identique à ce qui est observé lors d'un chargement dans la direction transversale (cf. Chapitre II Partie 2.). Lors d'un chargement dans la direction longitudinale, la distribution de phase α , caractérisée par des continuités de phase α dans cette même direction permet une répartition de la déformation de manière équivalente dans les deux phases (Modèle de Voigt) et donc un meilleur chargement de la phase α , soulageant la phase β' . Dans le cas d'un chargement transversal, les déformations ne sont pas comparables contrairement au cas précédent et, dans ce cas, conformément au Modèle de Reuss, les contraintes sont équivalentes entre phase α et phase β' . Ces différences de chargement expliquent les différences de comportement mécanique et de sensibilité à la CSC.

De plus, la densité d'interphases α/β' perpendiculaires à la direction de sollicitation est relativement plus faible lors d'un chargement dans la direction longitudinale du fait de la distribution des grains α en colonnes. Les chemins de propagation préférentiels des fissures de CSC étant les interphases α/β' perpendiculaires à la direction de chargement et les grains α étant des freins à la propagation des fissures, la phase α peut considérablement accroître la résistance à la CSC du matériau selon la façon dont elle est distribuée, en plus d'avoir un effet isolé sur les propriétés en traction et de résistance à la corrosion accélérée.

Enfin, le nombre de joints de grains β'/β' parallèles à la direction longitudinale est également plus important comparativement à ce qui est observé dans la direction transversale. Les analyses de la morphologie des fissures montrent que ces joints de grains peuvent potentiellement arrêter les fissures (cf. Figure IV-20). Ces observations contribuent à expliquer la meilleure résistance à la CSC observée lors de sollicitations « longitudinales ».

3.3.2. Microstructures modèles

L'effet de texture, présent sur le matériau de référence, est conservé pour les microstructures modèles sollicitées dans la direction longitudinale. Ce résultat était attendu car la texturation de la phase β' présente sur le matériau de référence n'est pas détruite par le traitement thermique. Celle-ci peut même être accentuée par la croissance des grains β' observée dans la direction longitudinale. De plus, même si la nature et le nombre de sites de germination de la phase α varient avec la vitesse de refroidissement, la précipitation de grains α reste dépendante des orientations de la phase mère β' . La forme potentiellement aciculaire des grains α dépend également des orientations de la phase mère β' (Lee, et al., 2003), ce qui explique de forts effets de texture persistants pour les matériaux modèles.

La conservation d'au moins une partie de la texturation du matériau de référence génère en premier lieu les différences de propriétés mécaniques observées. Quelle que soit la forme des grains α , la déformation à rupture des microstructures sollicitées dans la direction longitudinale est meilleure. L'hypothèse est donc que l'allongement des grains β' confère au laiton de meilleures propriétés mécaniques quand il est sollicité dans la direction longitudinale en relation avec une diminution du nombre de joints de grains perpendiculaires à la direction de sollicitation et avec les moins grandes incompatibilités de déformation entre grains β' .

3. Analyse de l'effet des directions et plans de sollicitation

Concernant l'augmentation des propriétés mécaniques du matériau sollicité ($\sigma_{el0.2\%}$, σ_{max}) dans la direction longitudinale avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement, celle-ci peut être expliquée en invoquant les mêmes raisons que celles avancées pour les résultats obtenus dans les conditions de sollicitation dites « transversales » (cf. 2.2).

Enfin, comme cela est suggéré par les tests de traction dans la direction transversale, l'allongement à rupture, pratiquement semblable pour les microstructures Air, Référence, Four, pourrait être limité par la texture de la phase β' , plutôt que par les grains α , dont la morphologie est très différente dans ces trois microstructures.

Pour ce qui concerne les cinétiques de dissolution, le nombre d'essais réalisés est réduit par rapport à ce qui avait été fait pour les conditions dites « transversales », mais, qualitativement sur quelques points de mesures, peu de différences sont observables entre les expositions de surface dans le plan transversal et celles dans le plan longitudinal dans les conditions de référence. L'effet de la distribution de la phase α étant moins fort sur les microstructures modèles que sur la microstructure de référence, cela peut expliquer l'absence de différence.

Le comportement en CSC des microstructures modèles est conforme à ce qui était attendu de par l'évolution des propriétés mécaniques.

La microstructure Four est globalement la moins résistante, car ses moins bonnes propriétés mécaniques la placent au début du domaine plastique pour une contrainte de 140 MPa utilisée lors du test de CSC. Le temps d'initiation observé est donc relativement court, tandis que la propagation des fissures est lente et discontinue ce qui se traduit par des paliers de déformation et une déformation à rupture relativement importante.

Pour les microstructures aciculaires (Air, Eau), le comportement en CSC est caractérisé par un temps d'initiation long, conforme à une sollicitation dans le domaine élastique tandis que le temps de propagation est important. Ce temps de propagation est cohérent avec la complexité de propagation de la fissure générée par les formes aciculaires et la distribution des grains α empêchant une continuité de phase β' ou d'interphase α/β' dans la direction perpendiculaire à la sollicitation mécanique. La propagation des fissures est donc ralentie comme pour les microstructures modèles sollicitées transversalement.

Globalement, les temps à rupture mesurés pour les microstructures modèles sont diminués par rapport à la microstructure de référence sollicitée dans la direction longitudinale. La principale hypothèse avancée pour expliquer ce résultat est la suppression de l'effet de renfort qu'apportent les colonnes de phase α dans la microstructure de référence sollicitée dans la direction longitudinale. Cependant, toutes les microstructures modèles ont un meilleur comportement quand elles sont sollicitées dans la direction longitudinale par rapport à une sollicitation dans la direction transversale. L'allongement des grains β' dans la direction longitudinale, augmentant la densité de joints de grains parallèles à la sollicitation mécanique, permet d'expliquer une fois encore, en partie, la résistance plus grande de la microstructure à la CSC.

Les résultats sur les microstructures modèles ont mis en avant des différences significatives entre les microstructures modèles elles-mêmes et la microstructure de référence. D'une part, l'aspect microstructural (distribution, taille et forme de grains α) apparaît comme un paramètre de 1^{er} ordre. D'autre part, l'effet de l'érouissage initial peut être postulé comme un second paramètre de premier

ordre expliquant en partie des différences de comportement mécanique et de comportements en CSC importantes entre les microstructures modèles et le matériau de référence. Dans le but de confirmer cette hypothèse, la partie 4. de ce chapitre analyse l'effet de l'écroissage sur le comportement en CSC de l'alliage.

4. Analyse de l'effet de l'écroissage

L'écroissage du matériau peut résulter d'une déformation à chaud (matriçage du composant de robinetterie, filage des barres) ou d'une déformation à froid (grenailage/ébavurage des composants de robinetterie gaz après matriçage, calibration des barres de matriçage après filage). Ces divers écroissages ont pu être corrélés à une augmentation de la dureté des barres et des composants de robinetterie en bord de pièce, ainsi qu'à une augmentation des propriétés en traction des éprouvettes prélevées en bord des barres.

L'effet du taux d'écroissage sur le comportement en CSC a été évalué sur deux types de matériaux contenant soit :

- Un écroissage résiduel lié à la mise en forme des barres, observé en bord des barres de matriçage de 65 mm de diamètre. (4.1)
- Un écroissage additionnel, effectué par pré-traction sur la microstructure de référence dans la direction transversale (4.2)

Dans les deux cas, aucun traitement de revenu n'est effectué sur les éprouvettes testées en CSC à taux d'écroissage variables puisqu'il s'agit d'étudier l'effet d'un écroissage représentatif des pièces utilisées en service qui ne subissent dans la plupart des cas, aucun détensionnement.

4.1. Résistance à la CSC du matériau de référence prélevé en bord de barre

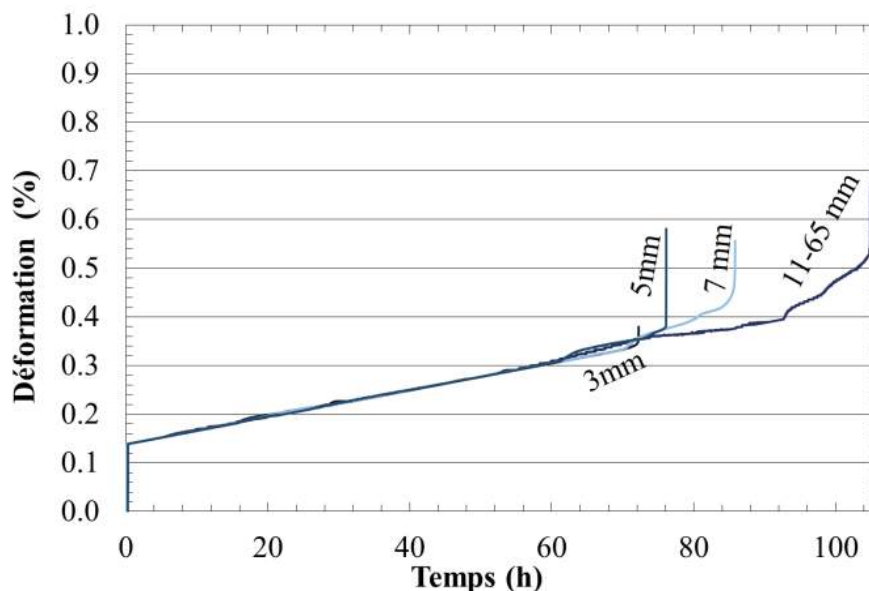


Figure V-18. Suivi de la déformation du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) lors des essais de CSC effectués sur les matériaux prélevés en bord de barres de 65 mm de diamètre, dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) à 140 MPa. Les éprouvettes sont prélevées à des distances croissantes (3, 5, 7 et 11-65 mm) du bord des barres.

L'analyse du comportement en CSC des éprouvettes prélevées en bord de barre permet d'évaluer l'effet d'un écroissage sur la résistance à la CSC du matériau grâce au prélèvement d'éprouvettes de plus en plus proches du bord.

Les propriétés mécaniques de ces éprouvettes prélevées dans la direction longitudinale sont décrites dans le Chapitre II présentant le matériau de référence. Globalement, en se rapprochant du bord des barres, le matériau a de meilleures propriétés générales (limite d'élasticité et contrainte maximale) mais un abattement de l'allongement à rupture est observé.

La résistance à la CSC des éprouvettes prélevées en bord de barre (3 à 7 mm du bord) est présentée sur la base de l'étude de l'évolution de la déformation en fonction du temps (Figure 18) lors d'essais de CSC en condition de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS), les éprouvettes ayant été exposées au milieu nitrate dans le plan longitudinal et chargées mécaniquement dans la direction longitudinale. Le comportement du cœur des barres (11 à 65 mm) est également reporté.

Les résultats mettent en évidence que plus l'éprouvette est prélevée en bord, donc plus le taux d'écroissage est élevé, plus le temps d'initiation des fissures est faible. Le temps de propagation des fissures est également diminué mais seulement pour le plus fort d'écroissage (prélèvement à 3 mm du bord)

4.2. Résistance du matériau de référence à un écroissage additionnel

L'analyse de l'effet de l'écroissage sur le comportement en CSC du matériau a été poursuivie par la réalisation d'essais de CSC sur éprouvettes pré-déformées dans la direction transversale.

La préparation d'éprouvettes à écroissage additionnel contrôlé est réalisée par traction à 10^{-3} s^{-1} pour atteindre des valeurs de pré-déformation de 2%, 5%, 10 %, 15%. La surface des éprouvettes est ensuite re-standardisée par polissage (4000 SiC) puis l'éprouvette est soumise aux conditions de référence des essais de CSC (NaNO_3 0.5 M pH 11 0.05 V/ECS) à 140 MPa.

Les résultats sont présentés sur la Figure V-19 sur la base de l'analyse de la déformation de l'éprouvette en fonction du temps lors d'essais de CSC.

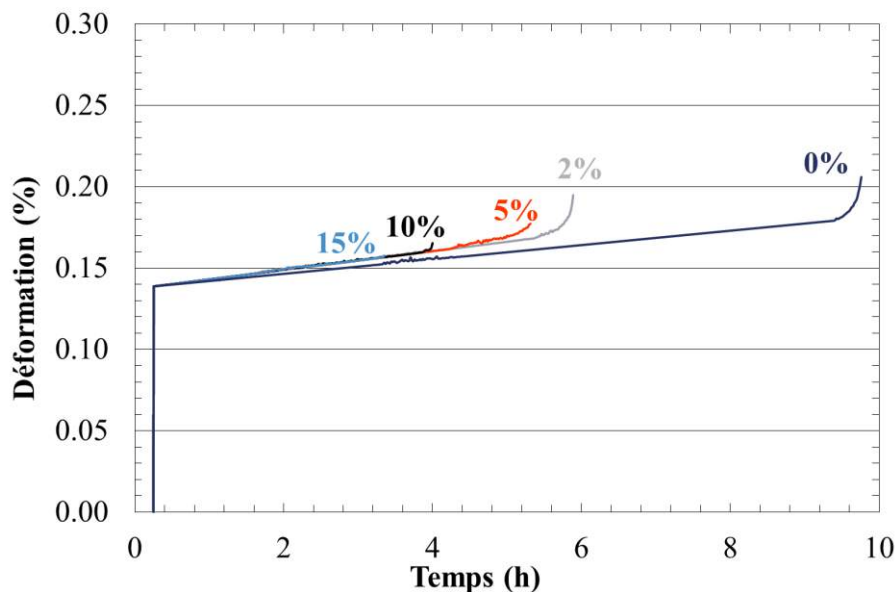


Figure V-19. Suivi de la déformation lors des essais de CSC effectués sur le laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre - avec un écroissage additionnel apporté par pré-déformation, à charge équivalente (140 MPa) dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS)

Les résultats montrent un effet significatif de l'écroissage additionnel sur la résistance à la CSC du matériau de référence sollicité en CSC dans les conditions de référence. Les temps à rupture diminuent sensiblement avec la pré-déformation. Les temps d'initiation des fissures diminuent globalement avec le taux d'écroissage additionnel dès les premiers pourcents de pré-déformation, alors que le temps de propagation diminue pour les plus fortes pré-déformations.

Un abattement très significatif de la résistance à la CSC est observé pour une faible pré-déformation de 2% ; l'évolution de la résistance à la CSC est plus limitée ensuite.

4.3. Discussion

L'ensemble des résultats obtenus pour ce qui concerne l'effet de l'écroissage sur le comportement en CSC du laiton montre que le matériau est d'autant plus sensible aux phénomènes de CSC qu'il est écroui.

Pour le matériau prélevé en bord de barre, il s'agit d'un écroissage multi-axial qui augmente à la fois la limite élastique du matériau et sa contrainte maximale. Ces augmentations de propriétés mécaniques ne se traduisent pourtant pas par une amélioration du comportement en CSC. Pour le matériau à écroissage additionnel, seule la limite élastique est augmentée par l'écroissage mais là encore le comportement en CSC n'est pas amélioré.

Dans les deux cas, l'écroissage réduit l'allongement à rupture du composant. L'écroissage est connu pour durcir le matériau par l'immobilisation progressive des dislocations jusqu'à leur arrêt complet. Pour de faibles taux d'écroissage, les dislocations restent assez mobiles et peuvent glisser sur de longues distances. Au fur et à mesure de l'écroissage, elles s'immobilisent sur les joints de grains et sur les précipités qui sont des obstacles à leur mouvement. La densité de défauts ponctuels augmente également lors de l'écroissage. Ces phénomènes abaissent donc l'allongement à rupture.

L'allongement à rupture et le comportement en CSC du matériau ayant une évolution similaire, l'évolution de la structure des dislocations dans le matériau pourrait donc être un facteur de premier ordre sur son comportement en CSC.

En ce sens, les dislocations peuvent constituer un chemin préférentiel de diffusion. La présence d'une structure de dislocations complexe, avec des dislocations plus nombreuses au sein de la phase β' après écroissage, faciliterait le processus de dissolution anodique identifié comme un moteur pour l'initiation de fissures de CSC comme pour leur propagation. La morphologie de ces structures de dislocations a été étudiée par (Yamagata, et al., 1976) en fonction des déformations d'un laiton β' . (Kajiwara, et al., 1982) a également montré l'existence de structures de dislocation qui est fonction d'une transformation martensitique inverse dans un laiton Cu-37.65 (%at Zn). Les alliages de cuivre sont connus pour former des structures cellulaires de dislocations pour des sollicitations mécaniques diverses (Fatigue (Lukas, et al., 1970), fluage (Hasegawa, et al.)). Cette surstructure de dislocations est sérieusement envisageable dans notre matériau, d'une part par les données bibliographiques précédentes et par les observations MET, et MO (lamelles).

Plus globalement, des résultats similaires pour ce qui concerne l'effet d'une pré-déformation sur le comportement des laitons sont observés par (Du, et al., 2013). Les auteurs rapportent que des éprouvettes de laiton (H62 - %mass Cu62.5, P0.005, Pb0.01, Bi0.01, Fe0.008, Ni0.005, Al0.12, Zn Balance) pré-déformées à 3%, 6% et 9% ont une résistance à la CSC moins élevée, ce qui se traduit par un allongement à rupture plus faible lors d'essais de traction lente (SSRT). Cette pré-déformation est corrélée à un comportement électrochimique moins noble du matériau écroui, attribué à un

changement de la sous-structure de dislocations induite par la déformation plastique. D'autres auteurs ont également montré que la sensibilité à la CSC était affectée par les déformations à froid (McEvily, et al., 1965), (Malki, et al., 1999), (Ulaganathan, et al., 2014). Les auteurs montrent que la déformation à froid permet de générer un champ hétérogène de dislocations à l'origine des concentrations locales de contraintes et de déformation. La diminution de la résistance à la CSC observée du matériau écroui est donc cohérente.

Enfin, des contraintes résiduelles de mise en forme sont présentes dans le matériau, s'il n'est pas détensionné, ce qui élève le niveau de contraintes réel vu par ce dernier lors de son chargement mécanique. Cela explique encore la diminution de la résistance à la CSC. Cependant (Ulaganathan, et al., 2014) ont montré que les chemins de propagation de fissures ne sont pas forcément liés aux zones de concentration maximale de contraintes et de déformation dues à la déformation à froid, car d'autres facteurs peuvent être prépondérants comme la charge nominale et l'orientation des joints de grains. Le paramètre écrouissage reste cependant un facteur déterminant et, au moins dans le cadre des essais réalisés, semble défavorable en terme de résistance à la CSC du laiton étudié.

5. Caractère discriminant du test de CSC

Les essais de CSC menés lors de l'étude présentent un panel de comportements vis-à-vis de la CSC du laiton étudié en fonction de sa microstructure et des conditions de sollicitation. Dans la majorité des cas, le test s'est avéré assez sévère pour mener à la rupture du matériau.

La Figure V-20. récapitule les effets du niveau de chargement mécanique, de la pré-corrosion et de la pré-déformation sur les temps d'initiation et de propagation de fissures en conditions de CSC sur le matériau de référence en sollicitations dites « transversales ». Dans tous les cas, le temps d'initiation semble être le temps critique, déterminant en première approche, la résistance à la CSC du matériau de référence. En effet, le temps d'initiation est généralement beaucoup plus important que le temps de propagation et il s'agit du temps le plus impacté par les variations des différents facteurs étudiés.

L'exposition préliminaire du matériau à l'environnement corrosif, de fortes charges et une pré-déformation sont autant de paramètres sensibilisant le matériau à la rupture. La pré-corrosion et la pré-déformation sont deux paramètres permettant le mouvement des dislocations (mécanismes de déformation plastique, et de dissolution simultanée créant des lacunes). Concernant le chargement mécanique, de faibles charges déterminent le niveau de mise en tension élastique de la maille cristalline ce qui modifie principalement le temps d'initiation des fissures, alors que des charges plus élevées, dans le domaine plastique, semblent impacter en plus le temps de propagation des fissures. Cette dernière remarque peut encore une fois être reliée au mouvement des dislocations. L'hypothèse est que les concentrations de dislocations sont des chemins préférentiels de diffusion et des zones de concentrations de contrainte : elles jouent donc un rôle de premier ordre sur le mécanisme de CSC.

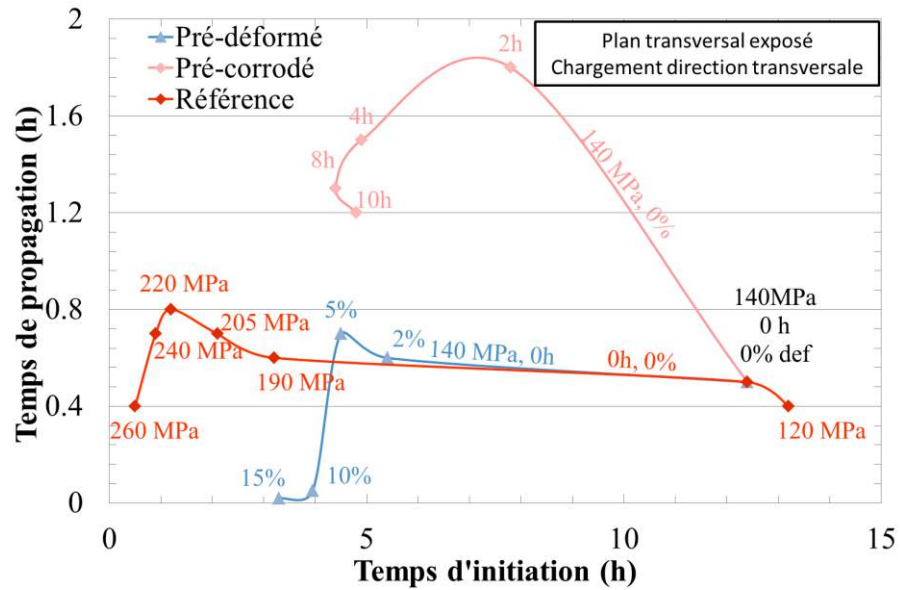


Figure V-20. Evolution des temps d'initiation et de propagation de fissures à travers le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre en conditions de référence, et sollicité dans la direction transversale (NaNO_3 0.5 M pH 11 0.05 V/ECS) (1) avec une pré-exposition au milieu nitrate (2) avec une pré-déformation et (3) selon le niveau de chargement mécanique.

La Figure V-21 récapitule les effets de l'érouissage lié à la mise en forme et de la charge sur l'évolution des temps d'initiation et de propagation des fissures sur le matériau de référence sollicité dans la direction longitudinale.

Globalement, un effet de la charge similaire sur la tenue à la CSC est observé pour ces sollicitations longitudinales par comparaison aux résultats obtenus pour une sollicitation dans la direction transversale, bien que proportionnellement l'abattement de la tenue en corrosion soit bien plus important avec l'augmentation de la charge pour une sollicitation dans la direction longitudinale.

L'effet de l'érouissage observé est similaire à l'effet d'une pré-déformation dans la direction transversale avec une diminution du temps d'initiation et du temps de propagation des fissures. Cependant, l'abattement de la résistance à la CSC est plus limité ici. Comme pour l'effet d'une pré-déformation, globalement, les faibles taux d'érouissage diminuent le temps d'initiation (7mm) des fissures, alors que les plus forts taux d'érouissage abaissent essentiellement le temps de propagation (5 et 3 mm)

Dans ce sens l'hypothèse est que les faibles taux d'érouissage impliquent essentiellement la création de contraintes résiduelles de 2^{ème} et 3^{ème} ordre inhibant le retour élastique de certains grains ou d'ensemble de grains, ce qui diminue le temps d'initiation. Pour les forts taux d'érouissage, des structures de dislocations peuvent être créées dans le matériau ce qui permet une propagation des fissures plus rapide.

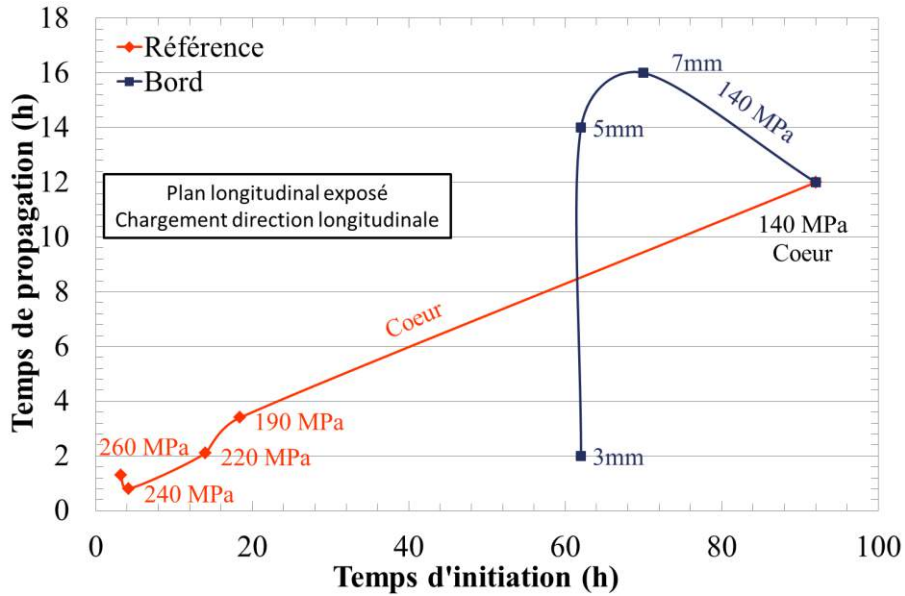


Figure V-21. Evolution des temps d'initiation et de propagation des fissures du matériau de référence α, β' (CuZn40Pb2) CW617N issu des barres de 65 mm de diamètre en conditions de référence (NaNO_3 0.5 M pH 11 0.05 V/ECS) et sollicité dans la direction longitudinale (NaNO_3 0.5 M pH 11 0.05 V/ECS) avec (1) l'écrouissage résiduel de bord de barre (2) le niveau de chargement

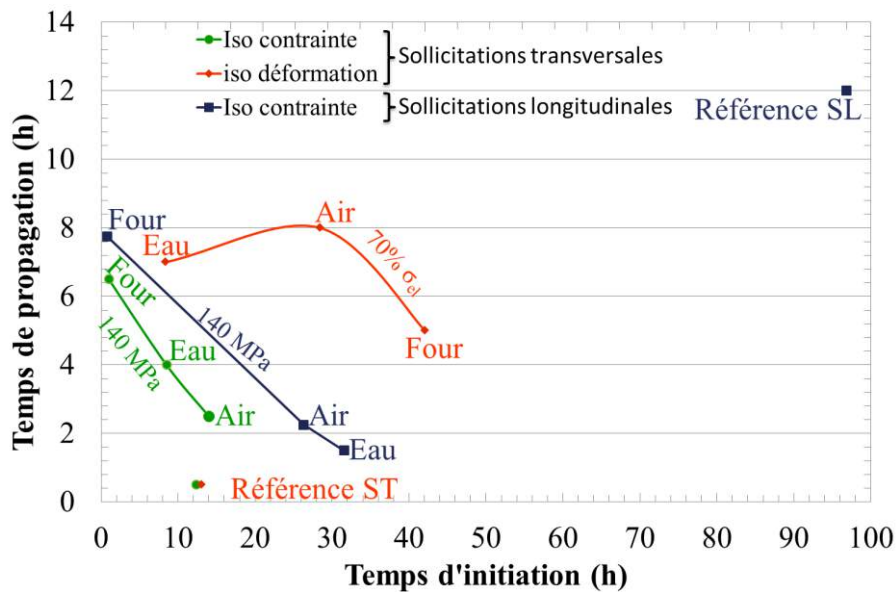


Figure V-22. Evolution des temps d'initiation et de propagation de fissures à travers les microstructures modèles et de référence, du laiton α, β' (CuZn40Pb2) CW617N en conditions de CSC de référence (NaNO_3 0.5 M pH 11 0.05 V/ECS) (1) iso-contrainte avec une sollicitation dans la direction transversale (2) iso-contrainte avec une sollicitation dans la direction longitudinale (3) iso-déformation avec une sollicitation dans la direction transversale.

Enfin, la Figure 22 récapitule les effets de microstructure sur les temps d'initiation et de propagation des fissures. Globalement le paramètre microstructure joue un rôle important à la fois sur les temps d'initiation et de propagation des fissures. La criticité d'une microstructure vis-à-vis de la résistance à la CSC du laiton dépend des conditions de sollicitation, même si la microstructure de référence sollicitée dans la direction longitudinale de référence reste de loin la microstructure la plus

résistante. La distribution et la morphologie des grains α , pouvant mener à une meilleure répartition des contraintes, à faire barrière à la corrosion et à stopper les fissures, sont identifiées comme des paramètres clés de la résistance à la CSC du laiton étudié. La résistance à la CSC du matériau de référence reste singulière vis-à-vis des autres microstructures : elle pourrait être reliée à l'écroissage du matériau et à la distribution particulière des grains α . Quant aux microstructures modèles, elles mettent en lumière l'influence d'autres paramètres microstructuraux.

Conclusion

Le chapitre V. a permis de montrer les réponses au test de corrosion accélérée et de CSC que peut donner un état métallurgique donné.

L'histoire thermo-mécanique des composants de robinetterie conditionne la spécificité des microstructures et des taux d'écroissage présents dans les composants mis en service. Le matricage (spécificité du refroidissement) et l'ébavurage/grenaillage donnent les principaux changements d'états métallurgiques. L'absence de traitement thermique après mise en forme des composants maximise la spécificité de l'état métallurgique utilisé.

La vitesse de refroidissement des pièces en laiton après travail à chaud influence significativement la morphologie des grains α et β' . Cette morphologie impacte la résistance à la CSC du matériau. La taille, l'acicularité, la distribution des grains conditionnent la répartition des contraintes et la continuité de phase β' . Ces paramètres influent sur le comportement en CSC parce que, selon la microstructure, d'une part, on chargera mécaniquement plus ou moins la phase β' et les interphases α/β' et d'autre part les chemins de propagation de la dissolution et de la fissuration à travers le matériau seront plus ou moins complexes.

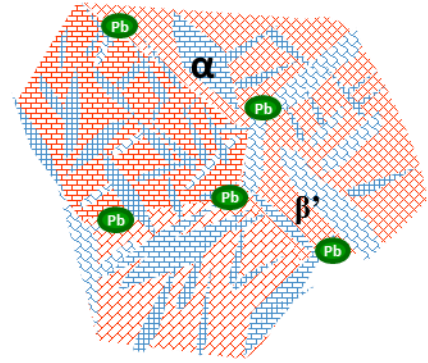
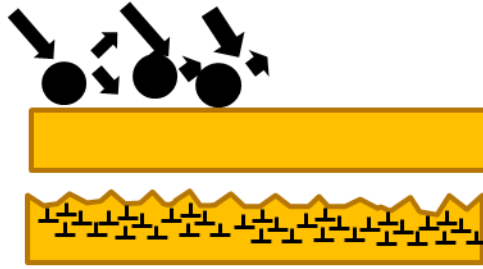
L'écroissage du matériau, (présent en bord de barre, et supplémentaire obtenu par pré-traction) diminue la résistance à la corrosion et à la corrosion sous contrainte du matériau. L'écroissage du matériau conditionne la présence de contraintes résiduelles internes dans le matériau ainsi que la structure des dislocations présentes dans le matériau. Ces deux paramètres influencent significativement l'initiation et la propagation de fissures. En effet, la présence de contraintes résiduelles permet de diminuer la contrainte nominale externe nécessaire à l'initiation de fissures et, selon les structures de dislocations, il est plus ou moins facile de créer des chemins préférentiels de diffusion qui facilitent les mécanismes de corrosion (dissolution anodique) et de CSC (mobilité de surface).

Une synthèse graphique du chapitre est proposée en page suivante.

Perspectives

En somme, les paramètres caractéristiques du triptyque environnement-matériau-mécanique sont identifiés comme des facteurs de 1^{er} ordre jouant sur la résistance du matériau au test de CSC élaboré, ce qui confère au test un caractère discriminant.

Plus précisément, d'une part les paramètres matériau et mécanique sont des paramètres intrinsèques à la fabrication et au montage du composant de robinetterie. La sensibilité du test à ces paramètres est un gage de succès dans l'identification des pièces défectueuses. D'autre part, les paramètres environnementaux (pH, concentration en NaNO_3 , pré-corrosion, potentiel) sont des paramètres externes potentiellement ajustables pour optimiser la durée du test et son caractère discriminant.

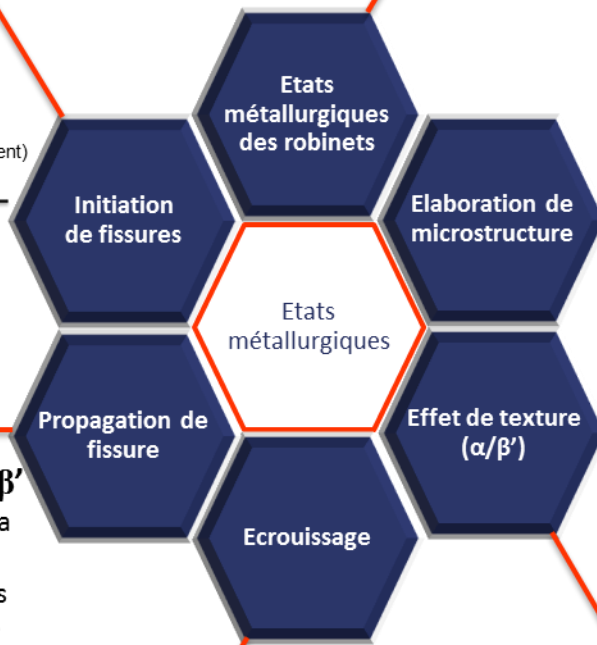
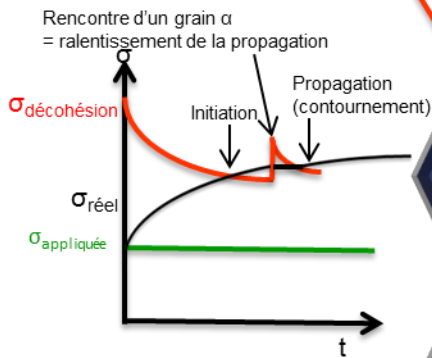


01 Fonction de la contrainte interne β'

- Répartition des contraintes (α/β') en fonction de la microstructure
- Niveau de contrainte nominale influence les temps d'initiation

02 Histoire thermomécanique

- Hétérogénéité du composant (bord-cœur, matricé-décolleté)
- Structure de Widmanstätten du corps matricé
- Ecrouissage de surface fort par ébavurage/grenaillage

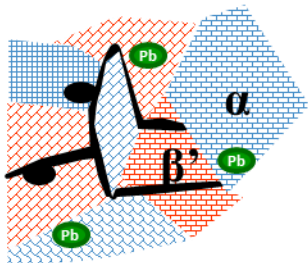


03 Utilisation de différentes vitesses de refroidissement

- Gamme large de vitesses (trempe eau - refroidissement four)
- Structure de Widmanstätten obtenue
- Représentativité des microstructures vis-à-vis des composants de robinetterie

06 Continuité de la phase β'

- Grains α freinent ou stoppent la propagation de fissure
- Ramification \rightarrow plusieurs fronts de concentration de contrainte
- Multiplicité des propagations \rightarrow relaxation de contrainte



05 Affaiblissement de la phase β'

- Alimentation en dislocations : chemin de diffusion \rightarrow accélérateur corrosion
- Contraintes résiduelles \rightarrow accélérateur CSC
- Fort écrouissage : structure de dislocations \rightarrow accélérateur CSC

04 Phase α barrière et mécaniquement portante

- Portance mécanique vis-à-vis de β'
- Couche anticorrosion
- Effet du nombre d'interphases α/β' parallèles à la direction de propagation de fissure \rightarrow accélérateur CSC
- Effet du nombre de joints de grains β'/β' perpendiculaires à la sollicitation \rightarrow ralentisseur CSC

6. Références

- Arnaud, D., et al. 2012.** *Propriétés du cuivre et de ses alliages*. s.l. : Techniques de l'ingénieur, 2012.
- Brown, N. 1959.** The cause of the strengthening in quenched beta brass. *Acta metallurgica*. 1959, Vol. 7, 3, pp. 210-215.
- Buron, C. 1977.** Contribution à l'étude de certains types de transformations structurales dans les laitons. *Thèse de doctorat*. 1977.
- Du, X.S., et al. 2013.** Pre-strain enhances film rupture to promote SCC of brass in Mattsson's solution - A proposal for a film-rupture-induced SCC mechanism. *Corrosion Science*. 2013, Vol. 69, pp. 302-310.
- Garg, R., Ranganathan, S. et Suwas, S. 2010.** Effect of mode of rolling on development of texture and microstructure in two-phase ($\alpha+\beta$) brass. *Materials Science and Engineering*. 2010, Vol. A527, pp. 4582-4592.
- Hasegawa, T., Ikeuchi, Y. et Karashima, S.** Internal stress and dislocation structure during sigmoidal transient creep of a copper-16 at.-% Aluminium Alloy. *Metal Science*. Vol. 6, 1, pp. 78-82.
- Hou, J., et al. 2011.** Effects of cold working path, grain boundary microstructure and SCC in alloy 600. *Corrosion Science*. 2011, Vol. 53, 9, pp. 2956-2962.
- Kajiwara, S. et Kikuchi, T. 1982.** Dislocation structures produced by reverse martensitic transformation in a Cu-Zn alloy. *Acta metallurgica*. 1982, Vol. 30, pp. 589-598.
- Lee, S. Y., et al. 2003.** Effect of thermomechanical processing on grain boundary characteristics in two phase brass. *Materials Science and Engineering*. 2003, Vol. A363, pp. 307-315.
- Lukas, P. et Klesnil, M. 1970.** Dislocation structures in fatigued CuZn single crystals. *Physica status solidi (b)*. 1970, Vol. 37, 2, pp. 833-842.
- Malki, B., Legris, A. et Gorse, D. 1999.** Threshold stress for crack initiation in yellow brass immersed in sodium nitrite solutions. *Corrosion Science*. 1999, Vol. 41, 6, pp. 1031-1035.
- McEvily, A.J. et Bond, A.P. 1965.** On the initiation and growth of stress corrosion cracks in tarnished brass. *Journal of the electrochemical society*. 1965, Vol. 112, 2, pp. 131-138.
- Pugacheva, N. B., et al. 2006.** Structural and phase transformation in $\alpha + \beta$ brasses. *Metally*. Pleiades Publishing, 2006, Vol. 2006, 3, pp. 239-248.
- Ulaganathan, J. et Newman, R.C. 2014.** The role of local strains from prior cold work on SCC of alpha-brass in Mattsson's solution. *Materials Characterization*. 2014, Vol. 92, pp. 127-137.
- Yamagata, T., Yoshida, H. et Fukuzawa, Y. 1976.** Glide properties and dislocation structure of beta-brass single crystals. *Transactions of the Japan Institute of Metals*. 1976, Vol. 17, 7, pp. 393-402.
- Yasuda, H.Y., Sakata, T. et Umakoshi, Y. 1999.** Variant selection in transformation texture from β to α phase in Cu-40 Mass% Zn alloy. *Acta Metallurgica*. 1999, Vol. 47 n°6, pp. 1923-1933.

Conclusions, perspectives et industrialisation du test proposé

Réponse à la problématique de recherche

L'ensemble des travaux de thèse, qui représente la phase 8 du projet engagé par le CETIM sur la problématique citée en introduction (développement d'un nouveau test d'évaluation de la sensibilité à la CSC de composants de robinetterie gaz) ouvre la possibilité d'un nouveau test accéléré en milieu NaNO_3 0.5 M, pH 11, avec un potentiel appliqué de 0.05 V/ECS.

Effectivement, les essais mis en œuvre ont permis de reproduire de manière répétable sur le laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) :

- Un mécanisme élémentaire de corrosion, à savoir la dissolution complète et/ou la dézincification de la phase β' de l'alliage ;
- Un mécanisme de fissuration par CSC se propageant de manière transgranulaire, dans les grains β' , et intergranulaire, aux interphases α/β' .

Pour ce qui concerne le mécanisme élémentaire de corrosion, le ratio entre processus de dissolution complète/dézincification semble adaptable en fonction de l'agitation du milieu, du volume de solution et de la surface du matériau exposée à l'électrolyte.

Les conditions expérimentales permettant d'observer ces deux mécanismes - qui génèrent un endommagement proche de celui observé sur les pièces expertisées après rupture en service - sont bien maîtrisées. Les nombreux essais réalisés ont permis d'observer de manière répétable ces processus sur les éprouvettes de laiton CuZn40Pb2 (CW617N). De la même façon, pour ce qui concerne l'endommagement en CSC, les conditions permettant de générer un endommagement représentatif de celui observé sur pièces réelles, sont aussi maîtrisées. Ces conditions peuvent donc être retenues pour un test accéléré de CSC sur composants de robinetterie.

De plus, des mécanismes élémentaires de corrosion comme de CSC ont été proposés dans cette thèse. Ce travail a donc permis d'incrémenter la connaissance sur la problématique posée ce qui laisse augurer une bonne maîtrise du test.

Bilan et perspectives associées aux travaux de thèse

❖ Etat métallurgique du matériau

La microstructure du matériau d'étude α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) a été décrite de manière détaillée. Elle conditionne la complexité de l'analyse des phénomènes d'endommagement mécanique, par corrosion et par corrosion sous contrainte.

La mise en forme du matériau est à l'origine de spécificités microstructurales (texture cristallographique, morphologie, distribution des grains) et de spécificités d'érouissage. Ces paramètres contrôlent le comportement du matériau d'étude (mécanique, corrosion, CSC)

Différents états métallurgiques ont été identifiés, dans les barres de matriçage et les composants de robinetterie, et des microstructures modèles ont été élaborées. La vitesse de refroidissement et la texturation de la phase mère β de l'alliage après mise en forme à chaud (filage des barres) est le paramètre de 1^{er} ordre conditionnant la microstructure finale.

La principale perspective pour ce qui concerne l'amélioration de la connaissance de la microstructure du matériau est relative à l'étude de la structure lamellaire observée dans la phase β' . La principale hypothèse avancée pour expliquer cette structure lamellaire repose sur des concentrations de défauts provenant d'une transformation martensitique et/ou bainitique réversible induite par la déformation. Elle pourrait également être induite par la transformation ordre/désordre β - β' . Cette structure lamellaire pourrait alors participer à l'initiation et à la propagation des fissures dans le matériau d'étude en offrant des chemins préférentiels de diffusion et/ou en affaiblissant localement les propriétés mécaniques de l'alliage. Dans ce sens, la propagation des fissures de CSC selon des chemins avec des « crans », se propageant à travers les lamelles, a pu être envisagée du fait de certaines observations de fissure (MEB-FIB), mais l'ensemble des observations ne permet pas de conclure de manière certaine sur cette particularité de la propagation.

❖ Comportement mécanique

Les propriétés mécaniques du matériau sain ont été caractérisées sous divers états métallurgiques. Les bonnes propriétés (malléabilité) du laiton ont été confirmées. La haute ductilité du matériau résulte de la déformation plastique des phases α et β' tandis que la rupture est permise par la création de cupules autour des globules de plomb et, de manière secondaire, autour des grains α .

Le comportement mécanique du matériau dépend fortement de l'état métallurgique de celui-ci. D'une part, la taille de grains et la texture cristallographique font varier significativement les propriétés (limite élastique, contrainte maximale). D'autre part, l'érouissage modifie également sensiblement la résistance mécanique du matériau. On note notamment que l'érouissage multiaxial du bord des barres de matricage de l'alliage permet d'améliorer des propriétés telles que la limite d'élasticité et la contrainte maximale au-delà de la contrainte maximale initiale du matériau.

Enfin, on relève une baisse de l'allongement à rupture après érouissage, sur laquelle il est impossible de revenir même après traitement de détensionnement. La formation d'une structure de dislocations pourrait expliquer ce phénomène.

Sur ces aspects-là, la principale perspective repose sur la détermination de la répartition des contraintes sur les phases α et β' qui peut être sensiblement différente d'une phase à l'autre comme le montrent les essais de traction menés dans les différentes directions et les modèles de Voigt-Reuss proposés. Accessoirement, les effets de vitesses qui ont été observés lors des essais de traction, différents selon la direction de sollicitation, peuvent également être les témoins de l'hétérogénéité de répartition des contraintes dans le matériau. Autrement dit, les différences de comportement observées traduiraient une réponse différente des phases en présence. Dans ce contexte, une étude a été initiée dans le cadre d'un stage de Master 2 (Ndoye, 2015) qui intègre la modélisation du comportement micro-mécanique du matériau en recherchant puis intégrant des lois de comportement des phases en présence. L'idée est de déterminer les champs de contraintes et de déformation du matériau lors d'une sollicitation mécanique.

❖ Comportement en corrosion

Le comportement en corrosion du laiton a été étudié en réalisant des essais d'immersion dans un milieu NaNO_3 , à pH alcalin par ajout de NaOH . D'une part, le comportement électrochimique global du

matériau a été analysé (OCP, polarisation dans le domaine anodique) ; d'autre part, le comportement en conditions de corrosion accélérée par polarisation (essais à potentiel imposé) a été étudié.

Le pH apparaît comme le paramètre de premier ordre régissant les phénomènes de passivité/pseudo-passivité, même si la présence d'ions NO_3^- est identifiée comme condition sine qua non pour la rupture de la passivité. Des mécanismes de passivation (identification d'oxyde/hydroxyde) et de rupture de la passivité (acidification locale) ont été proposés.

Concernant les essais de corrosion accélérée, ils ont mis en évidence une propagation de la dissolution de la phase β' , à cœur en 2 étapes : une première étape de dissolution simultanée et une deuxième étape combinant dissolution sélective plus rapide (dézincification) et dissolution simultanée.

L'évolution du milieu (pH et concentration en Cu) en surface du matériau, dépendant notamment de l'agitation et de l'accumulation de produits de corrosion (lien avec le rapport S/V), est identifiée comme le paramètre de premier ordre contrôlant d'une part la propagation de la dissolution et d'autre part le mode de propagation (nombre de fronts de dissolution). Les mécanismes de propagation de la dissolution simultanée et de dissolution sélective reposent sur ceux proposés par (Pickering, et al., 1967). Un mécanisme de dézincification par percolation de l'électrolyte dans la porosité de la phase β' dézincifiée a été également proposé en se basant en particulier sur la morphologie de la phase β' dézincifiée (très poreuse, et entièrement dépourvue de Zn).

Il a été montré que la continuité de la phase β' et l'érouissage du matériau de référence impactent les vitesses de dissolution, avec d'une part, un effet barrière à la corrosion de la phase α , plus résistante à la corrosion que la phase β' , et une dissolution simultanée accrue du matériau de référence éroui et non détensionné après mise en forme.

Les perspectives sous-jacentes à l'étude du comportement en corrosion de ce laiton reposent sur une étude plus approfondie de l'effet de l'érouissage sur les cinétiques de dissolution. Il s'agirait de réaliser des essais de dissolution sur matériau de référence détensionné, des essais sur matériau pré-déformé, sur matériau pré-déformé puis détensionné, sur matériau pré-déformé à chaud... Ceci permettrait de rendre compte des différents effets d'érouissage (matricage à chaud, grenailage calibrage à froid) lors de la mise en forme des composants de robinetterie.

❖ Analyse des mécanismes de corrosion sous contrainte

Enfin, l'analyse des mécanismes engendrant un phénomène de CSC en milieu NaNO_3 a été méthodiquement menée. Elle démontre que les interactions fortes qui existent entre les sollicitations mécaniques et environnementales en milieu NaNO_3 peuvent mener à une destruction rapide du matériau. L'effet de couplage est indispensable, même si une pré-corrosion qui diminue la section portante du matériau et modifie le matériau en profondeur (champ de contraintes notamment) participe à la sensibilisation du matériau aux phénomènes de CSC.

Des mécanismes d'adsorption d'espèces endommageantes et de mobilité de surface ont pu être discutés et proposés pour expliquer l'affaiblissement de la cohésion des grains β' et des interphases α/β' qui se traduit par la propagation de fissures transgranulaires dans les grains β' et intergranulaires, aux interphases α/β' . Il ressort de cette étude que le phénomène de dissolution anodique, activé par l'application du potentiel, permet la propagation de la décohésion. Le phénomène de dissolution a également pu être associé à une évolution des contraintes internes du matériau qui participe certainement à la sensibilisation du matériau aux phénomènes de CSC.

La continuité de la phase β' , la distribution des contraintes en fonction de la microstructure ainsi que l'écroutissage du matériau ont été identifiés comme étant des paramètres influençant les phénomènes d'initiation et de propagation de fissures. En ce sens, ils déterminent la sensibilité à la CSC d'une microstructure par rapport à une autre ce qui est favorable pour développer un test permettant de distinguer les microstructures du laiton selon leur sensibilité à la CSC.

Ici, la principale perspective repose sur l'analyse chimique et cristallographique du front de propagation des fissures de CSC, afin d'identifier des modifications locales liées par exemple à l'adsorption de certaines espèces et à l'injection de lacunes (Analyse Auger et observations MET sont envisageables).

Enfin, la seconde perspective repose sur la détermination de la répartition des contraintes, au niveau du front de propagation des fissures. Un modèle micromécanique intégrant les champs de contraintes internes du matériau (induites par la dissolution anodique, la macrostructure et les lois de comportement mécanique des phases en présence) et l'abaissement des énergies de cohésion (d'interphase) induite par la corrosion permettrait d'expliquer le chemin préférentiel de propagation des fissures, au niveau de zones critiques intégrant une forte concentration de contraintes et une forte baisse de l'énergie de cohésion. Il s'agit de la deuxième partie de l'étude initiée dans le cadre du stage de Master 2 (Ndoye, 2015).

La question qu'il nous incombe de poser en cette fin de thèse est maintenant celle de l'industrialisation du test en milieu nitrate.

Comment industrialiser un test en milieu NaNO_3 ?

Comme cela avait été indiqué précédemment, la réponse la plus simple attendue par les industriels utilisant un test de sensibilité à la CSC sur un composant de robinetterie est le temps d'apparition d'une fissure traversante dans le métal. Cette fissure sera provoquée par une immersion prolongée du robinet en milieu NaNO_3 0.5 M avec une polarisation à 0.05 V/ECS.

Le volume de solution, son agitation et sa température (25°C) sont des facteurs de premier ordre à contrôler mais aussi adaptables. En ce sens, le renouvellement de la solution doit être régulier et deux types de conditions d'immersion peuvent être envisagés :

- Un grand volume de solution, garantissant une stabilité de la solution durant l'essai, avec peu d'agitation favorisant des phénomènes d'endommagement locaux de la surface et des fissures traversantes avec peu de dissolution. *Représentatif de l'endommagement du composant D1 (cf. Introduction)*
- Un volume de solution plus réduit mais une agitation forte, favorisant un enrichissement de la solution en produits de corrosion rapide et homogène et du même coup d'abord des phénomènes de dissolution simultanée, puis des phénomènes de dézincification. *Représentatif de l'endommagement du composant B5 (cf. Introduction)*. Une fissure pourrait se développer, mais elle serait postérieure à des phénomènes de dissolution importants du matériau dans sa profondeur, comme suspecté pour le composant B5.

Préalablement à l'immersion, le composant doit être assemblé, avec écrous et raccords avec une clé dynamométrique permettant un contrôle de la force de serrage. Il doit être également soumis

à une pression d'utilisation. Ces contraintes pourraient être poussées à 1.5 fois la pression et la force de serrage utilisées en service pour tenir compte d'éventuels surpressions ou serrages excessifs.

Un contact électrique par un fil de cuivre doit être réalisé dans une zone non portante du robinet, percée et sertie afin d'appliquer le potentiel. La zone sertie pourrait éventuellement être protégée par un vernis protecteur.

Juste avant immersion, le composant doit être rincé et dégraissé (éthanol). Le composant sera alors immergé, puis, après contrôle du montage, le potentiel sera appliqué.

La durée de l'exposition au test (polarisation) est à ajuster en fonction des premiers résultats. Une rupture rapide des composants sensibles à la CSC est attendue au vu de la sévérité de l'essai, des cinétiques de dissolution et du fait que l'ensemble du composant de robinetterie est exposé au test, avec toute la complexité de ses microstructures, parmi lesquelles celles qui se sont révélées très sensibles à la CSC. Une durée critique de test doit être déterminée à partir des premiers essais sur des composants de robinetterie. Une fois la durée critique écoulée, l'application du potentiel est stoppée et les composants rincés. Leur étanchéité est testée par la norme NF EN 331 suivant un test au cours duquel est appliquée une pression égale à 1.5 fois la pression d'utilisation.

Références

Ndoye, M. 2015. *Modélisation micro-mécanique du comportement en milieu corrosif de laitons biphasés utilisés sur des réseaux de distribution de gaz.* 2015. Rapport interne - Master 2 Recherche. CETIM.

Pickering, H.W. et Wagner, C. 1967. Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble metal. *Journal of the Electrochemical Society.* July 1967, Vol. 114, 7, pp. 698-706.

Annexes

1. Préparation métallographique

Le polissage est la première étape de la préparation métallographique nécessaire à l'observation du matériau. La liste 2 recense de manière non-exhaustive des méthodes de polissage applicables aux laitons et testées lors de cette thèse.

<i>Source</i>	<i>Type matériau</i>	<i>Etape 1</i>	<i>Etape 2</i>	<i>Etape 3</i>
La microstructure vraie des matériaux-Struers	Laitons 70/30	Papier SiC 220, 400, 600	Diamant : 6 μ m ; 1 μ m	Alumine : α 0-1 ; γ 0-0.1
Préparation métallographique des cuivres et alliages de cuivre-Struers	Alliages de Cuivre	Papier SiC 220-320 300t/min 180N	1- MD Largo – DiaPro Allegro/Largo 150t/min_180N_4min 2- MD Mol - DiaPro Mol 150t/min_150N_3min	OP Chem – OPS 150t/min- 90N-1 à 2min
Préparation métallographique des cuivres et alliages de cuivre-Struers	Cuivre, laitons	Papier SiC 2400-4000	Electrolyte : D2 Surface : 0.5cm ² , Tension 24V, Flux 10, Temps 20s	
Technique de l'ingénieur-Métallographie	Alliages de Cuivre Alliages de Cuivre		Electrolyte : H ₃ PO ₄ (d1.5/1.71), Potentiel : 1.8 à 2V, Densité de courant : 0.02 à 0.1 A/cm ² 30mL HNO ₃ 14N (d1.4), 10mL HCl 12N (d1.18), 10mL H ₃ PO ₄ (d1.71), 50mL C ₂ H ₄ O ₂ cristallisable (d1.05), 70 à 80°C, 1 à 2 min	
Mechanical Specimen for EBSD Preparation-Oxford	Cuivre et alliage de Cuivre	Papier SiC 220-320	MD Dur, DP suspension - 9 μ m ; 3 μ m ; 1 μ m 150t/min_25N_5min	MD Nap – OPS 120 - 150t/min_25 N_3min

Liste 1 : Méthodes de polissage des laitons

1. Préparation métallographique

La Liste 2 recense quelques attaques chimiques utilisables pour révéler la microstructure des laitons.

<i>Source</i>	<i>Solvant</i>	<i>Additifs</i>		<i>Remarques</i>
Préparation métallographique des cuivres et alliages de cuivre - Struers	100ml H ₂ O	10g H ₈ N ₂ O ₈ S ₂		Utiliser frais
	100 - 120ml H ₂ O	5-10g FeCl ₃	20-50mL HCl	
	25mL H ₂ O	25mL NH ₄ OH	5 à 25 mL H ₂ O ₂	- de peroxyde d'hydrogène → coloration des limites de grain + de peroxyde d'hydrogène → coloration des grains
	120mL H ₂ O	10g Cl ₄ Cu, 2H ₄ N	+ NH ₄ OH → jusqu'à dissolution du précipité	(Réactif de Klemm)
Technique de l'ingénieur - Métallographie	100mL H ₂ O	10 à 50 ml HNO ₃ (d1.40)		Révèle la macrostructure 2-3 min 20°C
	100mL H ₂ O	10g NH ₄ (S ₂ O ₈)		Révèle la microstructure 1min 20 à 90°C
Color Metallography HandBook Volume 9	50 mL Na ₂ S ₂ O ₃ saturé	1g K ₂ S ₂ O ₅		3min (Coloration β') Klemm I
	50 mL Na ₂ S ₂ O ₃ saturé	5 g K ₂ S ₂ O ₅		8min (Coloration α) Klemm II
	1000 mL H ₂ O	240g Na ₂ S ₂ O ₅ 5H ₂ O 24g Pb(CH ₃ COO) ₂	30g C ₆ H ₈ O ₇ .	(Coloration α et β') Beraha PBs reagents

Liste 2 : Attaques chimiques pour révéler la microstructure et/ou la macrostructure des laitons

2. Analyse de la taille de grains

La méthode de interceptes a été utilisée pour déterminer avec la meilleure précision possible la taille de grains. En première approche, cette méthode a été utilisée de manière comparative (cœur – bord) sans ajouter de facteur correctif permettant de s’affranchir du caractère 2D de l’analyse.

Sur une série d’images comme celle présentée Figure A-1, les tailles moyennes respectives des grains α et β' sont déterminées par l’Equation 1 & et l’Equation 2.

Equation 1. $Taille\ de\ grains\ \beta'\ moyenne = \frac{Longueur\ totale\ rouge}{Nombre\ de\ grains\ \beta'\ traversés}$

Equation 2. $Taille\ de\ grains\ \alpha\ moyenne = \frac{Longueur\ totale\ bleue}{Nombre\ de\ grains\ \alpha\ traversés}$

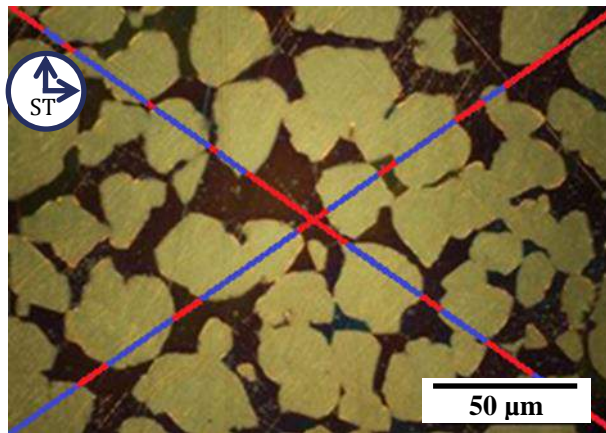


Figure A-1. Analyse de la taille de grains par la méthode des interceptes d’une observation MO de la microstructure d’un laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu de barres de 65 mm de diamètre.

Un nombre suffisant d’images est traité pour obtenir une stabilisation des tailles de grains moyennes comme le montre la Figure II-10. Sur ce type de graphique, la moyenne des différentes analyses est mise à jour à chaque image supplémentaire analysée. La stabilisation des courbes permet d’estimer que la taille de la zone analysée est suffisamment représentative.

3. Liste des Tableaux

Introduction

Tableau i-1. Cours et production mondiale de métaux d'après Ecomines et l'USGS.....	2
Tableau i-2. Composition du lot matière (CW617N) utilisé lors des travaux de thèse.....	3
Tableau i-3. Pièce B5 CW614N - rallonge obtenue par décolletage, utilisation enterrée	4
Tableau i-4. Pièce D1 CW617N - robinet obtenu par matriçage, utilisation coffret	5
Tableau i-5. Robinet A1 fissuré après le test SROB100 NF	7
Tableau i-6. Robinet B6 rompu après le test SROB100 NF	8

Chapitre I

Tableau I-1. Compositions des alliages de cuivre-zinc-plomb étudiés (Normalisation Française, Juin 2008).....	19
Tableau I-2. Coefficients d'équivalence	23
Tableau I-3. Titres fictifs et proportions de phases α des alliages CW617N, CW614N et CW611N	23
Tableau I-4. Propriétés mécaniques des laitons : Extrait de la norme NF EN 12164	29
Tableau I-5. Propriétés mécaniques de laitons : source Matweb	30

Chapitre II

Tableau II-1. Paramètres de polissage	57
Tableau II-2. Paramètres d'attaque chimique.....	58
Tableau II-3. Préparation de surface pour analyses EBSD	59
Tableau II-4. Déclaration de phases en présence pour cartographie EBSD.....	59
Tableau II-5. Energies de liaison & énergies cinétiques sélectionnées (eV).....	68
Tableau II-6. Structures cristallines permettant d'expliquer les pics supplémentaires observés par DRX.....	74
Tableau II-7. Calcul des paramètres de mailles associés aux phases présentes par diffraction	75

Chapitre III

Tableau III-1. Analyse des propriétés électrochimiques et de la composition de surface du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre lors d'essais électrochimiques en milieu NaNO_3 0.5 M.....	99
---	----

Chapitre V

Tableau V-1. Principaux paramètres microstructuraux des microstructures modèles élaborées, obtenus par analyse d'image et méthode des interceptes (ImageJ) sur observations dans les plans transversaux et longitudinaux.....	186
---	-----

4. Liste des Figures

Introduction

Figure i-1 : Influence du potentiel (a) sur le temps à fissuration et sur la vitesse de dissolution d'un laiton CuZn30 en solution ammoniacale 15 M (Pugh, et al., 1971)(b) sur le temps à fissuration dans des solutions de sulfate de cuivre, de cadmium et de cobalt (Uhlig, et al., 1975)	10
Figure i-2 : Courbe intensité-potentiel - Vitesse de Balayage 0.070 mV/s - (branche anodique) tracée pour du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) en solution tampon avec ajout de NaCl à 0.3%. Observations MO de la surface de l'éprouvette à polarisation interrompue (Berne, et al., 2012)	11

Chapitre I.

Figure I-1. Diagramme binaire Cu-Zn proposé par (Raynor, 1944).....	20
Figure I-2. Observation au microscope électronique à balayage de l'alliage CW617N (Mapelli, et al., 2013)	20
Figure I-3. Evolution du paramètre de maille (a) de la phase α et (b) de la phase β' en fonction de la teneur en zinc mesurée par DRX (Buron, 1977).....	21
Figure I-4. Diagramme binaire Cuivre -Zinc proposé par (Shinoda, et al., 1960).....	22
Figure I-5. Schématisation de l'histoire thermomécanique typique menant au composant de robinetterie.....	24
Figure I-6. Diagramme de phase proposé par (Pops, et al., 1967) incluant une transformation martensitique Ms= Martensite start, Mf = Martensite finish, Md= Highest temperature to strain-induced martensite).....	28
Figure I-7. Influence de la teneur en zinc sur les caractéristiques mécaniques des laitons simples écrouis et recuits (Arnaud, et al., 2012) – Ecrouissage en % ou taille de grains après recuit	30
Figure I-8. (a) Résistance à la traction (R), allongement à rupture (A) et (b) Dureté Vickers des laitons biphasés α, β' en fonction de leur teneur en zinc (Buron, 1977).....	31
Figure I-9. Diagrammes Potentiel-pH : (a) Zinc (b) Cuivre	32
Figure I-10. (a) Diagramme de Pourbaix pour le système Cu-Zn-H ₂ O (25 °C, 1 atm) et a _i = 1 mol/L (forme anhydrique des oxydes) (Tyurin, et al., 2007)	33
Figure I-11. Diagramme potentiel-pH du système (a) Cu-NH ₄ -H ₂ O (b) Zn-NH ₄ -H ₂ O.....	36
Figure I-12. Courbes intensité - potentiel d'un laiton (60/40) (a) en milieu ammoniacal 15.7 M (Namboodhiri, et al., 1982) (b) en solution tampon pH = 9.2 contenant 0.1 M d'ammoniaque et 0.1 M de chlorure d'ammonium (Assouli, 2002)	37
Figure I-13. Diagramme Potentiel-pH du système Cu-NO ₃ -H ₂ O.....	38
Figure I-14. Courbes intensité-potentiel de laiton en milieu NaNO ₃ 1 M dont le pH est ajusté à 10, 11 ou 12 (Fernandez, et al., 2011)	38
Figure I-15. Diagramme potentiel pH de l'azote (Pourbaix, 1974)	39
Figure I-16 : Faciès de rupture d'un laiton α Cu-20Zn déformé jusqu'à rupture à une vitesse de 2. 10 ⁻⁵ m.s ⁻¹ dans une solution de NaNO ₃ 1 M, pH = 12, à un potentiel de 0.32 V/ESH. (Fernandez, et al., 2011).....	42
Figure I-17 : Processus élémentaires intervenant lors de phénomènes de CSC.....	44

Chapitre II.

Figure II-1. Profils prélevés par électro-érosion et géométrie des éprouvettes de traction usinées dans les profils	62
Figure II-2. Montage de Flexion 4 points utilisé pour caractériser le comportement électrochimique sous sollicitation mécanique (OCP, polarisation anodique, test d'immersion à potentiel constant)	64
Figure II-3. Dispositif expérimental pour essais de fissuration par CSC	66
Figure II-4. Montages de déflexion utilisés pour caractériser l'évolution des champs de contrainte dans le matériau (a) Montage de déflexion en cellule 3L (b) Schéma de la déflexion en béccher (c) Electrode de déflexion (d) Montage de déflexion en béccher	66
Figure II-5. Vitesse de refroidissement de l'atmosphère du four suivie par thermocouple – extrapolation des évolutions de température à l'air ambiant et par trempe à l'eau.....	70
Figure II-6. Observation en MO après polissage miroir du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence).....	70
Figure II-7. Observations MO après polissage et attaque Klemm I du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence).....	71
Figure II-8. Observations en MO après polissage et attaque Klemm II- Mise au point sur la phase α , du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence).....	72
Figure II-9. Observations en MO après polissage et attaque Klemm II- Mise au point sur la phase β' , de laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence).....	72
Figure II-10. Quantification des proportions de phases par analyse d'image sur observation par MO du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence) (a) Prélèvement 1- Plan transversal, (b) Prélèvement 2 – Plan longitudinal.....	73
Figure II-11. Diagramme de diffraction des rayons X, du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre CW617N (Référence).....	74
Figure II-12. Observation en MET du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence)	75
Figure II-13. Cartographies EBSD du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617 N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence) (pas d'analyse 0.5 μm)	77
Figure II-14. Figures de pôle des phases α et β' , associées aux cartographies EBSD du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence).....	78
Figure II-15. Analyse chimique du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence)	79
Figure II-16. Profil d'analyse chimique obtenu par microsonde Castaing sur le laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence).....	79
Figure II-17. Propriétés mécaniques en traction du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu de la barre de 65 mm de diamètre (Référence).....	80
Figure II-18. Zoom sur les propriétés (a) élastiques et (b) plastiques du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence).....	80
Figure II-19. Gradient de propriétés mécaniques en traction observé lors de sollicitation dans la direction longitudinale du laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des bords des barres de 65 mm de diamètre.....	81

Annexes

Figure II-20. Evolution des propriétés mécaniques du laiton α - β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre lors de sollicitation dans la direction longitudinale	82
Figure II-21. Influence de la vitesse de déformation sur les propriétés en traction du laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (a) sollicitation transversale (b) sollicitation longitudinale (Référence).....	82
Figure II-22. Calcul de la dureté et du Module d'élasticité des phases (a) α et (b) β' du laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence).....	83
Figure II-23. Observations de surface après essai de traction et modèles de déformation proposés (déformation relative de la phase β') du laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence)	84
Figure II-24. Observation du faciès de rupture du laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence) après essais de traction selon (a) la direction transversale et (b) la direction longitudinale.....	85
Figure II-25. Effet du détensionnement sur le laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (Référence) – Cœur de barre.....	86
Figure II-26. Effet du détensionnement sur le gradient de propriétés mécaniques observé sur le laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) en bord des barres de 65 mm de diamètre (Référence) (a) éprouvettes non détensionnées (b) éprouvettes détensionnées	86

Chapitre III.

Figure III-1. Potentiel libre (potentiel de corrosion) en fonction du temps du laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (a) en milieu NaNO_3 à 0.5 M à différents pH (b) en milieu NaNO_3 pH 11 à différentes concentrations.....	95
Figure III-2. Courbe intensité-potentiel du laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (a) en milieu NaNO_3 0.5 M à différents pH (b) en milieu NaNO_3 pH 11 à différentes concentrations.....	96
Figure III-3. Influence de la charge sur le comportement électrochimique du laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre en milieu NaNO_3 0.5 M à pH 11 (a) Potentiel libre en fonction du temps à différents chargements (b) Courbes Intensité-Potentiel à différents chargements.....	98
Figure III-4. Observations au MO des évolutions de surface du laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre dans une solution de NaNO_3 0.5 M (a) avant l'immersion, brut de préparation ; Après 15 minutes d'immersion à potentiel libre (b) à pH 11 (c) à pH 12 ; Après polarisation à pH 11 (d) sur le palier de passivité (e) après la rupture de la passivité ; Après polarisation à pH 12 (f) sur le palier de pseudo-passivité (g) après la rupture de la pseudo-passivité.....	100
Figure III-5. Spectre XPS général obtenu avant et après immersion de 15 minutes à potentiel libre dans une solution de NaNO_3 0.5 M pH 11 du laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre	101
Figure III-6. Spectres XPS spécifiques du laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre après essais électrochimiques en milieu NaNO_3 0.5 M (a) Cu $2p_{3/2}$ à pH 11 (b) Cu $2p_{3/2}$ à pH 12 (c) Zn $2p_{3/2}$ à pH 11 (d) Zn $2p_{3/2}$ à pH 12	101

Figure III-7. Spectres XPS spécifiques du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre avant et après immersion en milieu NaNO_3 0.5 M (a) pics Auger du Cu à pH 11 (b) pics Auger du Cu à pH 12.....	102
Figure III-8. Evolution du ratio Cu/Zn surfacique, du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre après essais électrochimiques en milieu NaNO_3 0.5 M (a) à pH 11 (b) à pH 12.....	102
Figure III-9. Spectres XPS spécifiques du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre après essais électrochimiques en milieu NaNO_3 0.5 M (a) Pb 7f _{7/2} à pH 11 (b) Pb 7f _{7/2} à pH 12.....	103
Figure III-10. Spectres XPS spécifiques du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre après essais électrochimiques en milieu NaNO_3 0.5 M (a) pics Auger du Cu à pH 11 (b) pics Auger du Cu à pH 12.....	103
Figure III-11. Spectres XPS spécifiques du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre après essais électrochimiques : avant et après la rupture de la pseudo-passivité en milieu NaNO_3 0.5 M à pH 12 (a) Cu 2p _{3/2} (b) pics Auger du Cu.....	104
Figure III-12. Courbe intensité-potentiel globale en milieu NaNO_3 0.5 M pH 11 du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (a) réactions cathodiques principales activées thermodynamiquement à pH 11 (b) réactions anodiques principales thermodynamiquement activées à pH 11.....	107
Figure III-13. Influence de la vitesse de balayage sur les branches anodiques des courbes intensité-potentiel en milieu NaNO_3 0.5 M pH 11 du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre.....	108
Figure III-14. Caractérisation de l'endommagement lors des essais de dissolution à potentiel constant dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (a) MO en coupe de l'endommagement à 12 h (b) MO en coupe de l'endommagement à 48 h. (c) schéma des fronts de dissolution (d) analyse EDX de la composition chimique de la zone corrodée à 48 h.....	110
Figure III-15. Courbes montrant l'évolution des profondeurs de dissolution en fonction du temps d'un laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre. Comparaison des cinétiques obtenues dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M pH 11, 0.05 V/ECS) avec celles obtenues pour (a) un potentiel de 0.02 V/ECS (b) un pH de 12 pour un potentiel correspondant à une densité de courant comparable (c) une concentration en NaNO_3 de 1 M.....	112
Figure III-16. Evolution des densités de courant lors des essais de dissolution à potentiel constant en milieu NaNO_3 0.5 M sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre.....	113
Figure III-17. Evolution des profondeurs de dissolution du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre en milieu de référence (NaNO_3 0.5 M pH 11, 0.05 V/ECS) (a) Influence d'une contrainte de traction (b) Influence d'une contrainte de compression.....	114
Figure III-18. Evolution de l'électrolyte lors d'un essai d'immersion du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M pH 11 0.05 V/ECS) (a) Analyse DRX des produits de corrosion (b) Evolution du pH de la solution..	115

Figure III-19. Evolution des profondeurs de dissolution du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre en milieu NaNO_3 0.5 M pH 11 (a) à 0.05 V/ECS (b) à 0.02 V/ECS (c) Evolution du temps critique en fonction du ratio S/V utilisé pour les conditions de référence (NaNO_3 , 0.5 M, 0.05 V/ECS). 116

Figure III-20. Quantification de l'enrichissement de l'électrolyte en produits de corrosion lors de l'immersion du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre en milieu NaNO_3 0.5 M, pH 11– S/V = $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{mL}$ (a) Perte de masse de l'électrode de travail (b) Quantités de Cu, Zn et Pb dissoutes, (c) quantités de Fe, Ni dissoutes..... 117

Figure III-21. Quantification de l'enrichissement de l'électrolyte en produits de corrosion lors de l'immersion du laiton α,β' CuZn40Pb2 issu des barres de 65 mm de diamètre en milieu NaNO_3 0.5 M, pH 11– S/V = $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{mL}$ (a) Perte de masse de l'électrode de travail (b) Quantités de Cu, Zn et Pb dissoutes, (c) quantités de Fe, Ni dissoutes..... 118

Figure III-22. Schéma du mécanisme de dissolution proposé lors d'essais d'immersion du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre en milieu NaNO_3 0.5 M pH 11... 123

Chapitre IV

Figure IV-1. Essais de traction sur éprouvettes pré-corrodées de laiton $\alpha-\beta'$ CuZn40Pb2 (CW617N) issues des barres de 65 mm de diamètre en solution, NaNO_3 0.5 M pH 11 (a) à 0.02 V/ECS (b) à 0.05 V/ECS 134

Figure IV-2. Observations au MEB des faciès de rupture après essais de traction sur éprouvettes pré-corrodées de laiton $\alpha-\beta'$ CuZn40Pb2 (CW617N) issues des barres de 65 mm de diamètre (a) 12 h à 0.02 V/ECS (b) 12h à 0.05 V/ECS (c) 24 h à 0.02 V/ECS (d) 24 h à 0.05 V/ECS dans une solution de NaNO_3 à 0.5 M pH 11. 135

Figure IV-3. Comparaison des profondeurs moyennes de défauts obtenus après pré-corrosion du laiton $\alpha-\beta'$ CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre en milieu NaNO_3 0.5 M pH 11 (a) à 0.02 V/ECS (b) 0.05 V/ECS 137

Figure IV-4. Essais de traction sur éprouvettes pré-corrodées de laiton α,β' CuZn40Pb2 issues des barres de 65 mm de diamètre en solution, NaNO_3 0.5M pH11 0.05 V/ECS – Cellule électrochimique 3L 138

Figure IV-5. Observations au MEB du faciès de rupture d'une éprouvette en laiton $\alpha-\beta'$ CuZn40Pb2 (CW617N) issue des barres de 65 mm de diamètre. Eprouvette soumise à un essai de traction après 48 h d'immersion en cellule de 3 L dans une solution de NaNO_3 à 0.5 M pH 11 à 0.05 V/ECS. (a) faciès global (b) zone rupture ductile/décohésion (c) zoom sur la transition rupture ductile/décohésion..... 139

Figure IV-6. Comparaison des profondeurs moyennes de défauts obtenues après pré-corrosion du laiton $\alpha-\beta'$ CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre en milieu NaNO_3 0.5 M 0.05 V/ECS pH 11 - Cellule électrochimique 3 L..... 140

Figure IV-7. Quantification de l'évolution de la morphologie de surface d'un laiton $\alpha-\beta'$ CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre lors de la pré-exposition au milieu nitrate (a) évolution de la tortuosité et du ratio Allongement maximal éprouvette pré-corrodée/Allongement maximal d'une éprouvette saine (b) Exemple d'analyse d'image permettant d'extraire la tortuosité (rapport longueur de la ligne verte sur la ligne bleue) et rugosité totale..... 141

Figure IV-8. Observations MO du laiton α - β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre endommagé dans les conditions de référence de CSC (NaNO_3 0.5 M, pH 11 0.05 V/ECS, 140 MPa) (a) Surface de l'échantillon (b) observation en coupe d'une zone d'initiation de fissures (c) observation en coupe d'une zone d'initiation et de propagation de fissures.....	143
Figure IV-9. Observations au MEB du faciès de rupture d'éprouvettes de laiton α - β' CuZn40Pb2 (CW617N) issues des barres de 65 mm de diamètre soumises au test de CSC dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11 0.05 V/ECS, 140 MPa) (a) Vue générale (b) Zoom au cœur du faciès (c) Zone d'initiation de fissure (d) Zone sans initiation de fissure.....	144
Figure IV-10. Suivi des essais de CSC menés sur le laiton α - β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M pH 11 0.05 V/ECS, 140 MPa) (a) déformation vs temps (b) densité de courant vs temps	145
Figure IV-11. Suivi de la déformation lors d'essais de CSC sur le laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M pH 11, 0.05 V/ECS) à 140 MPa après différents temps de pré-exposition au milieu sous polarisation.....	146
Figure IV-12. Suivi de l'évolution de la morphologie de surface lors des essais de CSC interrompus sur le laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M pH 11, 0.05 V/ECS) à 140 MPa (a) Profondeur de dissolution (b) Tortuosité et rugosité totale (c) Ratios de phases exposées.....	147
Figure IV-13. Suivi de la déformation lors d'essais de CSC à différentes charges sur le laiton α - β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M pH 11, 0.05 V/ECS) – Analyse de l'initiation des fissures.....	149
Figure IV-14. Quantification du nombre de fissures présentes après essais de CSC menés jusqu'à rupture sur le laiton α - β' CuZn40Pb2 issu des barres de 65mm de diamètre en milieu NaNO_3 0.5 M pH 11 0.05 V/ECS à différentes charges (a) Quantification globale, (b) quantification par classes ...	150
Figure IV-15. Illustration du mécanisme d'adsorption d'espèces endommageantes (Uhlig, et al., 1975).....	154
Figure IV-16. Illustration du mécanisme de mobilité de surface (Galvele, 1987).....	154
Figure IV-17. Suivi de la déformation lors d'essais de CSC à différentes charges sur le laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) – Analyse de la propagation.....	156
Figure IV-18. Démarche de la préparation FIB effectuée à la surface du laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre après essais de CSC dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH11, 0.05V/ECS) à 140MPa (a) repérage de la fissure en surface après léger décapage ionique (b) dépôt de platine protecteur de la zone d'intérêt (c) abrasion en amont de l'observation désirée (c) Progression de l'abrasion jusqu'au dépôt de platine	157
Figure IV-19. Observation d'une propagation de fissure de CSC après préparation FIB sur le laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre après essai de CSC en conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) à 140 MPa (a) Image MEB électrons secondaires (b) cartographie EDX en Zn, (c) cartographie EDX en Cu.....	158
Figure IV-20. Cartographie EBSD d'une zone de propagation de fissure du laiton α , β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre après essais de CSC en conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) à 140 MPa (a) Répartition de phases, (b) IPF X (c) IPF Y (d) IPF Z	159

Figure IV-21. Cartographie EDX après préparation FIB du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre après essais de CSC dans les conditions de référence (NaNO ₃ 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) à 140 MPa (a) zone d'initiation (b) fond de fissure.....	160
Figure IV-22. Suivi de la déformation du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre lors d'un essai de CSC dans les conditions de référence (NaNO ₃ 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) à 140 MPa, avec arrêt de la polarisation après environ 10 h de test.....	161
Figure IV-23. Essais de déflexion menés sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre - Exposition du plan transversal - en conditions de référence (NaNO ₃ 0.5 M pH 11 0.05 V/ECS).....	164
Figure IV-24. Essais de déflexion menés sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre – Exposition du plan longitudinal en conditions de référence (NaNO ₃ 0.5 M, pH 11 0.05 V/ECS).....	165
Figure IV-25. Modèle de répartition des contraintes résiduelles de solidification (a) Evolution lors de l'exposition du plan transversal – profil associé selon l'axe haut-bas (b) évolution lors de l'exposition du plan longitudinal- profil associé selon l'axe haut bas.....	166
Figure IV-26. Comparaison des mesures de nano-indentation (dureté et module) en bord et cœur des éprouvettes de déflexion α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issues des barres de 65 mm de diamètre, exposées pendant 24h dans le plan transversal dans les conditions de référence (NaNO ₃ 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS).....	168

Chapitre V

Figure V-1. Evolution macroscopique d'un composant de robinetterie gaz (a) lopin de barre de 30 mm de diamètre (b) composant matricé H20 (c) ébavuré, grenailé H30 (d) décollété, et assemblé avec une pièce décollétée H40.....	180
Figure V-2. Evolution microstructurale du cœur des composants de robinetterie gaz en laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu de barres de matricage de 30 mm de diamètre (a) Plan transversal (b) Plan longitudinal ; Robinet matricé H20 (c) Plan transversal (d) Plan longitudinal ; Robinet ébavuré H30, grenailé (e) Plan transversal (f) Plan longitudinal ; Produit fini H40 (g) Plan transversal (h) Plan longitudinal.....	180
Figure V-3. Observation de la macrostructure de robinet H40 neuf en laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu de barre de 30 mm de diamètre.....	181
Figure V-4. Evolution de la dureté Vickers (Charge de 0.1kg) des composants de robinetterie en laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 30 mm de diamètre lors de la mise en forme. 182	182
Figure V-5. Estimation des contraintes résiduelles présentes en bord de robinet H40 en laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 30 mm de diamètre par perçage incrémental et mesures DRX sur phase α	183
Figure V-6. Cycles ATD effectués sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (a) montée en température (b) descente en température (10°C/min).....	183
Figure V-7. Cycles DSC (1 à 5) effectués sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre.....	184
Figure V-8. Caractérisation microstructurale par MO des microstructures modèles élaborées à partir de laiton α,β' CuZn40Pb2 issu des barres de 65 mm de diamètre, par refroidissement	

Four (a) Plan transversal (b) Plan longitudinal ; Air (c) Plan transversal (d) Plan longitudinal ; Eau (e) Plan transversal (f) Plan longitudinal	185
Figure V-9. Propriétés mécaniques du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) évaluées par essais de traction à 10^{-3} s^{-1} . Comparaison des microstructures modèles sollicitées dans la direction transversale et de la microstructure de référence sollicitée dans la même direction.	186
Figure V-10. Suivi des cinétiques de dissolution du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N). Comparaison des microstructures modèles et du matériau de référence (a) Fronts de dissolution simultanée (b) Fronts de dézincification.....	187
Figure V-11. Suivi de la déformation lors des essais de CSC effectués sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) à 140 MPa dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) - Comparaison des microstructures modèles et de la microstructure de référence.	188
Figure V-12. Observations MO de la morphologie de fissure développée par le test de CSC dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11 0.05 V/ECS) sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) (a) Microstructure Air (type aciculaire) (b) Microstructure Four.....	189
Figure V-13. Suivi de la déformation lors des essais de CSC effectués sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N). Comparaison des microstructures modèles, à déformation initiale équivalente (70% $\sigma_{el0.2\%}$) dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) et de la microstructure de référence.....	190
Figure V-14. Influence de la surface exposée au milieu sur les cinétiques de dissolution du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre (a) dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M pH 11, 0.05 V/ECS) (b) à pH 12, au potentiel de rupture de la passivité 0.140 V/ECS (NaNO_3 0.5 M) (c) à plus faible potentiel, 0.02 V/ECS (NaNO_3 0.5 M pH 11).....	195
Figure V-15. Suivi de la déformation lors d'essais de CSC sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres 65 mm de diamètre dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) pour différents niveaux de chargement mécanique sur éprouvettes chargées dans la direction longitudinale et exposées à l'électrolyte dans le plan longitudinal.....	196
Figure V-16. Propriétés mécaniques en traction du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des microstructures modèles chargées mécaniquement dans la direction longitudinale.	197
Figure V-17. Suivi de la déformation lors des essais de CSC effectués sur les microstructures modèles, à charge équivalente (140 MPa) dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS)	198
Figure V-18. Suivi de la déformation du laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) lors des essais de CSC effectués sur les matériaux prélevés en bord de barres de 65 mm de diamètre, dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS) à 140 MPa. Les éprouvettes sont prélevées à des distances croissantes (3, 5, 7 et 11-65 mm) du bord des barres.....	201
Figure V-19. Suivi de la déformation lors des essais de CSC effectués sur le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre - avec un écrouissage additionnel apporté par pré-déformation, à charge équivalente (140 MPa) dans les conditions de référence (NaNO_3 0.5 M, pH 11, 0.05 V/ECS)	202
Figure V-20. Evolution des temps d'initiation et de propagation de fissures à travers le laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N) issu des barres de 65 mm de diamètre en conditions de référence, et sollicité dans la direction transversale (NaNO_3 0.5 M pH 11 0.05 V/ECS) (1) avec une pré-exposition au milieu nitrate (2) avec une pré-déformation et (3) selon le niveau de chargement mécanique.....	205

Annexes

Figure V-21. Evolution des temps d'initiation et de propagation des fissures du matériau de référence α,β' (CuZn40Pb2) CW617N issu des barres de 65 mm de diamètre en conditions de référence (NaNO_3 0.5 M pH 11 0.05 V/ECS) et sollicité dans la direction longitudinale (NaNO_3 0.5 M pH 11 0.05 V/ECS) avec (1) l'érouissage résiduel de bord de barre (2) le niveau de chargement... 206

Figure V-22. Evolution des temps d'initiation et de propagation de fissures à travers les microstructures modèles et de référence, du laiton α,β' (CuZn40Pb2) CW617N en conditions de CSC de référence (NaNO_3 0.5 M pH 11 0.05 V/ECS) (1) iso-contrainte avec une sollicitation dans la direction transversale (2) iso-contrainte avec une sollicitation dans la direction longitudinale (3) iso-déformation avec une sollicitation dans la direction transversale..... 206

RESUME

Les ruptures imprévisibles de composants de robinetterie gaz constituent une problématique majeure de la sûreté du réseau de GrDF. Actuellement, la prévention des risques de rupture repose sur la réalisation de tests accélérés de sensibilité à la corrosion sous contrainte (CSC), préalablement à la mise en service des composants de robinetterie en laiton. Il s'agit d'éviter des accidents, au caractère potentiellement très dommageable, du fait de l'inflammabilité des gaz transportés. Or, dans certains cas, des endommagements prématurés de composants de robinetterie sont toujours constatés.

Les limites du test de sensibilité actuel SROB 100 NF ont été démontrées par le CETIM ; définir un nouveau test accéléré, plus représentatif des endommagements constatés en service sur les éléments de robinetterie, et conduisant à des résultats reproductibles est donc crucial. Ce test devra être facilement adaptable sur site industriel afin de permettre aux industriels fabricants de valider la conformité des lots de pièces vis-à-vis de leur sensibilité à la CSC. Ainsi, les travaux de thèse reposent sur une démarche intégrant d'une part, la compréhension des mécanismes de CSC affectant les pièces en laiton α, β' CuZn40Pb2 (CW617N) et d'autre part, la capacité à reproduire les endommagements observés en service, de manière accélérée. Grâce aux résultats obtenus, l'étude permet d'envisager l'industrialisation d'un nouveau test en milieu NaNO_3 , à pH 11 sous polarisation anodique. La reproductibilité de l'endommagement obtenu et sa représentativité vis-à-vis des dommages observés en service comme le caractère discriminant du test vis-à-vis des états métallurgiques les moins résistants ont été démontrés.

ABSTRACT

The unpredictability of ruptures which occur in the gas transfer valves of the French gas network (GrDF), though sporadic, is a major security issue. Currently, the risk prevention is performed through accelerated tests (SROB100 NF) on gas transfer valves to determine their susceptibility to stress corrosion cracking (SCC). The goal behind this test protocol is to avoid serious accidents due to the flammability of the gas being transported. However, in some cases, premature ruptures of gas transfer valves are still being recorded.

The limits of the current test protocol SROB 100 NF have been highlighted by the CETIM and therefore, to define a new accelerated test, more reproducible and representative of the damage observed during the service life of the pipework element is crucial. This new protocol has to be easily integrated into the current industrial set-up to allow for quick confirmation of the conformity of the pieces with regards to their susceptibility to SCC. To this end, the current study had a two-pronged approach. First, to understand the SCC mechanisms affecting brass specimen - α, β' brass CuZn40Pb2 (CW617N); second, to reproduce the damage observed in real time, in an accelerated manner. In conclusion, the results of the study have paved the way for the industrialization of a new test in NaNO_3 solution, at pH 11 under constant anodic polarization. This new test has proven to be reproducible and produces damage characteristics similar to those observed during service life. This study has also brought into evidence the discriminating characteristic of the test, allowing the identification of the metallurgical states of the alloy that are the least resistant to SCC.