

# THESE

Présentée à

## L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

*DOCTEUR*

en

*SCIENCES DES MATERIAUX*

par

**Frédéric PERDRISSET**

Ingénieur E.N.S.C.L.

Influence de l'azote sur les mécanismes de fissuration  
en fatigue-corrosion d'un acier inoxydable  
austéno-ferritique de type Z3 CND 22 05

à LILLE, le 22 Décembre 1994

Commission d'examen :

MM	J. FOCT	Professeur, Lille 1	Président
	R. OLTRA	Directeur de Recherche CNRS, Dijon	Rapporteur
	J. MENDEZ	Directeur de Recherche CNRS, Poitiers	Rapporteur
	F. DUPOIRON	Docteur, C.R.M.C., Creusot Loire Industrie	Examineur
	O. PEDERSEN	Professeur, Riso Nat. Lab. (Danemark)	Examineur
	P. COMBRADE	Docteur, Framatome	Examineur
	P. HOCH	Chargé de Recherche, Douai	Examineur
	T. MAGNIN	Professeur, E.N.S.M. St Etienne	Directeur de Thèse

## REMERCIEMENTS

\*\*\*

*Le travail expérimental présenté dans ce mémoire a été réalisé au département matériaux métalliques de l'Ecole des Mines de Douai, en liaison avec le laboratoire de métallurgie-physique de l'Université de Lille I et résulte d'une collaboration avec l'IRSID Unieux et la société Creusot-Loire Industrie.*

*Ce travail a été accompli sous la direction du Professeur T. MAGNIN à qui j'exprime toute ma gratitude pour l'intérêt et l'attention continuel qu'il m'a porté tout au long de ces années. Pour son aide, sa confiance, sa gentillesse et sa disponibilité à mon égard sans lesquels ce travail n'aurait pas été possible, je tiens à lui témoigner ici ma profonde reconnaissance et mon attachement.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement la direction de l'Ecole des Mines de Douai pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans leurs locaux, ainsi que Monsieur M. FREMIOT et Mademoiselle C. ROBIN, responsables successifs du Département Matériaux pour leur accueil et pour avoir facilité mon travail expérimental.*

*Mes remerciements les plus sincères à Monsieur le Professeur J.FOCT pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire de métallurgie-physique et pour avoir accepté de présider ce jury.*

*Que Monsieur R. OLTRA soit assuré de ma sincère reconnaissance pour avoir accepté d'être le rapporteur de ce travail, et pour l'honneur qu'il me fait de participer à ce jury.*

*Je tiens également à remercier Monsieur J. MENDEZ d'avoir aussi accepté, avec bienveillance, d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.*

*Que Monsieur F. DUPOIRON, de la société Creusot-Loire Industrie, trouve ici mes sincères remerciements pour avoir accepté de juger mon travail.*

*Monsieur P. COMBRADE, de la société Framatome, a accepté de faire partie de ce jury. Qu'il trouve ici l'expressions de mes remerciements.*

*Monsieur O. PEDERSEN a bien voulu faire le déplacement du Danemark pour juger mon travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et de mes plus sincères remerciements.*

*Je tiens à remercier Monsieur P. HOCH, pour ses fructueuses critiques et le vif intérêt qu'il a témoigné à ce travail durant tout le déroulement de l'étude, pour m'avoir fait partager sa passion de la corrosion et avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à ce travail, notamment Monsieur le Professeur J.B. VOGT et son thésard H. MESSAI pour nos discussions animées mais fertiles ainsi que le personnel du département matériaux, Jean Claude et Dominique en tête, qui ont permis que ces années se déroulent dans une ambiance sérieuse sans toutefois oublier la bonne humeur.*

*Je ne saurais oublier mes camarades de thèse, Denis, Eusèbe, Daniel, Youcef, Lahcen, Patrick, François, David, Emmanuel et Agnès auxquels j'adresse une amicale pensée.*

\*\*\*

<u>Introduction générale</u>	4
<u>Chapitre I : Pourquoi étudier l'influence de l'azote sur le comportement en fatigue-corrosion d'aciers inoxydables austéno-ferritiques?</u>	7
I-1 : Les aciers inoxydables austéno-ferritiques	9
I-1-1 : Structure et composition	9
I-1-2 : Propriétés structurales	11
I-1-3 : Propriétés mécaniques	17
I-1-3-1 : Influence de la composition chimique	17
I-1-3-2 : Influence du traitement thermique	18
I-1-4 : Propriétés de la résistance à la corrosion	18
I-1-4-1 : Résistance à la corrosion intergranulaire	18
I-1-4-2 : Résistance à la piquûre	19
I-2 : Influence de l'azote	20
I-2-1 : Sur la structure	20
I-2-2 : Sur les propriétés mécaniques	23
I-2-3 : Sur la résistance à la corrosion	26
I-2-3-1 : Corrosion généralisée	26
I-2-3-2 : Corrosion intergranulaire	27
I-2-3-3 : Corrosion par piquûres	27
I-2-4 : Discussion sur la composition de la couche passive : rôle de l'azote	29
I-3 : Résistance à la corrosion sous contrainte	29
I-4 : Résistance à la fatigue et à la fatigue-corrosion	34
I-5 : Discussion sur le rôle de l'azote	38
I-6 : Conclusion	41
Références bibliographiques	43
<u>Chapitre II : Comportement en corrosion sous contrainte de la phase austénitique de l'acier austéno-ferritique de type Z3 CND 22 05</u>	49
II-1 : Phénoménologie et mécanismes	51
II-1-1 : Phénoménologie	51
II-1-2 : Fissuration des aciers inoxydables austénitiques dans le réactif de Scheil	
II-2 : Méthode expérimentale	54
II-2-1 : Matériau étudié	54
II-2-2 : Justification du type d'essai employé	57
II-3 : Résultats et discussion	58

II-3-1 : Evolution des propriétés macroscopiques caractéristiques	
Influence de la vitesse de traction	58
II-3-2 : Essai à potentiel libre $E_o$	61
II-3-3 : Influence de l'application d'un potentiel cathodique	64
II-3-4 : Résultats et discussion	65
II-3-5 : Modélisation de la fissuration par corrosion sous contrainte	69
II-3-5-1 : Mécanismes basés sur la dissolution anodique	70
II-3-5-2 : Mécanismes basés sur les effets de l'hydrogène	77
II-3-5-3 : Conclusion	80
II-4 : Modélisation du comportement du 317LN en C.S.C.	81
II-5 : Conclusion	83
Références bibliographiques	86
<b>Chapitre III : Comportement mécanique de la phase ferritique de l'acier inoxydable austéno-ferritique de type Z3 CND 22 05</b>	90
III-1 : Comportement mécanique des aciers ferritiques	92
III-1-1 : Rappel sur les modes de déformation des matériaux C.C.	
Influence de certains éléments d'alliage	92
III-1-1-1 : Déformation par maclage	93
III-1-1-2 : Déformation par glissement	95
III-1-2 : Positionnement de l'étude	95
III-2 : Méthode expérimentale	96
III-2-1 : Matériau étudié	96
III-2-2 : Méthode expérimentale	98
III-3 : Résultats et discussion	100
III-3-1 : Mode de déformation en traction lente	100
III-3-1-1 : Influence de la température d'hypertrempe	100
III-3-1-2 : Influence d'un traitement thermique de revenu	103
III-3-1-3 : Influence du sens de prélèvement	106
III-3-2 : Comportement cyclique	107
III-4 : Conclusion : Influence de l'azote	112
III-5 : Influence sur le comportement de l'acier austéno-ferritique?	114
Références bibliographiques	115
<b>Chapitre IV : Comportement électrochimique de l'acier inoxydable austéno-ferritique et de ses deux phases</b>	116
IV-1 : Propriétés de résistance à la corrosion des aciers inoxydables austéno-ferritique	118

IV-1-1 : Généralités sur la corrosion aqueuse des alliages passivables	118
IV-1-2 : Mécanisme de corrosion des aciers inoxydables austéno-ferritiques	120
IV-1-3 : Corrosion généralisée	121
IV-1-4 : Corrosion localisée	122
IV-2 : Résultats et discussion	124
IV-2-1 : Comportement électrochimique de l'acier inoxydable austéno-ferritique et de ses deux phases dans NaCl 30g/l à pH = 6,5	124
IV-2-2 : Mode d'action de l'azote sur la résistance à la piquûre	128
IV-3 : Discussion sur l'influence de l'azote	131
IV-3-1 : Réduction de l'acidité par formation d'ions ammoniums	131
IV-3-2 : Ségrégation anodique de l'azote	131
IV-3-3 : Influence sur la formation de la couche passive	132
IV-3-4 : Formation d'inhibiteurs de corrosion	134
IV-3-5 : Conclusion	134
IV-4 : Conclusion	134
Références bibliographiques	136
<u>Chapitre V</u> : Mécanismes de déformation en fatigue et en fatigue-corrosion d'un acier inoxydable austéno-ferritique de type Z3 CND 22 05	138
V-1 : Méthode expérimentale	140
V-1-1 : Caractéristiques mécaniques de l'UR 45N	140
V-1-2 : Conditions expérimentales	141
V-2 : Essais de fatigue oligocyclique	146
V-2-1 : Comparaison des deux sens de prélèvement	146
V-2-2 : Comportement mécanique en fonction du niveau de déformation	149
V-2-3 : Etude de l'amorçage et de la propagation des fissures de fatigue	150
V-2-4 : Conclusion : Effet de l'azote	153
V-3 : Essais de fatigue-corrosion à potentiel libre	154
V-3-1 : Essais de fatigue-corrosion	154
V-3-2 : Etude de l'amorçage et de la propagation des fissures de fatigue-corrosion	156
V-4 : Essais de fatigue-corrosion sous potentiel cathodique	159
V-5 : Discussion	161
V-6 : Conclusion	166
Références bibliographiques	168
<u>Conclusion générale</u>	169
<u>Annexes</u>	173

## **Introduction Générale**

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques (ou duplex) sont utilisés depuis de nombreuses années dans des domaines où les matériaux nécessitent une haute résistance mécanique combinée à une excellente résistance à la corrosion aqueuse.

Ces aciers, formés d'un agrégat de grains de ferrite et d'austénite présentent certaines des propriétés des aciers austénitiques (ductilité), et de la ferrite (haute résistance mécanique). Comparativement aux aciers inoxydables austénitiques standards, ces aciers présentent une limite d'élasticité deux à trois fois supérieure, et un rapport qualité/prix attrayant, grâce à une teneur en nickel plus faible. Par conséquent, ces aciers apparaissent comme une alternative intéressante aux aciers austénitiques dans les installations fortement sollicitées.

Ces aciers possèdent également une très bonne tenue à la corrosion dans divers milieux. L'apparition au cours de ces dernières années de nouvelles nuances alliées à l'azote a encore permis d'augmenter cette résistance, en particulier dans les milieux salins.

Leurs très bonnes caractéristiques mécaniques, alliées à leurs qualités de résistance à la corrosion, ont permis à ces aciers de trouver d'importantes applications industrielles, notamment dans le domaine de l'industrie chimique et pétrochimique. Mais dans ces domaines, ces aciers sont soumis à l'action conjointe d'une contrainte d'origine mécanique (monotone ou cyclique) et d'un effet du milieu corrosif. L'effet de la corrosion sous contrainte et/ou de la fatigue-corrosion peut alors conduire à des ruptures en service aux conséquences catastrophiques.

Le but de cette thèse est de déterminer l'influence de l'azote (élément d'alliage nouvellement introduit) sur le(s) mécanisme(s) de fissuration en fatigue-corrosion d'un acier inoxydable austéno-ferritique de type Z3 CND 22 05. La compréhension de ces phénomènes est importante pour améliorer sans cesse la qualité de cet acier et empêcher une ruine catastrophique des structures en service.

Notre étude se décompose en plusieurs parties. Après avoir rappelé les principales caractéristiques de ces aciers, et étudié l'influence que présente l'azote sur



les caractéristiques mécaniques et électrochimiques de ces aciers (Chapitre I), nous montrons que l'étude de la fatigue-corrosion du duplex nécessite un travail préalable sur les deux phases de cet alliage prises séparément.

Dans un premier temps, nous étudierons donc l'effet de la corrosion sous contrainte, en milieu chloruré chaud, sur un acier inoxydable austénitique allié à l'azote (AISI 317LN). Cet acier inoxydable présente une composition chimique analogue à celle que possède la phase  $\gamma$  des aciers duplex. Nous modéliserons ce comportement et montrerons quel peut être l'effet de l'azote sur le comportement de cet alliage soumis à la C.S.C. Nous tirerons des enseignements sur le comportement du duplex en fatigue-corrosion à partir de cette présente analyse. Nous montrerons que certains faciès de rupture de la phase austénitique, obtenus en fatigue-corrosion sur les aciers duplex, rappellent ceux que l'on peut observer en C.S.C. en milieu chloruré.

Puis, dans un second temps, nous étudierons le comportement mécanique, monotone et cyclique, de la phase ferritique de cet alliage en mettant l'accent sur l'influence de l'azote sur la déformation par maclage (mode important de déformation des aciers ferritiques au nickel à température ambiante) et sur le vieillissement de ces aciers à 475°C. Ces résultats seront discutés en fonction de la déformation cyclique qui sera appliquée à l'alliage biphasé. Nous pourrons ainsi prédire le comportement de la phase ferritique de cet alliage au cours de la déformation.

Dans un troisième temps, nous analyserons les couplages électrochimiques qui coexistent à l'intérieur du duplex en étudiant séparément le comportement électrochimique des deux phases. Une étude plus particulièrement axée sur le mode d'action de l'azote au point de vue de la résistance à la corrosion localisée par piqûre sera entreprise.

Enfin, en se basant sur les résultats précédents, nous étudierons le comportement en fatigue oligocyclique, et en fatigue-corrosion de l'alliage duplex de type Z3 CND 22 05. Une analyse au Microscope électronique à Balayage des fûts et de faciès des éprouvettes rompues nous permettra de comparer les sites d'amorçage et le mode de propagation des fissures. Nous proposerons des mécanismes concernant l'amorçage et à la propagation des fissures de fatigue et de fatigue-corrosion sous différents potentiels (libre et cathodique).

Nous conclurons, enfin, en essayant d'estimer quelle peut être la quantité maximale d'azote admissible dans ces aciers, en tenant compte du mode de sollicitation auquel ils sont soumis.

## **CHAPITRE I**

**Pourquoi étudier l'influence de l'azote sur le comportement en fatigue-corrosion d'aciers inoxydables austéno-ferritiques ?**

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques, découverts par hasard au milieu des années 1930, ont tout d'abord été développés essentiellement pour leur résistance à la corrosion intergranulaire. Ils forment à présent une famille d'aciers inoxydables à part entière. Leurs qualités de résistance à la corrosion, associées à une excellente résistance mécanique en font des matériaux de choix dans de nombreuses applications industrielles. C'est ainsi que le développement et la caractérisation de nouvelles nuances se sont accélérés au cours de la dernière décennie.

Les nouvelles nuances mises sur le marché constituent en effet une concurrence très sérieuse pour les nuances d'aciers dits superausténitiques, car elles présentent des coûts inférieurs de par leur faible teneur en nickel. Cette faible teneur est due en partie à l'adjonction volontaire d'azote dans ces nuances. L'azote est un élément connu pour ses propriétés fortement gammagènes de même que pour son action bénéfique, tant au point de vue de la résistance mécanique que de la résistance à la corrosion. De nombreuses études ont été entreprises pour caractériser l'influence de l'azote et l'intérêt croissant porté à cet élément dans la métallurgie des aciers inoxydables s'est manifesté à travers de nombreux congrès spécialisés, [1-2-3] qui montrent bien que ce type d'acier est appelé à se développer.

Cependant, peu d'études ont été entreprises pour caractériser le comportement de ces aciers duplex à l'azote en fatigue-corrosion. Plusieurs études récentes ont montré le comportement des aciers austéno-ferritiques en corrosion sous contrainte et en fatigue corrosion, en se basant sur des effets de couplages mécaniques et électrochimiques entre les deux phases. L'azote est devenu un élément d'alliage à part entière pour ce type d'acier, et de par son action sur les caractéristiques mécaniques et sur la résistance à la corrosion, les couplages présents dans le duplex sont susceptibles de se trouver modifiés en fonction du taux d'azote présent. Le but de la présente étude est donc de caractériser l'influence de l'azote sur les mécanismes qui régissent la corrosion sous contrainte (C.S.C.) et la fatigue-corrosion (F.C.) en milieu chloruré d'un acier inoxydable austéno-ferritique allié à l'azote en analysant les différents couplages existant entre les deux phases.

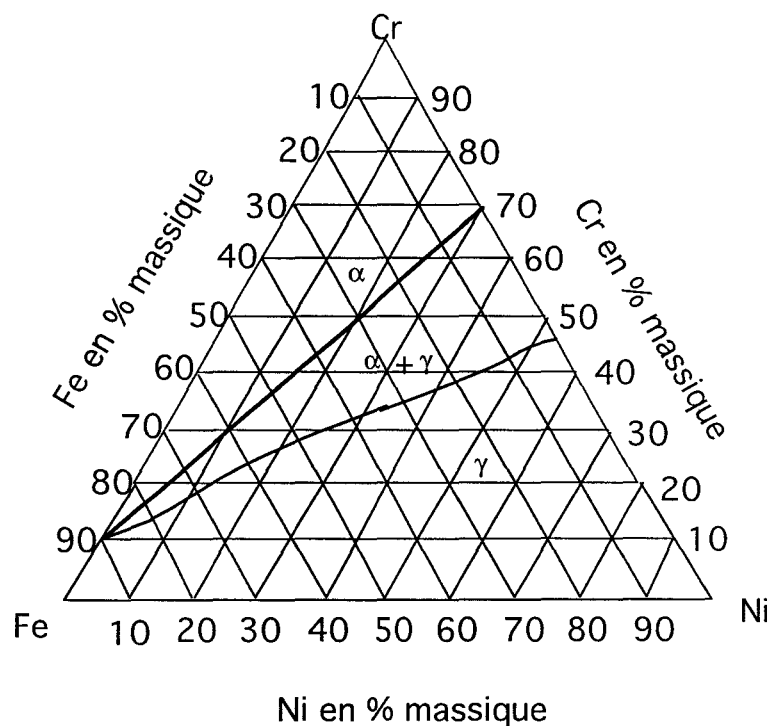
Nous présenterons dans la première partie de cette étude les différentes propriétés des aciers inoxydables austéno-ferritiques, au point de vue mécanique et électrochimique. Dans une seconde partie nous présenterons l'influence de l'azote sur les propriétés des aciers ferritiques, austénitiques, et austéno-ferritiques.

## I-1 : Les aciers inoxydables austéno-ferritiques

### I-1-1 : Structure et Composition

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques, constitués d'un agrégat de grains de ferrite et d'austénite, ont été étudiés depuis de nombreuses années [4-5]. Ils peuvent se présenter sous différentes formes de plaques de fortes ou faibles épaisseurs ou encore de barres. Dans le cas des produits laminés, les aciers austéno-ferritiques présentent généralement une forte texture morphologique, et les propriétés mécaniques dépendent de l'orientation de la tôle.

Les fractions volumiques de ces phases dépendent de la composition chimique et, nous le verrons plus tard, du traitement thermique. Le diagramme Fe-Cr-Ni présenté sur la figure I-1 suivante illustre l'importance que revêt la pondération entre les additions de Cr et de Ni sur la structure de l'alliage.



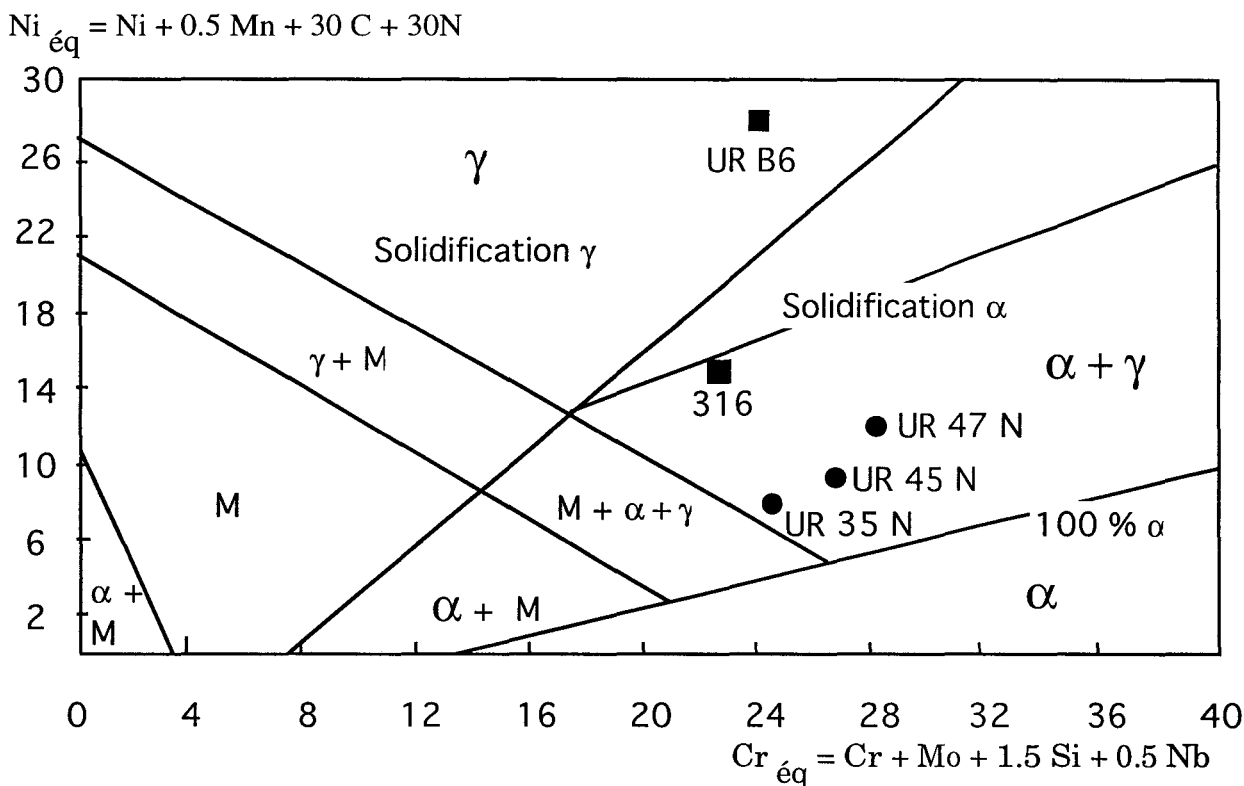
*Fig. I-1 : Diagramme Fe-Cr-Ni à 1200 °C [5]*

De plus, d'autres éléments contribuent à la stabilité de l'une ou l'autre des phases. On les classe généralement en deux catégories :

- les éléments alphagènes (Cr, Mo, Si, Ti, Al, W, Nb,...), qui favorisent l'apparition de la phase ferritique.

- les éléments gammagènes ( C, N, Ni, Co, Cu,...), qui favorisent l'apparition de la phase austénitique.

Du fait de cette répartition des éléments d'alliage, une notion de chrome-équivalent (basée sur des éléments alphagènes) et de nickel-équivalent (à partir des éléments gammagènes) a été mise en place. SCHAEFFLER a exploité ces notions pour établir un diagramme qui permet la prévision des modes de solidification et des structures obtenues en fonction de la chimie de l'alliage :



*Fig. I-2 : Diagramme de Schaeffler [5]*

Ce diagramme a été modifié par DELONG pour le cas des alliages contenant de l'azote à l'aide d'un équivalent nickel qui tient compte de la teneur en azote.

Compte tenu de la disparité entre les éléments alphagènes et gammagènes, la répartition de ces éléments dans les deux phases,  $\alpha$  et  $\gamma$ , est différente. L'analyse par la microsonde de CASTAING a permis d'établir la répartition de ces éléments dans les deux phases, ainsi que le coefficient de partage pour les autres nuances de ce type d'acier (Fig. I-3). Certains auteurs ont

avancé les valeurs de 0.1 pour le carbone et de 0.25 pour l'azote (éléments fortement gammagènes) car le dosage de ces éléments est difficile dans la structure biphasée [4-5].

GRADE	T(°C)	Cr	Ni	Mo	N	Si	Cu	Mn	W	P
AF 22	1000	1,2	0,54	1,65						
*UR 35N	960	1,19	0,61	1,65		1,16	0,68	0,89		2,39
*UR 35N 3 Cu	975	1,2	0,6	1,7		1,19	0,66	0,87		
*UR 45N	980	1,1	0,61	1,56		1,16	0,67	0,86		2,31
SAF 2205	980	1,2	0,58	1,72	0,2					
DP3 (SEM)	1020	1,1	0,74	1,49		1,19		1,01	2	
*UR 52N	1040	1,15	0,65	1,6		1,19	0,69	0,87		2,9
*UR 52N+	1060	1,11	0,66	1,49		1,15	0,71			
SAF2507	1060	1,13	0,7	1,3	0,125					
*SAF2507	1060	1,12	0,6	1,58		1,19		0,95		

\* analyses effectuées par le CRMC (Creusot Loire Industries)

*Fig. I-3 : Coefficient de partage entre la ferrite et l'austénite dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques [4].*

#### I-1-2 : Propriétés structurales

Du fait de leur teneur très élevée en éléments d'alliages, les aciers duplex sont sensibles à la précipitation de phases telles que les carbures, les nitrures et les précipités intermétalliques. Ces modifications concernent en majeure partie la phase ferritique : elle est en effet enrichie en éléments, tels que le chrome et le molybdène, connus pour être des constituants privilégiés de la formation de ces phases, et les vitesses de diffusion y sont plus élevées que dans la phase austénitique. Ces transformations peuvent, lors du refroidissement, être divisées selon les trois gammes de températures suivantes :

- au dessus de 1050 °C
- entre 1050°C et 600°C
- en dessous de 600 °C

L'effet principal d'un traitement à ces températures relativement hautes est une augmentation de la teneur en ferrite dans l'alliage (Fig. I-4) [6]. Il a été également démontré que l'évolution de la fraction volumique de ces phases s'accompagne d'un changement relatif de composition chimique dans chacune des deux phases. Ces effets doivent être pris en considération, notamment dans la réalisation de joints soudés par exemple.

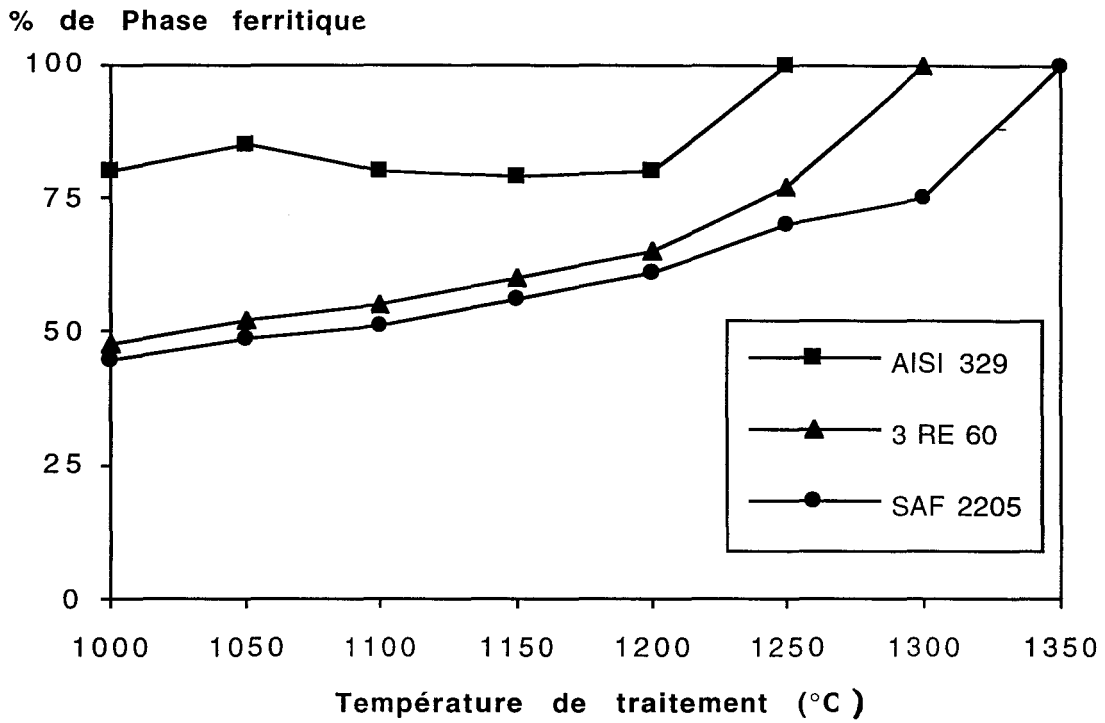


Fig. I-4 : Evolution de la teneur en ferrite en fonction de la température d'hypertrempe pour trois aciers austéno-ferritiques [6].

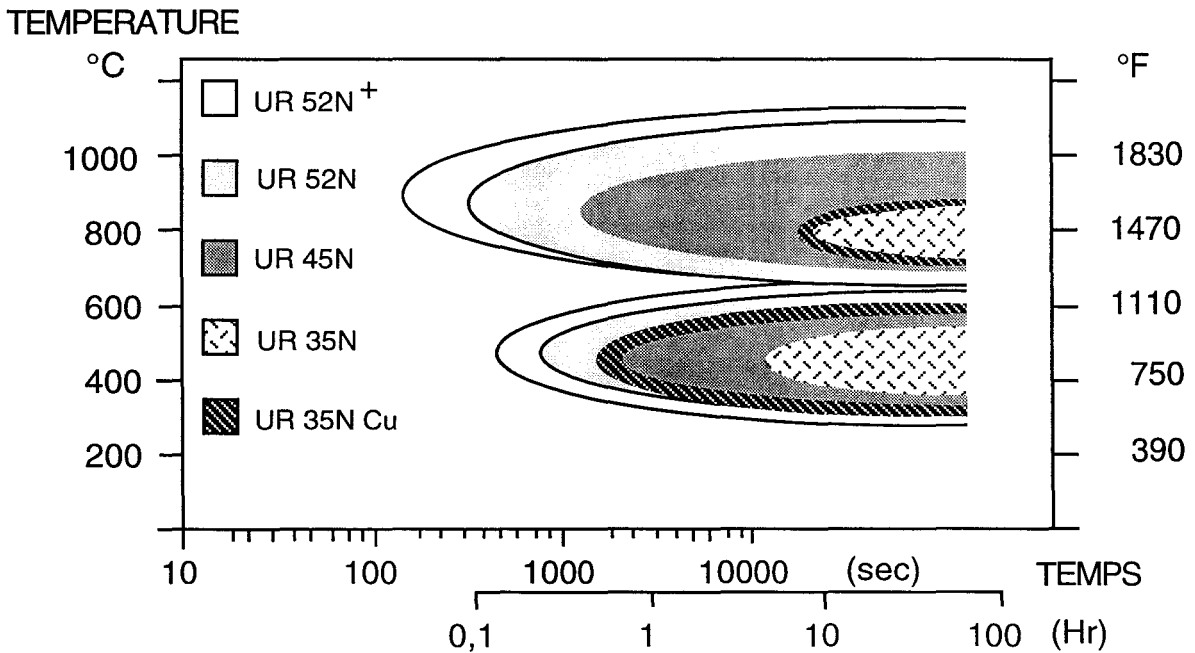
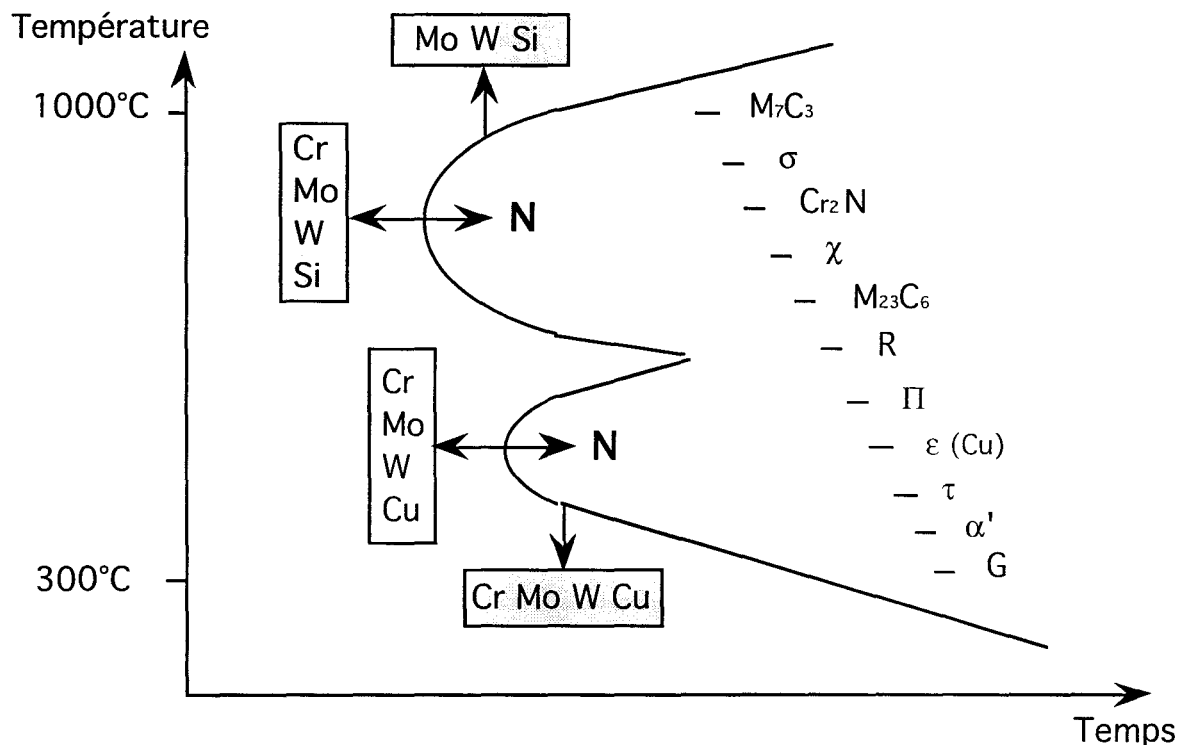


Fig. I-5 : Diagramme TTT de différents aciers austéno-ferritiques. [4]

Les transformations de phases qui interviennent dans les deux domaines de températures suivants (entre 1050°C et 600°C et en dessous de 600°C) peuvent être discutées à

partir des diagrammes T.T.T. des aciers étudiés (Fig. I-5 et I-6). De ces diagrammes ressort, entre autre, l'influence des éléments d'alliage sur les précipitations. L'augmentation de la teneur en Mo, en Cr, en W et en Si dans les duplex a pour effet d'augmenter la vitesse de précipitation et d'agrandir le domaine de température relative à la précipitation [4].



*Fig. I-6 : Influence de certains éléments d'alliage sur les précipitations dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques.[4]*

La figure I-6 montre que la nature et la composition des précipités sont diverses. Entre 600 et 1000 °C, différents composés intermétalliques, qui dépendent de la composition chimique de l'alliage et de la nature du traitement thermique, peuvent apparaître. Une étude assez complète a été effectuée par JOSEFSSON et coll. [7]. Nous présentons dans le tableau suivant les principales phases communément décelées, ainsi que leur composition chimique présumée et leur gamme de température de précipitation.

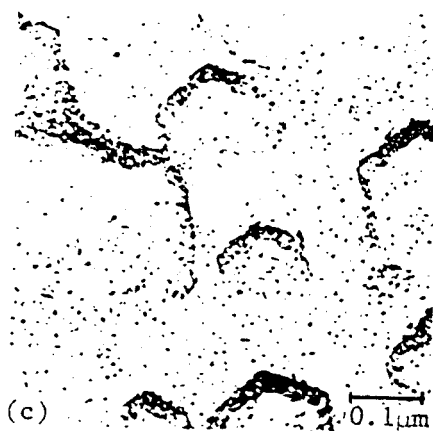
De manière générale, on constate la présence de phase  $\sigma$ , connue pour son action de durcissement sur la ferrite, qui provoque une perte dramatique de résilience à la température ambiante. Cette phase apparaît plus rapidement pour des aciers hypereutectés à partir de 1050°C que pour ceux hypereutectés à partir de 1150-1200°C. Cela résulte en partie de l'enrichissement de cette phase en éléments tels que le chrome ou le molybdène [9]. En effet, la phase  $\sigma$  apparaît dans les nuances possédant simultanément plus de 22.5% de chrome et 2.5% de molybdène. Pour retarder la formation de cette phase, il faudrait se limiter en éléments



sigmagènes tels que le phosphore ou le silicium [5] ou éventuellement faire des ajouts volontaires d'azote, connu pour son effet retardateur sur les précipitations (cet effet sera discuté ultérieurement).

TYPE DE PRECIPITE	FORMULE CHIMIQUE	TEMPERATURE EN °C
$M_7C_3$	$M_7C_3$	950-1050
$\sigma$	30Cr 4Ni 4-7Mo	600-1000
$M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$	600-950
$Cr_2N$	$Cr_2N$	900
$\chi$	25Cr 3Ni 14Mo	700-850
R	25Cr 6Ni 34Mo 4Si	550-650
$\pi$	35Cr 3Ni 34Mo N	550-600
$\varepsilon$	Cu	500
$\alpha$	80Cr	300-500
G	Ni Mo	300-500
$\tau$		550-650

Nous nous intéresserons ici plus particulièrement à la phase  $\alpha'$ , riche en chrome, connue pour son effet fragilisant sur la ferrite. En effet, du fait de leur haute teneur en chrome (comme dans les aciers ferritiques), les nuances d'aciers austéno-ferritiques présentent le même phénomène de fragilisation à 475 °C. La précipitation de cette phase agit non seulement sur les caractéristiques mécaniques, mais aussi sur les caractéristiques magnétiques et la résistance à la corrosion [10-11]. En raison de la similitude des réseaux cristallins et de la faible taille des particules, ces modifications structurales ne sont décelables qu'en microscopie électronique en transmission (Fig.I-7) ou éventuellement par spectroscopie Mössbauer.



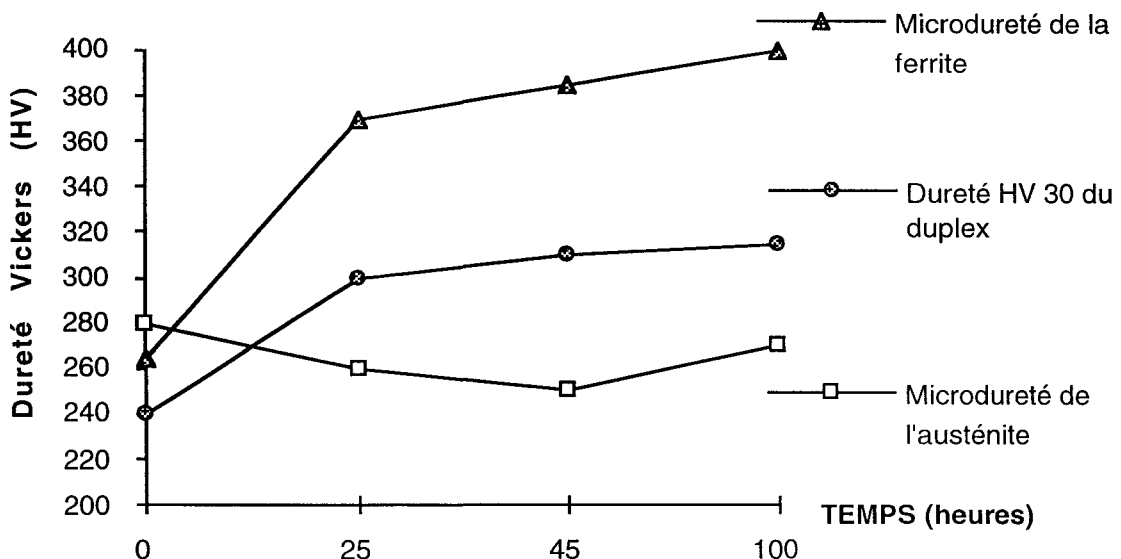
*Fig. I-7: Mise en évidence de la phase  $\alpha'$  sur un acier ferritique.[12]*

D'après Solomon et col [13-14] la phase  $\alpha'$  peut, en fonction de la teneur en chrome (qui peut atteindre localement 80 %) et de la température, se former suivant deux mécanismes différents:

- par décomposition spinodale (  $280^{\circ}\text{C} \leq T \leq 475^{\circ}\text{C}$  )
- par germination-croissance (  $T \geq 500^{\circ}\text{C}$  car cela nécessite un processus de diffusion avec création d'interfaces).

Dans les aciers biphasés à teneur en chrome supérieure à 23 % le mécanisme de décomposition spinodale est plus probable. Il a été identifié par plusieurs auteurs [11-15-16]. Cette formation de phase  $\alpha'$  semble être favorisée par des éléments d'alliages tels que le nickel [17] et, à un degré moindre, le titane, l'aluminium [18], le cuivre [12-14]. La teneur en éléments interstitiels semble aussi avoir une influence sur la formation de  $\alpha'$  [12].

L'influence de la démixtion de la solution solide  $\alpha$  en  $\alpha+\alpha'$  sur les propriétés mécaniques des aciers ferritiques et austéno-ferritiques est très importante. De nombreuses études [19 -> 23] ont montré l'influence néfaste de la formation de cette phase  $\alpha'$  sur les caractéristiques mécaniques des aciers étudiés. En effet, après traitement à  $475^{\circ}\text{C}$ , une augmentation très nette de la dureté de la phase ferritique des aciers duplex apparaît, ainsi qu'une fragilisation importante (diminution de l'énergie absorbée lors des tests de résilience) (Fig. I-8, I-9 et I-10).



*Fig. I-8 : Evolution de la dureté en fonction du temps de traitement à  $475^{\circ}\text{C}$ . [19]*

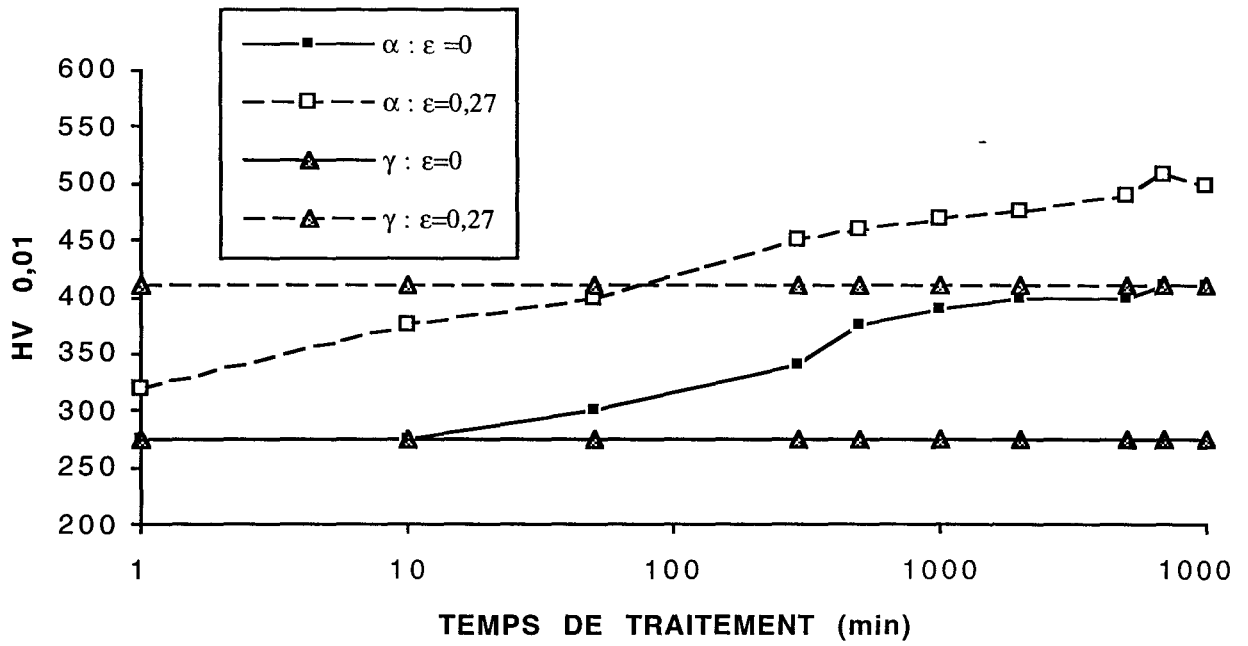


Fig. I-9 : Evolution de la microdureté de chacune des phases d'un acier duplex de type Z2 CND 22-05 à l'état hypertrempé et écroui. [20]

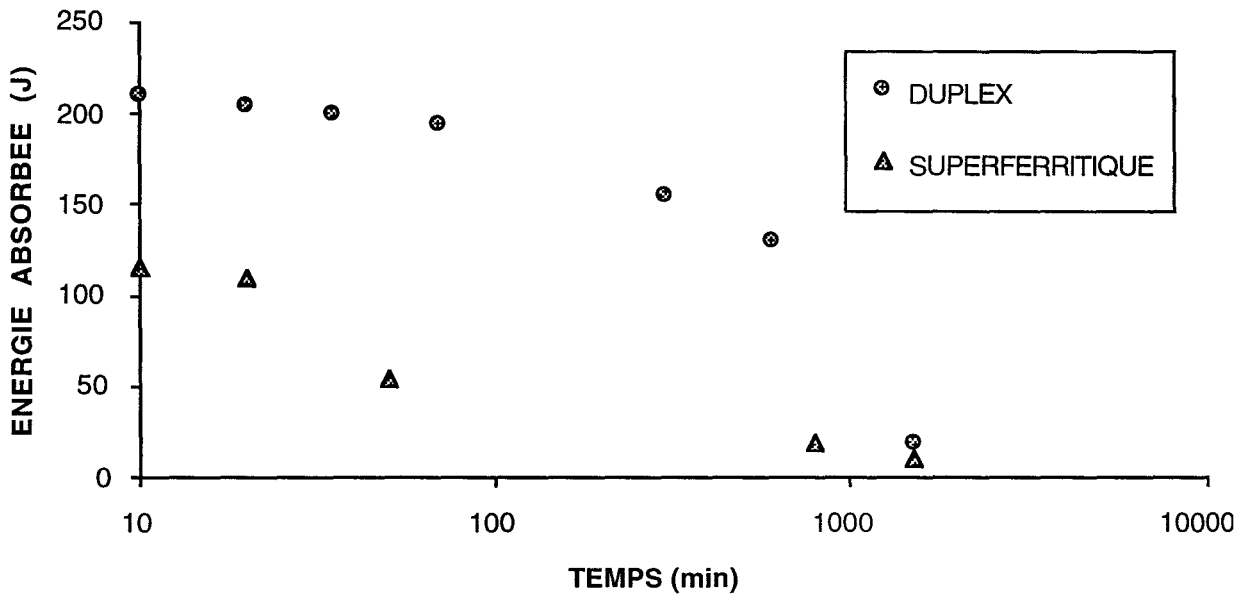


Fig. I-10: Evolution de l'énergie absorbée lors d'un essai de résilience en fonction du temps de traitement à 475°C. [19]

En outre, certains auteurs [24-27] ont démontré que la formation de cette phase  $\alpha'$  provoque la déformation par maclage des aciers ferritiques. Si, de plus, cette phase ferritique contient du nickel (comme dans les aciers austéno-ferritiques), la déformation par maclage apparaît plus rapidement [25]. Ce type de déformation de la phase ferritique des aciers duplex est alors néfaste au comportement global de l'acier en fatigue et en fatigue-corrosion. Nous reviendrons sur ce point particulier dans un prochain paragraphe.

Comme nous pouvons le constater, la multitude de précipitations possibles dans les aciers austéno-ferritiques nécessite une bonne maîtrise des procédés de fabrication ainsi que des traitements thermiques. Du fait de ces précipitations, le domaine d'emploi de ces aciers est limité pour des températures élevées ( $T < 280^\circ\text{C}$ ). Malgré cela, il existe de nombreuses structures industrielles susceptibles de présenter une fragilisation par la phase  $\alpha'$  après avoir passé de nombreuses années à température élevée. Nous ne pourrions négliger l'influence de la formation de cette phase sur les caractéristiques mécaniques en fatigue et en fatigue-corrosion des aciers inoxydables austéno-ferritiques.

### I-1-3 : Propriétés mécaniques

En raison même de leur structure, les aciers inoxydables austéno-ferritiques présentent à la fois certaines propriétés des aciers austénitiques, dont ils conservent la ductilité, et d'autres des aciers ferritiques, dont ils conservent le haut niveau de résistance mécanique. La tenacité de ces alliages reste excellente même à basse température (jusqu'à  $-50^\circ\text{C}$ ), aucune transition abrupte ductile-fragile n'est observée. Leur utilisation peut donc être envisagée jusqu'à cette température, voire à des températures inférieures en prenant des précautions particulières. On observe régulièrement des charges à la rupture de l'ordre de 700 à 900 MPa avec des allongements supérieurs à 30% [4-5-8].

#### I-1-3-1 : Influence de la composition chimique

Une augmentation des teneurs en chrome, molybdène, cuivre, confèrent à l'alliage un durcissement supplémentaire par une mise en solution solide de substitution de ces éléments. Ce durcissement concerne simultanément les deux phases de l'alliage, et peut être augmenté par addition d'éléments en position interstitielle comme le carbone et l'azote. Nous reviendrons plus précisément sur l'effet de l'azote dans la suite de cette étude bibliographique.

### I-1-3-2 : Influence du traitement thermique

L'influence du traitement thermique sur la précipitation de phases intermétalliques a été démontrée précédemment. Les deux domaines de durcissement 700-900°C (formation de phases intermétalliques) et 300-500°C (formation de phases  $\alpha'$  et  $\epsilon$ ) sont mis en évidence. Soulignons que même une faible fraction volumique de phase ferritique transformée en phases intermétalliques conduit à une perte dramatique de résilience. La formation de phases intermétalliques de type  $\sigma$  ou  $\chi$  a une influence désastreuse sur la valeur de l'allongement à la rupture. Le domaine de durcissement par traitement thermique entre 700 et 950°C sera donc soigneusement évité. Remarquons par ailleurs que le durcissement concerne exclusivement la phase ferritique et qu'il conduit à une rupture transcristalline par clivage; néanmoins si la teneur en austénite est voisine de 50%, la résistance aux chocs de ces nuances peut rester acceptable.

### I-1-4 : Propriétés de résistance à la corrosion

En ce qui concerne la résistance à la corrosion générale et à la corrosion par piqûres, les aciers austéno-ferritiques ne se distinguent pas fondamentalement des autres catégories d'aciers inoxydables. Pour ces deux types de corrosion, ce sont essentiellement les teneurs en éléments d'alliage tels que le chrome, le molybdène, mais également le cuivre et le nickel qui jouent un rôle. Toutefois, la corrosion par piqûres présente des caractères particuliers liés à l'existence de deux phases de compositions différentes.

Les propriétés maîtresses des aciers inoxydables austéno-ferritiques, qui les distinguent nettement des aciers austénitiques et ferritiques, sont leur excellente résistance vis-à-vis de la corrosion intergranulaire. D'autre part, la résistance à la corrosion sous contrainte, en milieu chloruré chaud à charge constante, est meilleure que pour les aciers inoxydables ferritiques et austénitiques. Dans le cas de la fatigue corrosion, la résistance des aciers duplex dépend du niveau de déformation appliqué. Les couplages mécaniques et électrochimiques entre les deux phases (phase  $\alpha$  plus cathodique que phase  $\gamma$  en milieu NaCl 30g/l) permettent d'expliquer la résistance accrue des duplex par rapport aux phases ferritiques et austénitiques prises séparément.

#### I-1-4-1 : Résistance à la corrosion intergranulaire

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques ont été développés dans un premier temps en raison de leurs meilleures propriétés vis-à-vis de la corrosion intergranulaire. Cette très bonne résistance à la corrosion intergranulaire s'explique en partie par le niveau élevé de la teneur en chrome, obtenue après traitement de sensibilisation dans la zone de précipitation des carbures

de chrome en bordure de joint  $\alpha/\gamma$  : les phénomènes de déchromisation, qui sont à la base de cette corrosion intergranulaire dans les aciers austénitiques et ferritiques, se produisent en général trop faiblement dans les aciers austéno-ferritiques pour rendre possible des attaques locales préférentielles en milieux acides réducteurs ou peu oxydants, par exemple dans des milieux sulfuriques. Une explication de cette faible déchromisation a été entreprise par LAGNEBORG [28] qui s'est basé sur les cinétiques de précipitation des composés de type  $M_{23}C_6$  et sur la vitesse de diffusion du chrome dans les phases  $\alpha$  et  $\gamma$ . La précipitation des carbures, discontinue aux joints de grains, constatée précédemment joue ici aussi un rôle décisif dans la résistance de ces aciers à la corrosion intergranulaire.

Cependant, il existe dans ces aciers, une faible probabilité d'existence de joints de grains de type  $\alpha/\alpha$  ou  $\gamma/\gamma$  sensibles aux phénomènes qui causent la corrosion intergranulaire. Il est donc nécessaire que la teneur en ferrite soit ajustée à des valeurs qui ne soient pas trop élevées, de manière à éviter l'existence de joints  $\alpha/\alpha$  en réseau continu, le long desquels l'attaque intergranulaire pourrait progresser.

Cette double particularité des aciers austéno-ferritiques sensibilisés - déchromisation faible et par conséquent caractère discontinu des précipitations aux joints de grains - explique l'excellent comportement de ces nuances vis-à-vis de la corrosion intercrystalline sous réserve que la structure soit exempte de formation de phases intermétalliques pour le cas spécifique des solutions très oxydantes [29].

#### I-1-4-2 : Résistance à la piqûre

La résistance des aciers inoxydables austéno-ferritiques à la corrosion localisée par piqûres ou crevasses en milieux chlorurés dépend surtout de leur composition chimique (teneur en chrome et molybdène) et de la propreté inclusionnaire (sulfures en particulier) mais assez peu de leur structure. Une formule empirique dite "Indice de Résistance à la Piqûre" (I.R.P.) a été mise au point à partir des essais potentiodynamiques d'amorçages de piqûres :

$$IRP = \%Cr + 3 \%Mo + 16 \%N$$

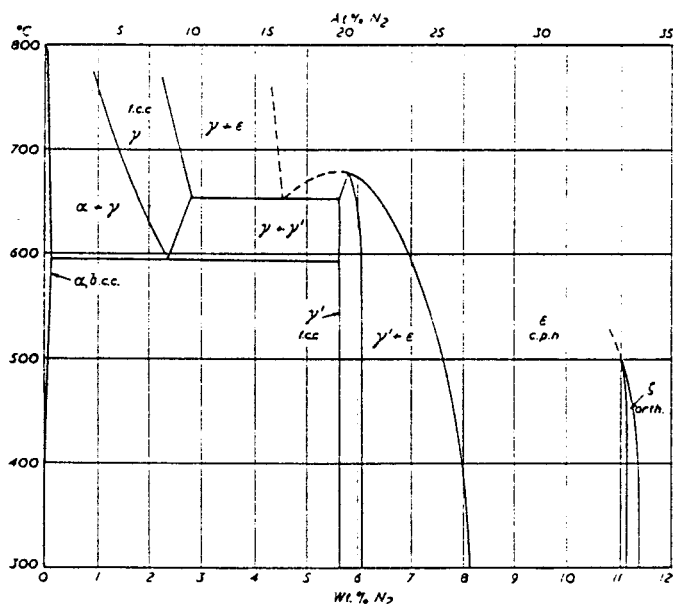
Il existe une bonne corrélation entre la valeur de l'I.R.P. et la résistance de l'acier à la corrosion par piqûre. Plus la valeur de cet Indice est élevée, et plus la résistance à la corrosion localisée par piqûre est importante. La valeur des coefficients varie selon les auteurs de 3 à 3,3 pour Mo et de 16 à 30 pour N. Notons cependant que seuls 3 éléments sont pris en compte pour le calcul. Une description plus complète de l'influence des autres éléments est donnée par

BERNHARDSSON [30]. Cet Indice, certes empirique, permet cependant un classement relatif des différentes nuances et permet de rendre compte de l'effet du chrome, du molybdène, et de l'azote sur la résistance à l'amorçage des piqûres. Mais, il faut retenir deux limites dans l'utilisation de cet Indice : la première est qu'il ne tient pas compte d'éléments d'alliages tels que le cuivre ou le tungstène dont l'effet peut être bénéfique quoique controversé, la seconde est qu'il ne tient pas compte des effets très négatifs des éléments résiduels sur la tenue à la piqûre (en particulier des sulfures de manganèse qui sont des sites privilégiés d'amorçage)

## I-2 : Influence de l'azote

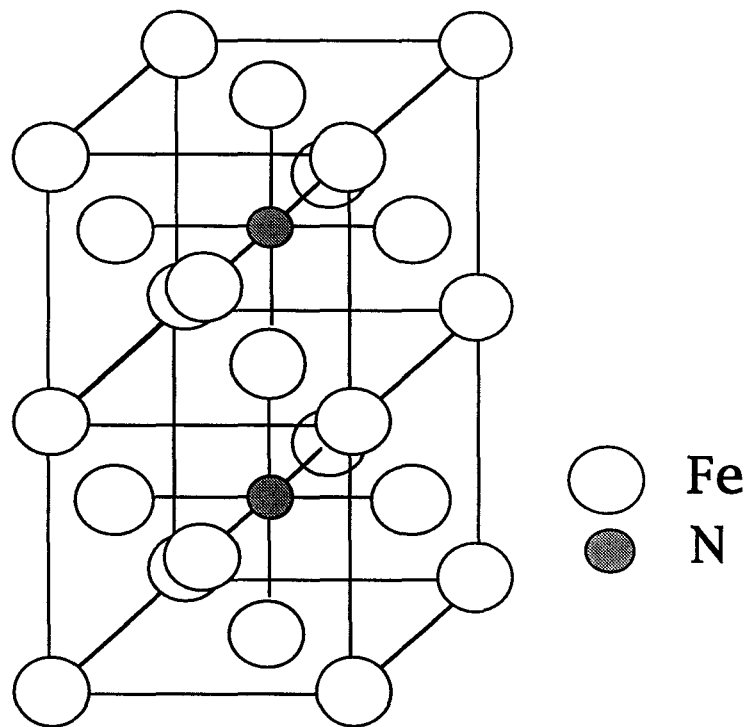
### I-2-1 : Sur la structure

Une étude du système binaire Fe-N (Fig. I-11) montre que l'azote, comme le carbone, forme des solutions solides interstitielles avec le fer  $\alpha$  (structure C.C.) et avec le fer  $\gamma$  (structure C.F.C.). Comme pour les solutions solides interstitielles Fe-C, la solubilité maximale de l'azote dans le fer  $\alpha$  au palier eutectoïde à 590°C est de l'ordre de 1% atomique, alors qu'elle atteint, à la même température, près de 10% atomique dans le fer  $\gamma$ . Cette différence de répartition entre les deux phases, austénitique et ferritique, est très importante pour expliquer les différences de comportement entre ces deux phases dans les aciers austéno-ferritiques.



*Fig. I-11 : Diagramme Fe-N en % atomiques.*

La raison physique des différents comportements de l'austénite alliée à l'azote est à mettre directement en relation avec les différents liens interatomiques et la distribution de l'azote dans le réseau cubique face centrée de l'austénite. Une étude de la structure électronique des interstitiels a montré que les éléments d'alliage n'affectent pas la distribution de l'azote dans l'austénite qui occupe préférentiellement les sites octaédriques du réseau cristallin [31]. Dans le fer allié à l'azote, l'existence de paires N-N, disposées à  $180^\circ$  (Fig. I-12), a été montrée. La forte répulsion entre les atomes d'azote exclut les paires N-N à  $90^\circ$ . Les auteurs expliquent cette disposition par une probable interaction dans l'échange des électrons de la couche d du fer et les électrons p de l'azote.



*Fig. I-12 : Position de l'azote dans la maille C. F. C.[31]*

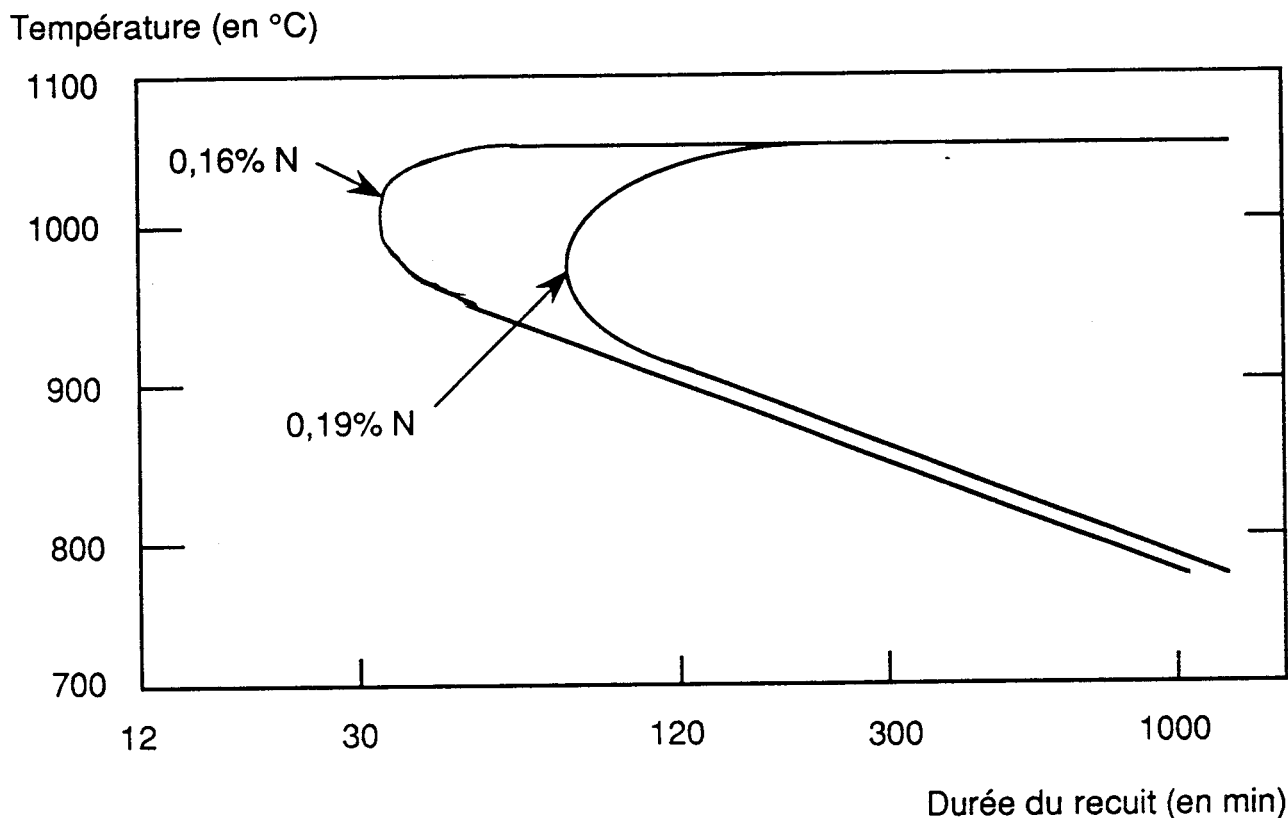
La solubilité apparente de l'azote dans les aciers peut être augmentée par des additions d'éléments très fortement réactifs vis-à-vis de l'azote tels que le chrome, le vanadium et le manganèse [32-33]. En effet, l'azote peut former des amas métalliques avec le chrome et le molybdène, qui peuvent contribuer à l'augmentation des caractéristiques mécaniques [33].

Quel que soit le type d'acier inoxydable, ferritique, austénitique, ou martensitique, l'addition d'azote joue donc un rôle spécifique et ce dans quatre domaines:

- l'azote est un puissant stabilisateur d'austénite. Par exemple, dans les aciers austéno-ferritiques, l'augmentation de 0,17 à 0,4% de la teneur en azote permet d'abaisser la teneur en ferrite de 85 à 41% à  $1200^\circ\text{C}$  pour des aciers à teneur en molybdène comparable.



- l'azote a une grande influence sur la cinétique de précipitation de composés intermétalliques étudiés précédemment. Il a souvent été montré que la présence d'azote retardait la formation de ces composés. Cette particularité de l'azote permet de stabiliser les structures lors des maintiens en température (Fig. I-13).



*Fig. I-13 : Influence du taux d'azote sur la cinétique de précipitation de la phase  $\sigma$  sur un acier austénitique à 20%Cr, 18%Ni et 6%Mo.*

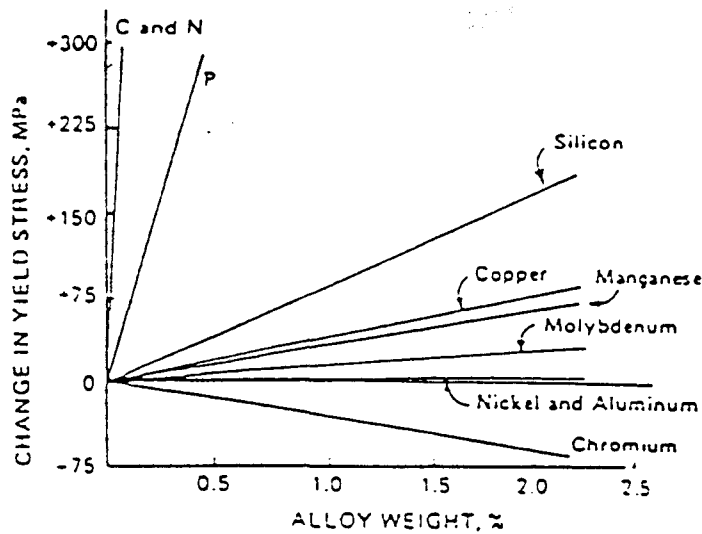
- l'addition de teneurs croissantes en azote augmente plus que tout autre élément la limite élastique à 0.2% (cf § I-3-2) et favorise le comportement plan des dislocations ce qui, nous le verrons plus tard, est plutôt favorable pour le comportement en fatigue.

- des teneurs croissantes en azote augmentent la résistance à la corrosion localisée par piqûres et à la corrosion intergranulaire (cf § I-3-3).

L'importance prise par l'azote en tant qu'élément d'alliage dans les aciers inoxydables a conduit à l'étude des différents diagrammes ternaires ou quaternaires mettant en jeu l'azote, pour permettre une élaboration plus fine des aciers inoxydables et une compréhension plus approfondie des structures obtenues [34-35-36].

I-2-2 : Sur les propriétés mécaniques

L'adjonction d'azote dans les aciers inoxydables austénitiques et austéno-ferritiques a pour effet d'augmenter très fortement les caractéristiques mécaniques de ces aciers. C'est sur les aciers austénitiques que l'effet est le plus important. On observe nettement une augmentation de la limite d'élasticité et de la charge à la rupture. Il nous faut remarquer ici que l'effet de l'azote sur la contrainte à la limite d'élasticité est là aussi loin d'être négligeable. Une faible augmentation de la teneur en azote permet d'augmenter de manière très importante la limite d'élasticité des aciers inoxydables austénitiques et ferritiques. (Fig. I-14) [37-38-39].



(D)

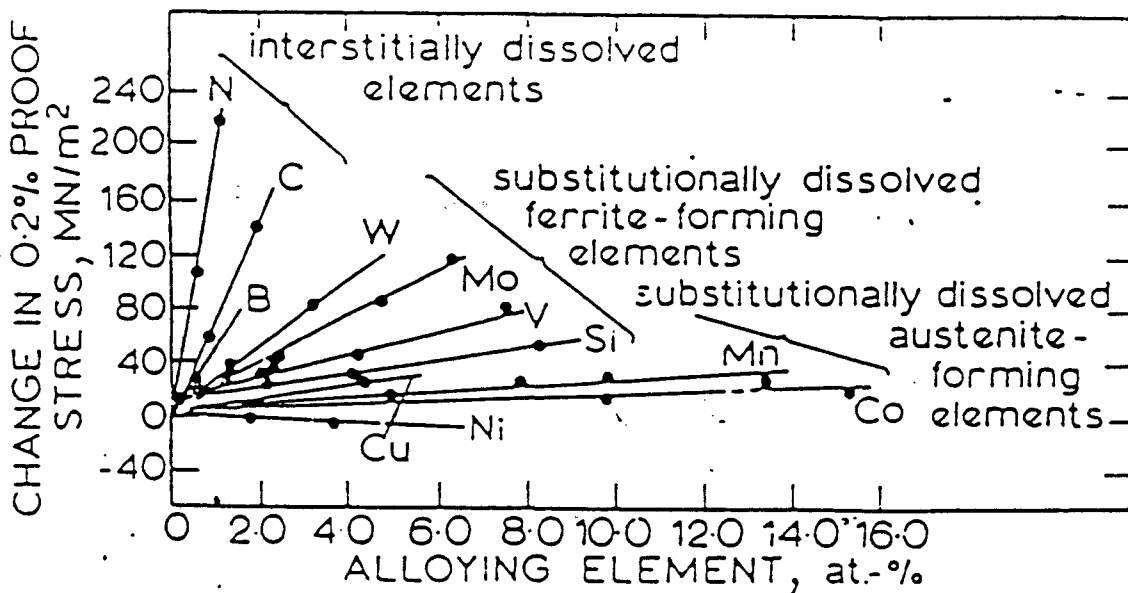
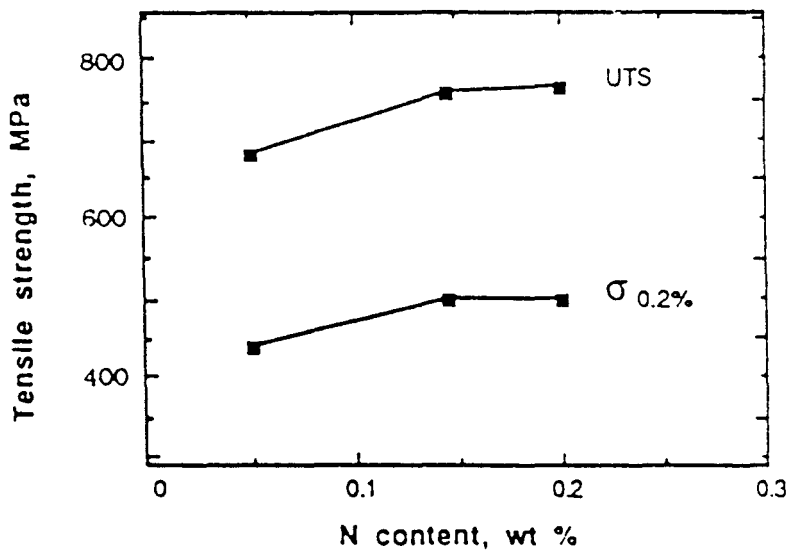


Fig. I-14 : Influence des éléments d'alliage sur le durcissement par solution solide dans l'austénite a) et la ferrite b).[39]

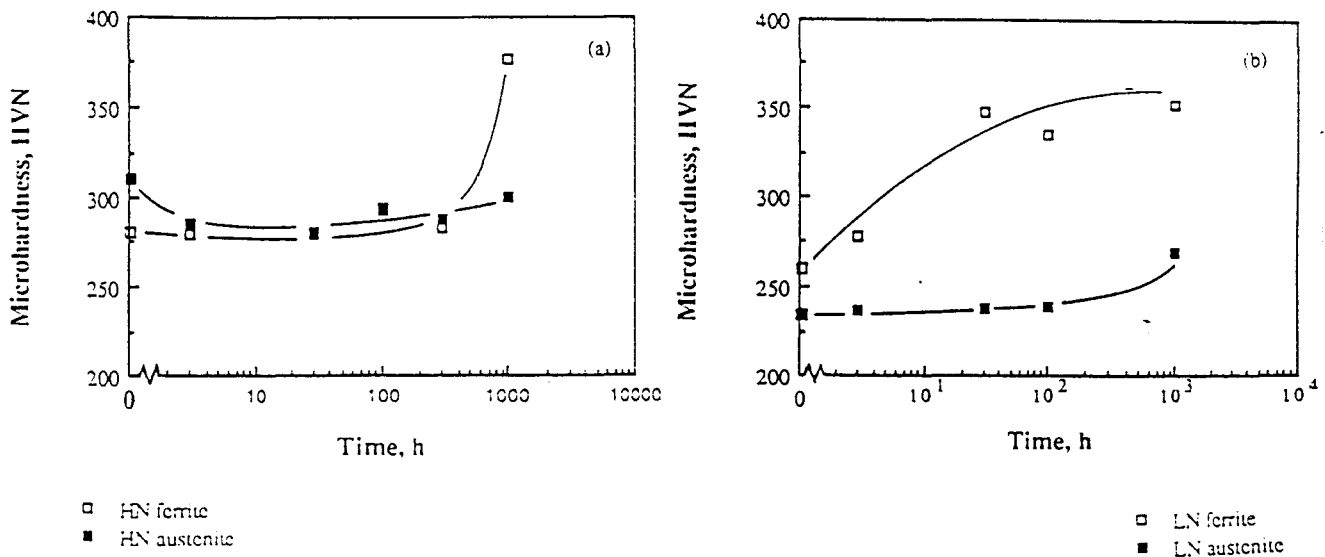
Les interstitiels comme le carbone et l'azote produisent dans la ferrite des distorsions asymétriques du réseau qui interagissent avec les dislocations présentes pour augmenter la limite d'élasticité. Dans un réseau C.F.C., cette distorsion engendrée par la présence de ces éléments est symétrique et relativement faible, ce qui ne peut expliquer à lui seul le durcissement observé dans l'austénite [38].

Pour les aciers austéno-ferritiques de type Z3 CND 22 05, la limite d'élasticité et la limite à rupture augmentent avec le taux d'azote, avant de se stabiliser pour une teneur en azote supérieure à 0,15% (en poids). Au delà de ce pourcentage d'azote en tant qu'élément d'alliage, les caractéristiques mécaniques augmentent de manière plus modérées. La figure I-15 suivante montre l'évolution des deux paramètres en fonction de l'addition d'azote.



*Fig. I-15 : Evolution de la limite d'élasticité et de la résistance à la rupture des aciers duplex de type Z3 CND 22 05 en fonction de la teneur en azote. [33]*

L'azote influence aussi l'évolution de la microdureté des alliages biphasés lorsque ceux-ci subissent un traitement à 500°C. La formation de phase  $\alpha'$  dans la phase  $\alpha$  du duplex conduit, en effet, à une augmentation de la dureté en fonction du temps de traitement. WAHLBERG et coll. [33] ont montré, sur deux alliages biphasés (22Cr 7Ni 3Mo et 21,8Cr 4,5Ni 3Mo) alliés à 0,05% et 0,2% d'azote, que la microdureté de la phase ferritique sans azote augmente plus rapidement que celle de la phase avec azote. Les auteurs ne constatent pas d'augmentation de la dureté de la phase austénitique (Fig. I-16).



*Fig. I-16 : Variation de la microdureté dans les phases austénitique et ferritique en fonction du temps de maintien à 500°C.*

*a) Acier HN 0,2%N*

*b) Acier LN 0,05%N [33]*

Une addition d'azote produit des changements dans la sous-structure de dislocations des alliages déformés. Ces changements affectent directement les durées de vie en fatigue des alliages considérés. Des arrangements planaires de dislocations dans un échantillon possédant un fort taux d'azote ont été observés. Le caractère planaire du glissement dans les aciers austénitiques à l'azote a été rapporté en premier lieu par DOUGLASS et coll. [40], puis repris et développé par VOGT [41]. Les auteurs ont montré qu'entre 78 et 873K, pour des vitesses de déformation allant de  $10^{-3}$  à  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , le glissement des dislocations dans les aciers contenant de l'azote était plan. Ils ont également observé que la densité de dislocations présentes dans le matériau était plus faible dans l'acier à haut azote que dans celui exempt d'azote ainsi qu'une forte augmentation de la contrainte d'écoulement en fonction du taux d'azote.

L'explication la plus plausible du durcissement par l'azote et du mouvement plan des dislocations est l'existence d'un ordre à courte distance, mais la nature exacte de cet ordre n'est pas claire [42-43]. De nombreux auteurs ont montrés que l'azote a une influence limitée ou pas d'influence sur l'énergie de faute d'empilement des aciers inoxydables austénitiques [40-44-45]. Les résultats de STOLTZ et VANDER SANDE [46] ont montré, cependant, que la présence d'azote abaisse l'énergie de faute d'empilement d'un acier inoxydable austénitique de

type 21Cr 6Ni Mn de 53 à 33 mJ/m<sup>2</sup> quand la teneur en azote varie de 0,21% à 0,24% en poids. En revanche, les mesures d'E.F.E. effectuées par TAILLARD et FOCT [47] sur des aciers de type 316L alliés respectivement à 0,08% N et 0,25% N conduisent à des valeurs très voisines (respectivement 24±3 mJ/m<sup>2</sup> et 23±5 mJ/m<sup>2</sup>). A l'opposé, SILCOCK [48] a constaté une augmentation de l'E.F.E. avec l'augmentation du taux d'azote. Par ailleurs, WAHLBERG et DUNLOP [49] n'ont pas constaté de différence significative entre les E.F.E. dans deux phases austénitiques d'acier austéno-ferritique chargé respectivement à 0,05% et 0,2% en azote. Ils suggèrent que le glissement plan est dû à l'existence d'un ordre à courte distance dans certaines zones riches en azote et en chrome ou en molybdène [41-47]. Ces interactions sont à la base du modèle mis au point par GRUJICIC et coll. [38].

Comme nous pouvons le constater, l'azote influe beaucoup sur les caractéristiques mécaniques et métallurgiques des aciers. Son effet bénéfique est indéniable même si jusqu'alors les explications demeurent incomplètes.

### I-2-3 : Sur la résistance à la corrosion

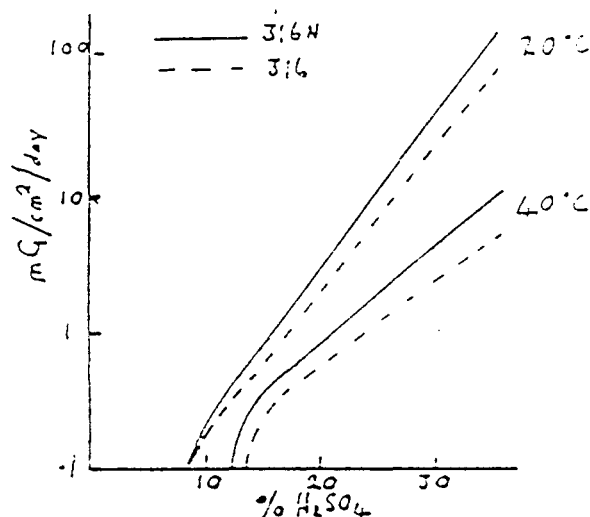
L'effet de l'azote sur la corrosion des aciers inoxydables austénitiques est connu depuis des années mais a été exploité en tant que tel depuis environ 10 ans seulement. Il a souvent été démontré que l'azote apportait un effet bénéfique sur la résistance à la corrosion, sans pour autant qu'un modèle convaincant n'ait été trouvé pour expliquer ce phénomène [50->59]. Nous présenterons ici l'influence de l'azote sur la résistance à la corrosion puis les différents modèles proposés jusqu'alors.

#### I-2-3-1 : Corrosion généralisée

Le terme de corrosion généralisée ne peut pas s'appliquer strictement au cas des alliages biphasés du fait de la présence de deux phases de composition chimique différente. La vitesse de corrosion ne sera pas la même en tout point de la surface du métal. Néanmoins, dans la plupart des milieux d'emploi de ces aciers, on peut considérer que l'azote n'influence pas la résistance à la corrosion généralisée des aciers inoxydables austénitiques et austéno-ferritiques. Une investigation récente confirme que la corrosion généralisée est peu affectée dans les acides dilués. Par contre, dans les acides plus concentrés, la vitesse de corrosion décroît avec l'augmentation du taux d'azote (Fig. I-17).

La présence d'une proportion relativement forte de chrome et de molybdène, associée à la présence d'azote, favorise la résistance des aciers inoxydables dans des milieux acides

concentrés [56]. Ceci est en accord avec le concept de formation d'ions ammoniums à la surface [51].



*Fig. I-17 : Effet de l'azote sur la vitesse de corrosion d'un acier inoxydable de type AISI 316 en milieu acide [51].*

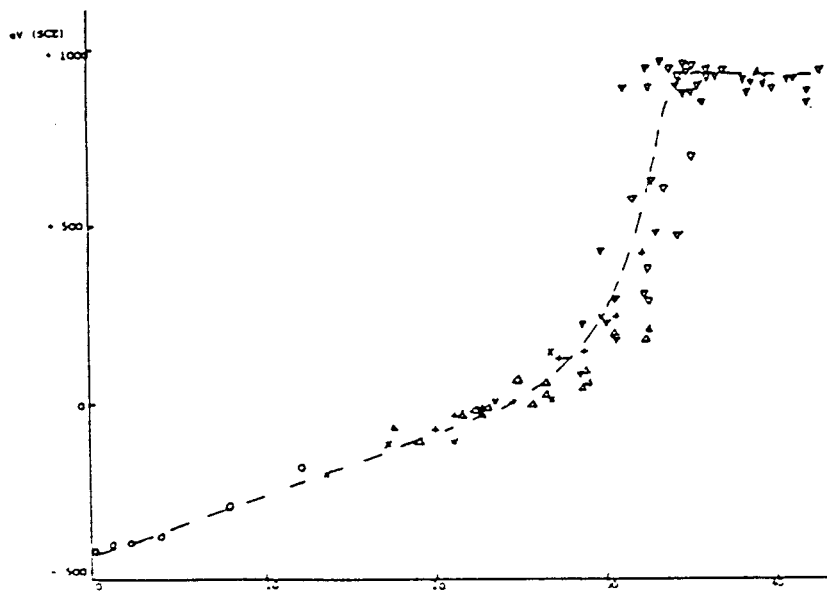
### I-2-3-2 : Corrosion intergranulaire

La stabilité des nuances d'aciers duplex à la corrosion intergranulaire n'est plus à démontrer. L'azote ne fait que renforcer cette stabilité par son action de retard à la précipitation des phases intermétalliques. Il permet de stabiliser les nuances d'aciers inoxydables austénitiques et ainsi augmenter leur résistance à la corrosion intergranulaire [56-57].

### I-2-3-3 : Corrosion par piqûres

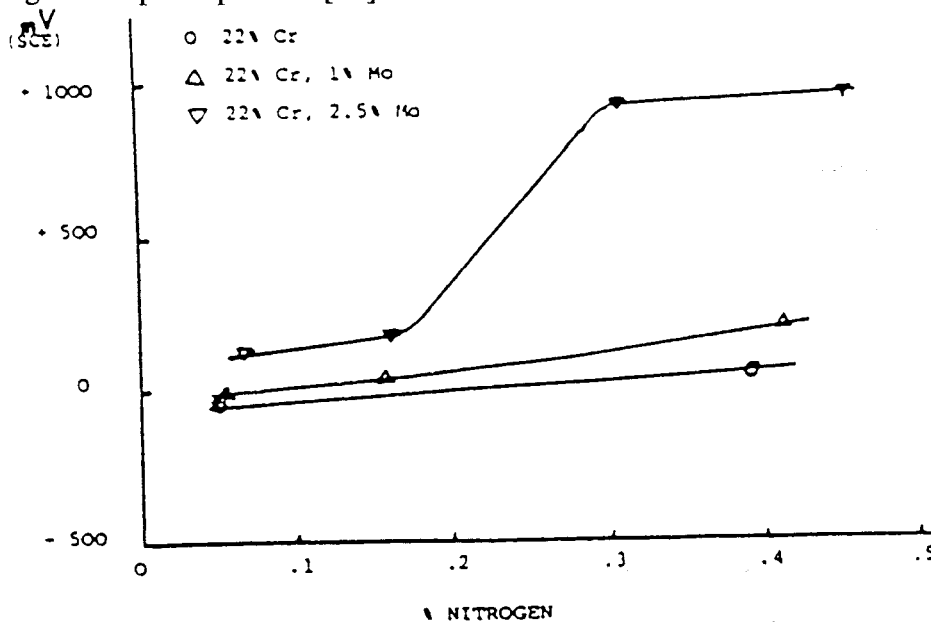
Les deux tests classiques, réalisés par mesure potentiodynamique du potentiel de piqûre et par mesure de la température critique de piqûration, révèlent que l'azote en solution solide augmente de manière assez importante la résistance des aciers inoxydables à la corrosion par piqûres. M.O SPEIDEL [61] a présenté des résultats sur des aciers austénitiques à 18 % de chrome et montré que l'azote était environ 30 fois plus efficace que le chrome, ce qui corrobore

la relation établie pour l'index de résistance à la piqûre. La figure I-18 nous montre la relation qui existe entre le taux d'azote et le potentiel de piqûre enregistré.



*Fig. I-18 : Potentiel de piqûration en fonction du facteur  $Cr+3,3Mo+16N$  pour divers aciers (austénitiques, martensitiques, ferritiques,...)[61].*

Par ailleurs, il a été démontré que l'effet de l'azote était plus important sur les aciers alliés au molybdène que sur ceux qui en sont exempts [33] (Fig.I-19) De même, un effet de synergie non négligeable a été observé entre le cuivre et l'azote. L'efficacité de ce dernier se trouvant augmentée par le premier [60].



*Fig. I-19 : Effet de la concentration en molybdène et en azote sur le potentiel de piqûration en milieu acide [61].*

#### I-2-4 : Discussion sur la composition de la couche passive : rôle de l'azote

L'excellente résistance à la corrosion des aciers inoxydables est attribuée à leur capacité à former un film passif, qui peut être rompu très localement en présence d'un milieu agressif, salin ou acide, pour former des piqûres ou des crevasses. Il est important de connaître les mécanismes de protection par formation de couche passive car ils interviennent pour une part non négligeable dans les mécanismes de corrosion sous contrainte et de fatigue corrosion.

Les effets des éléments d'alliage tels que le chrome, le molybdène, le nickel, le silicium et l'azote sur la corrosion par piqûre ont été étudiés par de nombreux auteurs [43-59]. Les effets des additions d'azote ont fait l'objet d'une attention toute particulière en raison de l'augmentation de résistance à la corrosion qu'elles procurent. BANDY et VAN ROYEN [53-54] ont rapporté, par exemple, une très nette augmentation de la résistance à la piqûre des aciers inoxydables austénitiques au Fe-Cr-Ni-Mo dans les milieux salins et les milieux acides.

LU et coll. [60] ont examiné l'état chimique de l'azote dans le film passif en utilisant la technique E.S.C.A. Un acier inoxydable contenant 0,44% d'azote est analysé après passivation pendant 24 heures à 500 mV/ S.C.E. dans un milieu acide à 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 22°C. Ils ont montré que l'azote était détecté sur 3 nm dans le film passif mais que l'enrichissement en azote se situait surtout sur environ 1nm à l'interface film passif - métal. Ceci s'explique par un effet de ségrégation ou d'adsorption lié à une dissolution préférentielle de certains atomes.

TRUMAN et coll. [59] ont avancé l'hypothèse que l'augmentation de la concentration en surface de l'azote aboutit à la formation d'espèces chimiques de type NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Ces espèces agissent alors comme un inhibiteur de corrosion localisée. Une étude récente de LU et coll. [60] semble confirmer que la ségrégation anodique de l'azote à la surface de l'échantillon est responsable de la tenue des aciers inoxydables alliés à l'azote à la corrosion par piqûre. Ce point a été repris récemment par SRIRAM et TROMANS [62-63] dans une étude sur le mécanisme de corrosion des duplex alliés à l'azote et sera développé au chapitre IV.

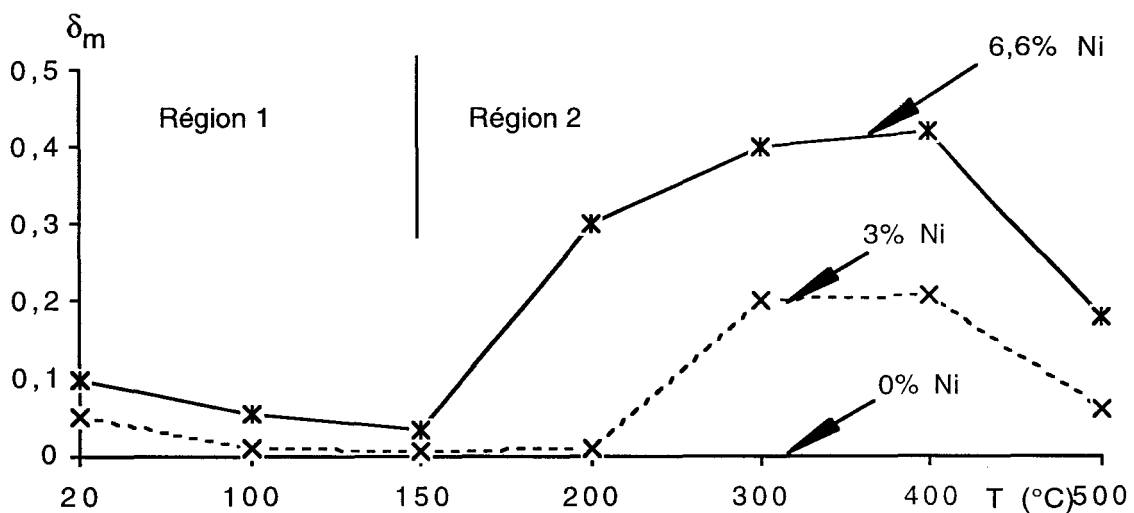
### **I-3 : Résistance à la corrosion sous contrainte**

Les résultats concernant la résistance à la fissuration des aciers austéno-ferritiques sont souvent dispersés, pas toujours très précis, et parfois contradictoires. Ceci provient probablement du fait que les phénomènes qui entrent en jeu sont le résultats d'interactions complexes entre un matériau dont la métallurgie est elle-même complexe et des milieux dont les propriétés chimiques et électrochimiques sont très variées. Les essais utilisés ne donnent pas non plus les mêmes conditions d'interactions mécanique-électrochimie. Nous présenterons ici



les principaux résultats obtenus sur ces aciers en milieux aqueux chlorurés concentrés ou dilués [64-65-66].

BEYER et coll. [67-68] ont montré que les fissures, responsables de la rupture en C.S.C. en milieu chloruré chaud des aciers duplex de type Z2 CND 22-05, s'amorcent préférentiellement dans les joints de phases ferrite/austénite. Cette constatation est valable aussi bien pour les essais effectués à charge constante que pour ceux effectués en traction lente. Ce type d'amorçage ne dépend pas non plus de la concentration de la solution employée, puisque les résultats sont identiques pour une concentration de  $MgCl_2$  égale à 35% ou 42%. L'amorçage de fissures peut être favorisé par la présence d'inclusions. Dans chaque cas, l'amorçage est suivi d'une propagation de ces fissures à travers la phase ferritique et aucune trace de maclage n'est décelée à l'intérieur des grains de ferrite. Les auteurs ont mis cette absence de maclage en relation avec une tendance très restreinte des aciers ferritiques au nickel à la déformation par maclage dans la zone de température d'essais. En effet, COUDREUSE [25] a montré que pour ce type d'acier, la déformation par maclage était minimale dans cette zone de température, comprise entre 120°C et 150°C (Fig. I-20). Du reste, la tendance au maclage a toujours été observée pour des aciers ferritiques qui possédaient une taille de grains assez grosse. Dans le cas de l'acier étudié BEYER et coll., la taille de grains était faible, et aucun maclage mécanique ne fut observé [67-68].



*Fig. I-20 : Influence de la température et de la teneur en nickel sur le taux de maclage mesuré lors d'un essai de traction sur un acier ferritique 26 Cr 1 Mo.[25]*

D'autres auteurs [69-70] ont, par contre, montré que les aciers austéno-ferritiques peuvent présenter une déformation par maclage, même pour des tailles de grains très faibles. Cette constatation se rapproche de l'hypothèse émise par HOCHMANN et coll. [64], qui attribuent la mauvaise tenue en corrosion sous contrainte des aciers duplex à forte contrainte à

la dissolution électrochimique dans les macles, qui provoque un amorçage prématuré des fissures.

BEYER et SPECKHARD [68] ont aussi constaté que la propagation des fissures, amorcées dans la phase ferritique, était freinée par la présence de plages d'austénite. Ce résultat sera plus particulièrement bénéfique pour les aciers duplex qui ne contiennent pas une grande teneur en phase ferritique.

Une étude récente de CIHAL [71] a montré que les aciers duplex de type Z2 CND 22-05, testés à 120°C (MgCl<sub>2</sub> 35%), se comportaient mieux que les aciers austénitiques équivalents lors d'essais effectués à charge constante. Le tableau suivant résume les résultats :

Nuance	450*	425*	400*	350*	300*	250*	200*	150*	100*	50*
02Cr22Ni5Mo3N	104	342	975	2120	2650	3400N	3500N			
02Cr22Ni5Mo3N	35	196	985	3050N	3500N	3500N				
08Cr18Ni10Ti						60	65	127	1479	3200N

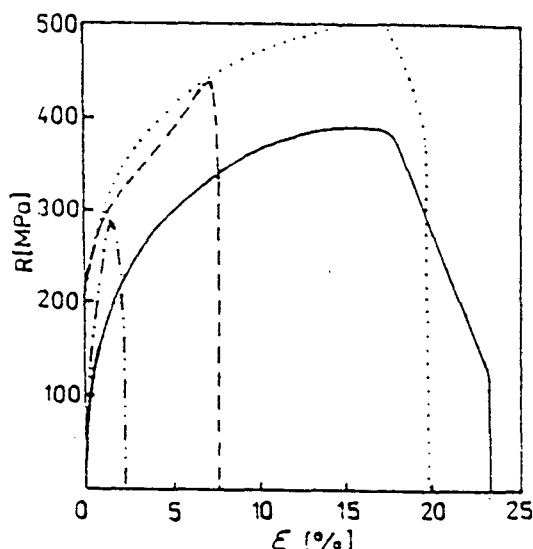
-Temps de fissuration exprimé en heure

- \* : Charge en MPa - N : Pas de rupture après le temps indiqué

#### *Essais à charge constante sur différents aciers en milieu MgCl<sub>2</sub> 35%, 120° C. [71]*

Par contre, nous remarquons que le comportement de ce type d'acier en traction lente, à une vitesse de 10<sup>-7</sup>s<sup>-1</sup> est très sensible à la C.S.C. En effet, dès le passage de la limite d'élasticité, il y a rupture avec un allongement final de 2% contre 23% dans une huile de silicone à la même température (Fig. I-21).

Cette constatation nous montre qu'il faut en premier lieu considérer le type d'essai employé pour donner un résultat et éventuellement un extrapolation de celui ci sur la tenue à la C.S.C. de ces alliages.



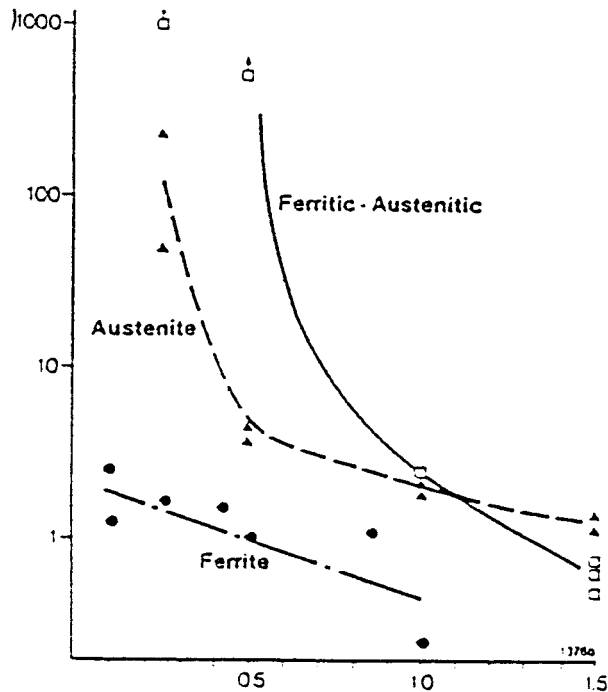
..... silicon oil at  $7.2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ; ---  $\text{MgCl}_2$  at  $7.2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$   
 — silicon oil at  $1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ; - · - · -  $\text{MgCl}_2$  at  $1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$

*Fig. I-21 : Courbe de traction lente pour un acier de type Z2 CN(D) 22-05 hypertrempé en milieu  $\text{MgCl}_2$  à  $120^\circ \text{C}$ . [71]*

L'azote semble jouer rôle notable au niveau de la résistance à la fissuration, en raison des influences qu'il provoque sur les propriétés structurales, mécaniques, et électrochimiques des aciers duplex (cf § I.3). En effet la composition chimique de la phase austénitique peut révéler des teneurs en azote de 0,2 à 0,4%, et bien que ces additions aient été indiquées comme défavorables dans les aciers austénitiques vis-à-vis de la C.S.C., il est aussi possible de constater des améliorations sensibles du seuil de contrainte de non fissuration. En tout état de cause, les additions d'azote aux aciers biphasés ne semblent pas diminuer leur résistance à la fissuration.

Le taux de ferrite composant le duplex doit être pris en compte pour expliquer le comportement des austéno-ferritiques vis à vis de la C.S.C. En effet, une teneur de 15 à 30% de ferrite est suffisante pour augmenter les capacités de résistance des duplex à la C.S.C [74] dans des milieux chlorurés dilués, mais aucun effet notable de cette teneur en ferrite n'a été montré pour les milieux chlorurés concentrés. Cet effet bénéfique de la teneur de 15 à 30% en ferrite sur la résistance à la fissuration des alliages duplex est dû à un effet de drainage des impuretés comme le phosphore, vers les plages de ferrite. Ainsi, l'effet des impuretés étant inhibé, le comportement des duplex est alors équivalent à celui des aciers austénitiques de très haute pureté. Cette explication soulève le problème du comportement différent des deux phases et rejoint le point de vue développé depuis quelques années sur les duplex, à savoir qu'un effet de couplage mécanique et électrochimique explique la tenue variable à la C.S.C. des aciers biphasés selon le type d'essai employé [26-64]. **En effet, pour des essais en milieu  $\text{MgCl}_2$  44% ( $T=153^\circ \text{C}$ ) effectués à charge constante, la résistance à la C.S.C.**

des alliages austéno-ferritiques est supérieure à celle des deux phases prises isolément (Fig. I-22), alors que nous avons constaté qu'avec un essai de traction lente, la résistance mécanique du duplex est très faible (réduction d'allongement d'un facteur 10 par rapport à l'air).



*Fig. I-22 : Fissuration d'un acier de type Z5 CN(DU 21-06 et de chacune de ces phases dans une solution de MgCl<sub>2</sub> bouillante à 154°C : influence de la contrainte. [76]*

Pour une faible valeur de la contrainte appliquée, l'amorçage des fissures a lieu dans la phase austénitique de l'alliage biphasé, car c'est celle-ci qui subit en premier la dépassivation. Il y a alors propagation intergranulaire des fissures le long des joints de phase  $\alpha/\gamma$ .

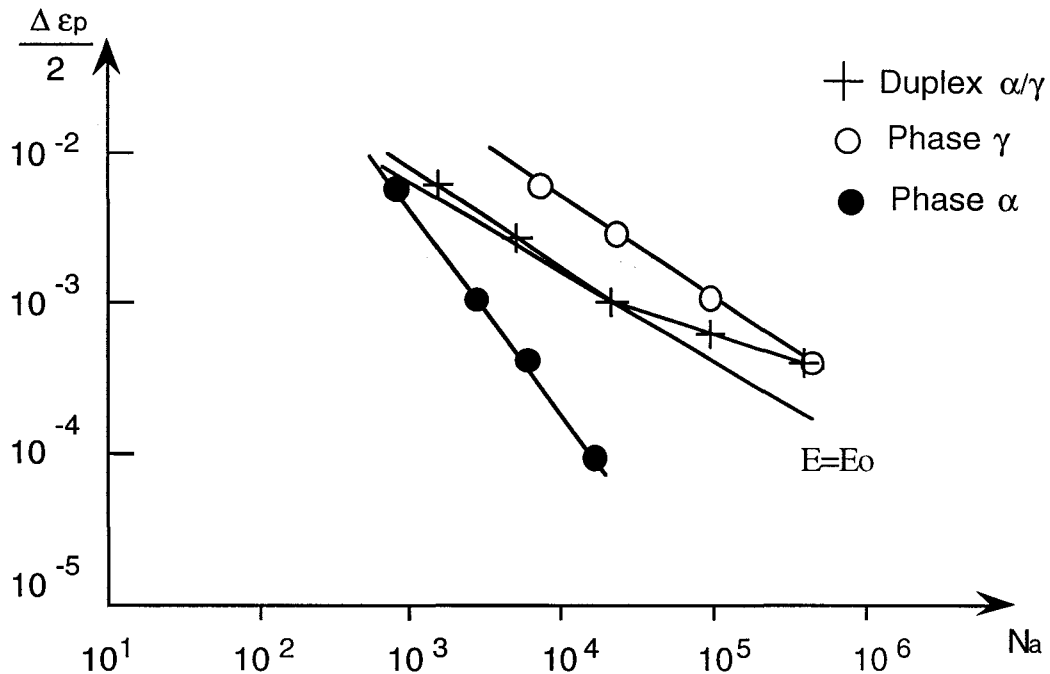
Lorsque la contrainte appliquée augmente, l'amorçage est alors transgranulaire dans les deux phases. Cet amorçage transgranulaire a été corrélé au phénomène de maclage mécanique intervenant dans la ferrite. Cet effet de maclage, augmenté par la présence de nickel dans la ferrite, a également été observé par d'autres auteurs [27]. Soulignons que ce maclage mécanique est à l'origine d'une dépassivation plus importante de la ferrite et d'une augmentation de la dissolution anodique localisée. Cette dissolution favorisera alors l'amorçage des fissures dans la ferrite et une propagation transgranulaire.

Nous venons de voir que le rôle de l'azote dans la fissuration par C.S.C. des aciers duplex n'est pas élucidé. En fait, c'est surtout dans la phase austénitique que se concentre cet élément. Le changement de comportement mécanique de la phase austénitique contenant de

l'azote (planéité du glissement augmentée) et l'augmentation de la dureté de cette phase va provoquer une redistribution des couplages tant mécaniques qu'électrochimiques, c'est pourquoi une étude particulière de la phase  $\gamma$  en C.S.C. est nécessaire. Associée à une étude de la phase ferritique, elle nous permettra de juger de la répartition des couplages mis en jeu et d'expliquer le comportement particulier des alliages biphasés.

#### I-4 : Résistance à la fatigue et à la fatigue-corrosion

Une étude effectuée par J.M. LARDON [76] a montré que le comportement des aciers duplex sans azote (Z5 CNDU 21-06) en fatigue, diffère selon le niveau de déformation appliqué. L'étude de la droite de Manson-Coffin relative à cet acier permet de distinguer deux zones (Fig. I-23).



*Fig. I-23 : Courbes de MANSON-COFFIN pour un alliage austéno-ferritique UR 50 et pour chacune de ces deux phases pour  $\epsilon = 10^{-2} s^{-1}$  dans l'air. [76]*

La mise en évidence du couplage mécanique entre les deux phases, l'une dure la ferrite, et l'autre plus molle, l'austénite, a permis de démontrer l'existence d'une valeur limite de déformation plastique au delà de laquelle les deux phases sont déformées plastiquement (Fig. I-23). L'étude du comportement cyclique des deux phases séparées a montré que la phase austénitique était beaucoup plus résistante à la fatigue que la phase ferritique, ceci à cause de son mode de déformation plastique en fatigue (glissement plan) qui induit une plus grande réversibilité de la déformation entre traction et compression, par rapport au cas de la phase

ferritique, déformée par maclage et glissement. C'est donc dans la ferrite que s'amorcent préférentiellement les fissures. Pour des valeurs de  $\Delta\varepsilon_p < 2 \cdot 10^{-3}$ , seule la phase austénitique, plus molle, est déformée plastiquement. La bonne tenue en fatigue de cette phase provoque un amorçage tardif des fissures en fatigue. L'alliage biphasé présente alors une excellente résistance à la fatigue dans ce cas.

Dans le cas des aciers austéno-ferritiques sans azote, ce ne sont pas les interfaces  $\alpha/\gamma$  mais les grains qui sont responsables de la tenue à la fatigue, puisque l'amorçage des microfissures de fatigue intervient, selon le niveau de déformation, dans la phase austénitique ou dans la phase ferritique.

En milieu corrosif (NaCl 30g/l, pH = 6,5), les mesures électrochimiques ont montré que la phase austénitique est protégée cathodiquement par la phase ferritique. Aux faibles déformations plastiques, seule l'austénite est déformée; la dissolution y est cependant inhibée par la protection cathodique assurée par la ferrite. La diminution de durée de vie par rapport aux essais à l'air est faible (Fig. I-23). Aux fortes déformations plastiques, les deux phases sont déformées plastiquement, en particulier la ferrite anodique qui se déforme par maclage et glissement irréversible; il s'ensuit une rapide dépassement de cette phase, avec un amorçage rapide des fissures dans la ferrite.

Cette étude montre que le comportement en fatigue et en fatigue-corrosion des aciers inoxydables austéno-ferritiques sans azote dépend fortement, comme en corrosion sous contrainte, des couplages mécaniques et électrochimiques qui peuvent exister à l'intérieur du matériau. L'azote, en tant qu'élément d'alliage, modifie la nature de ces couplages et par là même le comportement de ces aciers vis-à-vis des contraintes imposées par les essais de fatigue corrosion.

D'autres études ont été effectuées sur le comportement en fatigue et fatigue-corrosion des aciers inoxydables de type Z3 CND 22 05. SEDDOUKI [77] a notamment étudié l'amorçage des fissures en fatigue oligocyclique pour deux aciers austéno-ferritiques à teneur variable en azote. Il a montré que l'amorçage des fissures pour l'acier à 0,18% N et à 0,11% N s'effectuait dans la phase ferritique à bas niveau de déformation et dans la phase austénitique lorsque le niveau de déformation est plus important. Dans cette étude l'auteur explique le comportement particulier de ces duplex, par rapport à l'UR 50 (0,072% N), par un changement dans la nature de couplages mécaniques mis en jeu. Selon lui, la teneur en azote est suffisante pour que la phase ferritique soit moins dure que la phase austénitique, et donc qu'elle se déforme en premier.

VOGT et coll. [80] ont, par contre, montré que l'amorçage des fissures de fatigue, dans le cas d'un acier Z3 CND 22 05 contenant 0,15% N, s'effectue dans la phase ferritique à haut niveau de déformation et dans la phase  $\gamma$  à bas niveau. Ils montrent également que pour un acier duplex très chargé en azote (0,6%), le comportement mécanique est dans ce cas radicalement modifié. En effet, les auteurs notent la présence de quasi-clivage transgranulaire dans la phase austénitique, extrêmement fragilisée par cet apport d'azote, et de stries dans la phase  $\alpha$ , l'amorçage des fissures s'effectuant aux joints de phases  $\alpha/\gamma$ .

Comme nous pouvons le constater, les résultats sont parfois contradictoires entre les essais de fatigue oligocyclique réalisés sur des aciers qui possèdent une composition chimique équivalente. La teneur en azote joue un rôle important sur les couplages mécaniques et la différence de dureté entre les deux phases peut nous permettre de déterminer le site d'amorçage des fissures selon le niveau de déformation appliquée.

ROEDER et coll. [79], quant à eux, ont établi la courbe de WÖHLER pour le Z3 CND 22 05 pour des éprouvettes lisses et préentaillées. Leurs résultats montrent que la valeur de la contrainte à la limite d'endurance s'établit à 490 MPa, à l'air, pour les éprouvettes lisses sollicitées en traction alternée, alors que cette valeur n'est plus que de 350 MPa lors d'une sollicitation en traction compression (Fig. I-24). Les essais de fatigue en traction-compression sont beaucoup plus endommageants que les essais de traction alternée, ce qui explique la différence de niveau de contrainte enregistrée à  $10^7$  cycles.

En milieu corrosif, les valeurs limites (NaCl 3%, pH = 6,5) sont de 380 MPa pour les éprouvettes lisses et de 340 MPa pour les éprouvettes préentaillées (Fig. I-25). Notons que cet écart de 10% sur les valeurs de limite d'endurance, entre les éprouvettes lisses et préentaillées, est présent aussi bien à l'air qu'en milieu corrosif. La propagation des fissures, dans les aciers austéno-ferritiques, semble donc jouer un grand rôle dans la durée de vie finale du matériau. Le milieu corrosif ne joue pas, ici, un rôle important dans la durée d'amorçage des fissures de fatigue-corrosion à très faible niveau de déformation.

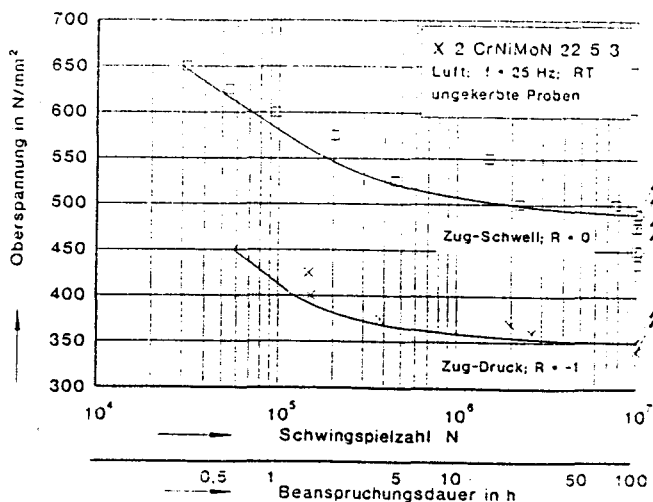


Fig. I-24 : Comparaison des courbes de Wöhler pour l'acier X2 CrNiMoN 22 5 3 en traction-compression et en traction alternée.[79]

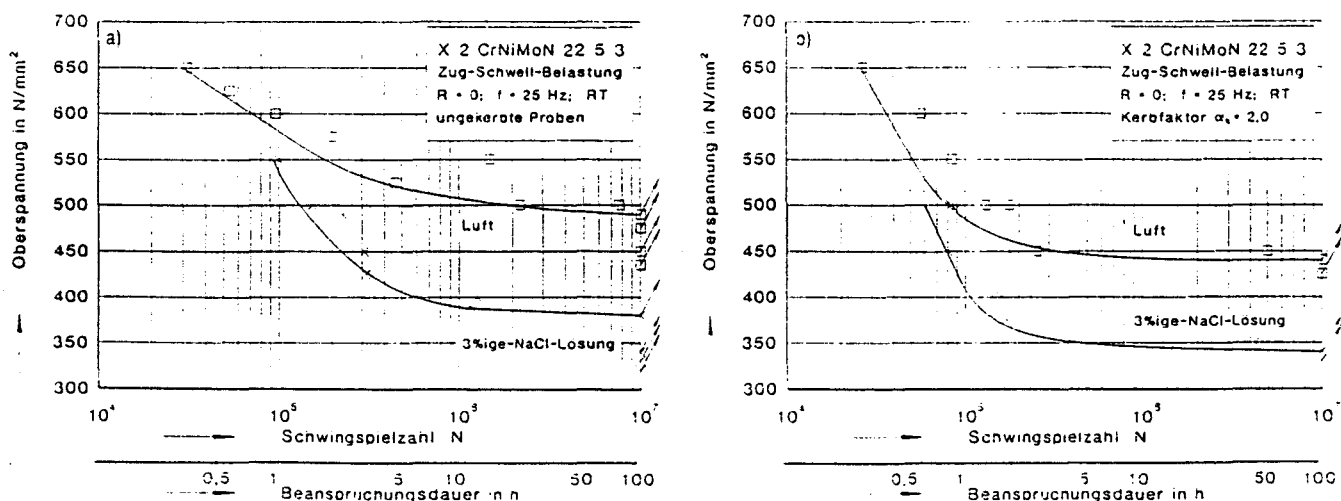


Fig. I-25 : Courbe de Wöhler en traction alternée à l'air et en milieu corrosif pour des éprouvettes lisses a) et des éprouvettes préentailées b).[79]

Une étude plus particulièrement axée sur la propagation des fissures à l'air et dans divers milieux corrosifs a été réalisée par MARROW et KING [80-81] sur un duplex à 25% Cr allié à 0,25% N. Ces articles mettent en évidence les effets de microstructure (principalement la texture morphologique) sur les mécanismes de propagation des fissures de fatigue-corrosion. En effet, selon le sens de prélèvement des éprouvettes (Long, Travers-Long, ou Travers-Court), la vitesse de propagation de la fissure varie d'un facteur 3. La vitesse de propagation



des fissures a été corrélée au nombre de joints de phases rencontrés par la fissure. C'est le sens de prélèvement présentant la plus grande densité de joints qui fissurera le plus lentement.

Nous avons mis en évidence plusieurs points importants sur les mécanismes d'amorçage et de propagation des fissures dans les aciers austéno-ferritiques :

- ⇒ **Le site d'amorçage des fissures dépend du niveau de déformation appliqué et du couplage mécanique entre les deux phases. L'azote joue un rôle sur la répartition de ce couplage.**
- ⇒ **Le milieu corrosif peut avoir une influence sur l'amorçage (effet de couplage électrochimique) mais aussi sur la propagation des fissures de fatigue-corrosion.**
- ⇒ **La texture morphologique a une importance fondamentale sur la vitesse de propagation des fissures de fatigue et de fatigue corrosion.**

## **I-5 : Discussion sur le rôle de l'azote**

Les aciers duplex présentent généralement une bonne résistance à la corrosion, corrosion sous contrainte sous chargement constant, et en fatigue corrosion. Ce résultat est dû à un effet de couplage mécanique et électrochimique entre les deux phases qui constituent cet alliage. L'effet de couplage mécanique joue un rôle important vis-à-vis des mécanismes de dépassement lors des essais de C.S.C. et de F.C.

En effet, dans le cas de l'UR 50 en milieu NaCl 30g/l, la phase austénitique, plus molle se dépasse avant la phase ferritique, plus dure, mais est protégée cathodiquement par cette dernière. L'amorçage des fissures est retardé, et le comportement est identique à l'air. Tout changement dans l'un ou l'autre de ces couplages change radicalement le comportement de l'acier biphasé en fatigue corrosion aussi bien qu'en corrosion sous contrainte. Or, comme nous l'avons montré dans les paragraphes précédents, l'azote joue un grand rôle dans la dureté des phases, leur comportement plastique, et leur comportement électrochimique. Une étude approfondie du comportement mécanique et électrochimique de chacune des phases alliées à l'azote est nécessaire avant d'effectuer une étude des mécanismes d'amorçage et de propagation des fissures de fatigue corrosion. Nous étudierons donc dans les chapitres II et III suivants, l'effet de l'azote sur le comportement en C.S.C. de la phases  $\gamma$  et sur le comportement mécanique en traction et en fatigue de la phase  $\alpha$  de l'alliage biphasé de type Z3 CND 22 05.

L'influence de l'azote sur le comportement en fatigue des aciers austénitiques a déjà fait l'objet de nombreuses études. Nous nous contenterons dans ce mémoire d'en reprendre les principaux résultats.

#### I-5-1 : Influence de l'azote sur le comportement en fatigue des aciers austénitiques.

L'influence de l'azote sur le comportement des aciers inoxydables austénitiques a été étudiée par de nombreux auteurs car la solubilité de cet élément dans une matrice C.F.C est très importante (jusqu'à 10 % at. à 590°C). De nombreux congrès témoignent de l'importance croissante que prend l'azote en tant qu'élément d'alliage dans ces aciers.

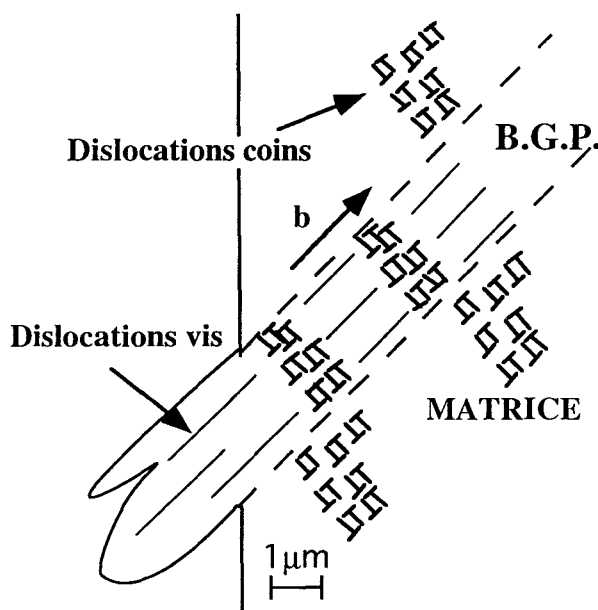
##### I-5-1-1 : Rappel sur les modes de déformation des aciers austénitiques

L'un des principaux facteurs gouvernant le comportement en fatigue est l'Energie de Faute d'Empilement (E.F.E.)  $\Gamma$  dans le rapport  $\Gamma/\mu b$ , avec :

$\mu$ : module de cisaillement

$b$ : vecteur de Burgers.

L'E.F.E. peut varier de 20 mJ/m<sup>2</sup> pour l'argent à 150 mJ/m<sup>2</sup> pour l'aluminium, en passant par 30mJ/m<sup>2</sup> pour les aciers inoxydables austénitiques type 316L et environ 50 mJ/m<sup>2</sup> pour le cuivre. La température peut aussi influencer sur l'E.F.E. L'addition d'éléments d'alliage dans les aciers austénitiques et/ou la teneur en éléments interstitiels peut également influencer sur l'E.F.E.. L'effet de l'azote sur la valeur de l'E.F.E. est plutôt controversé comme nous avons pu le constater au paragraphe I-2-2.



*Fig. I-28 : Représentation schématique de la structure des B.G.P.*

\*  $\Gamma/\mu b$  élevé : (par exemple le cuivre).

Le glissement des dislocations vis est alors favorisé. Si la déformation plastique imposée est suffisante, il y a apparition de Bandes de Glissement Persistantes (B.G.P.). Celles-ci sont formées à la suite de l'effondrement de la structure de veines de la matrice et à son réarrangement en structure mixte; veine et structure en échelle (Fig. I-28).

La déformation dans ces bandes est de l'ordre de 100 fois celle qui existe dans la matrice. Autrement dit, toute la déformation plastique s'y trouve localisée. La microstructure des B.G.P. conduit à une grande irréversibilité de la déformation entre traction et compression, due à un nombre important d'annihilations des dislocations vis et coins par glissement dévié, et à un amorçage rapide des fissures par des mécanismes d'intrusion-extrusion dans les B.G.P. [82].

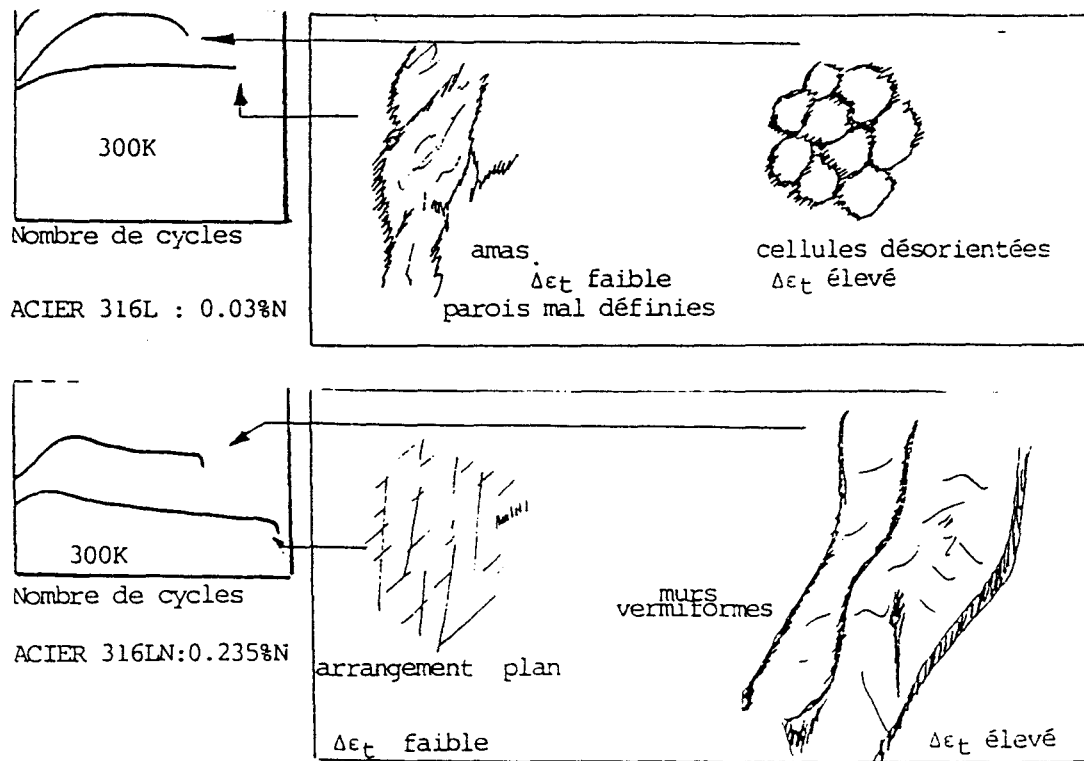
\*  $\Gamma/\mu b$  faible:(cas de l'alliage de type 316L à 20°C)

On constate un arrangement de dislocations plus planaire. La déformation plastique se localise alors dans les bandes de glissement dont la structure est très différente de celle des B.G.P. Les bandes de glissement sont, en effet, constituées d'amas de lignes de glissement qui se créent pendant le stade de consolidation cyclique. La déformation plastique présente alors un caractère beaucoup plus réversible car il y a moins d'annihilation de dislocations. Les intrusions-extrusions sont alors beaucoup moins importants et l'amorçage des microfissures dans les bandes de glissement intervient beaucoup plus tard que dans les B.G.P.

En fatigue oligocyclique, on a observé que les aciers à l'azote (0,23%) pouvaient avoir une durée de vie 3 fois supérieure aux mêmes aciers sans azote [41-83]. L'addition d'azote augmente l'amplitude de contrainte et la réponse cyclique de l'acier est différente selon l'amplitude de déformation (spécialement à haute amplitude de déformation pendant laquelle un fort adoucissement cyclique succède à un durcissement important lors des premiers cycles).

Une analyse des structures de dislocations en microscopie à transmission permet d'expliquer les changements de comportement mécanique dûs à la présence d'azote. En effet, cet élément modifie les arrangements de dislocations grâce à son action sur le mode de glissement. En particulier, la présence de B.G.P. à faible amplitude de déformation et l'apparition de labyrinthe dipolaire et régulier souvent observée dans les aciers à bas azote, disparaissent dans les aciers à haut azote. Par ailleurs, on observe des arrangements planaires de dislocations, dans lesquels les dislocations restent confinées à leur plan de glissement. Dans

le même ordre d'idée, la structure cellulaire désorientée observée à  $\Delta\epsilon_t$  élevé dans les aciers à bas azote est beaucoup plus diffuse dans les aciers à haut azote.



*Fig. I-29 : Influence de la température et de la teneur en azote interstitiel sur les structures de dislocations formées par fatigue dans l'acier inoxydable 316L.[41]*

A haute amplitude de déformation, les murs de dislocations apparaissent plus compliqués et irréguliers, on parle alors de murs vermiformes (Fig. I-29).

Mais, si l'effet de l'azote sur le comportement des aciers austénitiques en fatigue oligocyclique et en fatigue-corrosion est bien connu, il existe peu d'études expliquant l'influence de cet élément dans le cas de la corrosion sous contrainte en milieu chloruré. Une étude approfondie de cette influence est nécessaire pour comprendre et analyser les phénomènes qui prennent place au sein de la phase austénitique de l'alliage biphasé.

## **I-6 : Conclusion**

Les aciers austéno-ferritiques possèdent une métallurgie complexe de par leur grand nombre d'éléments d'alliage. Ces aciers possèdent, cependant, des caractéristiques, tant mécaniques qu'électrochimiques, qui les rendent supérieurs aux aciers ferritiques et

austénitiques dans bon nombre de domaines et de milieux. Le comportement de ces aciers est certes lié à celui de ces deux phases mais surtout aux différents couplages qui existent au sein de l'alliage. La nouvelle génération d'aciers biphasés austéno-ferritiques est alliée à l'azote, ce qui représente une alternative économique intéressante. L'azote, élément d'alliage interstitiel gammagène, augmente à la fois les caractéristiques mécaniques et électrochimiques des alliages auxquels il est allié. Dans les aciers inoxydables duplex, il est fortement présent dans la phase austénitique et en modifie grandement toutes les caractéristiques (dureté,  $R_{e0,2\%}$ ,  $R_m$ , potentiel de piqûre). De ce fait, les couplages mécaniques et électrochimiques peuvent varier et le comportement global de l'alliage s'en trouver très affecté.

Le but de ce mémoire est de présenter le comportement en fatigue-corrosion d'un acier duplex de type Z3 CND 22 05 industriel, allié à 0,132% N (taux pour lequel les phases  $\alpha$  et  $\gamma$  possèdent des duretés équivalentes). Mais l'importance de l'existence des couplages sur le comportement global des aciers biphasés nous conduit tout d'abord à étudier le comportement de chacune des phases de l'alliage, au point de vue mécanique, et au point de vue électrochimique. Le comportement en fatigue-corrosion de cet alliage sera discuté ensuite en tenant compte des résultats obtenus pour chacune des phases.

Notre étude se scindera donc en quatre parties :

- *Etude en Corrosion sous Contrainte d'un acier inoxydable austénitique allié à l'azote afin d'observer l'influence de cet élément sur le comportement mécanique de ces aciers (l'influence de cet élément sur l'austénite étant déjà connu en fatigue)*

- *Etude de la phase ferritique de l'UR 45N en traction lente et en fatigue pour mettre en évidence l'influence de l'azote sur le comportement mécanique des aciers inoxydables ferritiques alliés au nickel. (l'étude des aciers inoxydables ferritiques à l'azote n'ayant jamais été entreprise) Nous vérifierons aussi l'influence que peut avoir un traitement de revenu à 475°C sur les modes de déformation de ces aciers ferritiques.*

- *Etude de ces différents aciers en corrosion afin d'observer les différents couplages électrochimiques qui peuvent exister au sein de l'acier duplex.*

- *Etude de l'UR 45N en fatigue et en fatigue-corrosion et corrélation des résultats obtenus sur les autres aciers austéno-ferritiques (avec un taux d'azote compris entre 0,07% et 0,6%). Nous tenterons alors d'expliquer le comportement de cet acier duplex par l'effet des couplages mécaniques et électrochimiques mis en jeu lors de ces essais.*

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]- HIGH NITROGEN STEELS, Proc of conf "High Nitrogen Steels'88", LILLE, The Institute of Metals, LONDON 1989, J. FOCT, A. HENDRY Eds.
- [2]- HIGH NITROGEN STEELS, Proc of conf "High Nitrogen Steels'90", AACHEN, Stahl und Eisen, DÜSSELDORF 1990, G. STEIN, H. WITULSKI Eds.
- [3]- STICKSTOFFLEGIERTE STAEHLE, Ergebnisse der Werkstoff-ForschungB4 Thubald-Kain, ZÜRICH 1991, M. O. SPEIDEL, P. J. UGGOWITZER Eds.
- [4]- J. CHARLES, Proc of conf "Duplex Stainless Steels'91", Les Editions de Physique, J CHARLES, S BERNHARDSSON Eds,1991, p 3.
- [5]- A. DESESTRET, J. CHARLES, "Les aciers inoxydables", Les éditions de physique, P. LACOMBE, B.BAROUX, G. BERANGER Eds, 1989, p 631.
- [6]- S. BERNHARSSON, R. MELLSTRÖM, J. OUDSSON, Corrosion, NACE, Canada, 1981, pp N° 124.
- [7]- B. JOSEFSSON, J. O. NILSSON, A. WILSON, Proc of conf "Duplex Stainless Steels '91", Les Editions de Physique, J CHARLES, S BERNHARDSSON Eds, 1991, p 67.
- [8]- A. REDJAIMA, G. METAUER, M. GANTOIS, Proc of conf "Duplex Stainless Steels'91", Les Editions de Physique, J CHARLES, S BERNHARDSSON Eds, p 119.
- [9]- P. JOLLY, J. HOCHMANN, Mem et Et Sci Rev Met 70, 2, 1973, p 117.
- [10]- T. YOSHIMURA, Y. ISHIKAWA, Proc of Int conf on "Stainless Steels '91", CHIBA, JAPON 1991, ISIJ p 724.
- [11]- JIANG, YOSHIMURA, ISHIKAWA, SHINOHARA, TSUJIKAWA, J. Electrochem. Soc., Vol 139, N°4, Avril 1992.
- [12]- P. J. GROBNER, Met Trans A, Janv 1973, p 251.

- [13]- H. D. SOLOMON, LEVINSON, Acta Met, 26, 1978, p 429.
- [14]- H. D. SOLOMON, KOCH, Scripta Met, 13, 1979, p 971.
- [15]- H. D. SOLOMON, T. M. DEVINE, Proc of conf "Duplex Stainless Steels'83", R.A. LULA Ed, La HAYE, p 693.
- [16]- J. CHARLES, J. P. AUDOUARD, F. DUPOIRON, J. M. LARDON, P. SOULIGNAC, D. CATELIN, NACE 89.
- [17]- M. GUTTMANN, Proc of conf "Duplex Stainless Steels'91", Les Editions de Physique, J CHARLES, S BERNHARDSSON Eds, p 79.
- [18]- H. J. ECKSTEIN, R. SERCHEN, Prakt Met 20, 1983,p 596.
- [19]- L. ITURGOYEN, ANGLADAM, Proc of Int conf on "Stainless Steels '91", CHIBA, JAPON 1991, ISIJ p 746.
- [20]- M. NYSTRÖM, B. KARLSSON, J. WASEN, Proc of Int conf on "Stainless Steels'91", CHIBA, JAPON 1991, ISIJ p 738.
- [21]- L. KARLSSON, L. BENGTSSON, U. ROLANDER, S. PAK, Applications of "Stainless steels'92", Stockholm, 9-11 Juin 1992, p 335.
- [22]- C.J. MADERUD, J.O. ANDERSSON, M.LILJAS, Applications of "Stainless Steels'92", Stockholm, 9-11 Juin 1992, p 370.
- [23]- L. SCORPIO, M. BARTERI, Applications of "Stainless steels'92", Stockholm, 9-11 Juin 1992, p 260.
- [24]- M.J. MARCINKOWSKI, R.M. FISHER, A.SZIRMAE, Trans-TMS-AIME, 1964, Vol 230, p 676.
- [25]- L COUDREUSE, Thèse Docteur-Ingénieur ENSM, St Etienne, 1986.
- [26]- A. DESESTRET, R. OLTRA, Corrosion Science 20, 1980, p 799.

- [27]- T. MAGNIN, J. LE COZE, A. DESESTRET, Proc conf of Metal Congress, 22-28 Oct 1982, ST LOUIS [MISSOURI], Pp 8201-027 ASM, 1982.
- [28]- R. LAGNEBORG, Proc of Int conf on "Stainless Steels '91", CHIBA, JAPON 1991, ISIJ, p 11.
- [29]- E. JACKSON, L. M. MATTHEWS, id [34], p 730.
- [30]- S. BERNHARDSSON, Proc of "Duplex Stainless Steels'91", J.CHARLES, S.BERNHARDSSON Eds, Les Editions de Physique, 1991, p .
- [31]- V. G. GRAVILJUK, S. P. JEPHIMENKO, Proc of conf "High Nitrogen Steels'90", AACHEN, Stahl und Eisen, DÜSSELDORF 1990, G. STEIN, H. WITULSKI Eds, p 11.
- [32]- J. CHANER, W. COOP, K. J. GLADWELL, C. V. ROSCOE, Proc of conf "Duplex Stainless Steels'83", R.A. LULA Ed, La HAYE, p 371.
- [33]- G. WAHLBERG, U. ROLANDER, H. O. ANDREN, Proc of conf "High Nitrogen Steels'88", LILLE, The Institute of Metals, LONDON 1989, J. FOCT, A. HENDRY Eds. p 163.
- [34]- K. FRISK, M. HILLERT, Proc of conf "High Nitrogen Steels'88", LILLE, The Institute of Metals, LONDON 1989, J. FOCT, A. HENDRY Eds, p .
- [35]- M. KIKUCHI, M. KAJIHARA, K. FRISK, Proc of conf "High Nitrogen Steels'88", LILLE, The Institute of Metals, LONDON 1989, J. FOCT, A. HENDRY Eds, p 63.
- [36]- P. ROCHEGUDE, J. FOCT, Proc of conf "High Nitrogen Steels'88", LILLE, The Institute of Metals, LONDON 1989, J. FOCT, A. HENDRY Eds. p 444.
- [37]- J. O. NILSSON, T. THORVALDSSON, Scand J Metall, 15, 1985, p 83.
- [38]- M.GRUJICIC, J.O.NILSSON, W.S.OWEN, T.THORVALDSSON, Proc of conf "High Nitrogen Steels'88", LILLE, The Institute of Metals, LONDON 1989, J. FOCT, A. HENDRY Eds, p 151.



- [39]- F. B. PICKERING, "Physical metallurgy and the design of steels", Applied Publishers LTD, LONDON 1978, p 231.
- [40]- D. L. DOUGLASS, G. THOMAS, W. R. ROSER, Corrosion 20, 1964, 15t.
- [41]- J. B. VOGT, Thèse d'Etat, Lille, 1991.
- [42]- M. L. G. BYRNES, M. GRUJICIC, W.S. OWEN, Acta Met 35, 1987, p. 1853.
- [43]- R. J. BRIGHAM, E. W. TOZER, Corrosion 30, 5, 1974.
- [44]- R. FAWLEY, M.A. QUADER, R.A.DODD, Trans AIME, Vol. 242, Mai 1968, p. 771.
- [45]- P.R. SWANN, Corrosion, 19, 1963, pp 102t.
- [46]- R.E. STOLTZ, J.B. VANDER SANDE, Met. Trans., Vol.11A, 1980, p. 593.
- [47]- R. TAILLARD, J. FOCT, Proc of conf "High Nitrogen Steels'88", LILLE, The Institute of Metals, LONDON 1989, J. FOCT, A. HENDRY Eds. p 387.
- [48]- J.M. SILCOCK, Br. Corr. J., 17, 1982, p 168.
- [49]- G. WAHLBERG, G.L. DUNLOP, Proc of "Stainless Steels'87", The Institute of Metals, 1987, p.291.
- [50]- K. OSOZOWA, N. OKATO, "Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys", NACE HOUSTON 1976, p 135-139.
- [51]- J. E. TRUMAN, Proc of conf "High Nitrogen Steels'88", LILLE, The Institute of Metals, LONDON 1989, J. FOCT, A. HENDRY Eds. p .
- [52]- W. H. RICHARDSON, P. GUHA, Br Corr J, 14, 3, 1979.
- [53]- R. BANDY, D. VAN ROOYEN, Corrosion, 39, 6, 1983.
- [54]- R. BANDY, D.VAN ROOYEN, Corrosion, 41, 4, 1985.

- [55]- C. R. CLAYTON, K. G. MARTIN, Proc of conf "High Nitrogen Steels'88", LILLE, The Institute of Metals, LONDON 1989, J. FOCT, A. HENDRY Eds. p 256.
- [56]- A.S. LIM, A. ATRENS, Apply Physics A, 51, 1990, p 411.
- [57]- A.JIN, A. ATRENS, Apply Physics A, 42, 1983, p 149.
- [58]- Y.C. LU, R.BANDY, C.R. CLAYTON, R.C. NEWMANN, J. Electrochem. Soc., 1983, p 1774.
- [59]- J. E. TRUMAN, M. J. COLEMAN, K. R. PIRT, Br Corr J, 12, 4, 1977.
- [60]- P. GÜMPEL, T. LADWEIN, Proc of conf "High Nitrogen Steels'88", LILLE, The Institute of Metals, LONDON 1989, J. FOCT, A. HENDRY Eds. p 272.
- [61]- M. O. SPEIDEL, Proc of conf "High Nitrogen Steels'88", LILLE, The Institute of Metals, LONDON 1989, J. FOCT, A. HENDRY Eds., p 25.
- [62]- R. SRIRAM, D. TROMANS, Corrosion 45, 10, 1988, p 804-810.
- [63]- R. SRIRAM, PhD Thesis, University of British Columbia (CANADA), 1989.
- [64]- J. HOCHMANN, A. DESESTRET, P. JOLLY, R. MAYOUD, Proc of conf on "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of iron base alloys", Juin 1973, NACE, 5, p 956.
- [65]- S. SHIMODAIRA, M. TAKANO, Y. TAKIZAWA, H. KAMIDE, id [26], p 1003.
- [66]- R. W. LATANISION, R. W. STAEHLE, Proc of conf on "Fundamental aspects of Corrosion Cracking", R W STAEHLE Ed, NACE, 1959, p 215.
- [67]- C.BEYER, H. SPECKHARD, Mat. wiss u. Werkstofftech 20, 1989, p 220.
- [68]- C.BEYER, H. SPECKHARD, Mat. wiss u. Werkstofftech 20, 1989, p 69.
- [69]- A PROUST, Thèse I.N.S.A. Lyon, 1992.

- [70]- A. PROUST, P. FLEISCHMANN, H. MAZILLE, R. ROTHEA, Proc of "Corrosion-Deformation Interactions", Fontainebleau 1992, Les Eds de Physique, T.MAGNIN et J.M. GRAS Eds, p 829.
- [71]- V. CIHAL, Werk. u. Korr. 43, 1992, p 532.
- [72]- R.D. Mc WRIGHT, A. DESESTRET, Comptes Rendus de Recherches du Centre de Recherche d'Unieux de la société CREUSOT LOIRE, 1972.
- [73]- A. DESESTRET, G.H. WAGNER, Comptes Rendus de Recherches du Centre de Recherche d'Unieux de la société CREUSOT LOIRE, 1969-1970.
- [74]- R.W. STAEHLE et coll., Corrosion NACE, 1970, 20, p 451.
- [75]- R.M. LATANISION, R.W. STAEHLE, Proc of "Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", The Ohio State University, 1967, R.W. STHAELE et A.J. FORTY Eds, NACE 1969, p 263.
- [76]- J. M. LARDON, Thèse Docteur Ingénieur, ENSM St Etienne, 1986.
- [77]- A.SEDDOUKKI, Thèse, Université de Lille 1, 1994.
- [78]- J.B. VOGT, A. MESSAI, J. FOCT, Proc of "Duplex Stainless Steels'94", Glasgow, 13-16 Nov 94.
- [79]- E. ROEDER, R. SELZER, J. VOLLMAR, Steel Research 62, 1991, N°10, p 459.
- [80]- T.J. MARROW, J.E. KING, soumis à Corr. Sci. en sept 92.
- [81]- T.J. MARROW, J.E. KING, Revue.
- [82]- T. MAGNIN, J. DRIVER, J. LEPINOUX, L. P. KUBIN, Rev Phys Appl 19, 1984, p 467.
- [83]- J. B. VOGT, S. DEGALLAIX, J. FOCT, Int. J. of Fat. 6, 1984, p 211.

## **CHAPITRE II**

**Comportement en corrosion sous contrainte de la phase austénitique de  
l'acier austéno-ferritique de type Z3 CND 22 05**

Nous avons montré, dans le premier chapitre, que l'azote est un élément très fortement gammagène. Dans les aciers austéno-ferritiques, il se concentre essentiellement dans la phase austénitique et en modifie grandement les propriétés mécaniques et électrochimiques. Ce changement de comportement vis-à-vis des modes de sollicitation employés (fatigue et corrosion sous contrainte) peut influencer de façon notable sur la durée de vie et le mode de déformation des aciers duplex par l'intermédiaire des couplages mécaniques mis en jeu lors de la déformation. Si l'étude de l'influence de l'azote au point de vue de la fatigue a déjà été effectuée, celle de cet élément sur le processus mis en jeu lors de la C.S.C. des aciers inoxydables austénitiques (sans Mn) n'a encore que rarement été analysée.

Ainsi, nous exposerons dans un premier temps l'état actuel des connaissances sur la tenue à la corrosion sous contrainte des aciers inoxydables austénitiques dans le réactif de Scheil, en mettant en avant le caractère particulier de la fissuration dans ce cas. L'influence de différents potentiels chimiques, ainsi que de divers éléments d'alliage sera discutée. Nous tenterons de montrer quelle peut être l'influence de l'azote sur ces phénomènes.

Puis, nous soulignerons l'influence de l'azote et celle de l'application de différents potentiels (libre et cathodique) sur la tenue à la C.S.C. d'un acier austénitique de type 317LN dans le réactif de Scheil. Nous montrerons quelles peuvent être les parts respectives de la dissolution anodique et de la fragilisation par l'hydrogène dans le processus étudié, en nous appuyant sur une nouvelle notion, celle de défaut critique (mécanique ou électrochimique) qui est nécessaire pour créer les conditions de l'endommagement par fragilisation par l'hydrogène lors de la propagation des fissures.

Nous ferons l'inventaire des différents modèles qui ont été développés ces dernières années. Nous mettrons en avant leurs points forts et leurs faiblesses et, en fonction des résultats obtenus, nous modéliserons le comportement de notre acier par un modèle adapté à la corrosion sous contrainte des aciers inoxydables austénitiques en milieu chloruré.

Enfin, nous discuterons ces résultats en considérant l'influence que peut avoir le comportement de la phase austénitique sur le comportement global du duplex en fatigue-corrosion, pour divers potentiels.

## **II-1 : Phénoménologie et mécanismes**

### **II-1-1 : Phénoménologie**

La corrosion sous contrainte d'un matériau métallique est générée par l'action conjointe d'une contrainte mécanique monotone et d'un milieu chimiquement agressif. Cette action de synergie conduit alors une ruine rapide du matériau, et ce pour des contraintes qui peuvent être largement en dessous de la limite élastique.

Les études de C.S.C. concernent principalement les métaux et alliages qui se recouvrent d'un film passif. Ces alliages, dont font partie les aciers inoxydables austénitiques, présentent une bonne résistance à la corrosion en l'absence de toute action externe et une résistance mécanique relativement bonne (en dehors de tout milieu corrosif). De nombreuses études ont été effectuées sur les matériaux C.F.C. pour rechercher les conditions d'amorçage, de propagation, ainsi que la morphologie des fissures quand le matériau est en présence du couple environnement agressif / sollicitation mécanique, qui provoque la C.S.C. En fait le comportement d'un couple métal-milieu vis-à-vis de la C.S.C se trouve gouverné par trois types de paramètres :

- Paramètres chimiques et structuraux liés au matériau (teneur en éléments d'alliage par exemple).
- Paramètres chimiques et électrochimiques liés au milieu.
- Sollicitation mécanique.

### **II-1-2 : Fissuration des aciers inoxydables austénitiques dans le réactif de Scheil**

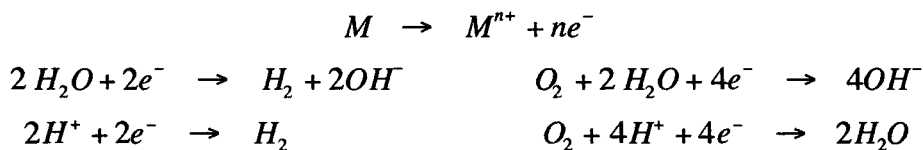
Une étude complète de ce phénomène de C.S.C pour les aciers austénitiques a été menée par plusieurs auteurs [1-2-3]. Nous nous attacherons ici à présenter les principaux résultats établis concernant les aciers inoxydables austénitiques dans le réactif de Scheil, bien que la C.S.C de ces aciers soit également possible dans d'autres milieux, entre autres, les milieux caustiques ou H<sub>2</sub>S.

L'une des observations la plus communément rencontrée montre une fissuration accompagnée de piqûres, en milieu chloruré : les mesures de potentiel critique de fissuration montrent qu'il est souvent très voisin, voire confondu avec le potentiel de piqûre.

En réalité, la fissuration en milieu chloruré ne se produisant qu'en milieu suffisamment acide, phénomène typique des conditions de corrosion localisée (piqûres, corrosion cavernueuse), elle s'amorce sur des sites où une rupture locale de la passivité permet une acidification et une concentration locale de chlorures et de cations métalliques. Ainsi, les piqûres, ou cavernes, les marches de glissement qui subissent une dissolution localisée suivant  $\{111\}$  ou bien macroscopiquement sur  $\{100\}$ , et certaines inclusions solubles comme les sulfures de manganèse (MnS), sont des sites privilégiés d'amorçage de fissures de C.S.C. [4-5-6].

Les conditions locales d'amorçage sont donc fortement liées à la microstructure et à la composition chimique du matériau. En effet, si l'on peut réduire la sensibilité de l'alliage à la piqûration, ou bien diminuer la hauteur des marches de glissement, l'amorçage des fissures de C.S.C. sera retardée. L'azote est un élément qui améliore l'un et l'autre de ces points : le potentiel de piqûre augmente avec la teneur en azote, et l'effet de l'azote sur la planéité du glissement permet la réduction de la hauteur des marches de glissement [7-8].

Le processus de corrosion met en concurrence deux réactions, l'une de dissolution anodique et les réactions cathodiques liées à la réduction du proton et de l'oxygène de l'air :



Plusieurs mécanismes ont été développés sur l'une ou l'autre de ces réactions. Nous récapitulerons plus loin dans ce mémoire ces mécanismes assistés par la dissolution anodique ou par la fragilisation par l'hydrogène et discuterons nos résultats par rapport à ces modèles.

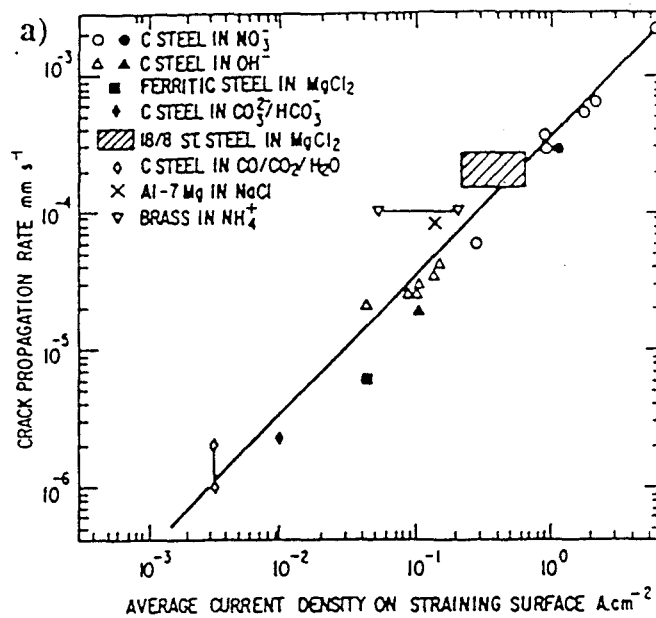
Il est souvent admis que la fissuration sous contrainte des aciers inoxydables austénitiques est gouvernée par un processus lié à la dissolution anodique en pointe de fissure et non à la réaction cathodique associée (décharge de  $H_2$ ). Un des arguments avancé pour justifier ce point de vue est que la fissuration est déclenchée ou arrêtée par une polarisation anodique, et retardée ou stoppée par une polarisation cathodique. La cause principale de cet arrêt est le faible coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la maille C.F.C. des aciers inoxydables austénitiques ( $D_{H_2} = 3,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). En diffusant très faiblement à l'intérieur de la matrice C.F.C., l'hydrogène n'a pas le moyen de fragiliser la structure. De plus, la polarisation anodique a pour effet de déclencher des acidifications locales, dont une conséquence possible -et observée

dans des milieux  $MgCl_2$ - est de permettre un dégagement local d'hydrogène. Un effet indirect de la fragilisation par hydrogène a été observé pour les aciers inoxydables austénitiques de type 304 ou 316, mais il est associé à la formation de martensite  $\alpha'$  ou  $\epsilon$  qui sont elles fragilisées par l'hydrogène [9].

Par contre, les essais de traction rapide sous potentiel imposé montrent que l'application d'une déformation plastique s'accompagne d'une dissolution accélérée qui se corrèle bien avec les domaines de sensibilité à la C.S.C [10-11] :

-La possibilité de C.S.C se corrèle avec une dissolution anodique suffisante et une corrosion généralisée limitée, c'est à dire avec des situations où la repassivation n'est ni trop lente, ni trop rapide.

-La vitesse de fissuration observée se corrèle avec la densité de courant mesurée en cours de traction "rapide" sans potentiel imposé : cette corrélation existe pour les aciers inoxydables austénitiques et ferritiques en milieu  $MgCl_2$  avec d'autres couples métal/milieu (Fig. II-1) [12].



*Fig II-1 : Corrélation entre vitesse de fissuration et densité de courant appliquée.[13]*



Ces observations permettent de montrer que la C.S.C des aciers inoxydables austénitiques est très sensible à un effet de la dissolution anodique. Mais un effet de l'hydrogène en pointe de fissure ne peut être exclu, soit qu'il ait un effet fragilisant, soit au contraire qu'il contribue à une augmentation locale de la plasticité.

Notons que la sensibilité des aciers inoxydables austénitiques à l'hydrogène est d'autant plus marquée que la structure de l'acier est instable et que sous l'effet de la contrainte, ou de la température, il y a formation de martensite  $\alpha'$ . La solubilité de l'hydrogène étant plus élevée dans les C.F.C. que dans les C.C. (à 25°C, sous 1 atm, la ferrite absorbe 0,74 ppm de H<sub>2</sub> et l'austénite 70,1 ppm) et le coefficient de diffusion plus élevé pour les C.C. ( $1,1 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s) pour les C.F.C. ( $3,1 \cdot 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s), la fragilisation a lieu beaucoup plus rapidement dans la martensite  $\alpha'$  que dans la matrice austénitique, et la vitesse de fissuration s'en trouve augmentée.

L'addition d'azote augmente de manière non négligeable la planéité du glissement (effet d'ordre à courte distance avec les éléments qui l'entourent) et favorise ainsi le transport de l'hydrogène par l'intermédiaire des dislocations. Par contre, les aciers inoxydables à l'azote possèdent une structure austénitique très stable car le point de transformation martensitique est nettement plus bas que pour les aciers austénitiques classiques, donc de ce point de vue la fragilisation par l'hydrogène de ces aciers est plus difficile que pour les aciers sans azote. Une étude doit être envisagée pour vérifier l'effet exact de l'azote sur la fissuration par corrosion sous contrainte assistée par l'hydrogène.

Comme nous venons de le voir, la fissuration par corrosion sous contrainte des aciers inoxydables austénitiques est sensible à la dissolution anodique, alors qu'un effet de l'hydrogène n'est pas attendu tant que leur structure est stable.

## II-2 : Méthode expérimentale

### II-2-1 : Matériau étudié

Notre étude porte sur un acier inoxydable austénitique allié à l'azote dont la composition chimique est la suivante :

	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	N
317LN	0,015	1,882	1,93	0,001	0,022	13,75	18,51	3,357	0,135	0,125

Cet acier a été choisi car sa composition chimique se rapproche sensiblement de celle de la phase austénitique des aciers duplex.

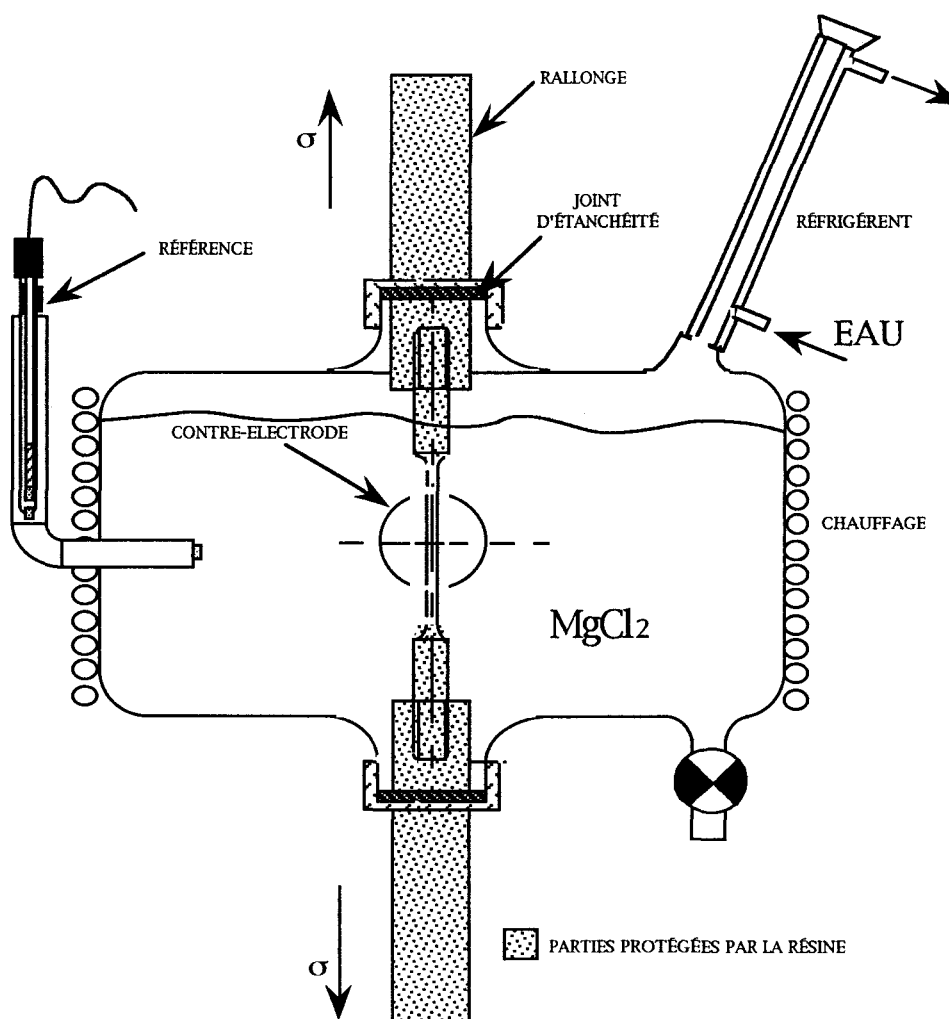
Les éprouvettes proviennent d'une tôle laminée et ont été prélevées dans le sens travers de cette tôle. Les caractéristiques mécaniques relevées sur ces éprouvettes sont les suivantes :

$$R_{e0,2\%} = 300 \text{ MPa}$$

$$R_m = 620 \text{ MPa}$$

$$A\% = 35\%$$

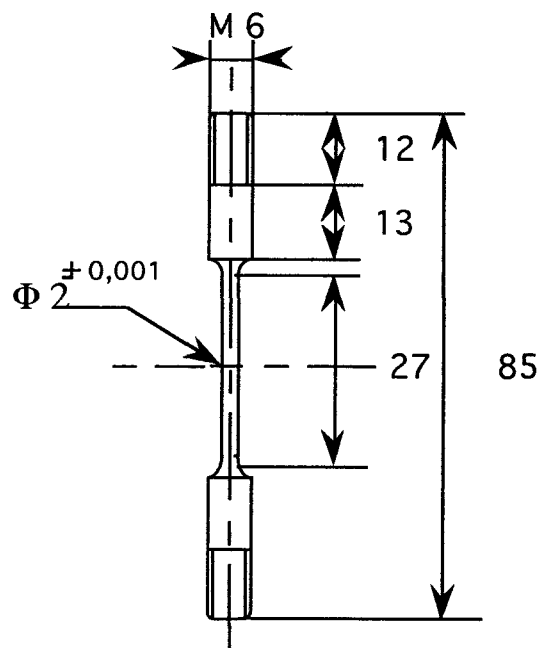
Les essais ont été menés sur une machine électromécanique INSTRON 1361 d'une capacité de 50 kN. Les essais ont été effectués en traction lente dans un milieu  $\text{MgCl}_2$ , 44%, 153°C à pH = 3. Sur la figure qui suit, nous pouvons observer l'éprouvette dans la cellule de corrosion avec le système de rallonges qui permet le montage.



*Fig II-2 : Schéma du montage de traction lente pour éprouvettes cylindriques avec rallonges.*

Les rallonges sont en AISI 316L, afin de minimiser les risques de couplage galvanique en cas de rupture du film de protection. Le film qui protège toutes les parties qui n'ont pas été exposées au milieu est constitué par une résine commercialisée par la société VISHAY Micromesures sous le nom de M.COAT.D. Cette résine acrilique conserve ses propriétés de protection jusqu'à une température de 300°C.

Cette cellule permet de vérifier l'évolution du potentiel à tout moment. Elle est équipée d'une électrode de référence au sulfate mercurique saturé (E.S.S.) dont le potentiel est de +640mV / ENH. Cette électrode est commercialisée par Tacussel et résiste aux températures avoisinant les 150°C. Son montage se fait par l'intermédiaire d'une rallonge coudée équipée d'un fritté à son extrémité. Cette rallonge est remplie d'une solution saturée de  $MgCl_2$  afin de préserver la conductivité ionique de la solution. Une contre-électrode en graphite vient également prendre place dans la cellule, en regard de l'éprouvette.



*Fig. II-3 : Epreuve de corrosion sous contrainte de type NACE "réduite".*

Les éprouvettes utilisées sont du type NACE "réduite" (Fig. II-3). Elle sont polies mécaniquement jusqu'au papier 1200 puis électrolytiquement selon les conditions suivantes :

-Ac Acétique glacial	95%	-
-Ac Orthophosphorique	5%	
-Eau déminéralisée	qqes gouttes	
-Tension 20V	2 minutes	

Ces éprouvettes subissent ensuite un décapage chimique à l'aide d'un acide nitrofluorhydrique. La protection est alors appliquée sur les parties indiquées dans la figure II-13. Le temps de séchage est de l'ordre d'une demi-heure. Puis l'ensemble éprouvette + rallonge est installé dans la cellule, puis serré en contrôle de force et la solution bouillante de  $MgCl_2$  est ajoutée. L'essai commence après une heure environ pour laisser le temps au potentiel de se stabiliser.

#### II-2-2: Justification du type d'essai employé

Deux types d'essais sont couramment employés pour caractériser le comportement du système métal/milieu/sollicitation :

- Les essais à charge constante.
- Les essais en traction lente.

Pour les essais statiques, il est ainsi possible de caractériser le système par  $\sigma_c$  : contrainte maximale admissible ou  $K_{I_{csc}}$ , facteur d'intensité de contrainte critique de C.S.C. ( $\ll K_{Ic}$ ). Mais la simple observation de l'évolution des paramètres macroscopiques ne permet pas de rendre compte des mécanismes de fissuration qui sont basés sur des phénomènes de plasticité très localisés. La déformation et surtout la vitesse de déformation doivent pouvoir être suivis lors d'un essai de C.S.C.

L'essai de traction lente est, par contre, une technique d'une grande utilité pour l'étude des mécanismes, car il fixe un paramètre mécanique fondamental : la vitesse de déformation. Ces essais ont, entre autres, permis de déterminer une vitesse de déformation critique au delà de laquelle il n'y a pas de C.S.C. Cette technique est aussi très fiable pour la comparaison de deux métaux, ou de deux milieux, à condition que la gamme de vitesse de déformation soit

judicieusement choisie. C'est pourquoi nous utiliserons ce type d'essais pour comparer les aciers inoxydables 316L et 317LN, puis tenter de déterminer l'influence de l'azote sur la tenue à la C.S.C, et enfin de modéliser le comportement à la C.S.C du 317LN en fonction de divers paramètres électrochimiques.

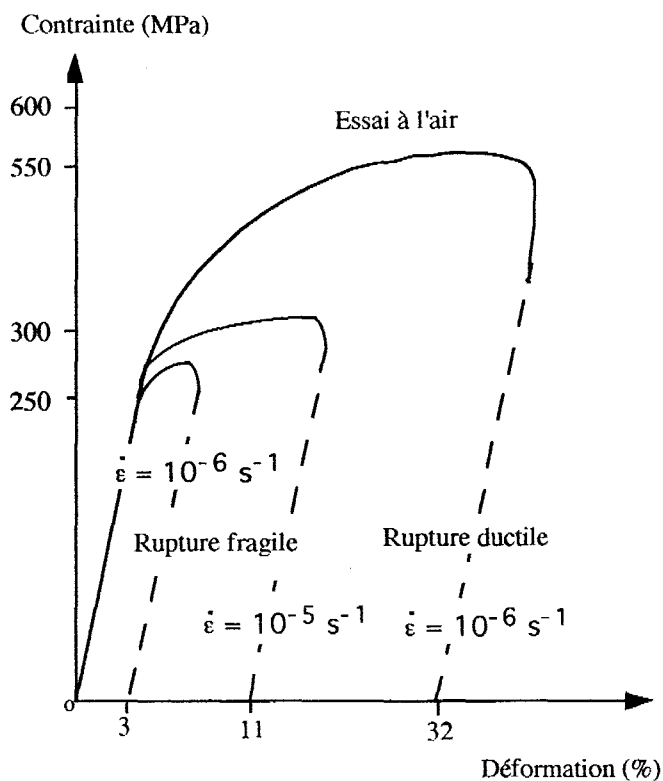
La vitesse de traction est indexée par le capteur inductif monté sur le vérin de la machine. Les vitesses de déformation choisies pour les essais sont de  $10^{-6}\text{s}^{-1}$  et de  $10^{-5}\text{s}^{-1}$  car c'est pour ces vitesses que l'influence de la corrosion sur les propriétés mécaniques des aciers inoxydables de type AISI 316L est la plus forte. Pour chacun des essais nous avons enregistré la courbe de traction et considéré l'évolution du potentiel.

### **II-3 : Résultats et discussion**

#### **II-3-1 : Evolution des propriétés macroscopiques caractéristiques Influence de la vitesse de traction.**

Les aciers austénitiques de type 317LN présentent à l'air une rupture ductile avec un allongement de l'ordre de 35% et une forte striction. Les caractéristiques mécaniques de ces aciers sont les mêmes que celles des aciers de la même famille, avec cependant une limite élastique et une limite à rupture assez élevées. Cette augmentation est due principalement à la présence d'azote en solution solide.

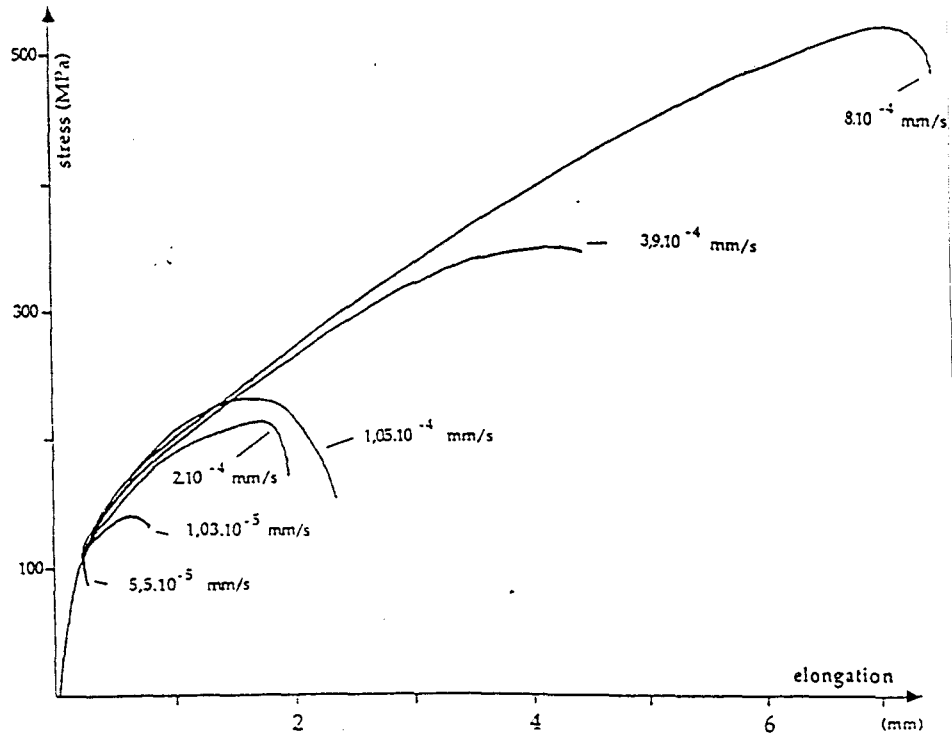
Dans le cas du 317LN, soumis à la C.S.C en milieu chloruré chaud, nous observons une réduction très importante des caractéristiques mécaniques macroscopiques pour des vitesses de déformation faibles ( $10^{-6}$  et  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ). L'allongement enregistré est totalement réparti car les éprouvettes ne présentent aucune striction (Fig. II-4). Nous avons observé, dans chacun des cas, une rupture fragile, sans striction, et transgranulaire, entre 4% d'allongement pour  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  et 11% d'allongement pour  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . L'observation, à la loupe binoculaire et au microscope optique des fûts des éprouvettes, montre que le nombre de fissures présentes augmente lorsque la vitesse de sollicitation diminue (Fig. II-5). Le comportement mécanique macroscopique du 317LN ne diffère pas du comportement des autres aciers austénitiques de la même famille (AISI 316L par exemple), pour lesquels une diminution de la vitesse de traction aggrave l'endommagement dû à la fissuration par C.S.C.(Fig. II-6). L'évolution du potentiel enregistré lors d'un essai montre une stabilisation autour de la valeur  $E_0 = -790\text{mV/ESS}$  ( $-380 \text{ mV/ECS}$ ).



*Fig II-4: Essais de traction lente sur le 317LN à différentes vitesses de déformation. ( $\text{MgCl}_2$  44%, 153°C,  $E_0$ ).*



*Fig II-5: Fût et surface de rupture d'une éprouvette de 317LN à  $\dot{\epsilon} = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .*



*Fig. II-6 : Courbes de traction monotone du 316L dans le réactif de Scheil à diverses vitesses de déformation. [54]*

Pour comparer l'influence exacte de la fissuration par corrosion sous contrainte sur les deux aciers précédemment cités, il est nécessaire de se servir d'un critère qui nous permet de nous affranchir du problème de l'écroutissage, très présent pour les aciers austénitiques. Ce critère tient compte des limites élastiques et des limites à rupture, à l'air et en milieu corrosif, pour le 316L et le 317LN :

$$R = \frac{R_m^{CSC}}{R_{\epsilon_{0,2\%}}^{153^{\circ}C}}$$

	$10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$10^{-5} \text{ s}^{-1}$
316 L	1,1	1,5
317 LN	1,05	1,35

*Fig II-7: Comparaison de la susceptibilité de deux aciers inoxydables austénitiques à la corrosion sous contrainte.*

L'évolution de R montre que la fissuration du 317LN se produit plus rapidement après le passage de la limite élastique macroscopique que pour le 316L (Fig. II-7). La comparaison de ces deux aciers permet de mettre en évidence que la susceptibilité du 317LN à la fissuration par C.S.C. est plus importante que celle relevée sur le 316L. Du point de vue macroscopique, la présence d'azote semble néfaste au comportement des aciers inoxydables austénitiques en milieu chloruré chaud.

### II-3-2 : Essai à potentiel libre $E_0$

Les essais réalisés à potentiel libre ( $E_{0 \text{ initial}} = -380 \text{ mV/ECS}$ ) montrent un aspect macroscopique peu différent de celui qui est observé pour les aciers inoxydables de type AISI 316L. L'observation microfractographique des faciès de rupture nous montre que la fissuration présente un aspect fragile et cristallographique (Fig II-8). L'aspect microscopique de cette fissuration reste identique à celui du 316L dans les mêmes conditions (Fig. II-9).



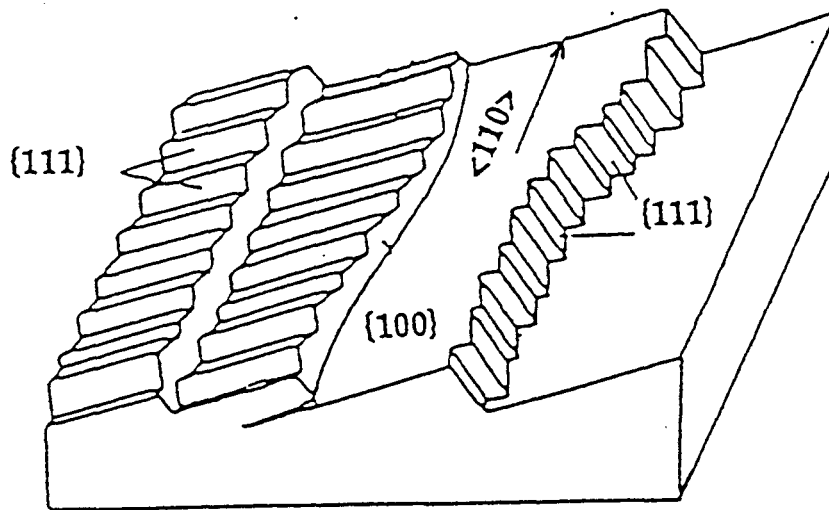


*Fig II-8 : Microfractographie de la fissuration du 317 LN  
(MgCl<sub>2</sub> 44%, 153°C,  $\epsilon = 10^{-6}s^{-1}$ , Eo) .*



*Fig. II-9 : Microfractographie de la fissuration du 316L  
(MgCl<sub>2</sub> 44%, 153°C,  $\epsilon = 10^{-6}s^{-1}$ , Eo) .[52]*

La cristallographie de la rupture montre une micro-fissuration discontinue qui a lieu par décohésion en zig-zag de microfacettes  $\{111\}$ , le plan médian étant du type  $\{100\}$ . Des ligaments ductiles joignent les facettes  $\{100\}$  parallèles (Fig. II-10). Il existe un nombre très important de ces zones micro-fracturées pour le 317LN et leur observation est plus facile que pour le 316L dans les mêmes conditions. La planéité du glissement, rendue possible par l'addition d'azote, favorise donc l'existence de ces zones de microfractures cristallographiques.



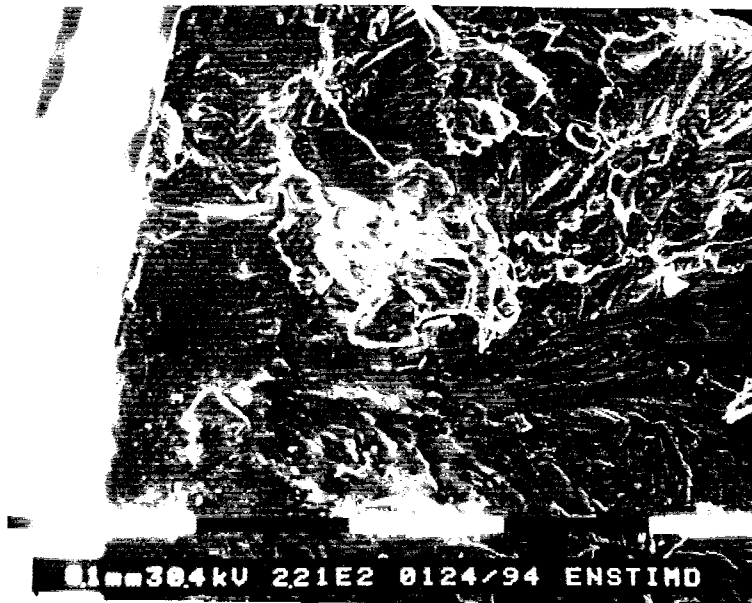
*Fig II-10: Cristallographie du processus de corrosion sous contrainte du 317LN  
( $MgCl_2$  44%,  $153^\circ C$ ,  $\epsilon = 10^{-6} s^{-1}$ ,  $E_0$ ) . [53]*

La fissuration par C.S.C. du 317LN en milieu chloruré chaud et à potentiel libre se produit de façon très cristallographique et montre bien la localisation du phénomène de C.S.C. à l'échelle du micron. L'influence de la dissolution anodique est indéniable mais nous avons montré au paragraphe II-1-2 que la dissolution anodique s'accompagne toujours d'une réduction du proton (ou d'autres réactions cathodiques). Nous avons donc testé notre acier sous potentiel cathodique pour tenter de mettre en évidence une influence de la fragilisation par hydrogène sur la tenue à la C.S.C. de notre alliage à l'azote.

### II-3-3 : Influence de l'application d'un potentiel cathodique

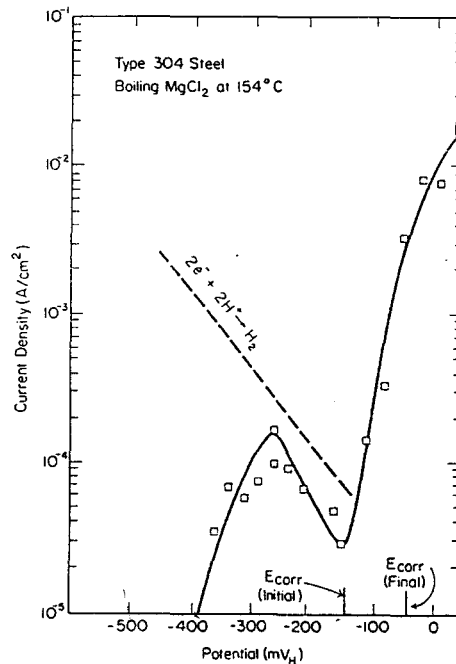
Nous avons essayé de déterminer les influences respectives entre la fragilisation par l'hydrogène et la dissolution anodique sur le processus de C.S.C. En effet, lors de la réaction électrochimique de dissolution de l'acier, les deux réactions : 1) anodique, de dissolution 2) cathodique de réduction de l'hydrogène, ont lieu en même temps.

Pour ce faire, nous avons mené deux essais, l'un en appliquant un potentiel cathodique dès le début de l'essai, l'autre avec un changement de potentiel (libre-->cathodique) juste après le passage de la limite élastique macroscopique. Ce point de changement a été choisi parce qu'il représente le moment où les premières fissures sont formées par l'action conjointe de la déformation plastique et de la dissolution anodique. Un essai interrompu à ce stade montre que les fissures atteignent une taille d'environ 300 $\mu\text{m}$  (Fig. II-11). La formation de ces premières fissures a été mise en évidence notamment par M. TOUZET [14] en utilisant la technique de l'impédance électrochimique.



*Fig. II-11 : Profondeur des fissures avant l'application du potentiel cathodique  
( $\text{MgCl}_2$  44%, 153°C,  $\varepsilon = 10^{-6}\text{s}^{-1}$ ,  $E_0$ ).*

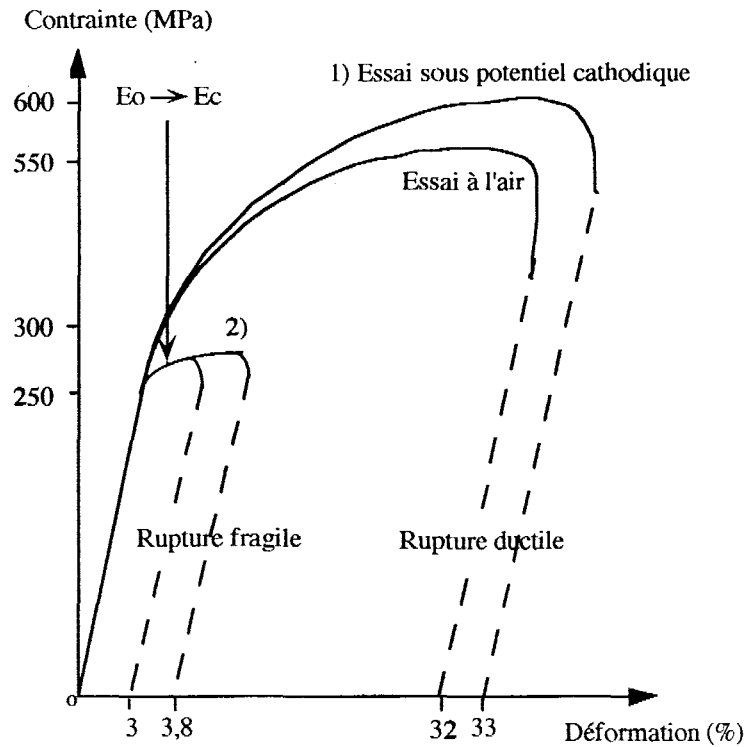
Nous avons choisi de travailler à un potentiel cathodique très négatif pour nous affranchir du problème d'une éventuelle présence de réaction anodique. La figure suivante (Fig. II-12), déterminée pour un acier 18-10, nous montre les deux courbes anodiques et cathodiques séparément. Nous avons choisi de nous placer à un potentiel très cathodique de  $E_c = -785$  mV/ENH (-1100mV/ECS). A ce potentiel, la réaction de réduction du proton est nettement plus importante que la réaction anodique de dissolution.



*Fig II-12 : Courbes anodiques et cathodiques d'un acier inoxydable austénitique de type 18-10 dans le réactif de Scheil au voisinage du potentiel libre. [55]*

#### II-3-4 : Résultats et discussion

L'essai effectué entièrement sous un potentiel cathodique ( $E_c = -1100$  mV/ ECS) n'a pas montré de réduction notable des caractéristiques mécaniques de l'alliage par rapport aux essais effectués à l'air. Les éprouvettes tractionnées en milieu corrosif sous potentiel cathodique, ou à l'air après un chargement cathodique de l'éprouvette pendant trois jours, présentent un allongement à rupture similaire de l'ordre de 33% (Fig. II-13).



*Fig II-13 : Essais de traction lente sur le 317LN en milieu  $MgCl_2$  44%, 153°C,  $10^{-6}s^{-1}$ :*

- 1) entièrement sous potentiel cathodique ( $E_c = -1100mV/ECS$ )
- 2) avec changement de potentiel en cours d'essais ( $E_o \rightarrow E_c$ )



*Fig II-14 : Faciès de rupture et fûts des éprouvettes tractionnées entièrement sous potentiel cathodique ( $E_c = -1100 mV / ECS$ )*

Le faciès de rupture est totalement ductile avec une absence de microfissuration sur le fût des éprouvettes (Fig. II-14). L'endommagement du 317LN, dans ces conditions est purement mécanique, la protection cathodique joue pleinement son rôle.

Par contre, les éprouvettes qui ont été tractionnées avec changement de potentiel  $E_o \rightarrow E_c$  montrent une forte réduction de leurs caractéristiques mécaniques macroscopiques avec un faciès de rupture qui se rapproche plus des éprouvettes tractionnées sous potentiel libre que sous potentiel cathodique (Fig. II-15). La fissuration fragile initiale due à la dissolution anodique s'étend sur 300  $\mu\text{m}$ , mais elle se poursuit alors que l'on est passé sous potentiel cathodique.



*Fig II-15 : Faciès de rupture des éprouvettes avec changement de potentiel en cours d'essais ( $E_o \rightarrow E_c$ ).*

L'allongement est réduit d'un facteur 10 par rapport aux essais effectués entièrement sous potentiel cathodique et la rupture présente un aspect fragile. Il n'y a pas de réduction de la section et aucune trace de rupture ductile. Il existe donc un effet possible de fragilisation par l'hydrogène des aciers inoxydables austénitiques, même quand ceux-ci possèdent une structure stable. Mais ce type d'endommagement n'est possible qu'en présence un défaut, ici d'une taille de

300  $\mu\text{m}$ , pour que l'effet de l'hydrogène soit possible. Les éprouvettes soumises au potentiel cathodique dès le départ ne présentent pas de fissuration fragile. La planéité du glissement associée à la présence d'un défaut permet la fragilisation par l'hydrogène du 317 LN en milieu chloruré concentré. Ce résultat est original et va à l'encontre des résultats précédemment trouvés sur les aciers inoxydables austénitiques qui montraient que l'application d'un potentiel cathodique permettait d'arrêter ou de retarder la fissuration.

En fait, cette expérience permet de mettre en évidence le rôle des défauts sur la fissuration des aciers inoxydables en C.S.C. Le rôle majeur de ces défauts dans le processus de fissuration a été montré très récemment dans le cas des alliages d'aluminium de la série 7XXX par D. NAJJAR [15]. Un défaut critique, aussi bien mécanique (entaille), qu'électrochimique (créé par dissolution anodique et/ou couplage galvanique sur les précipités) permet de créer une zone où la réaction de réduction du proton est favorisée et accélère les réactions électrochimiques. Dans cette zone confinée, il y a acidification locale par dissolution à l'état actif du métal. Cette réaction de dissolution est auto-entretenu par l'hydrolyse des produits de corrosion ( $\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ ), la mise en solution ne pouvant pas s'effectuer à cause de la géométrie de la pointe de fissure. Il résulte de ces réactions une forte concentration d'hydrogène qui est alors adsorbé à la surface du métal actif et participe au processus de fissuration par C.S.C. en s'absorbant en tête de défaut pour fragiliser le matériau (le transport s'effectuant alors par les interstices du réseau métallique, les dislocations ou les joints de grains). En facilitant la diffusion de l'hydrogène le rôle des dislocations et des joints de grains est probablement très important dans les matériaux où le coefficient de diffusion de l'hydrogène est faible (cas des aciers inoxydables de structure C.F.C. ( $D_{\text{H}_2} = 3,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ )). Dans le cas particulier du 317 LN, la planéité du glissement, augmentée par la présence d'azote en tant qu'interstitiel, contribue de façon non négligeable à la participation de la fragilisation par l'hydrogène lors de la propagation des fissures de C.S.C.

Cette étude montre que la dissolution anodique est le mécanisme qui prévaut lors de l'amorçage, et agit de concert (sous potentiel libre) avec la fragilisation par l'hydrogène lors de la phase de propagation des fissures.

Il est donc important de considérer pour la modélisation un effet local double, de la dissolution anodique dans un premier temps, et de la décharge de l'hydrogène localisée en pointe de fissure ensuite. Cet effet de l'hydrogène est important même si le coefficient de diffusion de

l'hydrogène à l'intérieur d'une matrice C.F.C. est très faible. En effet, nous sommes en présence d'une fissuration discontinue à l'échelle du micron.

La fissuration observée dans le cas de la C.S.C. du 317LN en milieu chloruré chaud, ne peut être expliquée, ni par une action mécanique, ni par une action électrochimique isolée. Les modèles développés pour expliquer la fissuration par C.S.C. de divers systèmes métal/milieu/sollicitation doivent prendre en compte une interaction fine entre la corrosion et la déformation au niveau du micron. Plusieurs auteurs ont proposé des modèles basés sur ces interactions en tenant compte soit de la dissolution anodique, soit de la fragilisation par l'hydrogène.

### II-3-5 : Modélisation de la fissuration par corrosion sous contrainte

Deux classes de mécanismes ont été développés pour modéliser la C.S.C, l'une basée sur les effets de la dissolution anodique et l'autre sur les effets de la fragilisation par l'hydrogène.

Les premiers modèles qui furent développés tenaient compte des résultats macroscopiques enregistrés. Ils étaient basés sur la contrainte et les conditions électrochimiques globales que subissait le métal dans son environnement corrosif. Mais ces paramètres macroscopiques ne suffisent pas pour décrire le phénomène de C.S.C. et notamment la localisation des phénomènes à la surface des matériaux.

Depuis, les techniques d'analyse (microscope électronique à balayage ou à transmission) ont mis en évidence que la fissuration par corrosion sous contrainte est un phénomène très localisé. Les analyses récentes des faciès de C.S.C. obtenus sur les aciers inoxydables C.F.C. montrent une fissuration discontinue de type fragile, très différent du faciès ductile obtenu sur ce type de matériau dans les conditions où la C.S.C. n'agit pas.

La découverte de la micro-fissuration responsable du phénomène de C.S.C. a vu éclore toute une série de modèles basés sur une échelle plus microscopique. Ces modèles expliquent le phénomène de C.S.C. en prenant en compte les paramètres électrochimiques et mécaniques localisés en fond de fissure. Rappelons que les principaux faits expérimentaux relatifs à la corrosion sous contrainte du 317LN en milieu chloruré sont :



- une apparence très fragile des faciès de rupture où la rupture est ductile en l'absence de milieu corrosif.
- une micro-fissuration (très cristallographique) discontinue à l'échelle du micron alors que la sollicitation mécanique appliquée est monotone.
- la nécessité de la localisation de la dissolution anodique pour provoquer un défaut critique qui se propagera ensuite par une action de la dissolution anodique et/ou de l'hydrogène sur la plasticité localisée.

### II-3-5-1: Mécanismes basés sur la dissolution anodique

Les modèles développés à partir de l'influence de la dissolution anodique sur la fissuration mettent en évidence trois types de comportements, la dissolution localisée par la rupture du film, le clivage ou la plasticité induite par la dissolution anodique.

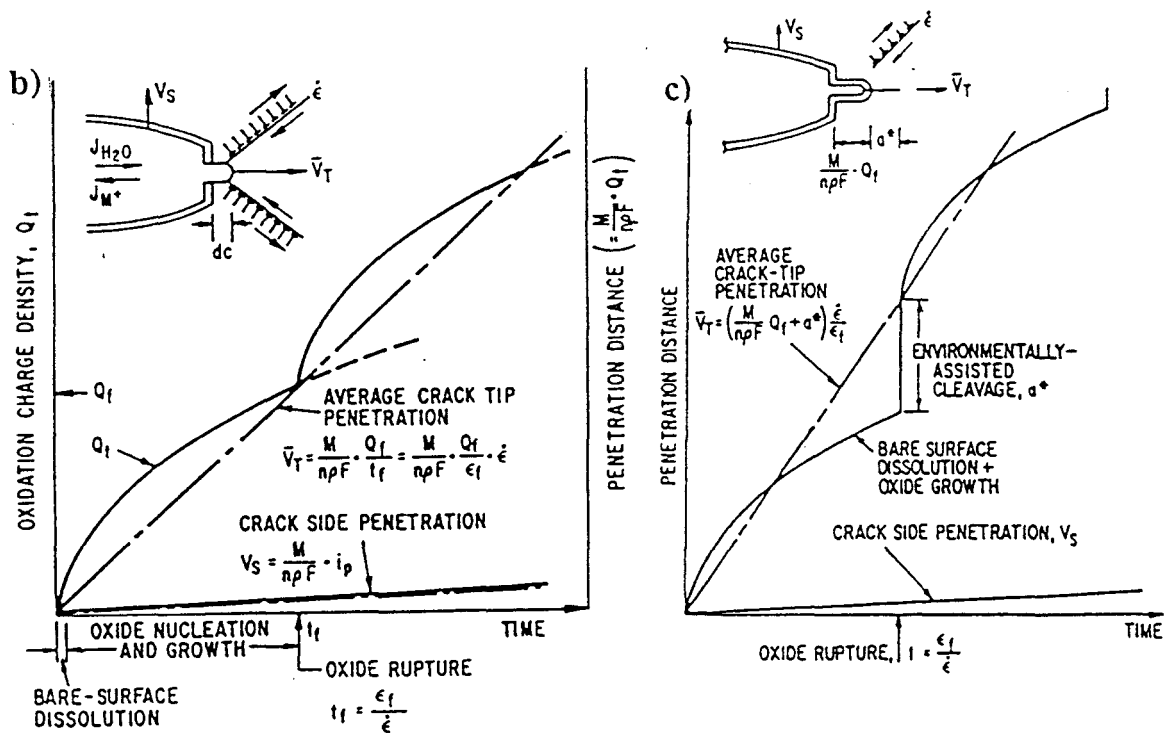
#### *Dissolution anodique localisée par rupture du film*

Ce mécanisme, développé par FORD [13-16-17], suppose la présence d'un film passif à la surface de l'échantillon. En cas de rupture du film, suite à une déformation localisée (bandes de glissement par exemple), le métal mis à nu en fond de fissure a tendance à s'oxyder avant repassivation. Le fond de fissure dissous joue le rôle d'anode et les lèvres passivées le rôle de cathode. L'avancée de fissure dépend de la quantité de métal dissous (ou oxydé) lors d'un évènement et de la fréquence de ces évènements (Fig. II-6). Elle peut être estimée par la loi de FARADAY :

$$V = \frac{da}{dt} = \frac{M Q_f}{z F \rho t_f} \quad \text{avec} \quad t_f = \frac{\dot{\epsilon}_{ct}}{\epsilon_f}$$

où M et  $\rho$  désignent la masse atomique et la masse volumique du métal dissous en fond de fissure, F constante de FARADAY, z le nombre d'électrons impliqués dans la réaction de dissolution,  $Q_f$  la densité de courant passant entre deux évènements de rupture,  $t_f$  la périodicité de rupture du film,  $\epsilon_f$  la déformation à rupture du film, et  $\dot{\epsilon}_{ct}$  la vitesse de déformation en fond de fissure.

Il apparaît au travers de cette équation que les paramètres qui gouvernent l'avancée de fissure sont : la vitesse de déformation en fond de fissure, les cinétiques de dépassivation/repassivation et la densité de charge entre deux évènements. Il existe une bonne corrélation entre la vitesse de fissuration et la densité de courant pour de nombreux systèmes pour lesquels le mode de fissuration est intergranulaire. Néanmoins, ce modèle ne permet pas d'expliquer les faciès transgranulaires fragiles observés notamment pour les aciers inoxydables austénitiques. Afin de prendre en compte ces constatations expérimentales, FORD a rajouté une composante (attribuée au clivage) à son équation (Fig. II-16).



*Fig II-16 : Mécanisme de dissolution anodique par rupture du film.*

*a) Corrélations entre vitesse de fissuration et densité de courant (Fig. II-1)*

*b) Evolution théorique des vitesses d'avancée de fissure et de dissolution des lèvres en fonction du temps.*

*c) Evolution en rajoutant une composante de clivage à l'avancée de la fissure[13]*

D'autres mécanismes ont été développés pour expliquer la fissuration transgranulaire d'apparence fragile. Il s'agit de mécanismes basés sur le clivage ou la plasticité induite par la dissolution anodique.

### *Clivage induit par dissolution anodique*

Trois mécanismes sont couramment cités. Ils sont basés sur le concept de microclivage induit par dissolution anodique :

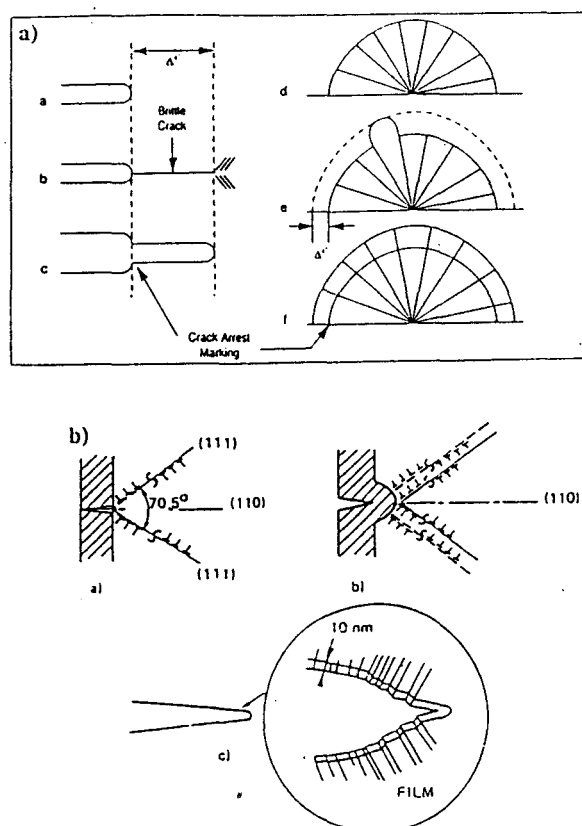
- clivage induit par un film formé par dissolution sélective
- clivage induit par un adoucissement local
- clivage induit par modification locale des propriétés mécaniques assistée par la dissolution.

#### a) Clivage induit par un film

Ce mécanisme de "film-induced cleavage" a été développé par SIERADSKI et NEWMAN [18-19-20] à partir de l'étude de différents alliages d'or (Au-Cu, Au-Ag, Cu-Zn). Ce mécanisme repose sur l'hypothèse que la dissolution sélective de l'élément le moins noble produit une couche poreuse fragile à la surface de l'alliage susceptible d'induire une propagation par clivage dans la matrice métallique ductile. D'un point de vue théorique [20-21], ce clivage est favorisé si l'émission de dislocations par l'interface film-matrice est inhibée; c'est à dire dans des conditions où le film de surface :

- est cohérent avec le substrat
- a un paramètre de maille plus faible que le substrat.

Le rôle de la dissolution est donc de créer les conditions nécessaires pour que la propagation de la fissure puisse ensuite avoir lieu par microclivage dans la matrice ductile via la rupture fragile de la couche dé-alliée. Sous l'effet de la contrainte, la fissure s'ouvre à nouveau et le processus peut recommencer (Fig. II-17).



*Fig II-17: Mécanisme de "film-induced cleavage"*

- a) Représentation schématique de l'avancée discontinue de la fissure.[22]*  
*b) Amorçage d'une fissure dans un film fragile.[18]*

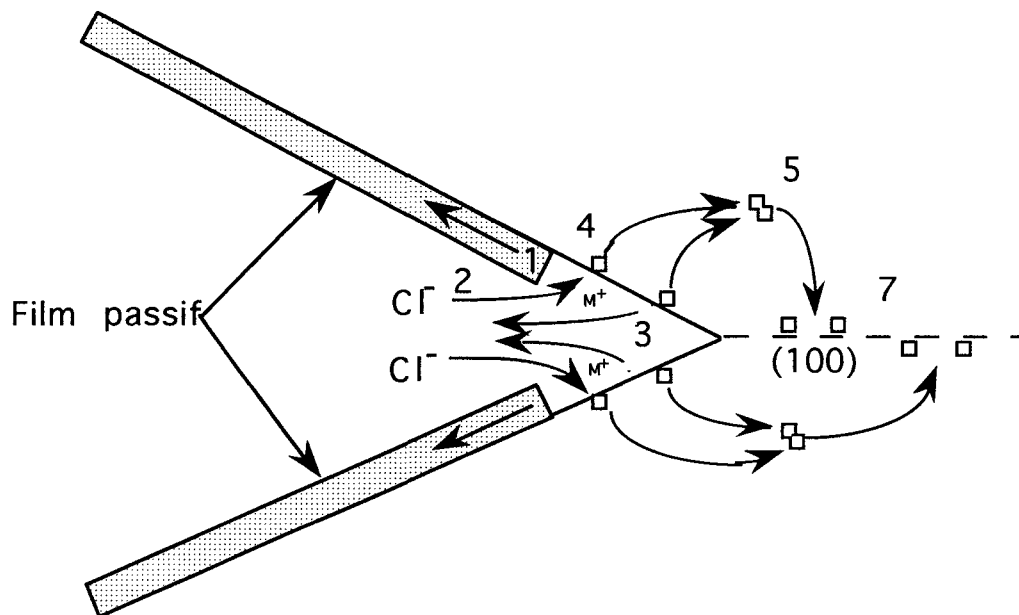
Deux faits expérimentaux plaident en faveur de ce mécanisme :

- la détection de signaux ultrasonores et de transitoires de courant dont les caractéristiques sont compatibles avec l'observation au M.E.B. d'une fissuration discontinue avec des incréments de l'ordre du micron.[23]
- une fissure qui s'amorce dans un film de rhodium peut se propager de manière fragile dans une matrice de nickel parfaitement ductile.[24]

L'inconvénient majeur de ce mécanisme est qu'il ne peut pas rendre compte de l'orientation du plan de fissuration. D'autre part, il ne s'applique actuellement que dans le cas de la fissuration transgranulaire des métaux avec couches dé-alliées.

### b) Clivage induit par adoucissement local

Ce modèle considère une fissure déjà formée et se propageant par corrosion sous contrainte (Fig. II-18) [25-26]. Il concerne des matériaux C.F.C. ductiles recouverts d'une couche protectrice et sollicités dans un domaine de potentiel où une dissolution anodique localisée pourra intervenir. Ces matériaux présentent un faciès de rupture fragile lorsque la corrosion sous contrainte agit.



*Fig II-18 : Illustration des différentes étapes mises en jeu dans le modèle de JONES.[25]*

Les différentes phases du modèle sont les suivantes:

1- La plasticité en fond de fissure, accommodée par des bandes de glissement, conduit à une rupture localisée du film protecteur. Une partie de la pointe de la fissure est donc mise à nu lors de l'émergence des bandes de glissement.

2- La repassivation du métal est retardée, surtout en présence d'anions agressifs, tels que  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$ .

3- Une dissolution anodique localisée est donc possible en pointe de fissure par effet de couplage galvanique entre le métal dépassivé et les surfaces restées passives.

4- Une atténuation du durcissement dû au glissement peut alors intervenir au voisinage des surfaces où la dissolution est effective. Cette atténuation est due à la formation de lacunes

en sous-couche. Ces lacunes vont rendre les dislocations de surface plus mobiles, ce qui induira un effet d'atténuation du durcissement par relaxation plastique.

5- Les lacunes vont alors se regrouper pour former des bilacunes dont la diffusion est plus rapide.

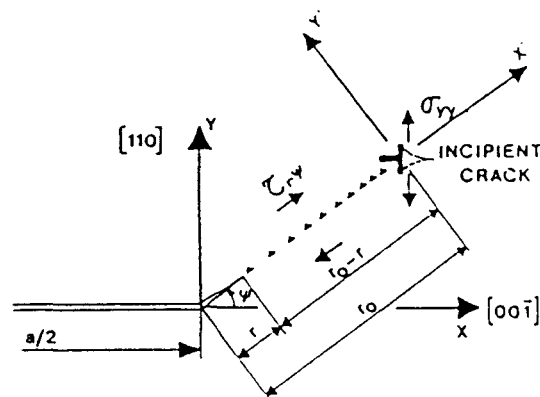
6-7- L'amorçage de fissures fragiles est alors possible dès que les bilacunes ont migré en nombre suffisant vers les plans prismatiques tels que  $\{100\}$  et  $\{110\}$ . Le clivage est ainsi favorisé puisque les conditions de glissement sont restreintes. La fissure s'amorce et se propage par clivage. Elle s'arrête ensuite et la séquence (1) à (7) peut recommencer.

Ce modèle est le premier du genre à avoir été proposé, et a ouvert la voie aux modèles de C.S.C. liés à l'interaction dissolution-plasticité. Cependant il ne tient pas compte de la présence de faciès fragiles sur les plans  $\{111\}$  observés par DICKSON et coll. [27] mais uniquement sur les plans  $\{100\}$  et  $\{110\}$ .

De plus, la formation de lacunes et de bilacunes en nombre suffisant pour provoquer le clivage n'a pas été vérifiée expérimentalement.

#### *Clivage induit par un abaissement local du facteur d'intensité de contrainte*

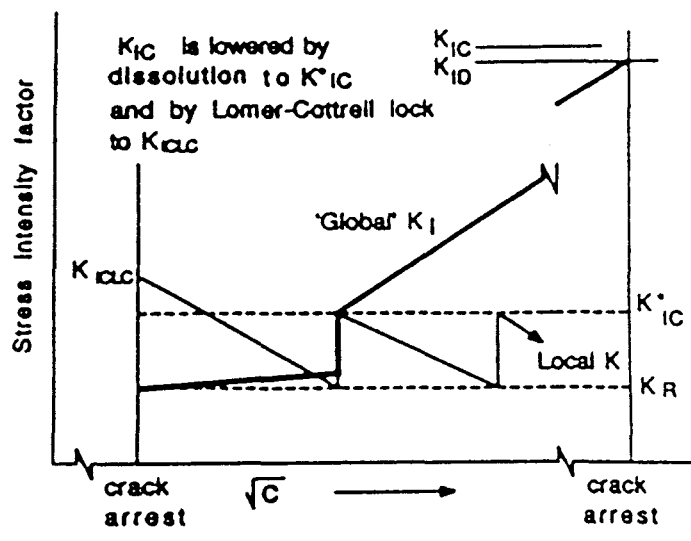
Ce mécanisme, proposé par FLANAGAN et LICHTER [28-29] pour expliquer la fissuration transgranulaire d'apparence fragile et discontinue de monocristaux Cu-Au sollicités en milieu NaCl, est souvent opposé au mécanisme de "film-induced cleavage" de SIERADSKI et NEWMANN. L'amorçage et la propagation par clivage d'une fissure sur un plan  $\{110\}$  orienté perpendiculairement à l'axe de sollicitation sont considérés dans ce mécanisme.



*Fig II-19 : Mécanisme de clivage induit par un abaissement local du facteur d'intensité de contrainte critique  $K_{Ic}$  par dissolution anodique localisée. Situation en fond de fissure.[28]*

L'amorçage est expliqué à partir du mécanisme de STROH [30]. La dissolution anodique intervient sur les plans de glissement  $\{111\}$  et modifie ainsi l'état de contraintes au voisinage de barrières de LOMER-COTRELL (qui apparaissent à l'application de la sollicitation mécanique). Cet état devient tel que l'ouverture de la barrière l'emporte sur le cisaillement, ce qui conduit à une fissuration sur le plan  $\{110\}$  (Fig. II-19).

Pour que la propagation demeure de type fragile sur le plan  $\{110\}$ , les auteurs proposent que la dissolution anodique sélective du fond de fissure abaisse localement le facteur d'intensité de contrainte critique  $K_{IC}$  (Fig. II-20). En fonction de la cristallographie, la fissuration est continue ou discontinue. Dans ce dernier cas, (direction de propagation  $\langle 001 \rangle$ ) la fissure peut s'arrêter par effet d'émission de dislocations et de relaxation par formation de bandes de cisaillement.



*Fig II-20 : Variation du facteur d'intensité de contrainte en fonction de la longueur de la fissure.[29]*

Qualitativement, ce mécanisme prévoit très bien les faciès de rupture plans et les directions de propagation, continuités et discontinuités en fonction de la cristallographie. Il existe cependant deux limites à ce mécanisme :

- A aucun moment il ne peut y avoir micro-fissuration sur les plans {111}, observés expérimentalement pour les aciers inoxydables austénitiques.

- La vérification expérimentale de l'abaissement local du facteur d'intensité de contrainte critique par dissolution anodique. Pour les alliages étudiés Cu-Au, la dissolution anodique enregistrée suffit peut être, mais pour les aciers inoxydables elle doit être très importante et fortement localisée pour que le modèle puisse être validé.

### *Plasticité induite par dissolution anodique*

KAUFMAN [31-32] ne peut concevoir qu'une fissure transgranulaire de C.S.C. puisse se propager de manière fragile dans les matériaux ductiles où le glissement est énergétiquement plus favorable. Selon cet auteur, la propagation transgranulaire d'une fissure dans les matériaux ductiles résulte d'interactions extrêmement localisées en fond de fissure entre le milieu corrosif et les dislocations qui émergent. Grâce à des observations montrant le confinement de la plasticité à l'extrême pointe de fissure, il affirme que la dissolution préférentielle des bandes de glissement qui émergent en fond de fissure induit des concentrations de contrainte très localisées qui facilitent le mouvement des dislocations. Ce déplacement correspond à une avancée de la fissure par microcisaillement.

A l'échelle microscopique, l'avancée de la fissure se fait de façon microductile selon les plans de glissement alors que le faciès reste d'apparence fragile au niveau macroscopique.

Le principal problème quant à l'utilisation d'un tel modèle, est qu'il ne rend pas compte d'une éventuelle discontinuité dans la fissuration. Ce concept est d'ailleurs remis en question par l'auteur.

### II-3-5-2 : Mécanismes basés sur les effets de l'hydrogène

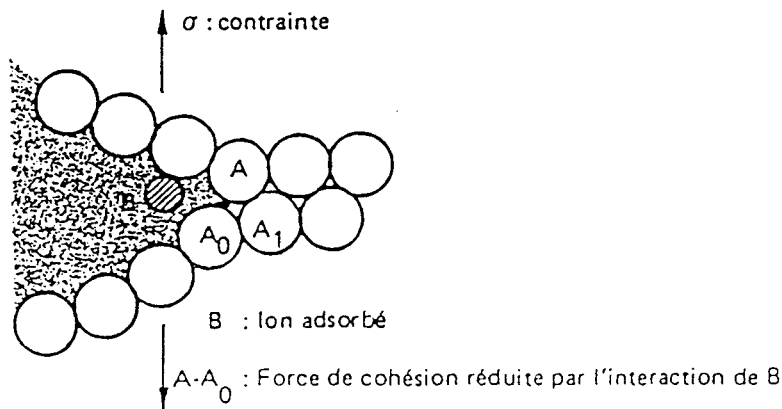
La réduction du proton est une réaction électrochimique qui existe dans presque tous les milieux. Un effet de fragilisation par l'hydrogène a déjà été relevé pour des aciers inoxydables austénitiques qui possèdent une structure stable mais il nécessite un chargement en hydrogène pendant des heures car la vitesse de diffusion est très faible dans les matériaux C.F.C. Nous étudierons donc les principaux modèles développés sur les effets de l'hydrogène basés sur la réduction des forces de cohésion du réseau, et la plasticité induite par l'hydrogène.



### ***Réduction des forces de cohésion du réseau***

#### **a) Mécanismes où l'hydrogène est adsorbé**

Ce modèle énoncé par PETCH [33] suggère que la propagation d'une fissure puisse être attribuée à l'adsorption de l'hydrogène. (Fig. II-21)



*Fig II-21: Effet de l'adsorption de l'hydrogène sur les forces de cohésion du réseau.*

PETCH considère que l'hydrogène adsorbé diminue l'énergie de surface  $\gamma$  selon le critère de GRIFFITH et donc une diminution de la contrainte critique  $\sigma_g$  nécessaire à la propagation fragile de la fissure. UHLIG [34] précise que l'hydrogène adsorbé affaiblit en surface les liaisons interatomiques et que l'avancée de fissure se produit par rupture successive des liaisons.

Ce modèle ne permet aucunement de décrire la cristallographie de la microfissuration telle qu'elle a été observée pour les aciers inoxydables austénitiques.

#### **b) Mécanismes où l'hydrogène est absorbé**

Selon TROIANO [35-36-37], l'hydrogène atomique doit être absorbé pour pouvoir induire un affaiblissement des liaisons interatomiques proches du fond de fissure. Une rupture fragile intervient alors en avant du fond de fissure quand les contraintes locales dépassent les contraintes de cohésion du réseau diminuées par la présence de l'hydrogène. Ce mécanisme nécessite une concentration élevée en hydrogène dissous, concentration qui peut être atteinte par diffusion ou transport par les dislocations.

GERBERICH [38-39] reprend l'essentiel de ces idées en attribuant l'effet de l'hydrogène à un abaissement du facteur d'intensité de contrainte pour atteindre un facteur d'intensité de contrainte critique. La fissure se propage et s'arrête ensuite lorsque la concentration en hydrogène dissous en pointe de fissure n'est plus suffisante pour affaiblir les liaisons interatomiques.

Le point critique commun à ces mécanismes qui font intervenir soit l'hydrogène adsorbé soit l'hydrogène absorbé reste que, si ces modèles sont parfaitement applicables aux Fe-Si de structure C.C., le faible coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les C.F.C. pose un problème de temps pour atteindre la concentration critique en fond de fissure. De plus, il n'existe aucune preuve expérimentale de l'idée de la réduction de l'énergie de cohésion par l'effet de l'hydrogène.

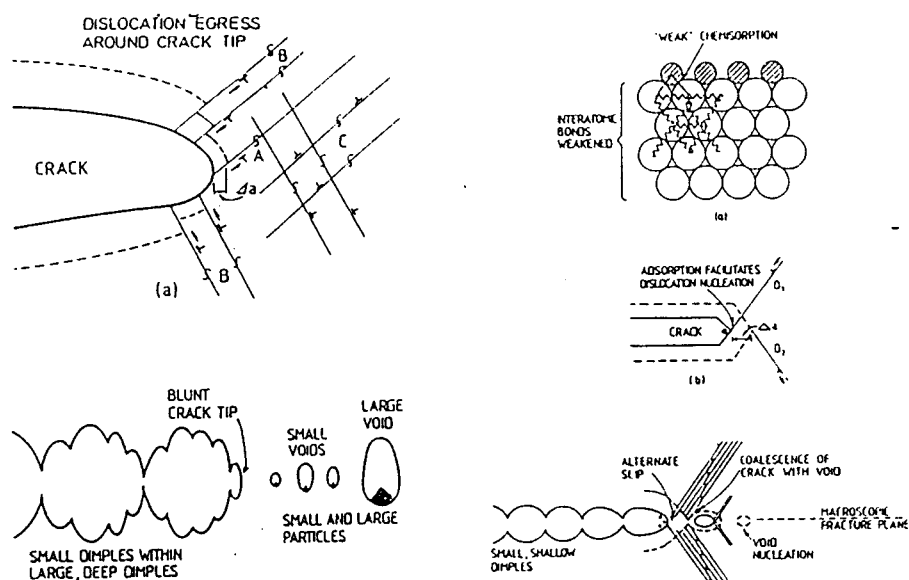
### *Plasticité induite par l'hydrogène*

Ces mécanismes sont basés sur la même idée que leurs homologues issus de la dissolution anodique. L'effet de l'hydrogène, adsorbé ou absorbé, serait de permettre une augmentation locale de la plasticité, et donc d'activer le mouvement des dislocations. Comme pour les modèles précédents deux cas ont été étudiés, selon que l'hydrogène est adsorbé ou absorbé.

#### a) Mécanismes où l'hydrogène est adsorbé

Ce type de mécanisme a été principalement développé par LYNCH [40->44]. Selon lui, l'adsorption de l'hydrogène en pointe de fissure favorise localement l'émission de dislocations sur les plans de glissement de type  $\{111\}$  pour des matériaux de structure C.F.C. situés de façon symétrique par rapport au plan de rupture macroscopique de type  $\{100\}$  (Fig II-22). L'activité de ces dislocations de type A en fond de fissure, favorise une avancée par coalescence avec des micro-cavités qui germent en avant de la fissure au cours de la sollicitation.

Ce mécanisme est en accord avec la cristallographie enregistrée sur nombre de systèmes où la possibilité de diffusion de l'hydrogène à l'intérieur du matériau est très faible. La principale critique vient de l'intervention non négligeable des micro-cavités dans le processus de fissuration, alors que l'existence de celles-ci n'a pas été démontrée pour des matériaux purs et exempts de précipités, alors que ceux-ci fissurent en C.S.C.



*Fig II-22 : Mécanisme de la plasticité induite par adsorption d'hydrogène.*

### b) Mécanismes où l'hydrogène est absorbé

BIRNBAUM [45->49] a développé ce mécanisme sur les mêmes bases que LYNCH en intégrant une diffusion possible en volume selon le modèle de TROIANO [37]. Dans les régions où une concentration critique en hydrogène est atteinte, la contrainte plastique d'écoulement diminue. Il en résulte une émission importante de dislocations en pointe de fissure et une avancée microductile de la fissure selon les plans de glissement. Suite à ces observations, l'auteur affirme que ce mécanisme de rupture transgranulaire peut être étendu à la fissuration intergranulaire. Ce type de rupture serait localisé le long des plans de glissements situés de part et d'autre du joint de grain.

#### II-3-5-3 : Conclusion

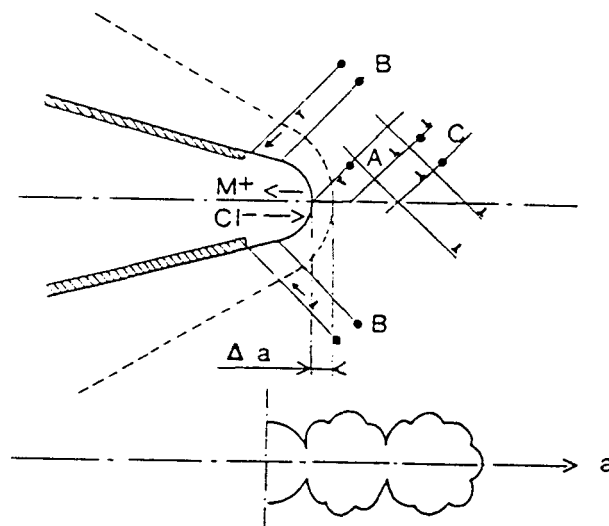
Les différents modèles proposés ne se basent que sur la dissolution anodique ou sur la fragilisation par l'hydrogène. Aucun d'entre eux ne conçoit que les deux phénomènes puissent avoir lieu en même temps et participer conjointement à l'avancée des fissures de corrosion sous contrainte. Or, nous avons montré que, dans le cas de la corrosion sous contrainte du 317LN, nous ne pouvons pas dissocier l'influence de la dissolution anodique et de la fragilisation par l'hydrogène lors du processus très localisé de la corrosion sous contrainte. Nous considérerons ici que ces deux types d'endommagement se produisent conjointement dans le cas de la corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable austénitique allié à l'azote. Nous expliquerons en

quoi la compréhension de ce(s) type(s) d'endommagement(s) est importante dans le cadre de la fissuration par C.S.C. des aciers inoxydables austéno-ferritiques.

#### II-4 : Modélisation du comportement du 317LN en C.S.C

Nous avons choisi de présenter le comportement du 317LN en C.S.C. par l'intermédiaire du modèle écrit et développé par T.MAGNIN [52-53]. C'est le seul des modèles actuels qui permette d'expliquer la fissuration des aciers inoxydables austénitiques en tenant compte à la fois de l'influence de la dissolution anodique et de la fragilisation par l'hydrogène. Il permet d'expliquer la cristallographie particulière de la micro-fissuration et son caractère discontinu, au niveau du micron. Il prend en compte les effets locaux d'interactions corrosion-déformation sur les plans  $\{111\}$  et  $\{100\}$ . Il repose sur deux phénomènes essentiels :

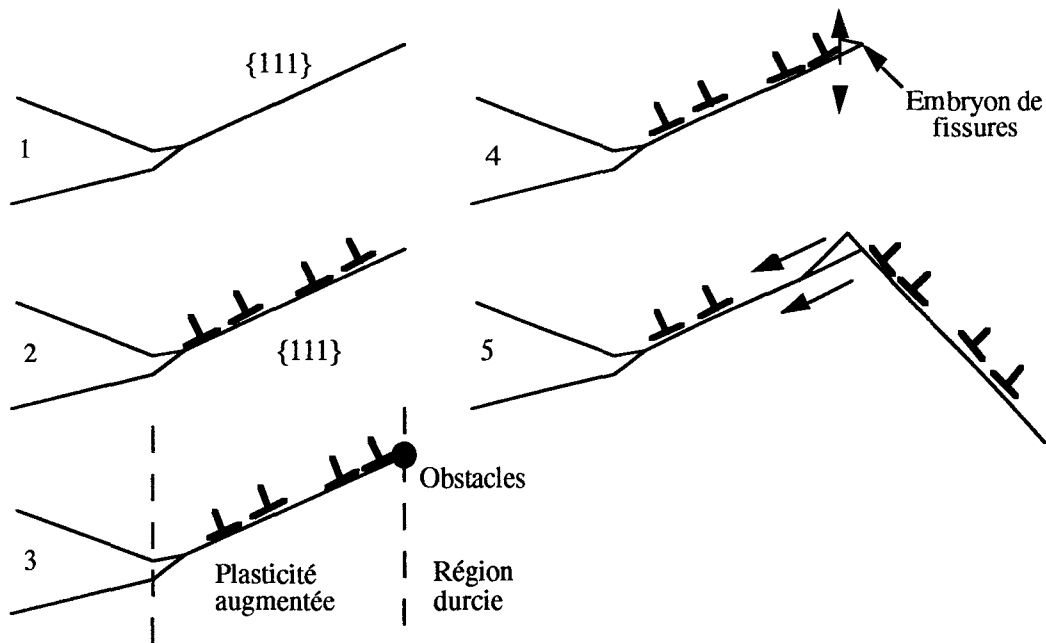
- l'adoucissement de surface dû à la dissolution anodique et/ou à l'adsorption d'hydrogène.
- L'interaction entre une zone adoucie par l'effet du milieu corrosif et la matrice qui subit un durcissement dû à l'accommodation de la déformation plastique.



*Fig. II-23 : Schématisation du comportement des dislocations au fond d'une fissure de C.S.C. et de l'avancée d'une fissure dans la direction  $a$  lorsque les sources  $B$  de dislocations sont actives [52].*

Les effets de l'environnement corrosif sont pris en compte, mais de manière indirecte, par une action localisée sur la plasticité. La figure II-23 montre les trois types de dislocations qui participent à l'accommodation de la déformation en fond de fissure. Les dislocations de type A, en avant de la fissure, participent éventuellement à un incrément d'avancée de fissure. Si les dislocations de type B et C participent conjointement à l'accommodation de la plasticité généralisée en pointe de fissure, seules les dislocations de type B participent à l'émoussement et à l'ouverture de cette fissure.

Les phases principales des mécanismes qui peuvent avoir lieu en pointe de fissure sont les suivantes (Fig. II-24) :



*Fig II-24 : Schématisation des différents étapes du modèle de plasticité favorisé par la dissolution / absorption.*

1- Une dissolution anodique localisée se produit sur les plans de type (111) en pointe de fissure, après dépassivation.

2- Une augmentation locale de la plasticité apparaît, engendrée par la corrosion localisée sur les plans de type (111). De nombreuses dislocations mobiles sont émises à cause de la concentration de contrainte due à la dissolution localisée et à cause de l'adsorption et de l'absorption de l'hydrogène qui peuvent réduire la contrainte critique de cisaillement. Donc le

rôle de la corrosion (dissolution et absorption) est essentiel mais demeure indirect. Elle augmente la plasticité locale en pointe de fissure.

3- Cette plasticité favorisée est localisée près de la surface. Les dislocations émises vont alors interagir avec les obstacles comme les précipités, les joints de grains, ou des configurations de dislocations déjà formées avec la contrainte appliquée (barrières de Lomer-Cottrell). Ces obstacles sont plus faciles à former dans le cas des aciers austénitiques à l'azote car le glissement y est plus plan. Deux zones sont à considérer : une zone à plasticité augmentée, bloquée par une zone précédemment durcie. Ceci induira la formation d'empilements, dans lequel la contrainte locale va augmenter.

4- Si les obstacles sont suffisamment forts, le  $k_{IC}$  local sera dépassé. De plus, le  $k_{IC}$  est réduit par l'absorption (d'hydrogène). Il y a alors formation d'un embryon de fissure au niveau de l'obstacle par une sorte de mécanisme de STROH.

5- L'énergie de décohésion des microfacettes (111) peut diminuer à cause de l'absorption (d'hydrogène par exemple). La contrainte normale de ces facettes peut être suffisante pour ouvrir la fissure le long de ces plans. Des dislocations sont émises sur un plan symétrique par rapport au plan moyen de fissuration à partir du nouveau fond de fissure. La nouvelle fissuration peut apparaître sur des facettes de type (111) ou (100), selon l'orientation cristallographique.

6- En mode mixte I/II, ce processus peut conduire à des changements réguliers dans les plans de glissement. Une microfissuration en zig-zag peut apparaître sur des facettes de type (111) et / ou (100).

L'azote est un élément qui peut contribuer à favoriser ce processus. De par sa position dans la maille C.F.C., il contribue à augmenter la planéité du glissement. La formation des barrières de Lomer-Cottrell et l'accumulation de dislocations sur ces barrières se fera alors plus facilement. Les aciers à l'azote possèdent des caractéristiques mécaniques plus élevées que les aciers sans azote et ainsi la contrainte critique de fissuration augmentera et favorisera l'apparition de zones d'apparence fragile. Nous avons observé une augmentation de la fréquence de ces zones sur la surface de rupture pour les aciers à l'azote par rapport aux aciers sans azote.

## **II-5 : Conclusion**

A l'heure actuelle, les études menées pour caractériser le comportement des alliages C.F.C. comme les aciers inoxydables austénitiques n'ont pas pour objectif de caractériser la phase d'amorçage. La plupart des développements et des modélisations ont eu lieu sur la phase de propagation des fissures de C.S.C.

L'étude réalisée ici nous a permis de démontrer que :

- les aciers inoxydables du type 317LN ne résistent pas mieux à la C.S.C. que leurs homologues sans azote, lorsque les essais sont effectués en traction lente. Le résultat est totalement différent lorsque l'on effectue ces essais sous charge constante, car les caractéristiques mécaniques des aciers à l'azote sont supérieures à celles des aciers sans azote.
- il existe une possibilité de protection des aciers inoxydables lorsque le potentiel cathodique est appliqué dès le départ de l'essai sur une éprouvette lisse dépourvue de défauts.
- l'action de la dissolution anodique est fondamentale pour que l'on puisse créer des fissures de C.S.C.
- une fois ces défauts créés, ce sont, à la fois, la dissolution anodique et la fragilisation par l'hydrogène qui participent à l'avancée de fissure.

Ces travaux sont importants pour comprendre le phénomène de la corrosion sous contrainte dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques. La phase austénitique que nous venons de tester est représentative (en composition) de celle qui existe à l'intérieur des duplex. Lors de la fissuration par C.S.C d'un acier duplex sans azote, la phase ferritique se dépassive en dernier lieu, car sa résistance mécanique est plus élevée que celle de la phase austénitique. C'est donc, dans un premier temps, dans la phase austénitique que le phénomène de C.S.C. se concentre. Il est donc important de connaître son comportement vis-à-vis de la C.S.C. et de regarder quels sont les différents paramètres qui permettent de ralentir ou d'accélérer la fissuration. L'application d'un potentiel cathodique est considéré jusqu'à présent comme néfaste à la tenue à la C.S.C. des aciers duplex dès que la phase ferritique se déforme plastiquement, et ce notamment à cause du maclage qui est le mode principal de déformation de ces alliages ferritiques alliés au nickel. Néanmoins, nous venons de mettre en évidence que même la phase austénitique pouvait, sous certaines conditions (existence d'un défaut critique d'origine mécanique ou électrochimique), être rendue sensible à la fragilisation par l'hydrogène.

Ce dernier point met en évidence une limitation dans la composition chimique et de la proportion des phases des aciers duplex. En effet, lorsque la phase austénitique est suffisamment

chargée en azote, elle se voit alors dotée de caractéristiques mécaniques supérieures à celles de sa phase ferritique. Ce changement dans les couplages mécaniques existant au sein des duplex peut engendrer un changement radical du comportement mécanique de l'alliage biphasé en fonction de la déformation qu'il subit. C'est l'analyse de ces couplages, nécessaire à la compréhension du mode de déformation des duplex, qui nous a fait également étudier le comportement mécanique de la phase ferritique synthétique alliée à l'azote.



**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]- D. DESJARDINS, R. OLTRA, Proc of "Corrosion sous Contrainte : Phénoménologie et mécanismes", Les Editions de Physique, D. DESJARDINS, R. OLTRA Eds, Bombannes, 1990, p 1.
- [2] - P. COMBRADE, Proc of "Corrosion sous Contrainte : Phénoménologie et mécanismes", Les Editions de Physique, D. DESJARDINS, R. OLTRA Eds, Bombannes, 1990.
- [3] - A.J. SEDRICKS, Stress Corrosion Cracking, R.H. JONES Ed, ASM, 1992, p 91.
- [4] - Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, N. LUKOMSKI, Corrosion, Vol 34, 1978, p 177.
- [5] - G.M. SILCOCK, P.R. SWANN, Environment-Sensitive fracture of Engineering Materials, Z.A. FORIOLIS Ed, The Metallurgical Society of AIME, 1979, p 133.
- [6] - G.M. SILCOCK, P.R. SWANN, Mechanism of Environment-Sensitive cracking of materials, P.R. SWANN, F.P. FORD, A.R.C. WESTWOOD Eds, The Metals Society, 1977, p 133.
- [7] - J.B. VOGT, Thèse d'Etat, Lille, 1991.
- [8] - J.B. VOGT, S. DEGALLAIX, J. FOCT, Int J. of Fatigue, 6, 1984, p 211.
- [9] - A.HAZARABEDIAN, J. OVEJERO-GARCIA, La Revue de Métallurgie-CIT, Décembre 1993, p 1703.
- [10] - J.A. MAIER, C. MANFRED, J.R. GALVELE, Corr Sci, Vol 25, N°1, 1985, p 1.
- [11] - T. SHIBATA, R.W. STAEHLE, Proc of the 5th International Congress on Metallic Corrosion, TOKYO, 1972, p 487.
- [12]- R.N. PARKINS, British Corrosion J, Vol 14, 1979, p 5.

- [13]- F.P. FORD, Proc of "Environnement- Induced Cracking of Metals", R.P. GANGLOFF, M.B. IVES Eds, NACE, Houston TX, 1990, p 139.
- [14]- M. TOUZET, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, 1993.
- [15]- D. NAJJAR, Thèse de Doctorat, Université de Lille I, 1994.
- [16]- F.P. FORD, Proc of "Environnement-Sensitive Fracture : Evaluation and comparison of Test Methods", S.W. DEAN, E.N. PUGH, G.M. UGIANSKI, ASTM STP 821, Philadelphie, 1984, p 32.
- [17]- F.P. FORD, Proc of "Corrosion sous Contrainte : Phénoménologie et mécanismes", Les Editions de Physique, D. DESJARDINS, R. OLTRA Eds, Bombannes, 1990, p 307.
- [18]- K. SIERADSKI, R.C. NEWMANN, Phil. Mag. A51, 1985, p 95.
- [19]- K. SIERADSKI, R.C. NEWMANN, Phys. Chem. Solids 48, 1987, p 1101.
- [20]- K. SIERADSKI, Proc of "Environnement- Induced Cracking of Metals", R.P. GANGLOFF, M.B. IVES Eds, NACE, Houston TX, 1990, p 125.
- [21]- T. CASSAGNE, Proc of "Corrosion sous Contrainte : Phénoménologie et mécanismes", Les Editions de Physique, D. DESJARDINS, R. OLTRA Eds, Bombannes, 1990, p 373.
- [22]- E.N. PUGH, Corrosion Science 41, 1985, p 517.
- [23]- R.C. NEWMANN, K. SIERADSKI, Scripta Metall. 17, 1983, p 621.
- [24]- R.E. RICKER, J.L. FINK, E. ESCALANTE, Proc of "Corrosion-Deformation Interactions", Les Editions de Physique, T. MAGNIN, J.M. GRAS Eds, Fontainebleau, 1992, p 733.
- [25]- D.A. JONES, Metall. Trans. 16A, 1985, p 1133.
- [26]- D.A. JONES, Proc of "Environnement- Induced Cracking of Metals", R.P. GANGLOFF, M.B. IVES Eds, NACE, Houston TX, 1990, p 265.

- [27]- J.I. DICKSON, LI SHIQUIONG, J.P. BAILON, Proc of "Corrosion sous Contrainte : Phénoménologie et mécanismes", Les Editions de Physique, D. DESJARDINS, R. OLTRA Eds, Bombannes, 1990, p 425.
- [28]- W.F. FLANAGAN, P. BASTIAS, B.D. LICHTER, Acta Metall. 38, 1991, p 695.
- [29]- L. ZHONG, W.F. FLANAGAN, B.D. LICHTER, Proc of "Corrosion-Deformation Interactions", Les Editions de Physique, T. MAGNIN, J.M. GRAS Eds, Fontainebleau, 1992, p 309.
- [30]- A.N. STROH, Phil. Mag. 1, 1956, p 489.
- [31]- M.J. KAUFMAN, J.L. FINK, Metall. Trans. 3, 1972, p 1539.
- [32]- M.J. KAUFMAN, J.L. FINK, Acta Met. 36, 1988, p 2213.
- [33]- N.J. PETCH, Phil. Mag. 1, 1956, p 331.
- [34]- H.H. UHLIG, Proc of "Fundamental Aspect of Stress Corrosion Cracking", R.W. STAEHLE, A.J. FORTY, D. VAN ROOYEN Eds, NACE, Houston, 1969, p 86.
- [35]- R.J. GEST, A.R. TROIANO, Corrosion 30, 1974, p 274.
- [36]- R.J. GEST, A.R. TROIANO, L'hydrogène dans les métaux, Editions Science et Industrie, Paris, 1972, p 427.
- [37]- A.R. TROIANO, Trans. ASM 52, 1960, p 64.
- [38]- W.W. GERBERICH, P.G. MARCH, H. HUANG, Proc of the "PARKINS Symposium on Fundamental Aspect of Stress Corrosion Cracking", S.M. BRUEMMER, E.I. MELETIS, R.H. JONES, W.W. GERBERICH, F.P. FORD, R.W. STAEHLE Eds, Warrendale PA, 1992, p 191.
- [39]- W.W. GERBERICH, P.G. MARCH, J. HOCHN, S. VENKATARAMAN, H. HUANG, Proc of "Corrosion-Deformation Interactions", Les Editions de Physique, T. MAGNIN, J.M. GRAS Eds, Fontainebleau, 1992, p 325.

- [40]- S.P. LYNCH, Proc of "Corrosion-Deformation Interactions", Les Editions de Physique, T. MAGNIN, J.M. GRAS Eds, Fontainebleau, 1992, p 401.
- [41]- S.P. LYNCH, Corrosion Science 22, 1982, p 925.
- [42]- S.P. LYNCH, Acta Metall. 36, 1986, p 2639.
- [43]- S.P. LYNCH, Metallography 23, 1989, p 147.
- [44]- S.P. LYNCH, Mater. Sci. Eng. A108, 1989, p 203.
- [45]- H.K. BIRNBAUM, Proc of "Environnement- Induced Cracking of Metals", R.P. GANGLOFF, M.B. IVES Eds, NACE, Houston TX, 1990, p 21.
- [46]- J. EASTMAN, T. MATSUMOTO, N. NARITA, F. HEUBAUM, H.K. BIRNBAUM, Proc of "Hydrogene Effects in Metals", I.M. BERNSTEIN, A.W. THOMSON, Warrendale PA, AIME 1981, p 397.
- [47]- T. TABATA, H.K. BIRNBAUM, Sripa Metall. 18, 1984, p 231.
- [48]- G.M BOND, I.M. ROBERTSON, H.K. BIRNBAUM, Acta Metall. 35, 1987, p 2289.
- [49]- I.M. ROBERTSON, T. TABATA, W. WEI, H.K. BIRNBAUM, Sripa Met. 18, 1984, p 841.
- [52]- T. MAGNIN, R. CHIERAGATTI, R. OLTRA, Acta Metall. 38, 1990, p 1313.
- [53]- T. MAGNIN, Proc of "Corrosion-Deformation Interactions", Les Editions de Physique, T. MAGNIN, J.M. GRAS Eds, Fontainebleau, 1992, p 27.
- [54]- R. OLTRA, Doctorat d'Etat, Dijon, 1980.
- [55]- R.W. STHAEHLE, "Stress Corrosion Cracking", R.W. STHAEHLE Ed, 81, p 223.

## **CHAPITRE III**

**Comportement mécanique de la phase ferritique de l'acier inoxydable  
austéno-ferritique de type Z3 CND 22 05.**

Nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus concernant l'influence de l'azote sur les modes de déformations en traction lente et en fatigue de la ferrite de l'acier austéno-ferritique étudié. L'étude de cette phase ferritique est complémentaire de celle effectuée précédemment sur l'austénite. Nous analyserons plus particulièrement l'effet que peuvent avoir les modes de déformation de la ferrite sur les couplages mécaniques dans de l'acier biphasé.

Nous rappellerons dans un premier temps les modes de déformation des aciers ferritiques, en soulignant plus particulièrement l'influence de certains éléments d'alliage. Cette étude nous permettra de définir nos essais sur la phase ferritique de l'UR 45N et de mettre en avant les paramètres qui sont susceptibles de faire varier les modes de déformation de cet acier.

Puis nous montrerons qu'un effet bénéfique de l'azote sur la déformation par maillage des aciers ferritiques au nickel n'est pas clairement établi, mais que le comportement de la phase ferritique de l'UR 45N présente une différence avec celle de l'acier ferritique de l'UR 50. Nous étudierons plus particulièrement les effets d'un traitement d'hypertrempe à différentes températures, d'un traitement de revenu à 475°C, et de l'orientation des éprouvettes (Long ou Travers-long).

Les résultats seront discutés en dernier lieu, en considérant les effets que les modes de déformation de la ferrite peuvent occasionner sur les couplages mécaniques au sein du duplex. L'influence des différents paramètres précédemment cités sera plus particulièrement mise en valeur.

### **III-1 : Comportement mécanique des aciers ferritiques**

#### **III-1-1 : Rappel sur les modes de déformation des matériaux C.C. : influence de certains éléments d'alliage**

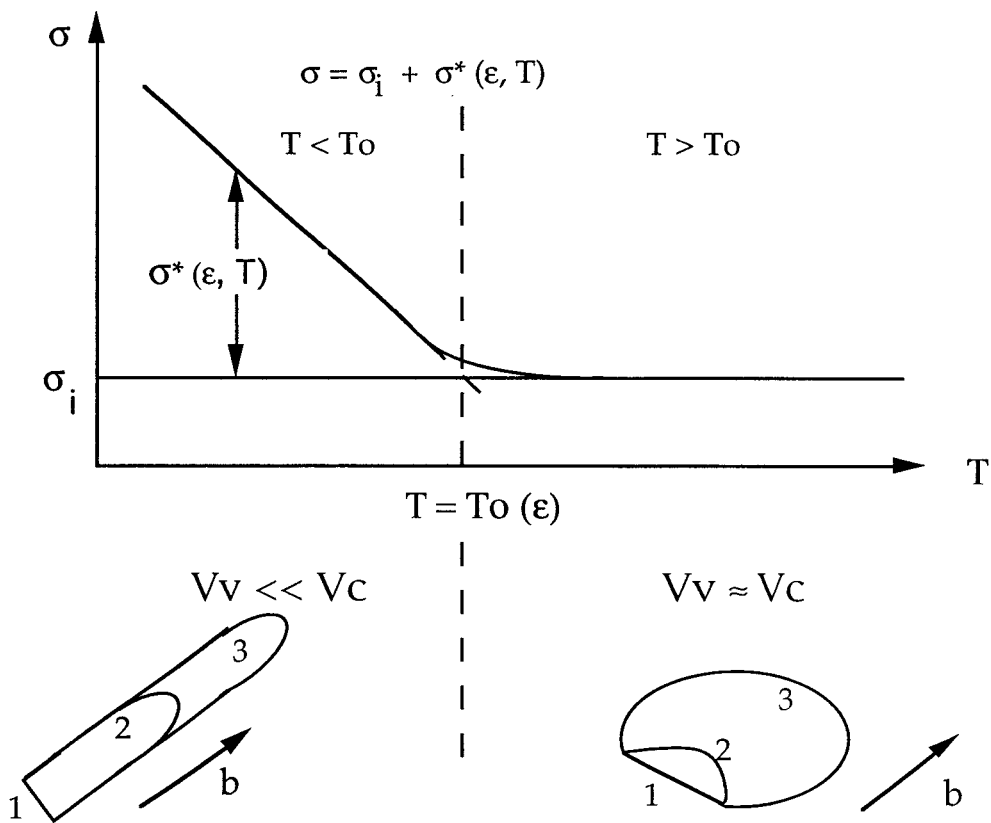
Nous avons montré, dans le chapitre I (§I-4), que la phase ferritique constitue le site d'amorçage des fissures de fatigue pour les aciers duplex sans azote à haut niveau de déformation. Dans ce cas, la phase ferritique se déforme par maclage, et en fatigue corrosion, à même niveau de déformation, la dissolution anodique se localise à l'intérieur de ces macles permettant un amorçage plus rapide des fissures et une réduction de la durée de vie. Dans ces conditions le mode de déformation mécanique des aciers ferritiques au nickel est responsable de la tenue à la fatigue et à la fatigue corrosion. L'azote, malgré son caractère très fortement gammagène, est présent en solution solide (en faible quantité) dans la phase ferritiques des duplex à l'azote. L'influence de cet élément sur le comportement mécanique des aciers à matrice C.C. nous est pour l'instant inconnu, mais un changement de comportement mécanique de la phase  $\alpha$  à l'azote induira un changement dans celui des duplex.

Les matériaux C.C. peuvent se déformer par glissement ou maclage. Dans les conditions usuelles d'essai ( $T$  ambiante) le glissement est le mode de déformation qui intervient le plus souvent.

Dans les matériaux C.C. on sait que la contrainte d'écoulement dépend fortement des conditions de température et de vitesse de déformation. Ceci est lié au comportement particulier des dislocations vis  $a/2 \langle 111 \rangle$ . Elles possèdent une structure de coeur dissociée en trois partielles. Cette structure est peu mobile en raison des contraintes de PEIERLS (forces de friction du réseau) élevées. Les dislocations coins sont beaucoup plus mobiles aux faibles contraintes que les dislocations vis.

La contrainte appliquée peut se décomposer en deux termes (Fig. III-1):

- un terme athermique  $\sigma_i$  ou "contrainte interne" qui correspond aux interactions à longue distance entre les dislocations.
- un terme thermique  $\sigma^*$  ou "contrainte effective" qui correspond aux forces de friction du réseau. Cette contrainte dépend à la fois de la vitesse de déformation et de la température.



*Fig. III-1 : Influence de la température sur la "contrainte effective  $\sigma^*$ " et sur la vitesse des dislocations.[1]*

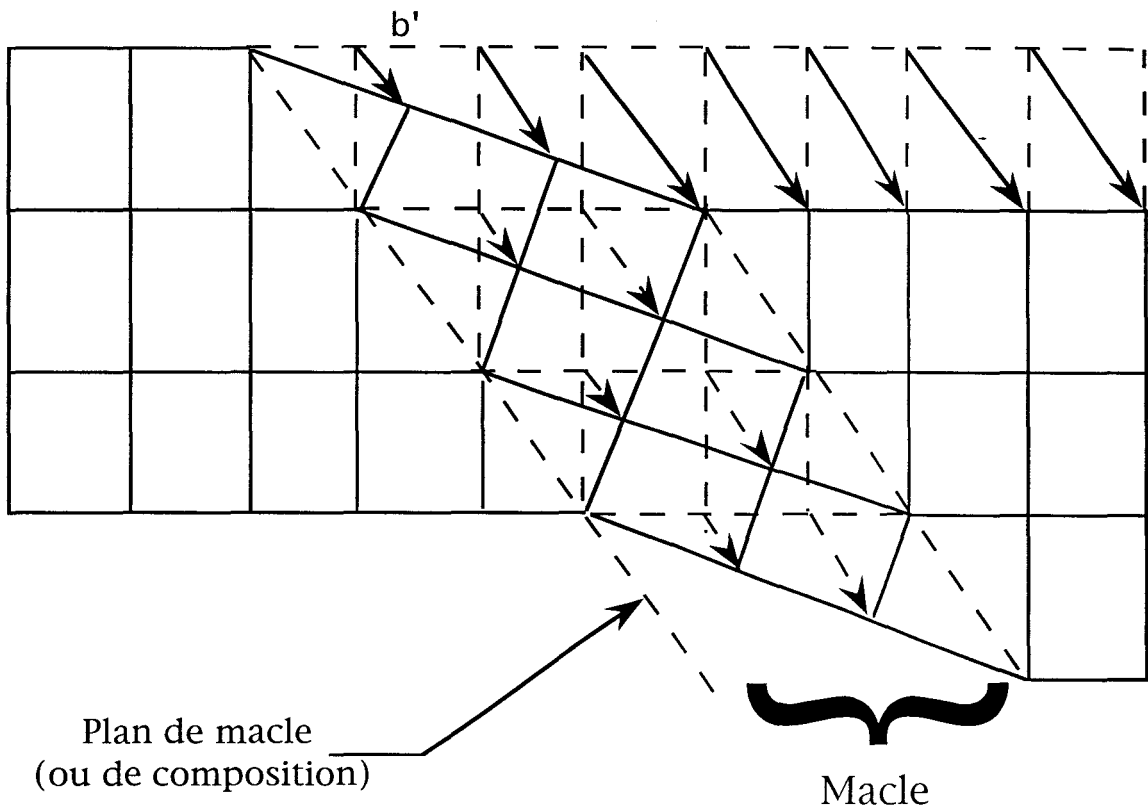
Lorsque l'activation thermique est suffisante c'est à dire quand la mobilité des dislocations vis est équivalente à celle des dislocations coins,  $\sigma^*$  devient négligeable.

### III-1-1-1: Déformation par maillage

La déformation par maillage peut intervenir dans les matériaux C.C., lorsque le glissement est rendu très difficile. Il se produit donc dans des conditions d'activation thermique faible (très basse température, très grande vitesse de déformation, et forces de friction de réseau élevées).

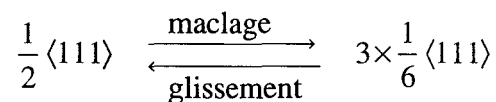
Le maillage peut être décrit comme un cisaillement homogène d'une partie du cristal située entre deux plans d'accrochage ou plans de macle. Dans les alliages C.C. le plan de macle est du type (112) et la direction de type  $\langle 111 \rangle$  (Fig. III-2).



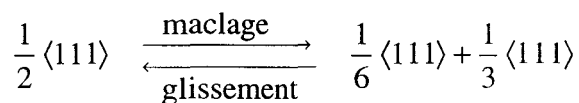


*Fig. III-2 : Maclage mécanique (schéma bidimensionnel).[1]*

De nombreux modèles ont été proposés pour expliquer la formation des macles. MAHAJAN [2] a résumé la formation de macles et la compétition glissement/maclage par la relation suivante :



La dissociation de ces dislocations s'effectue sur les plans (112), plans de macles cohérents. D'autres auteurs [3] ont montré la forte probabilité de recombinaison de deux des trois partielles, ce qui donnerait alors :



Lorsque la recombinaison des partielles est possible sous l'action de l'activation thermique il y a glissement, sinon il y a maclage.

Les aciers ferritiques, représentatifs des phases  $\alpha$  des duplex, contiennent une proportion de nickel non négligeable (coefficient de partition de 0,61). Nous avons vu précédemment que l'introduction de nickel dans une matrice Fe-Cr cubique centrée favorise le maclage à température ambiante [1-4]. L'acier présente alors un comportement basse température. Il se déforme par maclage puis par "pencil glide". Ce mode de déformation est relatif au comportement particulier des dislocations vis. L'introduction du carbone, élément interstitiel octaédrique comme l'azote, réduit la mobilité des dislocations coins et surtout la différence de mobilité entre les dislocations coins et vis [5]. Si cette différence est réduite, la déformation plastique de la phase  $\alpha$  sera accommodée à la fois par les dislocations vis et les dislocations coins et non plus seulement par les vis comme dans les phases  $\alpha$  exemptes de composés interstitiels. La participation des dislocations coins à la déformation plastique devrait réduire le maclage et le glissement plan devrait être promu. La question principale ici est de savoir si l'azote peut avoir une action sur le comportement mécanique des phases  $\alpha$  des duplex et, dans l'affirmative, est-ce que cette action est bénéfique et quel est le mode d'action de l'azote dans ce cas ? Aucune réponse à l'action de l'azote sur le comportement mécanique des aciers inoxydables ferritiques au nickel n'a encore été donnée.

### III-1-1--2 : Déformation par glissement

Si l'azote présente le même effet bénéfique que le carbone, alors la déformation plastique de la phase  $\alpha$  se fait par glissement, dans des conditions d'activation thermique élevée (Fig. III-2). Il y a formation de Bandes de Glissement Persistantes (B.G.P.) en fatigue car le glissement dévié devient possible.

Dans le cas où la mobilité des dislocations vis et coins est très différente, la déformation peut s'effectuer par glissement (si le maclage n'est pas favorisé), identique à celui relevé dans des conditions d'activation thermique faible.

### III-1-2 : Positionnement de l'étude

Le mode de déformation des aciers ferritiques tient une part importante dans la littérature, mais l'influence de l'azote en tant qu'élément d'alliage - certes à très faible teneur dans la phase ferritique (340 ppm pour l'UR 45N)- n'a encore jamais été étudié. Il est pourtant connu que la présence du carbone, autre élément en solution solide interstitiel, permet de réduire l'écart de vitesse de déplacement entre les dislocations vis et coins, et ainsi

de favoriser le glissement [5]. Le maclage est dû à un blocage du coeur des dislocations vis, et à une recombinaison difficile, donc à une vitesse de déplacement très réduite des dislocations. Le carbone permet aux dislocations vis et coins de présenter sensiblement la même vitesse de déplacement. Ce comportement est identique à celui des aciers ferritiques à "haute température", lorsque l'activation thermique permet aux dislocations vis et coins de présenter la même vitesse de déplacement.

Nous pouvons supposer que l'azote, élément lui aussi positionné en solution d'insertion dans la maille C.C., est susceptible de favoriser le glissement par la même action sur les cinétiques de glissement des dislocations. Son action, connue sur la cinétique de précipitation de la phase  $\sigma$  notamment [6], peut aussi influencer la déformation par maclage due à la présence de la phase  $\alpha'$ .

Nous étudierons donc la phase ferritique de l'UR 45N contenant 340 ppm d'azote, en traction lente et en fatigue, en essayant de mettre en avant les effets que peut provoquer l'azote sur les modes de déformation de ces aciers.

## III-2 : Méthode expérimentale

### III-2-1 Matériau étudié

Notre étude porte sur la phase ferritique d'un alliage de type UR45N, dans le but de déterminer le comportement mécanique de cette phase ferritique, en traction lente et en sollicitation cyclique. Ces essais sont effectués sur les deux sens de prélèvement Long (L) et Travers-long (T) d'une tôle d'un acier, qui fut coulée avec la composition chimique de la vraie phase ferritique de l'alliage austéno-ferritique. La composition chimique de cet acier est la suivante :

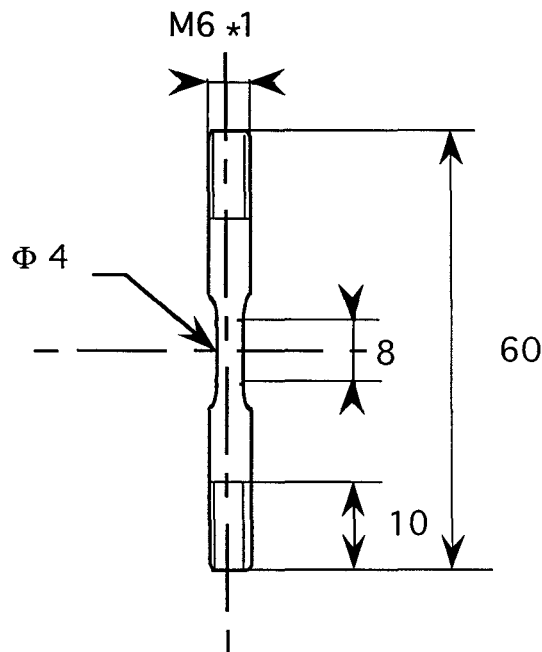
	Cr	Ni	Mo	C	N	Mn	Si	S	P
Ferrite d'UR 50	25,5	5	1,2	0,008	0,007	-	-	-	-
Ferrite d'UR 45N	23,98	4,12	3,57	0,008	0,034	0,78	0,45	0,005	0,028

La structure est entièrement ferritique, même à une température de traitement de 1050°C. La taille des grains est de 300  $\mu\text{m}$  (Fig. III-3).



*Fig III-3 : Microstructure de l'acier ferritique.*

Les essais ont été menés sur une machine de traction lente INSTRON servomécanique, d'une capacité totale de 50kN. Les éprouvettes sont de type "fatigue réduite" car l'épaisseur de la tôle initiale ne permettait pas d'obtenir des éprouvettes de fatigue "standard" (Fig. III-4).



*Fig. III-4 : Eprouvettes de "fatigue réduite" de la phase  $\alpha$  de l'UR 45N.*

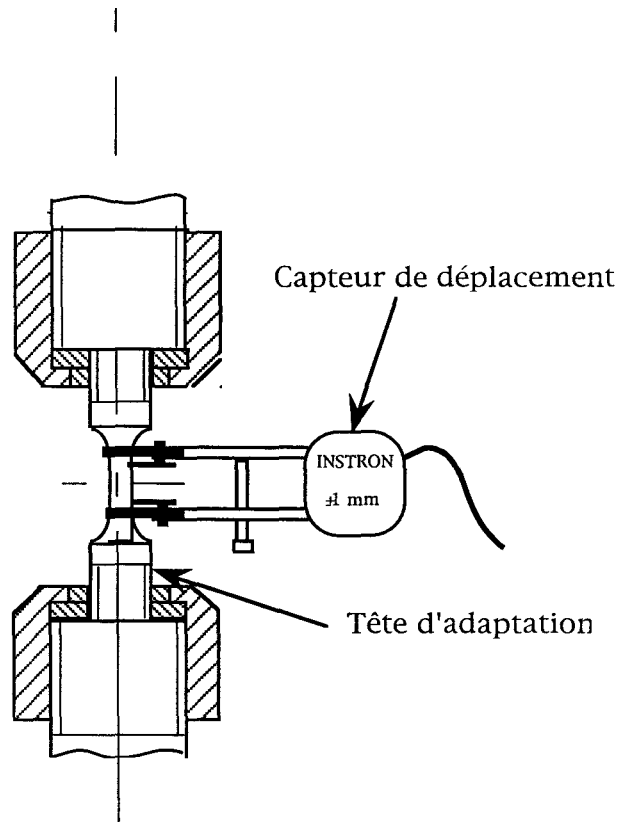
Les éprouvettes sont polies mécaniquement jusqu'au papier 1200, puis électrolytiquement dans les conditions suivantes :

- Acide acétique glacial 90%

- Acide orthophosphorique 10%
- Tension : 25V pendant 1 min.

III-2-2 : Méthode expérimentale

Les éprouvettes sont montées entre deux mors de fatigue précédemment alignés (Fig. III-5), par l'intermédiaire de têtes d'adaptation réalisées en acier inoxydable austéno-ferritique de type UR 45N.

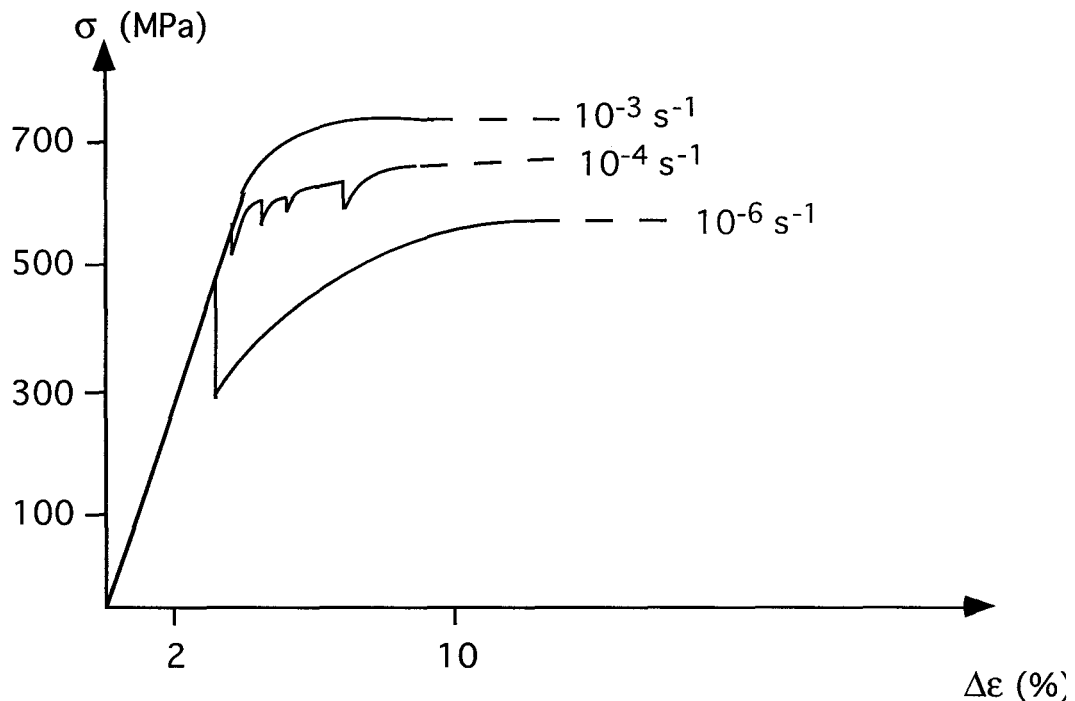


*Fig. III-5 : Montage des éprouvettes de traction et de fatigue de la phase  $\alpha$  de l'UR 45N.*

La vitesse de déformation est indexée sur un capteur à lames de longueur de base 10mm et de 1mm de capacité maximale de déplacement. Ce capteur est posé délicatement sur la surface utile de l'éprouvette et est maintenu par deux élastiques pendant que l'on colle les couteaux sur la surface. Cette méthode permet d'éviter l'indentation de la surface utile de l'éprouvette - cause de concentration de contraintes locales - qui pourrait occasionner une rupture prématurée. La colle utilisée est composée d'une résine et d'un durcisseur, elle sert notamment à coller des jauges de déformation sur les structures en service. Elle permet une

bonne adhésion des lames de couteaux, même pour de fortes déformations plastiques. Le temps de séchage est d'environ 30 min. L'essai est lancé après retrait des élastiques.

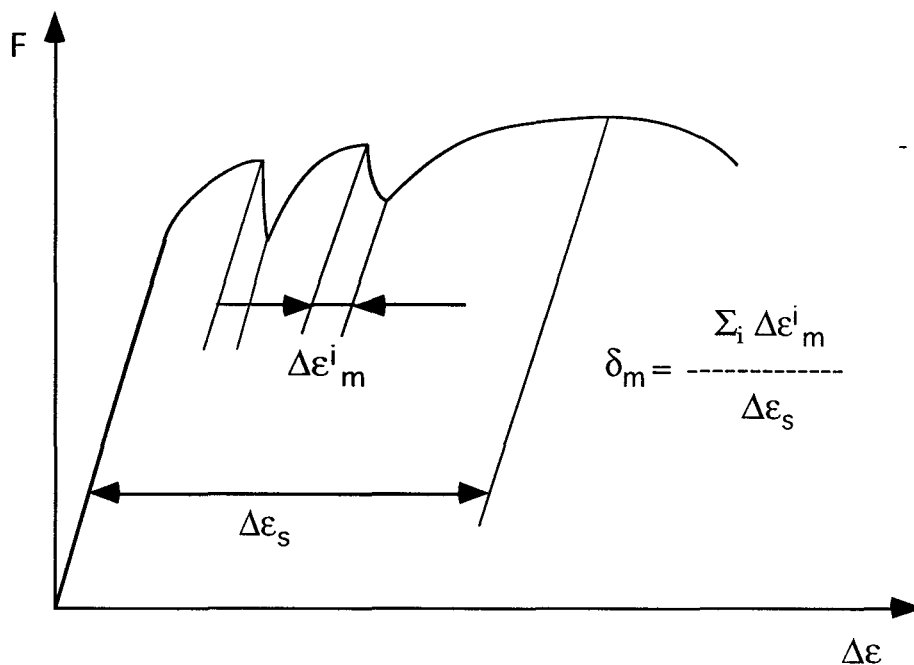
L'intensité des pertes de charge sur la courbe de traction, due à l'accommodation de la déformation par l'émission de macles, est fortement dépendante de la vitesse de déformation de l'échantillon. COUDREUSE [1] a, en effet, montré que si l'on augmente la vitesse de déformation, le nombre de pertes de charge, dues au maclage, augmente sur la courbe de traction et, à l'inverse, l'intensité de ces pertes de charge diminue avec la vitesse (Fig. III-6).



*Fig. III-6 : Influence de la vitesse de traction sur la déformation par maclage d'une phase ferritique d'acier UR 50.[1]*

La vitesse intermédiaire de  $10^{-4}\text{s}^{-1}$  représente pour cette classe d'aciers un compromis entre le nombre et l'intensité de ces pertes de charge dues à la déformation par maclage. Le paramètre  $\delta_m$ , utilisé pour décrire la sensibilité au maclage, est défini comme étant le rapport entre la déformation plastique accommodée par maclage sur la déformation plastique totale enregistrée sur la courbe de traction lors de l'essai (Fig. III-7) :

$$\delta_m = \frac{\text{Déformation par maclage}}{\text{Déformation plastique totale}}$$



*Fig. III-7 : Méthode de détermination du taux de maillage relatif  $\delta_m$ . [1]*

### III-3 : Résultats et discussion

Nous présenterons ici les résultats des expériences effectuées sur la phase ferritique synthétique de l'UR 45N. Nous avons testé cet acier en traction lente et en déformation cyclique, à une vitesse de déformation de  $10^{-4}\text{s}^{-1}$  (monotone et cyclique) ou de  $10^{-2}\text{s}^{-1}$  (cyclique). Ces vitesses correspondent à celles employées, lors des expériences sur la phase  $\alpha$  de l'UR 50 pour la première, et de nos essais de fatigue sur le duplex pour la suivante. Ces essais nous permettront de mettre en évidence un éventuel effet de l'azote sur le mode de déformation plastique. De plus, des essais de traction lente sur des éprouvettes précédemment traitées à  $400^\circ\text{C}$  ont été réalisés.

#### III-3-1: Mode de déformation en traction lente

##### III-3-1-1: Influence de la température d'hypertrempe

Nous avons effectué des essais en modifiant le traitement thermique d'hypertrempe. Ces différents traitements permettent de vérifier si la déformation par maillage enregistrée à des températures de traitement supérieures à  $1050^\circ\text{C}$  est toujours le mode de déformation prépondérant pour les aciers "à l'azote". Nous avons donc comparé trois traitements :

-  $1050^\circ\text{C} / 30 \text{ min} / \text{ puis trempé à l'eau (Etat de réception)}$

- 1250°C / 30 min / puis trempe à l'eau.
- 1250°C / 30 min / puis 1050°C / 5 min / puis trempe à l'eau.

Le tableau suivant montrent les résultats obtenus sur le sens Travers de prélèvement :

Traitement Thermique	Taille de grains	Déformation maximale	Maclage relatif $\delta_m$
1050°C/30 min/eau Sens Travers	300 $\mu\text{m}$	4%	0
1250°C/30 min/eau	700 $\mu\text{m}$	2,5%	0,32
1250°C/30 min puis 1050°C/5 min/eau	600 $\mu\text{m}$	1,25%	0,14
1050°C/30 min/ eau Sens Long	300 $\mu\text{m}$	1,5%	0,35

Le  $\delta_m$  déterminant la sensibilité macroscopique à la déformation par maclage est ici surévalué par rapport aux résultats trouvés sur le Fe-25Cr-5Ni-1Mo. En effet, la plupart des essais ont été arrêtés à 1,25% de déformation et le  $\delta_m$  déterminé par rapport à cette valeur qui est très inférieure à la déformation plastique totale de l'échantillon.

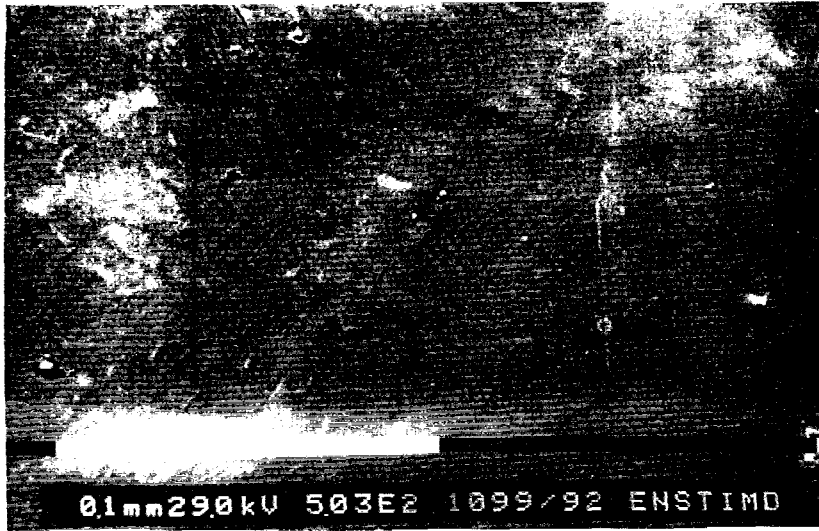
- Pour le premier traitement, la nuance choisie, ne présente pas de déformation par maclage. Par contre le prélèvement long (L) présente lui une sensibilité assez importante à la déformation par maclage. Nous étudierons plus en détail l'influence du sens de prélèvement dans un paragraphe suivant.

- Après traitement à 1250°C, il s'avère que la sensibilité de cet acier à la déformation par maclage augmente. Notons que la taille de grains est environ deux fois plus importante lors de ce traitement, que lors du précédent (700 $\mu\text{m}$  au lieu de 300 $\mu\text{m}$ ).

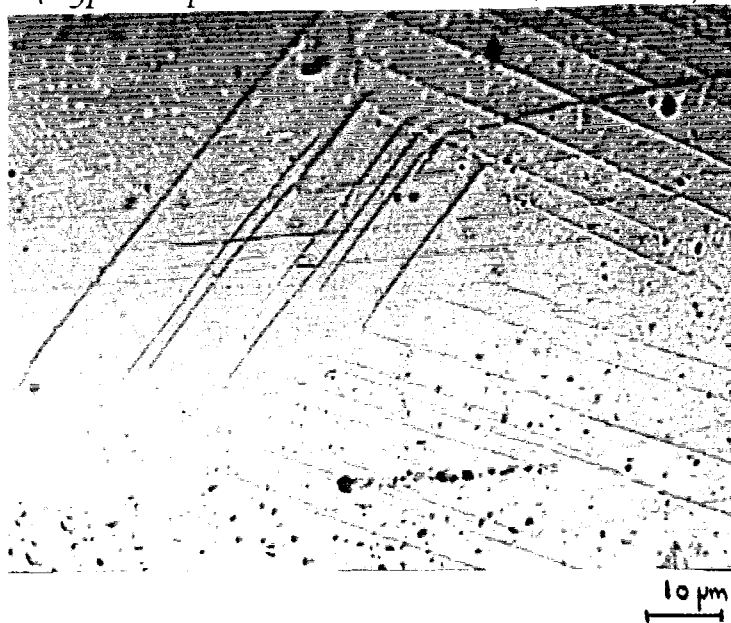
- Après le troisième traitement, nous avons constaté une légère diminution de la sensibilité au maclage par rapport au traitement précédent. Par contre, la taille de grains est encore une fois près du double de celle du traitement initial à 1050°C.

L'observation des fûts d'éprouvettes en microscopie électronique à balayage confirme les résultats enregistrés sur la courbe de traction macroscopique. Nous pouvons constater sur les micrographies suivantes que pour le traitement à 1050°C, seul du glissement est visible sur le fût (Fig. III-8), et qu'après un traitement à 1250°C le maclage est très apparent (Fig. III-9) (son émission a été corroborée par une manifestation acoustique parfaitement audible). De plus, pour le troisième traitement, nous observons que les macles sont moins apparentes que pour le traitement précédent (Fig. III-10).

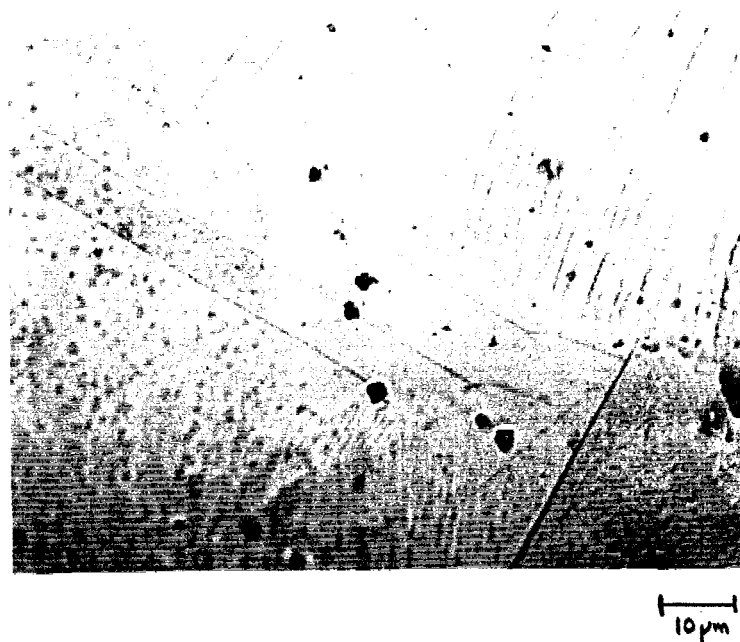




*Fig. III-8 : Mise en évidence du glissement sur le sens Travers  
(Hypertrempe à 1050° C / 30min / eau;  $\epsilon = 10^{-4}s^{-1}$ ).*



*Fig. III-9 : Mise en évidence du maillage sur le sens Travers  
(Hypertrempe à 1250° C / 30min / eau;  $\epsilon = 10^{-4}s^{-1}$ ).*



*Fig. III-10 : Mise en évidence du maillage sur le sens Travers  
(Hypertrempe à 1250° C / 30min puis 1050° C / 5min / eau;  $\epsilon = 10^{-4} s^{-1}$ ).*

L'application du troisième traitement nous permet d'affirmer que la sensibilité au maillage enregistrée lors du traitement à 1250°C n'est pas due à un effet de choc thermique issu d'une trempe effectuée à partir d'une température trop élevée. En effet, le maintien effectué à 1050°C lors du refroidissement aurait dû permettre une disparition du maillage si tel avait été le cas. Or, la sensibilité à la déformation par maillage, quoique diminuée, est toujours présente.

La sensibilité au maillage des nuances ferritiques alliées à l'azote et au nickel est à mettre en relation avec le seul paramètre qui change entre ces trois traitements c'est à dire la taille des grains. En effet, nous constatons, lors de ces différents essais, que la taille de grains varie : de 300µm pour un traitement à 1050°C jusqu'à 700µm pour un traitement à 1250°C. Plus la taille de grains augmente et plus l'acier ferritique se déforme par maillage. Cette influence de la taille de grains permet d'expliquer le comportement particulier de la nuance après le troisième traitement. La taille de grains étant intermédiaire entre 300µm et 700µm, la sensibilité au maillage reste présente mais est diminuée.

### III-3-1-2 : Influence d'un traitement thermique de revenu

Le but de ce traitement est de vérifier la sensibilité accrue de ces nuances ferritiques à la déformation par maillage lors de la démixtion  $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$  à 475°C. Du fait de la présence de la phase  $\alpha'$  à l'intérieur des grains de ferrite, la tendance au maillage se trouve favorisée. Le tableau suivant montre les principaux résultats obtenus :

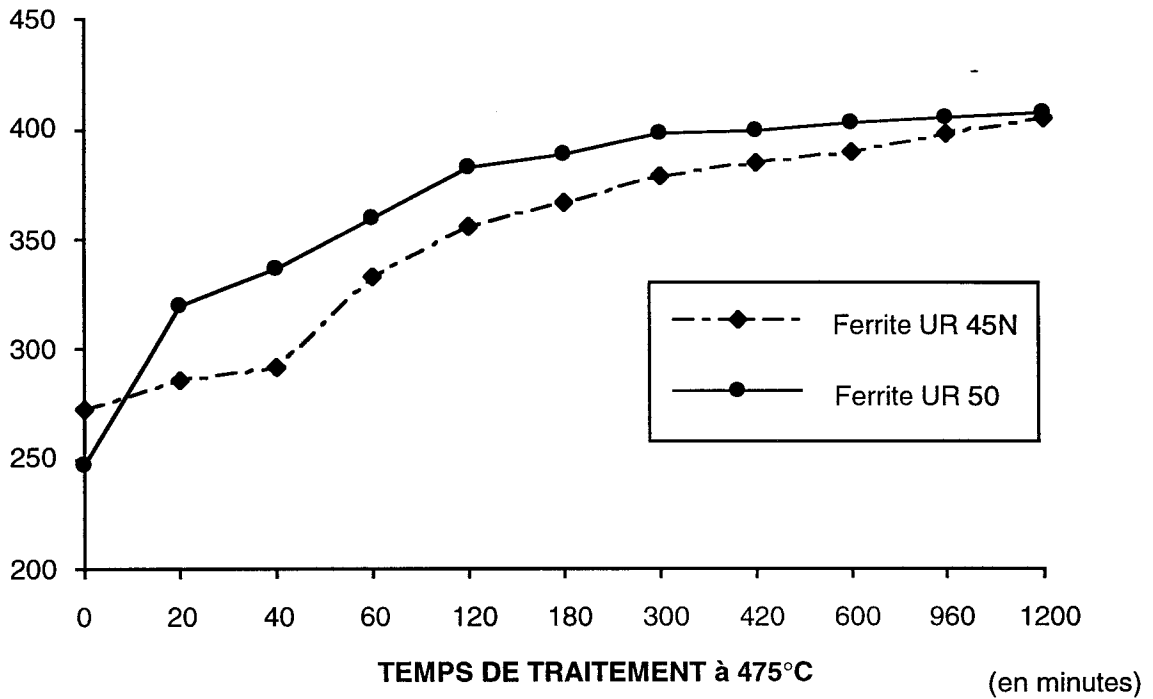
Traitement Thermique	Taille de grains	Déformation maximale	Maclage relatif $\delta_m$
400°C/20 min/eau Sens Travers	300 $\mu$ m	1,25%	0 -
400°C/80 min/ eau Sens Travers	300 $\mu$ m	1,25%	0,06

Après traitement d'une éprouvette, prélevée en sens Travers, pendant 20min à 400°C suivi d'un essai de traction à une vitesse de déformation de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , aucune trace de maclage n'est enregistrée sur la courbe de traction. Lors d'un deuxième traitement de 80min effectué à la même température, l'éprouvette montre une très légère sensibilité à la déformation par maclage. La taille des grains restant identique, seul la proportion de phase intermétallique permet d'expliquer l'augmentation de la tendance au maclage.

La sensibilité macroscopique au maclage est néanmoins dix fois inférieure pour la phase  $\alpha$  de l'UR 45N par rapport au résultat enregistré sur la phase  $\alpha$  à 25% Cr et 5% Ni sans azote (0,06 contre 0,6).

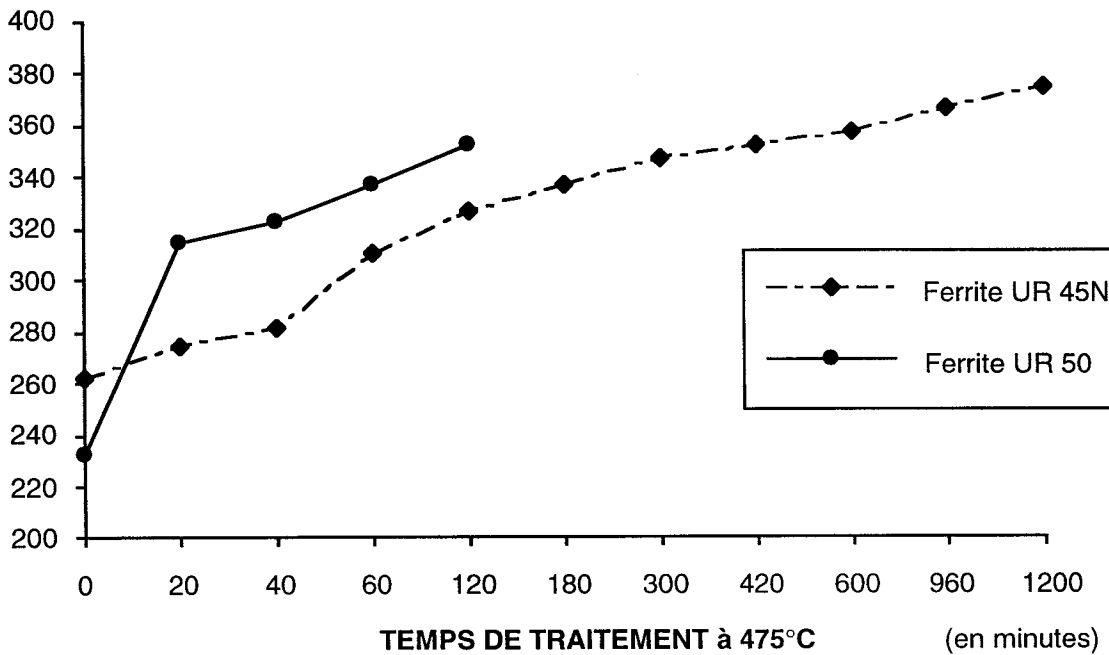
Cette moindre sensibilité de la phase  $\alpha$  de l'UR 45N peut être expliquée par une étude de l'évolution de la dureté en fonction du temps de traitement à 475°C. En effet, la démixtion de la phase  $\alpha$  en  $\alpha + \alpha'$  donne lieu à un durcissement de la phase ferritique. Une étude comparative de la dureté, entre les phases  $\alpha$  des deux aciers austéno-ferritiques étudiés, a été menée de 20min à 1200min de traitement, suivi dans tous les cas par une trempe à l'eau. Les résultats des duretés HV0,05 et HV30 sont représentés sur les figures suivantes :

**DURETE HV 0,05**



*Fig. III-11: Profil de dureté HV 50g pour les phases ferritiques des aciers UR 50 et UR 45N lors d'un maintien à 475°C.*

**DURETE HV30**



*Fig. III-12: Profil de dureté HV 30 pour les phases ferritiques des aciers UR 50 et UR 45N lors d'un maintien à 475°C.*

Remarque : aucun point n'a pu être déterminé sur la courbe HV 30 de la phase ferritique de l'UR 50 après 120 min de traitement car l'action du pénétrateur sur l'acier donnait lieu à une émission immédiate de macles. La valeur de la dureté se retrouvait donc faible car la plasticité était accommodée localement. Nous n'avons donc pas tenu compte des valeurs enregistrées pour les temps de traitement supérieurs.

Nous pouvons remarquer que la dureté de ces deux aciers évolue de manière différente. En effet, il faut ici noter un retard à l'augmentation de dureté pour la nuance ferritique à l'azote. La différence d'évolution est très importante pendant les 80 premières minutes de traitement. Après 80 min, les courbes suivent une évolution sensiblement parallèle, et se rejoignent pratiquement après 20 heures.

Après 20 minutes de traitement, la dureté HV0,05 s'élève à 320HV pour la ferrite d'UR 50, et de 280HV pour la ferrite à l'azote. Les valeurs des échantillons hypertrempés étaient respectivement de 270HV pour la ferrite d'UR 45N, plus alliée, et à 250HV pour la ferrite d'UR 50. Cette étude permet de démontrer que l'azote possède une influence retardante non négligeable sur la cinétique de démixtion de la phase  $\alpha$ , lors d'un traitement effectué à 475°C. D'autres éléments d'alliage peuvent aussi influencer sur la cinétique de démixtion. C'est le cas du chrome, mais aussi du nickel dans les duplex, comme cela a été montré par GUTTMANN [7].

### III-3-1-3 : Influence du sens de prélèvement

Nous avons souligné dans un paragraphe précédent que les éprouvettes prélevées dans le sens Long et dans le sens Travers de notre tôle ne possédaient pas le même comportement vis-à-vis de la déformation par maclage. En effet, alors que les éprouvettes prélevées en sens Travers ne présentent pas de déformation par maclage, les éprouvettes prélevées en sens Long se déforment par maclage puis glissement. La taille de grains et les traitements thermiques étant équivalents, il faut alors mettre en relation cette différence de comportement avec l'existence d'une texture à l'intérieur de la tôle de ferrite.

Pour analyser ces textures, nous avons effectué des figures de pôles dans l'axe de traction de nos éprouvettes. Nous n'avons pas mené cette analyse sur la tôle, pour déterminer la texture de chacune des faces, car les éprouvettes nous sont livrées déjà usinées. Les analyses ont donc été effectuées sur chacune des éprouvettes par l'intermédiaire d'un diffractomètre SIEMENS D 5000 équipé d'un tube au cobalt ( $\lambda_{K\alpha} = 1,79 \text{ \AA}$ ). Nous avons travaillé sur les plans (110) ( $2\theta = 52,377 \text{ deg}$ ) et (200) ( $2\theta = 77,235 \text{ deg}$ ) de la ferrite. Les figures de pôles sont représentées en Annexe 1.

L'analyse des figures de pôles des plans (110) et (200) de la ferrite de l'UR 45N, obtenues sur les deux sens de prélèvement, fait apparaître l'existence d'une texture cristallographique. Les directions principales des axes de traction vont nous permettre de déterminer le facteur de Schmid du système des plans (112) et des directions <111> associées. Le facteur de Schmid permet d'établir le ou les systèmes de glissement qui sont les plus faciles. Il est déterminé par :

$$\text{Facteur de Schmid} = \cos \chi_0 \cos \lambda_0$$

avec  $\chi_0$  : angle entre la normale au plan de glissement et l'axe suivant lequel s'exerce la charge et  $\lambda_0$  : angle entre la direction de glissement et l'axe suivant lequel s'exerce la charge.

Plus le facteur de Schmid est proche de 0,5 et plus le système de glissement correspondant est favorisé. L'axe de traction des éprouvettes en sens Long implique que les systèmes permettant le maillage (112)<111> possèdent un facteur de Schmid égal à 0,47 alors que les systèmes de glissement correspondants ont un facteur de Schmid compris entre 0,30 et 0,41. Le maillage est donc favorisé.

Par contre pour le sens Travers, l'orientation préférentielle de l'axe implique que les systèmes de glissement possèdent un facteur de Schmid de 0,42 à 0,44 alors que pour les systèmes de maillage il est compris entre 0,39 et 0,42. L'accommodation par glissement est donc préférentielle.

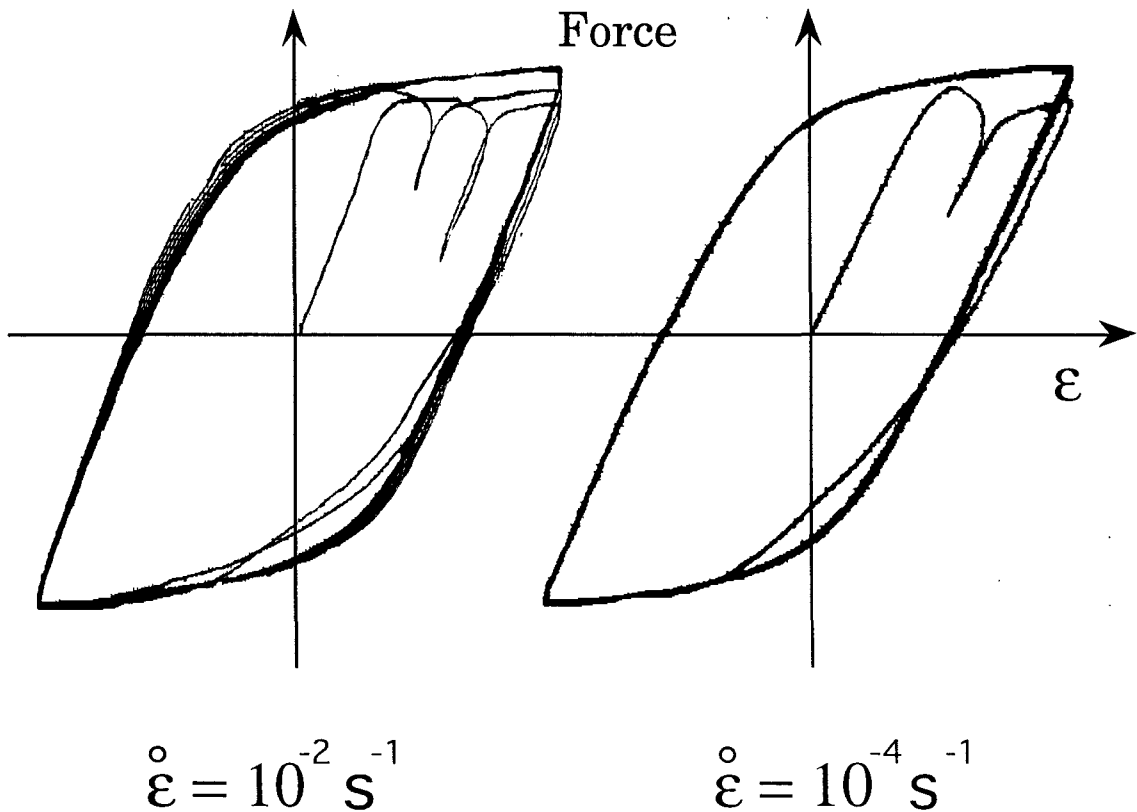
Cette différence d'orientation cristallographique entre les deux sens de prélèvement permet d'expliquer la sensibilité différente relevée pour la déformation par maillage. Ce résultat est important car il permet de comprendre pourquoi dans certains cas on ne relève pas de déformation par maillage de la phase ferritique. L'existence d'une texture cristallographique à l'intérieur de l'alliage permet d'inhiber un comportement qui pourrait s'avérer néfaste à la tenue à la fatigue et encore plus à la fatigue-corrosion.

Pour comprendre le comportement du duplex en fatigue, et expliciter les différents couplages mécaniques mis en jeu, il est nécessaire de connaître et comprendre le comportement cyclique de la phase ferritique.

### III-3-2 : Comportement cyclique de la phase $\alpha$ de l'UR 45N

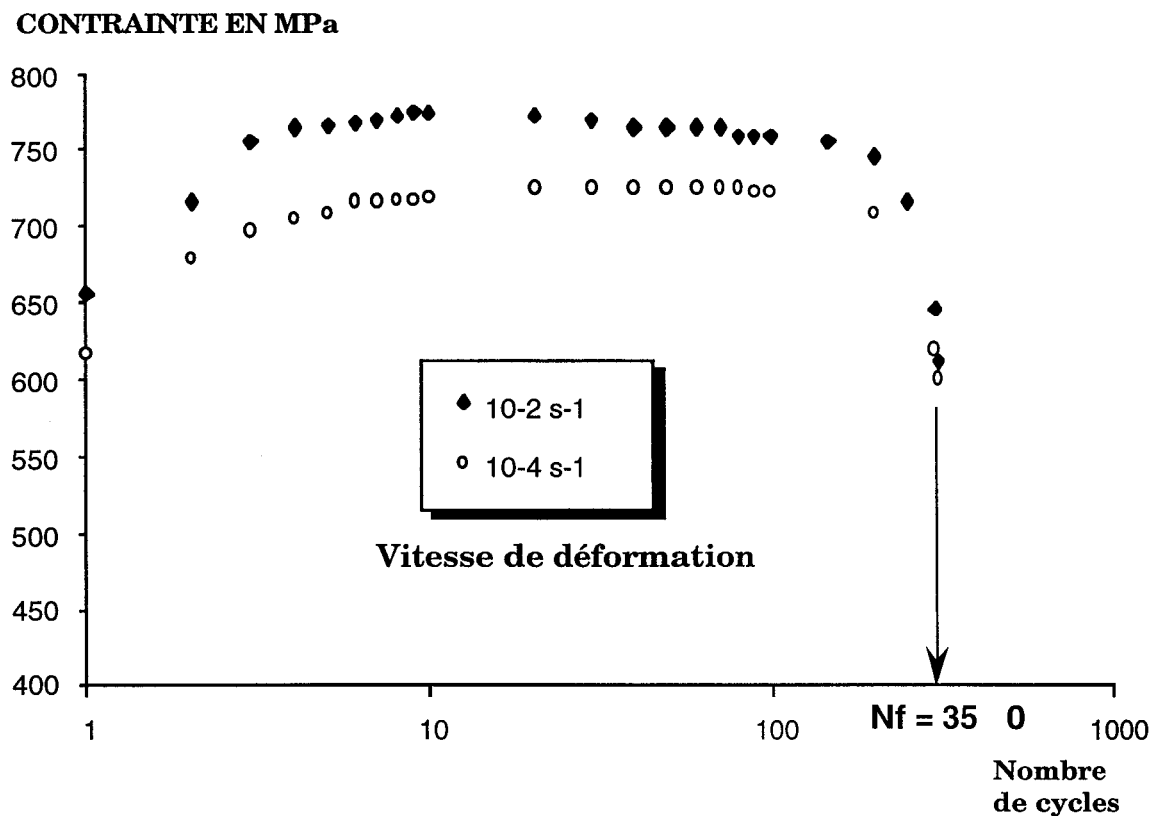
Nous avons étudié le comportement cyclique de la ferrite prélevée en sens Long. Cette étude est réalisée à une vitesse de déformation de  $10^{-2}\text{s}^{-1}$ , vitesse qui sera employée pour les essais de fatigue sur l'acier austéno-ferritique, puis de  $10^{-4}\text{s}^{-1}$ , vitesse identique à celle employée pour les essais de traction. Ces essais s'effectuent à un taux de déformation plastique  $5.10^{-3}$ , et une table traçante enregistre les cycles, ainsi que l'évolution de la contrainte.

Nous pouvons noter que, conformément au comportement relevé en traction lente, les éprouvettes présentent une déformation par maillage lors des deux premiers cycles pour la vitesse la plus rapide (Fig.III-13), et d'un seul pour la vitesse de déformation la plus lente. De plus, un effet Bauschinger important s'associe à la déformation par maillage. Par la suite cette phase ferritique se déforme par glissement.



*Fig. III-13: Cycles contrainte / déformation de la ferrite d'UR 45N à  $\Delta\varepsilon_p/2=5.10^{-3}$ .*

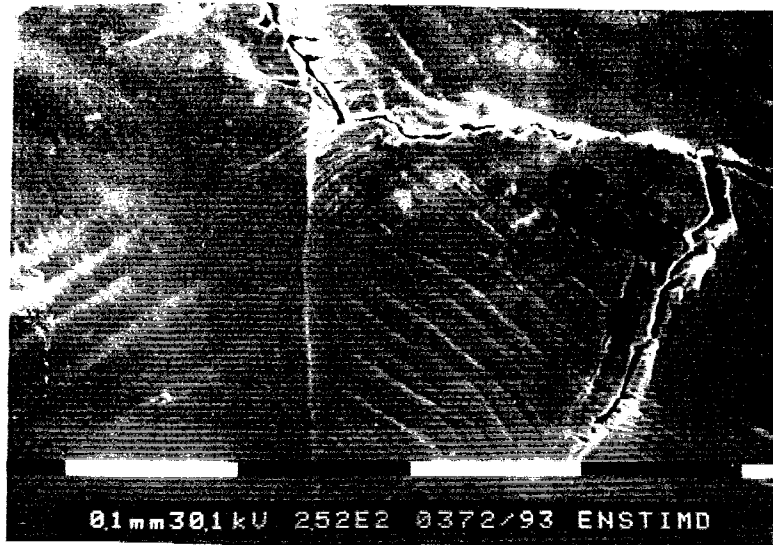
L'analyse des courbes de consolidation cyclique montre que l'alliage présente une consolidation cyclique, surtout due à la déformation par maclage, suivie d'une rupture après environ 350 cycles. La vitesse de déformation influe sur le nombre de cycles pendant lesquels l'accommodation de la déformation plastique s'effectue par maclage, ainsi que sur la contrainte maximale supportée par l'acier lors de sa déformation. Nous pouvons ainsi noter un écart de 40MPa soit 5% au niveau de la contrainte à mi-durée de vie pour les deux vitesses de déformation. Cet écart confirme l'effet "basse température" sur le comportement des dislocations. La phase ferritique de l'UR 45N se déforme donc par maclage dans le sens Long et par glissement "basse température" pour le sens Travers.



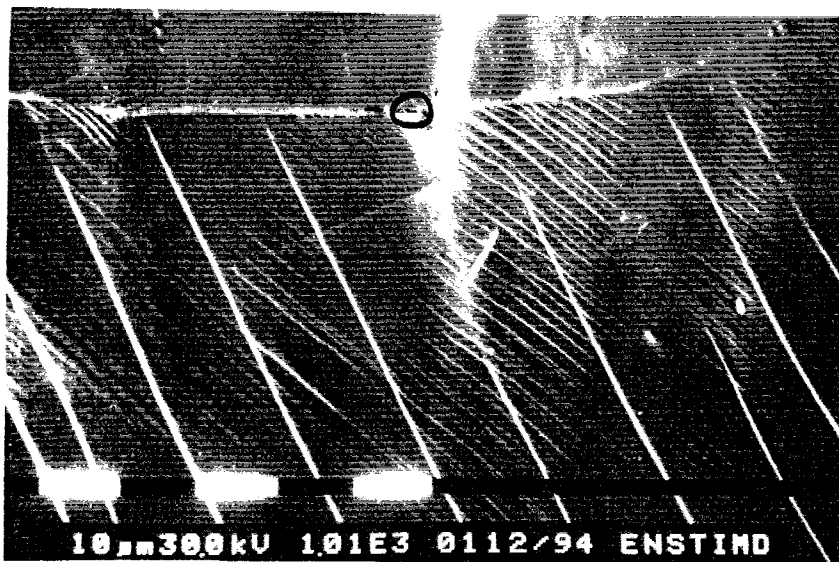
*Fig.III-14 : Courbes de consolidation cycliques à deux vitesses de déformation de la phase ferritique de l'UR 45N (Sens Long).*

Les observations microfractographiques permettent de montrer que les fissures ont tendance à s'amorcer de façon intergranulaire à l'intersection de macles (Fig. III-15), ou à l'intersection macle / glissement (Fig.III-16).





*Fig.III-15 : Amorçage de fissures à l'intersection de macles.*



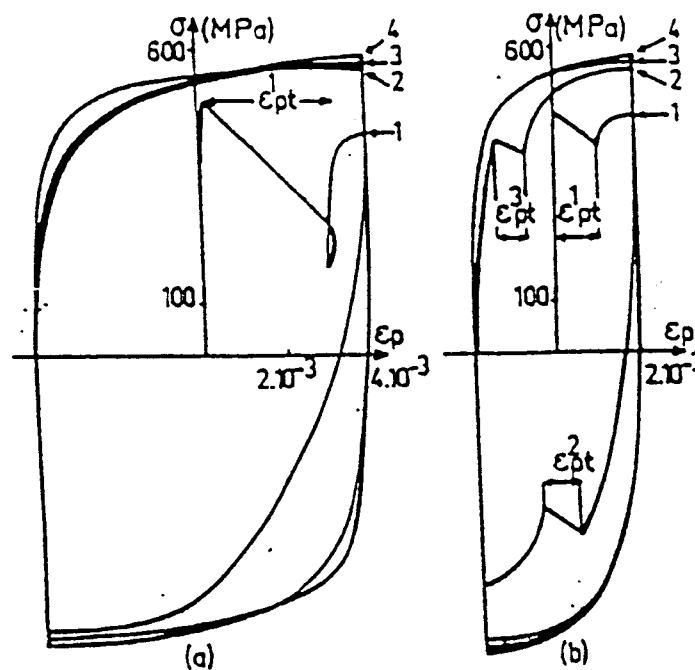
*Fig.III-16 : Amorçage de fissures à l'intersection d'un joint triple, de macles et de glissement.*

Nous observons le même type d'amorçage que celui de l'acier ferritique à 25% de Cr et 5% de Ni. Un effet de "peau d'orange" est aussi observé pour les aciers ferritiques à l'azote. Il est dû aux incompatibilités de déformation qui existent entre les différents grains. La déformation est alors très intense et localisée dans les grains et provoque un amorçage intergranulaire des fissures de fatigue. L'analyse du comportement cyclique à l'air de l'acier Fe 26Cr 5Ni 1Mo, effectué à deux niveaux de déformation et à une vitesse de  $10^{-3}\text{s}^{-1}$  nous montre de plus que :

1) il existe un maclage dans les tout premiers cycles, associé à un durcissement important. L'intensité du maclage décroît ensuite avec l'interaction maclage-glissement.

2) il existe aussi un effet Baushinger important qui diminue au fur et à mesure que le glissement augmente.

3) La déformation plastique cumulée par maclage  $\Sigma \Delta \epsilon_p$  est identique, quel que soit le niveau de déformation à vitesse de déformation constante.



*Fig. III-17 : Déformation plastique cyclique de la phase ferritique de l'UR50. [1]*

Donc dans le cas où le maclage est favorisé le comportement cyclique entre les phases ferritiques à l'azote et celles qui n'en contiennent pas n'est pas différent. Les sites d'amorçages de fissures ainsi que le comportement des dislocations reste identique et

conforme à un comportement très "basse température" qui est caractéristique des aciers inoxydables ferritiques au nickel.

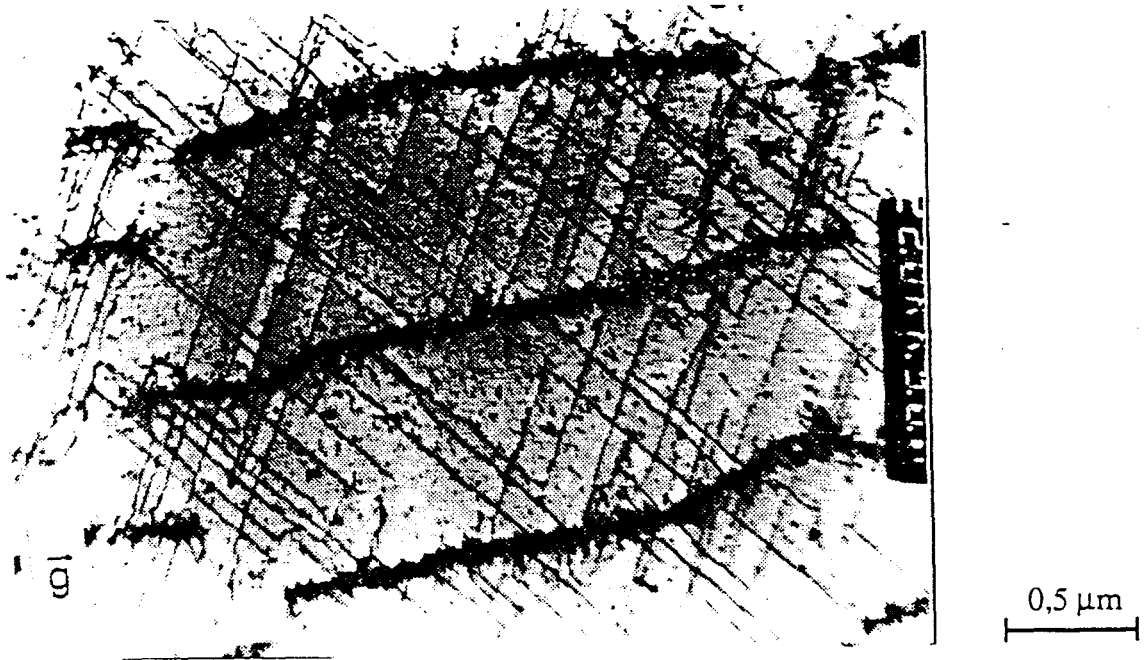
### **III- 4 : Conclusion : influence de l'azote**

Nous avons effectué plusieurs essais sur une phase ferritique synthétique de la nuance austéno-ferritique de type UR 45N. Ces essais nous ont permis de mettre en évidence plusieurs points :

- Le rôle éventuel de l'azote sur le comportement particulier des dislocations vis n'apparaît pas clairement, comme cela avait été montré pour le carbone. Ce point mérite cependant une investigation plus poussée selon deux aspects :

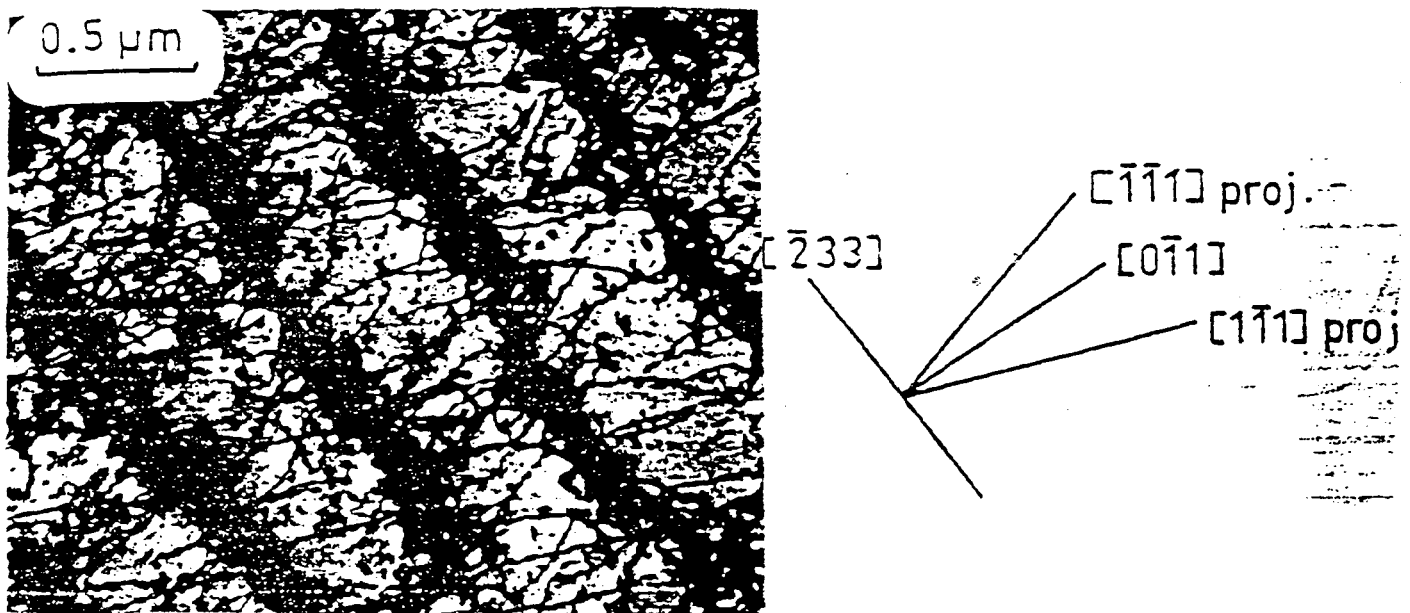
- Dans les aciers ferritiques, le régime "basse température" est favorisé par le nickel, un éventuel effet bénéfique de l'azote est masqué par ce comportement. Pour observer un effet plus probant de cet élément, il faudrait effectuer une étude sur un acier inoxydable ferritique sans nickel pour lequel 20°C est une température intermédiaire.

- Une étude de l'évolution des sous-structures de dislocations durant la déformation plastique des aciers ferritiques au nickel permet de confirmer les observations du comportement "basse température" des aciers ferritiques à l'azote à la température ambiante. SEDDOUKI [8] a récemment étudié l'évolution des structures de dislocations de la phase ferritique lors d'essais de fatigue sur un acier duplex similaire. Les observations montrent des structures très allongées en "parois" qui sont caractéristiques d'un comportement différent entre les dislocations vis et coins (Fig. III-17). Nous pouvons observer sur cette micrographie effectuée en microscopie à transmission que la phase ferritique du duplex présente des dislocations vis longues et rigides. Cette sous-structure de dislocation est caractéristique d'un comportement "basse température" des aciers ferritiques et prouve que l'addition d'azote dans une matrice ferritique au nickel ne joue pas sur les caractéristiques du glissement au même titre que le carbone.



*Fig. III-18 : Structure " en parois" dans la phase ferritique d'un acier duplex de type Z2 CND 2205 à 0,11% N (2600 cycles ( $N_f = 4500$  cycles),  $\Delta\epsilon_t = 1,4\%$ , axe du grain  $[118]$ , plan de la lame  $(320)$ ,  $g = [110]$ ). [8]*

Le même type de structure avait été observé par COUDREUSE [1], dans le cadre de l'étude sur la phase ferritique de l'UR 50 sous sollicitations cycliques (Fig. III-19).



*Fig. III-19 : Structure de dislocations, dans un alliage ferritique Fe-26Cr-1Mo-5Ni ( $\Delta\epsilon_{p/2} = 0,4\%$ ,  $\epsilon = 2.10^{-3}$ , 50 cycles). [1]*

- La déformation par maclage des aciers ferritiques est à mettre en relation avec la taille des grains des aciers étudiés. Plus cette taille augmente et plus la déformation par maclage est importante au point de vue macroscopique. Cette démonstration nous a permis de mettre en évidence que la déformation par maclage n'est pas à mettre en relation avec un effet de contraintes internes résultant d'un traitement d'hypertrempe à des températures trop élevées.

- L'influence d'un traitement de revenu, qui favorise la précipitation de phase  $\alpha'$ , a été étudiée et a permis de montrer que la déformation par maclage des aciers à l'azote est réduite d'un facteur 10 par rapport aux aciers sans azote. L'influence de l'azote sur la cinétique de précipitation de certaines phases intermétalliques était connue, mais nous avons montré son action sur la formation de phase  $\alpha'$ .

-Le point important des résultats établis est que la déformation par maclage de ces alliages est fortement dépendante de l'orientation cristallographique des éprouvettes. Nous sommes ici en présence de deux sens de prélèvement L et T qui présentent deux comportements différents vis-à-vis de la déformation plastique.

### **III-5 : Influence sur le comportement de l'acier austéno-ferritique ?**

Ces résultats permettent déjà de prévoir un certain comportement de l'acier austéno-ferritique. L'importance de la taille des grains et de l'orientation cristallographique (effet de texture) sur la tendance à la déformation par maclage nous permet d'anticiper sur le comportement de la phase ferritique dans le duplex.

En effet, la taille des grains dans les aciers ferritiques est très faible (entre  $10\mu\text{m}$  et  $30\mu\text{m}$ ), ce qui rendra plus difficile le maclage. Rappelons que cette taille de grains est inférieure d'un facteur 10 à celle enregistrée sur l'acier purement ferritique en sens Travers, et que pour une taille de grains de  $300\mu\text{m}$ , ce sens de prélèvement ne macle pas.

L'analyse de la texture de la phase ferritique dans le duplex sera une obligation pour vérifier l'éventualité de la présence d'un axe de traction qui favorisera préférentiellement les systèmes de maclage par rapport aux systèmes de glissement. L'analyse des directions cristallographiques, enregistrées parallèlement à l'axe de traction, nous permettra de conclure sur l'éventualité de la déformation par maclage pour l'acier biphasé avant même d'aborder tout essai de fatigue ou de fatigue-corrosion.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]- L. COUDREUSE, Thèse E.N.S.M. Saint Etienne, 1986.
- [2]- S.MAHAJAN, Met Trans 12A, 1981, p 379.
- [3]- HIRTH, LOTHE, "Theory of Dislocations", Mc Graw Hill Book Cy, N.Y., 1968, p 349.
- [4]- T. MAGNIN, L. COUDREUSE, Mater Sci Eng, 72, (2), 1985, p 125.
- [5]- H. MUGHRABI, F. ACKERMAN, K. HERZ, Fatigue Mechanisms, J.T.FONG Ed, ASTM STP 675, 1979, p 69.
- [6]- P. LACOMBE, G. BERANGER, "Les aciers inoxydables", P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER éd, Les Editions de Physique, 1989.
- [7]- M. GUTTMANN, Proc of "Duplex Stainless Steel'91", J.CHARLES, S. BERNHARDSSON Eds, Beaune, 1991, p 79.
- [8]- A. SEDDOUKI, Thèse, Université de Lille I, 1994.

## **CHAPITRE IV**

### **Comportement électrochimique de l'acier inoxydable austéno-ferritique de type Z3 CND 22 05 et de ses deux phases**

Le but de ce présent chapitre est d'étudier le comportement électrochimique de l'acier austéno-ferritique et de chacune de ses phases dans un milieu NaCl 30g/l à pH = 6,5 aéré, afin de mettre en évidence et d'analyser les couplages qui peuvent exister au sein de cet alliage. La nature et l'importance de ces couplages seront plus spécifiquement comparés à ceux qui existent dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques sans azote (1).

Aussi, dans un premier temps, rappellerons nous les propriétés générales de résistance à la corrosion des alliages passivables, puis celles des aciers inoxydables biphasés. Nous insisterons plus particulièrement sur les propriétés de résistance à la corrosion localisée car elles sont importantes dans l'explication de la résistance à la fatigue-corrosion.

Dans un second temps, nous analyserons nos résultats en mettant en avant les effets de couplage que nous avons constaté. Nous comparerons alors nos résultats avec ceux obtenus sur un alliage dépourvu d'azote. Nous nous intéresserons surtout au mode d'action de l'azote sur la résistance à la corrosion localisée afin d'expliquer la meilleure tenue à la piqûre de cet acier à l'azote par rapport à celui qui en est exempt. Nous tenterons de donner une explication de l'augmentation de cette résistance en comparant nos résultats avec ceux obtenus sur des aciers inoxydables austénitiques à l'azote.

Nous concluerons, enfin, en discutant nos résultats dans l'optique des essais de fatigue-corrosion en milieu NaCl 30g/l à pH = 6,5.

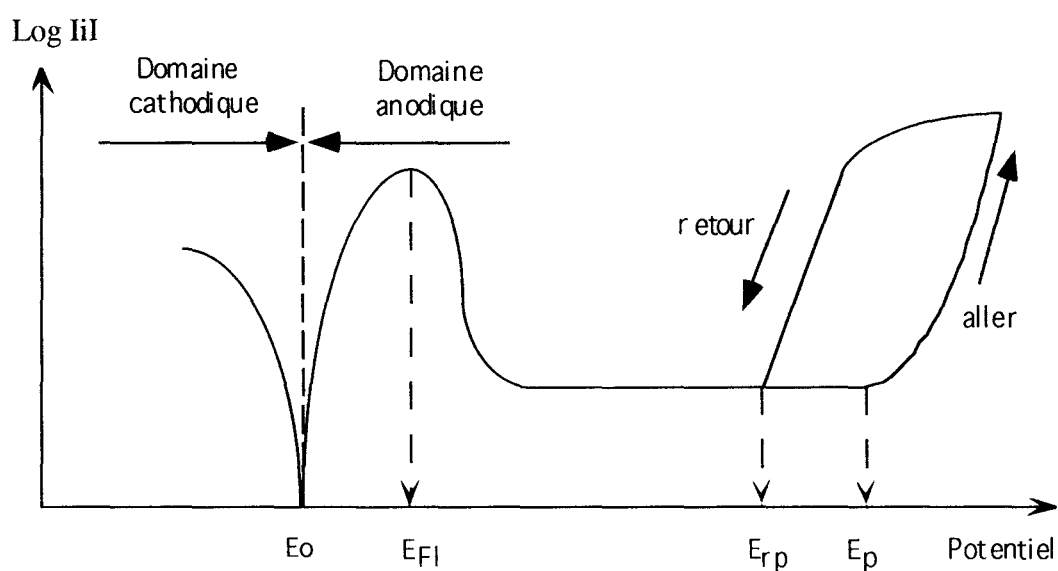


## IV-1 : Propriétés de résistance à la corrosion des aciers inoxydables austéno-ferritiques

### IV-1-1 : Généralités sur la corrosion aqueuse des alliages passivables

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables austéno-ferritiques est due, comme dans le cas des aciers austénitiques et ferritiques, à l'existence d'une couche passive superficielle dont les propriétés sont déterminées avant tout par la composition du métal sous-jacent. La composition, la nature, et les propriétés (notamment le pouvoir protecteur) de cette couche peuvent varier notablement en fonction du milieu corrosif et de l'acier étudié. Le pouvoir protecteur est essentiellement lié à la diminution de la vitesse de la dissolution anodique. La différence de composition entre les phases  $\alpha$  et  $\gamma$  des aciers austéno-ferritiques provoque l'existence de couplages galvaniques entre ces deux phases. La disposition et l'ampleur de ces couplages sont responsables de la tenue à l'amorçage des fissures de fatigue-corrosion [1] et de corrosion sous contrainte [2].

Dans le cas des aciers inoxydables, il est possible de décrire le comportement électrochimique par l'intermédiaire des courbes potentiocinétiques. La figure IV-1 suivante montre l'allure générale de ces courbes lors d'un essai aller-retour.



*Fig. IV-1 : Courbe intensité potentiel : cas des matériaux passivables.*

$E_0$  : Potentiel de corrosion

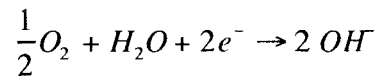
$E_{Fl}$  : Potentiel de Flade

$E_{Rp}$  : Potentiel de repassivation

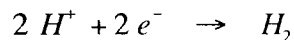
$E_p$  : Potentiel de piqûres

Plusieurs domaines sont à considérer :

- Si le potentiel  $E$  est inférieur à  $E_O$ , la réaction cathodique associée à la réaction de dissolution anodique est prépondérante à la surface du matériau. Cette réaction peut être différente suivant la composition chimique du milieu. Généralement, il s'agit de la réaction de réduction de l'oxygène (en milieu neutre) :



ou de l'hydrogène (en milieu acide) :



L'endommagement résultant en fatigue corrosion sera alors éventuellement relié à un effet de fragilisation par l'hydrogène de l'alliage étudié et de la localisation de cette décharge. Cet effet se superpose à celui qui résulte de la dissolution anodique, car la réaction de dissolution du métal existe toujours mais n'est plus prépondérante.

- Si  $E$  est compris entre  $E_O$  et  $E_{FI}$ , l'acier inoxydable se trouve dans son état actif et est soumis à une dissolution anodique généralisée. Son comportement est semblable à celui des métaux non passivables.

- Si  $E$  est compris entre  $E_{FI}$  et  $E_{TP}$ , l'alliage est dans un domaine de passivité stable. Lors des essais de fatigue-corrosion, les mécanismes mis en jeu prennent en compte la compétition entre les cinétiques de rupture du film (influence des paramètres mécaniques  $\dot{\varepsilon}$  : vitesse de déformation et  $\Delta\varepsilon_{p/2}$  : amplitude de déformation plastique) et de reconstruction. Nous pouvons noter l'existence d'une limite de fatigue en milieu corrosif.

- Si  $E$  est compris entre  $E_{TP}$  et  $E_p$  (potentiel de piqûre), les piqûres peuvent s'amorcer mais aussi se repasser. Il existe encore une limite de fatigue en milieu corrosif mais elle est inférieure à celle enregistrée dans le cas précédent.

- Si  $E$  est supérieur à  $E_p$ , nous pouvons constater la formation en surface et la propagation en volume de piqûres de l'échantillon. Les piqûres sont alors les lieux privilégiés de l'amorçage des fissures par concentration de contraintes. Dans ce cas, la limite de fatigue observée à l'air disparaît.

Dans le cadre de nombreuses études sur la fatigue-corrosion d'aciers inoxydables, il a souvent été démontré que le type de corrosion mis en jeu lors des essais est un paramètre important pour comprendre et expliquer les modes d'amorçage des fissures. La résistance à la corrosion localisée (plus encore que la résistance à la corrosion généralisée) et la stabilité du film passif formé à la surface de l'alliage sont les points essentiels à étudier avant d'effectuer un essai de fatigue-corrosion.

C'est pourquoi nous devons étudier plus en détail le comportement électrochimique de l'acier inoxydable UR 45N afin de mettre en évidence les avantages et inconvénients de l'utilisation de cette nuance dans un milieu NaCl 30g/l à pH = 6,5. Nous étudierons aussi le comportement de chacune des phases qui le constitue pour vérifier et quantifier l'existence de couplages galvaniques entre les phases de l'acier austéno-ferritique à l'azote.

#### IV-1-2 : Mécanisme de corrosion des aciers inoxydables austéno-ferritiques

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques possèdent en général une tenue à la corrosion au moins égale, voire supérieure à celle d'aciers austénitiques comparables dans un grand nombre de milieux [3-4]. L'augmentation récente des teneurs en chrome et en molybdène de ces alliages a permis de confirmer cette meilleure tenue à la corrosion, mais c'est surtout l'azote qui, au point de vue de la corrosion localisée, semble présenter un réel avantage.

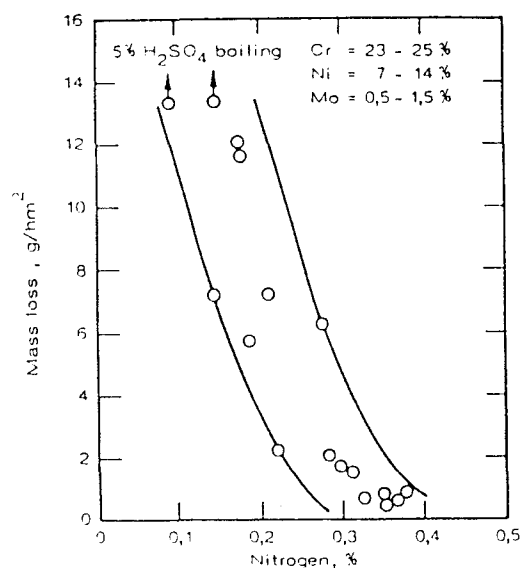
En ce qui concerne la corrosion des alliages austénitiques, l'effet de l'azote est connu depuis des années mais n'a été exploité en tant que tel que depuis environ 10 ans. L'augmentation de la teneur en azote des aciers inoxydables biphasés leur confère une résistance à la piqûre très appréciable dans bon nombre de milieux. Mais si la localisation de l'azote dans la phase  $\gamma$  de ces alliages est bien connue, le mécanisme qui régit son influence sur la tenue à la piqûration est encore mal cerné.

Notre étude portera tout d'abord sur le comportement des alliages austéno-ferritiques vis-à-vis de la corrosion en milieu chloruré, en mettant en avant l'influence de l'azote sur les modes de corrosion. Puis, nous effectuerons l'étude potentiocinétique de notre alliage ainsi que des deux phases qui le composent, en mettant en avant les couplages présents. Enfin, afin de mieux comprendre les effets de l'azote sur la résistance à la corrosion localisée, nous mettrons au point un essai qui nous permettra de valider l'une ou l'autre des hypothèses émises pour rendre compte de l'influence de cet élément sur la formation et la propagation des piqûres.

### IV-1-3: Corrosion généralisée

Le terme de "corrosion généralisée " ne convient pas précisément pour les aciers austéno-ferritiques. En effet, de par la présence de deux phases de compositions différentes, la vitesse de dissolution n'est pas rigoureusement identique sur toute la surface. Dans des milieux chimiquement très agressifs, une corrosion sélective peut intervenir quand le métal se corrode à l'état actif. Dans ce cas, on note que la phase ferritique est moins noble que la phase austénitique [5-6]. Néanmoins, dans la plupart des domaines d'utilisation normaux de ces aciers (acides réducteurs ou peu oxydants), les vitesses de dissolution de l'une ou l'autre phase sont très peu différentes l'une de l'autre pour engendrer une corrosion sélective, bien que l'effet de couplage soit toujours présent.

Il est communément considéré que l'azote n'influence pas la résistance à la corrosion généralisée des aciers inoxydables austénitiques et austéno-ferritiques. Mais, une étude effectuée par SAKAMOTO et coll. [7] sur des aciers austénitiques très alliés (23 à 25% de chrome, 7 à 14% de nickel, et 0,5 à 1,5% de molybdène) dans un milieu 5%  $H_2SO_4$  bouillant montre que la vitesse de corrosion décroît avec l'augmentation progressive du taux d'azote de 0,1 à 0,38% (Fig. IV-2). Il a été montré que la présence d'une forte proportion de chrome et de molybdène, associée à la présence d'azote, favorisait la résistance des aciers inoxydables dans des milieux acides concentrés.



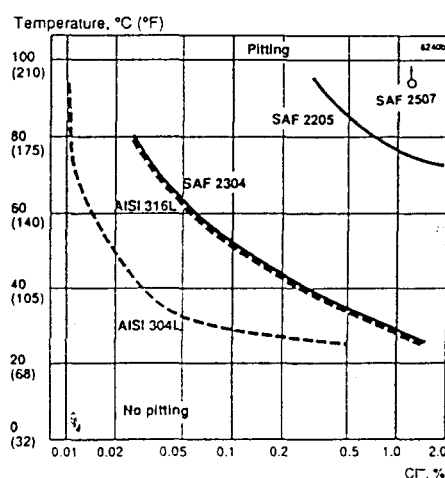
*Fig. IV-2 : Vitesse de corrosion en fonction du taux d'azote en solution solide [7].*

Les diagrammes iso-corrosion réalisés dans divers milieux montrent l'avantage des aciers austéno-ferritiques par rapport aux aciers austénitiques du type AISI 316L. Dans les milieux acide sulfurique, hydrochlorique, phosphorique, ou dans un mélange à 50% d'acide

acétique et des taux variables d'acide formique, les aciers inoxydables de type 22-05 présentent une résistance à la corrosion toujours plus importante que les aciers austénitiques de type 316L [3]. Aucun avantage de l'azote n'a pu être mis en évidence, car la composition chimique des autres éléments (notamment en chrome et molybdène) varie très fortement d'un alliage à l'autre.

#### IV-1-4 : Corrosion localisée

Les aciers austéno-ferritiques sont sensibles, pour certains, à la corrosion localisée par crevasses ou piqûres dans les milieux chlorurés. L'influence des éléments d'alliage sur ce type de corrosion a été étudiée (Tableau IV-1), mais il faut prendre en considération les coefficients de partition entre les deux phases pour rendre compte du phénomène. En effet, la concentration en éléments qui sont favorables à la résistance à la corrosion localisée (Cr et Mo) est moins importante dans la phase austénitique que dans la phase ferritique. Un moyen de rendre la phase austénitique aussi résistante à la corrosion localisée que la phase ferritique est d'ajouter un élément d'alliage qui soit fortement gammagène et provoque une résistance accrue à la piqûration. La solution consiste à allier les aciers austéno-ferritiques avec de fortes proportions d'azote [8-9-10]. Nous avons déjà montré au chapitre I que les aciers inoxydables peuvent être classés vis-à-vis de leur résistance à la piqûre par l'intermédiaire d'un Indice de Résistance à la Piqûre (relation empirique) qui permet de rendre compte des effets bénéfiques conjoints du chrome, du molybdène, et de l'azote sur le potentiel de piqûre. L'analyse des Températures Critique de Piqûration (T.C.P.) nous livre le même résultat. Sur la figure IV-3 suivante, nous pouvons voir que les aciers biphasés possèdent des T.C.P. plus élevées (SAF 2205 et SAF 2507) ou au moins équivalentes (SAF 2304) aux aciers austénitiques standards.

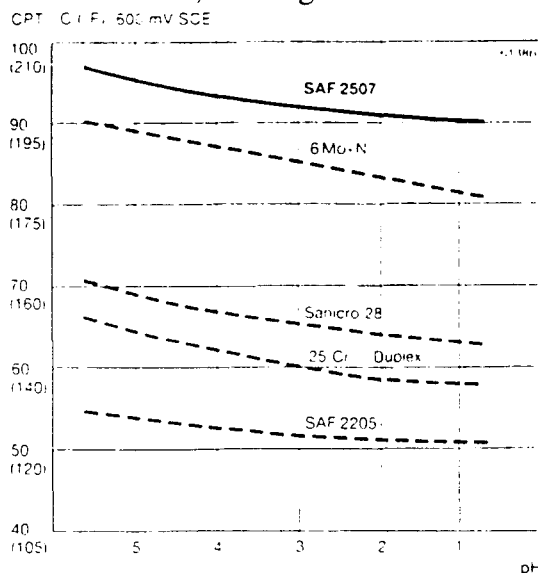


*Fig. IV-3 : Température Critique de Piqûration de différentes nuances d'aciers dans un milieu chloruré neutre (Potentiel = + 300mv / E.C.S.). [3]*

Éléments d'alliages	Effet	Raison	Limitation pratique
C	Négatif	Précipitations de carbures de chrome avec des zones appauvries.	Addition limitée à 0,03% maximum.
Cr	Positif	Stabilisation du film passif.	Limitation à 25 -28% en fonction du taux de Mo en raison du risque de précipitation de phases intermétalliques
Ni	Négatif	Augmentation de la quantité de phase $\gamma$ sensible à la piqûre.	Doit être limité à l'obtention du taux optimal d'austénite.
Mo	Positif	Stabilisation du film de façon directe ou par enrichissement de la surface.	Limitation à 4-5% en raison du risque de précipitation de phases intermétalliques.
N	Positif	Augmentation et stabilisation de la phase austénitique. Joue sur les coefficients de partition de Cr et Mo entre les phases.	Env. 0,15% pour les duplex sans Mo, env. 0,3% dans les 25% Cr à taux élevé de Mo, et jusqu'à 0,40% pour les 25% Cr; haut Mo et Mn.
Mn	Négatif	Précipitation de MnS et déstabilisation du film passif.	Maximum 2%, au delà risque de précipitation.
S	Négatif	Précipitation de sulfures.	0,003% si l'on veut une résistance à la piqûre maximale, sinon max. 0,02%
Si	Positif	Stabilisation du film passif.	Maximum 2% pour un effet sur la stabilité de structure et la solubilité de l'azote.
Cu	Variable	Effet négatif ou très légèrement positif.	2,5% Max., sinon problème lors du travail à chaud. Phase durcissante entre 300°C et 500°C.
W	Positif	Probablement identique au Mo.	Augmente la tendance à la précipitation.
Fraction de phase $\alpha$	Positif	Augmentation du taux de N, Cr, Mo dans la phase $\gamma$ .	Une trop grande fraction augmente le risque de précipitation dans la phase $\alpha$ .
Précipités ( $\sigma, \chi, \dots$ )	Négatif, si elles sont présentes	Précipités accompagnés de zones appauvries en Cr et Mo.	Éviter le maintien en température dans les zones critiques.
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> et Cr <sub>2</sub> N	Négatif dans les milieux oxydants contenant des chlorures	Précipités accompagnés de zones appauvries en Cr et Mo.	La présence de nitrures a déjà été signalée sur d'anciennes nuances de duplex sans que cela ait une influence sur la tenue à la corrosion.

Tableau IV-1 : Influence de différents éléments d'alliage et de la microstructure sur la tenue à la corrosion par piqûre et crevasse des aciers austéno-ferritiques [3].

La résistance à la corrosion par piqûres en milieu chloruré dépend fortement de l'acidité et de la concentration du milieu et souvent de la teneur en oxygène dissous. La figure suivante montre la dépendance de la T.C.P. avec le pH pour un milieu NaCl 3% et à un potentiel élevé de +600 mV / E.C.S. L'analyse de la courbe de l'acier de type SAF 2205 montre que pour un milieu corrosif neutre (pH = 6,5) la température critique à laquelle apparaît la piqûre est environ de 55°C, soit largement au dessus de la température ambiante.



*Fig. IV-4 : Températures Critiques de Piqûration déterminées en fonction du pH en milieu NaCl 3% à  $E = +600 \text{ mV} / \text{E.C.S.}$  (surface polie au papier 600) [3].*

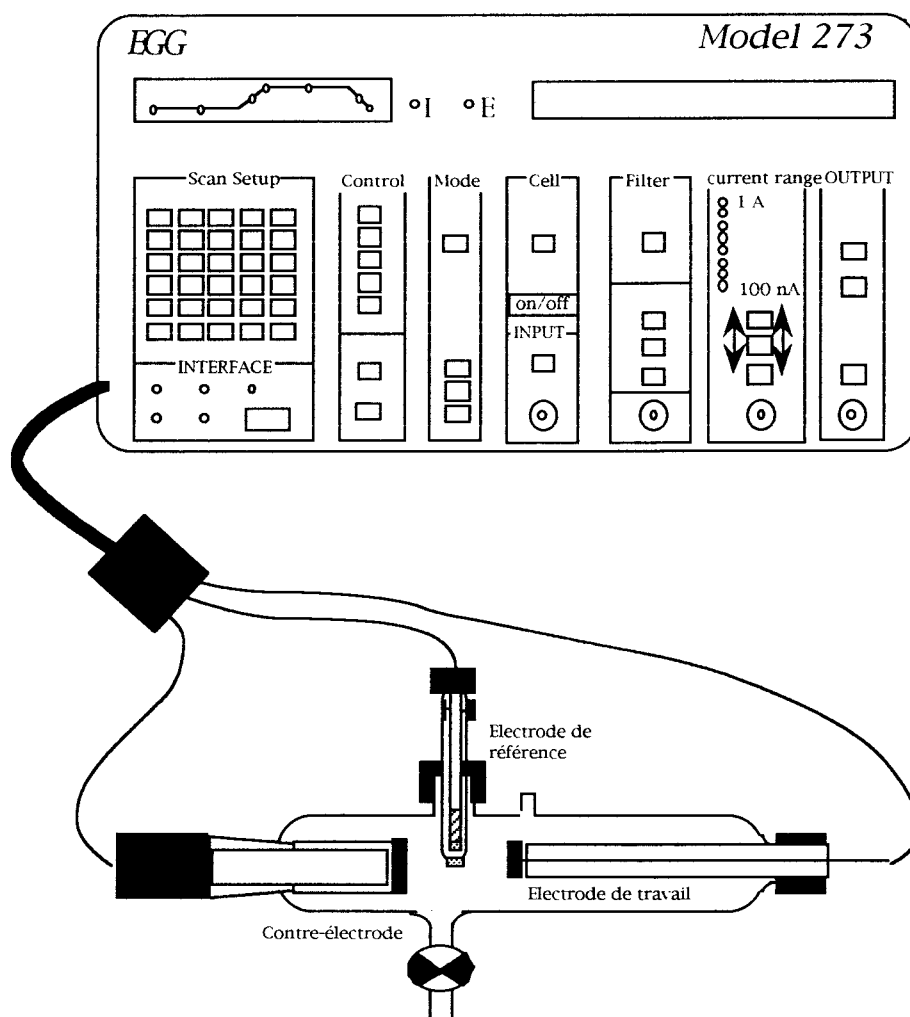
Ces résultats montrent que les aciers inoxydables austéno-ferritiques présentent une bonne résistance à la corrosion localisée, surtout dans un milieu chloruré peu concentré et à pH neutre. L'addition d'azote en tant qu'élément d'alliage ne fait que confirmer cette résistance. Les aciers de la nuance SAF 2205 ou UR 45N présentent quant à eux un comportement identique à celui de l'acier inoxydable austénitique très allié de type 904L (20Cr 25Ni 4,5Mo 1,5Cu), notamment lors de tests similaires à l'ASTM G48. Mais le mécanisme qui explique cette influence de l'azote sur la résistance à la corrosion localisée n'est pas encore clairement établi.

## **IV-2 : Résultats et Discussion**

### IV-2-1 : Comportement électrochimique de l'UR 45N et de ces deux phases dans NaCl 30 g/l à pH = 6,5

Nous avons tracé les courbes potentiocinétiques de l'UR 45N et de ces deux phases prises séparément dans un milieu NaCl 30 g/l à pH = 6,5, qui représente le milieu d'essai de fatigue-corrosion. Ces courbes ont été effectuées par l'intermédiaire d'un potentiostat de type

EGG model 273, piloté par l'intermédiaire d'un ordinateur et d'un programme mis au point et développé par EGG (Fig. IV-5).



*Fig. IV-5 : Schéma de montage de la cellule électrochimique et du potentiostat.*

L'échantillon est monté dans une cellule de corrosion, et relié au potentiostat par un montage à trois électrodes :

- une électrode de travail. (l'échantillon à analyser)
- une électrode de référence. (Électrode au Sulfate mercurieux Saturé E.S.S. dont le potentiel est de + 640 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène)
- une contre-électrode (graphite : permettant d'enregistrer le courant et d'effectuer le bouclage du circuit électrique)

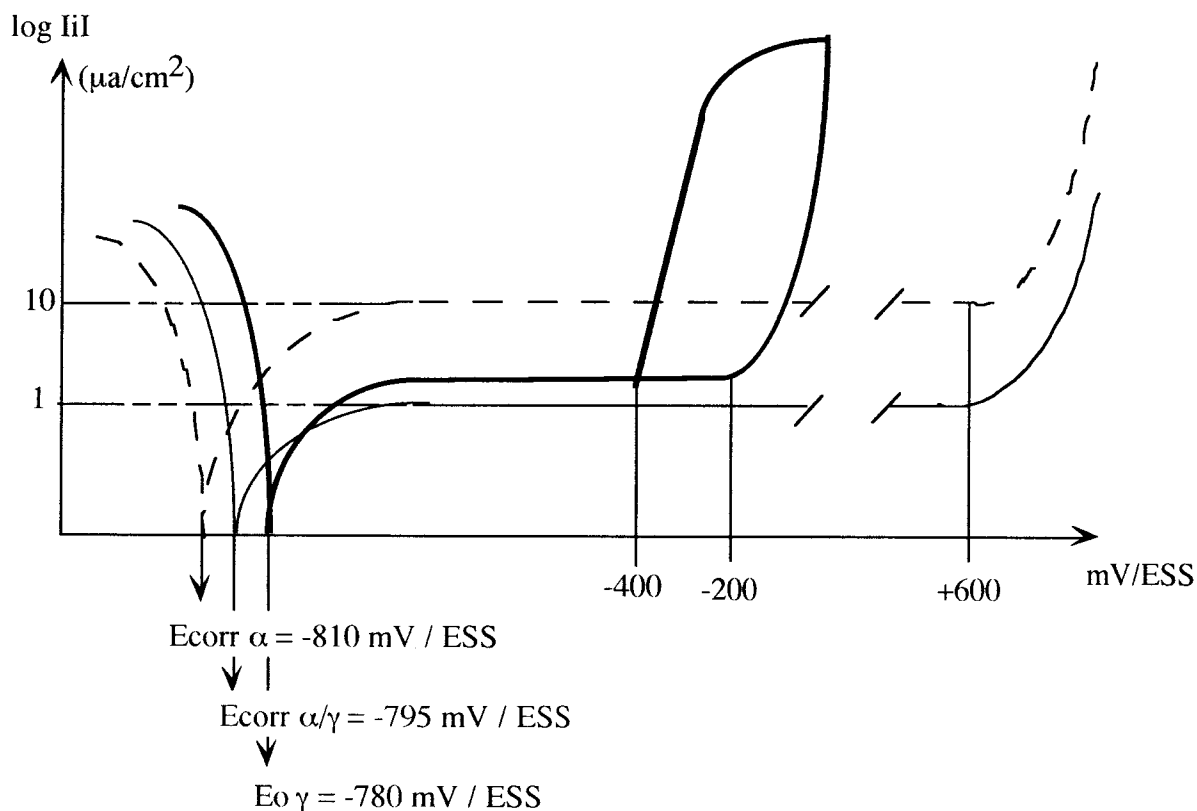


Les courbes électrochimiques  $i = f(E)$  sont alors enregistrées sur un ordinateur et éditées sur une imprimante. Les paramètres employés pour les tracés de ces fonctions sont les suivants :

- vitesse de balayage du potentiel ("aller" et "retour") : 0,02 mV/s
- Potentiel initial : -250 mV /  $E_{corr}$
- Potentiel Vertex : +1100 mV /  $E_{ref}$
- Potentiel final :  $E_{corr}$
- Température : 25°C

La vitesse de balayage a été choisie pour se rapprocher des conditions d'équilibre à la surface de l'alliage. Les échantillons sont polis depuis le papier 80 jusqu'au papier 1200. Une fois montés, les échantillons sont polarisés dans le domaine cathodique (-500 mV /  $E_{corr}$ , 15 min), pour amoindrir le film passif à la surface, avant d'effectuer le balayage de potentiel. Nous avons ici  $E_{corr} = E_0$  pour les alliages étudiés.

La représentation schématique des courbes des trois alliages étudiés (3 essais minimum par courbe) est présentée ci-dessous (Fig. IV-6).



*Fig. IV-6 : Représentation des courbes électrochimiques de l'UR 45N et de ses phases ferritique et austénitique (317LN).*

L'analyse de ces courbes montrent plusieurs points importants :

1- que l'adjonction d'azote n'influe pas sur la polarisation des couplages électrochimiques mis en jeu à potentiel libre. En effet, nous observons que le potentiel libre et le potentiel de corrosion de la phase ferritique sont inférieurs à ceux de la phase austénitique. Ce point est confirmé par des essais de couplage entre les deux phases qui ont montré l'existence de couplages galvaniques. Nous avons relié entre elles deux électrodes comportant chacune les phases de l'acier austéno-ferritique, une électrode de référence (E.S.S.) venant compléter les connexions au potentiostat. L'expérience se déroule alors en deux temps: dans un premier temps la phase ferritique de l'alliage sert de référence à la phase austénitique, puis dans un deuxième temps, nous inversons les deux électrodes. Entre les deux phases de l'expérience, les éprouvettes sont repolies au papier 1200 et séchées à l'alcool avant d'être replongées dans une nouvelle solution. Les résultats obtenus montrent que la phase ferritique est toujours cathodique par rapport à la phase austénitique. Cependant les courants enregistrés sont assez faibles ( $\Delta i = 5.10^2 \text{ nA/cm}^2$ ), ce qui témoigne d'une faible activité entre les deux surfaces. Le courant établi entre les deux aciers augmente avec le temps (en valeur absolue) ce qui montre bien le fait que la phase ferritique se dissout et que la phase austénitique est protégée cathodiquement.

2- la couche passive de l'UR 45N est stable dans ce milieu.

Nous avons confirmé ce point en effectuant une recherche du potentiel de dépassivation sur cet alliage, en acidifiant une solution d'eau distillée par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et en maintenant un milieu tamponné. Les échantillons sont polis au papier 600, immergés dans la solution avec un maintien potentiostatique à  $-1400 \text{ mV/ESS}$  pendant 5 min. puis l'expérience est lancée avec une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV/min}$ . Les résultats trouvés (5 mesures par pH) sont les suivants:

	pH					
	2	3	4	5	7	9
$10^3 I_{\text{crit}} (\mu\text{A/cm}^2)$	$21 \pm 2$	$19 \pm 3$	$8 \pm 2$	$11 \pm 2$	$9 \pm 2$	$9 \pm 2$
$E_{\text{crit}} (\text{mV/ESS})$	$-610 \pm 46$	$-630 \pm 37$	$-330 \pm 65$	$-518 \pm 33$	$-546 \pm 17$	$-548 \pm 28$

Nous pouvons remarquer que l'intensité critique augmente très fortement pour un pH qui se situe en dessous de 3. A  $\text{pH} = 7$ , l'intensité critique est la plus faible. La courbe ne présente pas de pic d'intensité, la passivité est stable.

3- L'augmentation de courant enregistré sur la courbe correspond en fait à l'oxydation de l'eau à la surface de l'échantillon. Cette observation est corroborée par le fait

que le tracé retour s'effectue sur la même courbe et que nous n'observons pas d'hystérésis comme cela est le cas pour la phase austénitique. Cet acier peut donc être considéré comme insensible à la piqûration dans les conditions potentiocinétiques employées. Durant ces essais ( $\approx 48$  h) à  $25^\circ\text{C}$ , on ne note pas de formation de piqûres à la surface de l'échantillon (observation au microscope).

Cette étude montre l'effet bénéfique de la structure biphasée et de l'azote sur le potentiel de piqûre, mais le mode d'action de l'azote reste encore mal connu. C'est pourquoi nous avons effectué une série d'essais de polarisation dans le domaine transpassif, de même qu'une analyse chimique de la solution afin de déterminer le mode d'action de l'azote sur la formation des piqûres.

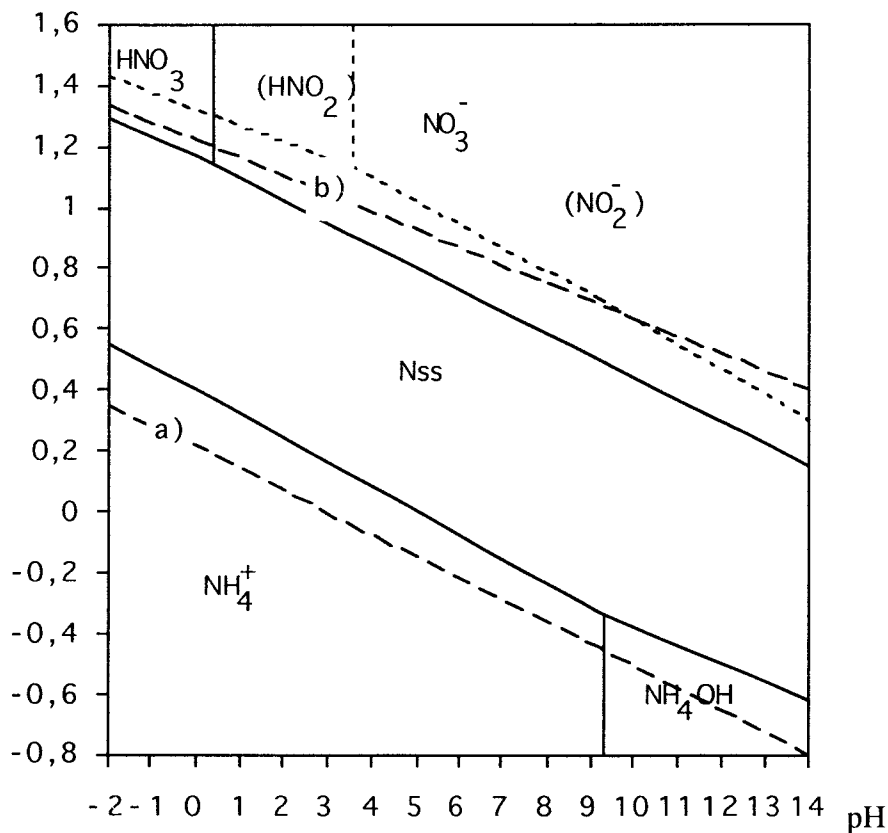
#### IV-2-2 : Mode d'action de l'azote sur la résistance à la piqûre

Pour étudier le mode d'action de l'azote sur la résistance à la piqûre, nous avons polarisé au début du domaine transpassif un échantillon d'acier austéno-ferritique dans une solution de NaCl 30 g/l à pH = 6,5. Le potentiel choisi est de +650mV/ESS. Cette polarisation doit permettre, selon la courbe potentiocinétique, d'obtenir une corrosion préférentielle par piqûre de la phase austénitique, la plus riche en azote. Nous avons effectué ces essais sous atmosphère d'argon afin d'éviter toute interférence de l'azote contenu dans l'air ambiant. Le dosage de la solution s'effectue de suite après l'essai et toujours sous argon, afin d'éviter la contamination de notre solution par l'azote de l'air. Ce dosage des espèces azotées est effectué de manière analytique par colorimétrie selon la norme NFT 90-012. Pour chaque essai, nous avons dosé les espèces azotées de type  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NH}_4^+$ . Nous avons comparé les concentrations présentes à celles que nous aurions dû théoriquement obtenir par dissolution en tenant compte de la quantité de courant utilisée lors de ces essais. Le rapport entre le  $N_{\text{dissous}}$  et le  $N_{\text{théorique}}$  est présenté dans le tableau suivant :

Essai n°	1	2	3
Surface exposée ( $\text{cm}^2$ )	0,56	0,56	0,56
Courant moyen (mA)	6	5	5,5
Durée du test en heures	121,75	72,00	101,85
Perte de masse théorique en N : M en $\mu\text{g}$	1004,5	495,0	770,3
Masse de N récupéré sous forme de $\text{NO}_3^-$ $m_1$ ( $\mu\text{g}$ pour 250 ml)	55,0	56,5	79,9
Masse de N récupéré sous forme de $\text{NH}_4^+$ $m_2$ ( $\mu\text{g}$ pour 250 ml)	658,2	232,3	412,4
Rapport $(m_1+m_2)/M$ en %	71	58,3	63,9

Nous avons comparé ces résultats (calculés pour notre acier en fonction de sa composition) avec le diagramme de Pourbaix (potentiel-pH), pour vérifier l'accord entre les espèces déterminées par le dosage et leur stabilité thermodynamique. Les résultats des dosages des différentes espèces montrent que l'on retrouve une quantité importante de l'azote sous la forme d'ions ammoniums. Cette constatation n'est pas en accord avec la stabilité thermodynamique des espèces au vu du diagramme potentiel-pH (Fig. IV-7). En effet, selon ce diagramme, nous aurions dû trouver une grande quantité d'ions nitrites ou nitrates. L'explication réside sans doute en des considérations d'ordre cinétique, sachant que nous travaillons en milieu désaéré (atmosphère d'argon), la réaction  $NH_4^+ \rightarrow NO_3^-$  est probablement lente, et par conséquent, l'équilibre n'a pas été atteint pendant ces essais.

V/NHE

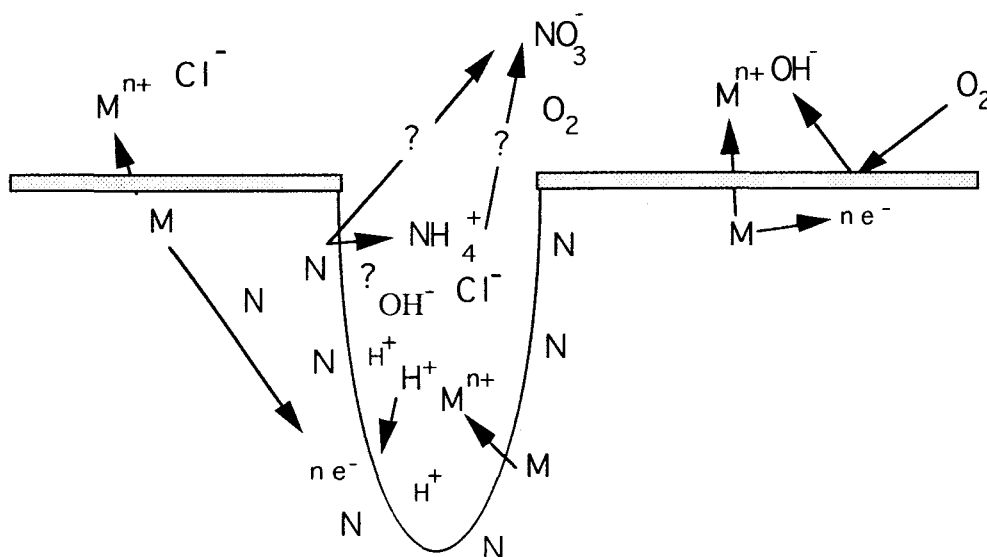


*Fig. IV-7 : Diagramme de Pourbaix.*

Le deuxième point est que nous retrouvons moins d'azote sous forme d'espèces azotées par rapport à ce qui était prévu par le calcul à partir de la quantité de courant échangé lors de la réaction. Deux questions se posent alors : l'azote atomique s'est-il recombinaé pour former de l'azote moléculaire  $N_2$  qui s'est dégagé à la surface de l'échantillon? Existe-t-il un

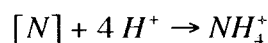
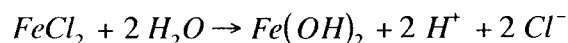
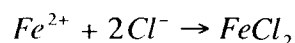
enrichissement de la surface comme cela a pu être observé par d'autres auteurs? Nous n'avons pas pu effectuer de mesure de composition de couche in-situ, ce qui nous aurait permis d'avoir un élément de réponse supplémentaire. Des mesures complémentaires in-situ, soit par spectroscopie Mössbauer, soit par Refl.E.X.A.F.S. (Reflexion Extend X-Ray Absorption Fine Structure) s'avèrent nécessaires pour connaître le mode exact d'influence de l'azote sur la résistance à la piqûration.

Néanmoins, cette étude nous apporte une information qui est utile dans le cas de la fatigue-corrosion. En effet, en générant des ions ammoniums, l'azote contenu dans l'acier inoxydable permet au pH de fond de piqûres de ne pas évoluer. Il n'y a pas d'acidification, donc la réaction n'est pas auto-entretenu au point de vue cinétique. L'azote, dans ce sens, contribue à réduire la cinétique de propagation des piqûres. Le même phénomène se produit dans le cas de la fatigue corrosion où le fond de fissure, créé mécaniquement par intrusion-extrusion ou dissolution anodique dans les macles, devient lors du cyclage un milieu confiné où le pH peut baisser de façon très importante. L'azote, mis en solution lors de la dissolution anodique du métal mis à nu, peut alors augmenter ce pH et ainsi éviter une acidification locale en fond de fissure. Ce schéma des conditions locales en fond de fissures est représenté sur la figure IV-8 suivante.



*Fig. IV-8 : Conditions locales en fond de fissures ou de piqûres dans le cas des aciers inoxydables alliés à l'azote.*

Les réactions de fond de fissures seront alors les suivantes :



L'acidification progressive qui se produit lors de la réaction d'hydrolyse du chlorure de fer se trouve arrêtée par la mise en solution de l'azote sous forme d'ions ammoniums. Ces ions ammoniums sont stables lorsque le potentiel reste voisin du potentiel libre (et inférieur) mais se transforme en nitrates pour des potentiels plus élevés (voisins du potentiel de piqûre de notre acier).

### **IV-3 : Discussion sur l'influence de l'azote**

Actuellement, quatre hypothèses sont émises pour expliquer le comportement de l'azote vis-à-vis de la corrosion. Elles mettent en jeu divers composés azotés, soit alliés aux atomes métalliques, soit formés dans la solution corrosive. Chaque type de composé possède une action particulière sur la résistance à la corrosion par piqûre. La majorité de ces hypothèses ont été émises sur le comportement des aciers inoxydables austénitiques. Mais nous venons de montrer que dans le cas des aciers duplex, c'est la phase austénitique qui gouverne la sensibilité à la piqûre. Seuls, SRIRAM et TROMANS [11-12] ont étudié la sensibilité des aciers duplex à la piqûre en privilégiant l'influence de l'azote dans leur étude .

#### **IV-3-1: Diminution de l'acidité par formation d'ions ammoniums**

- Première hypothèse, l'azote passe en solution pendant la réaction anodique pour former des ions ammoniums avec l'hydrogène présent. Cette hypothèse a été émise pour la première fois par OSOZAWA et OKATO [13], suivis plus tard par JARGELIUS et WALLEN [14]. La formation des ions ammoniums avec les protons permet de réduire localement l'acidité. Une augmentation de la concentration en azote réalisée lors de la dissolution des aciers à forts taux d'azote augmente la chance de repassivation d'une piqûre.

#### **IV-3-2 : Ségrégation anodique de l'azote**

- La seconde hypothèse est que l'augmentation de la passivité avec le taux d'azote provient d'une ségrégation de l'azote à la surface du métal, due à une dissolution des autres éléments, ce qui laisse une surface enrichie en azote. Des considérations thermodynamiques

montrent qu'il est possible que l'azote sous forme moléculaire soit réduit en ammoniac. Par contre, POURBAIX [15] a montré que la réaction était fortement irréversible pour l'azote sous forme atomique. Des considérations similaires peuvent s'appliquer à l'azote en solution solide, c'est à dire des considérations cinétiques qui retardent fortement la formation d'ions ammoniums à partir des alliages. Bien sûr, quand une piqûre se forme dans les alliages, les atomes d'azote doivent réagir pour produire un élément en accord avec la thermodynamique. Donc il n'est pas surprenant de constater la formation d'ions  $\text{NH}_4^+$  dans l'environnement aqueux après la formation des piqûres. C'est le taux à partir duquel N réagit avec l'environnement et non la réduction de N qui compte pour expliquer l'influence bénéfique de l'azote sur la résistance à la piqûre.

En se basant sur les considérations précédentes, SRIRAM et TROMANS [11-12] ont proposé l'explication suivante : au stade initial de la piqûration des aciers alliés à l'azote, le métal de base est dissous préférentiellement, ceci étant dû à l'irréversibilité de la réduction de l'azote, d'où un enrichissement de la surface en atomes d'azote. Cet enrichissement provoque une réduction progressive des sites sur lesquels existait une dissolution anodique du métal. La diffusion en surface des atomes d'azote vers ces sites retarde la dissolution. Il est à noter que cet effet d'enrichissement de surface a été proposé par LU et coll. [16] et par NEWMAN [17] pour expliquer l'effet du molybdène sur la résistance à la piqûre des aciers inoxydables.

CLAYTON et coll. [10] ont constaté l'évidence d'une ségrégation anodique de l'azote dans les aciers inoxydables austénitiques en milieu acide à 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  désaéré. Ils ont également observé des phases nitrurées présentes dans le film, phases qui semblent résulter de la ségrégation anodique de l'azote suivant la formation du film passif initial. La formation de ces phases est gouvernée par l'environnement chimique local. La présence de  $\text{NH}_3$  dans le film passif suggère que le film passif initial résulte d'une réaction à l'état solide des phases nitrurées de surface avec l'environnement aqueux.

#### IV-3-3 : Influence sur la formation de la couche passive

- La troisième hypothèse est que l'azote est incorporé dans le film passif pour former une couche dense d'oxydes d'azote. Des résultats expérimentaux montrent que la couche protectrice est composée de nitrures de fer et de chrome près de la surface du métal, d'oxydes de fer et de chrome en liaison avec les nitrures au milieu de celle-ci et d'une structure externe plus classique en  $\gamma\text{FeOOH}$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

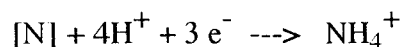
Le rôle spécifique de l'azote dans l'augmentation de la stabilité du film passif a été souligné par de nombreux auteurs. Les résultats de l'étude en ESCA d'un acier inoxydable

type AISI 316 polarisé en domaine anodique ont montré qu'il y avait une absence d'azote et de molybdène dans le film passif [18]. Ils montrent aussi la présence d'un enrichissement en oxydes de chrome dans le film. Un écart de 4 eV du pic de l'azote a été constaté dans l'échantillon polarisé par rapport à celui qui ne l'était pas, ce qui indiquerait la présence de l'azote sous forme de composés.

L'absence d'azote et de molybdène dans le film passif met en évidence la possibilité de coexistence de composés azotés avec le film passif riche en chrome. Mais il a été rapporté par une analyse en ESCA et AES, que les sites de piqûres révèlent un enrichissement surprenant en azote de l'interface métal-film et de la surface des piqûres. L'enrichissement en azote du substrat peut être utile lorsque le film est endommagé. En fait, l'enrichissement de surface à l'interface métal-film exposerait ainsi une surface inactive aux anions agressifs passant à travers le film passif lorsque celui-ci est instable. L'azote peut ensuite passer en solution sous forme des composés azotés. C'est donc après l'endommagement du film passif, c'est à dire durant la propagation des piqûres, que l'azote a un effet bénéfique sur la corrosion localisée.

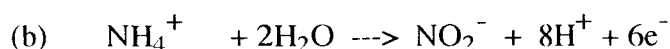
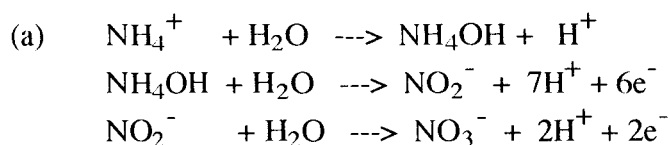
Par ailleurs, le déplacement du pic de l'azote indique la présence de composés azotés qui peuvent être des nitrites ou des nitrates. L'effet bénéfique de ces composés en tant qu'inhibiteurs est connu. Donc, la dissolution d'azote et la formation de composés inhibiteurs a été décrite comme suit [18] :

(1) Durant l'amorçage des piqûres, la dissolution de l'azote enrichit l'interface métal/film en formant des ions  $\text{NH}_4^+$

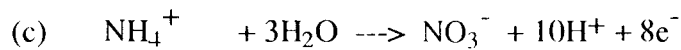


Cette réaction de réduction (cathodique) à l'intérieur de la surface des piqûres peut apparaître avec une vitesse plus grande que celle de l'hydrogène ou de l'oxygène.

(2)  $\text{NH}_4^+$  peut alors réagir suivant les différentes réactions suivantes pour former des composants ayant le pouvoir d'inhibiteurs:







La formation de  $\text{NH}_4^+$  et de  $\text{NH}_4\text{OH}$  au stade initial de la piqûre peut aider immédiatement à la repassivation de la surface piquée par un accroissement localisé du pH de la solution à l'intérieur des piqûres. Mais plus tard, seuls des composés plus stables dans le domaine de potentiels relatifs à  $E_{\text{Tp}}$  et  $E_{\text{p}}$ , comme les nitrates, peuvent concourir à la stabilisation du film.

#### IV-3-4 : Formation d'inhibiteurs de corrosion

-La quatrième hypothèse, quant à elle, met en jeu l'azote sous forme de nitrites et nitrates connus pour leurs actions en tant qu'inhibiteurs de corrosion [19-20]. Elle peut être reliée à l'hypothèse précédente pour en expliquer la dernière partie.

#### IV-3-5 : Conclusion

La variété des hypothèses émises montre que le mécanisme précis de l'influence de l'azote sur la résistance à la corrosion localisée par piqûres est un problème complexe. Néanmoins, nous pouvons affirmer que la protection apportée par l'azote passe par la formation de composés azotés tels que  $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{NO}_3^-$ , à partir de la solution solide. Cette formation peut être ou non précédée par un enrichissement du substrat en azote, et aidée par l'existence d'un pré-film passif riche en composés nitrurés. Ce pré-film serait dû à la grande affinité du chrome et du molybdène pour l'azote.

L'azote est un élément qui influe de manière très importante sur l'augmentation du potentiel de piqûre. Mais son mode d'action exact est encore mal connu. La formation des composés azotés à l'intérieur du film passif, ou la ségrégation anodique d'azote à la surface au cours de la dissolution du métal permettent d'inhiber la formation ou la propagation des piqûres. Lors d'essais de fatigue corrosion, les fissures responsables de la rupture prématurée de l'éprouvette s'amorcent préférentiellement à partir des piqûres (lieu de concentration de contraintes). L'effet bénéfique de l'azote sur le comportement des aciers inoxydables soumis à une corrosion localisée sera donc aussi bénéfique pour les essais de fatigue corrosion. Plus les piqûres seront difficiles à amorcer et plus les fissures s'amorceront et se propageront tardivement par rapport aux aciers exempts d'azote. Les caractéristiques de ces aciers en fatigue-corrosion devraient donc se rapprocher du comportement mécanique enregistré lors d'essais de fatigue oligocyclique à l'air.

#### **IV-4 : Conclusion**

Nous avons étudié le comportement électrochimique de l'acier austéno-ferritique de type Z3 CND 22 05 et de ses deux phases  $\alpha$  et  $\gamma$ , dans le but de déterminer la nature des couplages électrochimiques qui sont mis en jeu lors des essais de fatigue-corrosion. Les résultats sont les suivants :

1)- La couche passive formée à la surface de l'acier duplex est stable dans les conditions de cinétique employées. Cet acier  $\alpha/\gamma$  n'est alors pas sensible à la corrosion par piqûre, ce qui sera bénéfique à la durée de vie de fatigue-corrosion (par rapport aux aciers sensibles à la formation de piqûres).

2)- Les couplages électrochimiques mis en jeu entre les deux phases de l'acier sont identiques à ceux qui furent enregistrés pour l'acier duplex sans azote et mis en évidence par J.M. LARDON, i.e. que la phase ferritique est toujours cathodique par rapport à la phase austénitique. Néanmoins, l'intensité observée de ces couplages électrochimiques est assez faible puisqu'ils se traduisent par des courants de l'ordre d'une centaine de nA/cm<sup>2</sup>.

3)- Nous avons déterminé que lorsqu'une dissolution localisée peut se produire sur cet acier, l'azote passe alors en solution sous forme de composés azotés de type NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ce qui empêche une acidification localisée en fond de fissure et, par conséquent, un amorçage prématuré des fissures de fatigue-corrosion.

L'ensemble des résultats nous montre que cet acier  $\alpha/\gamma$  se comporte bien dans le milieu d'étude de fatigue-corrosion que nous avons choisi (NaCl 30g/l, pH = 6,5, T = 25°C, aéré). La stabilité de sa couche passive, les couplages électrochimiques, et l'action ponctuelle de l'azote permettent d'espérer une moindre sensibilité de l'alliage biphasé à l'amorçage des fissures de fatigue-corrosion.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]- T. MAGNIN, J.M. LARDON, Mater. Sci. Eng., A 104, 1988, p 21.
- [2]- A. DESESTRET, R. OLTRA, Corr. Sci., 20, 1980, p 799.
- [3]- S. BERNHARDSSON, Proc of conf "Duplex Stainless Steels'91", J. CHARLES, S. BERNHARDSSON Eds, Les Editions de Physique, 1991, p 185.
- [4]- P. COMBRADE, J.P.AUDOUARD, Proc of conf "Duplex Stainless Steels'91", J. CHARLES, S. BERNHARDSSON Eds, Les Editions de Physique, 1991, p 257.
- [5]- R.OLTRA, A. DESESTRET, E. MIRABAL, J.B. BIZOUARD, Corr. Sci., 27, 10-11, 1987, p 1251.
- [6]- G. HERSLEB, R.K. PÖPPERLING, Corrosion 36, 1980, p 611.
- [7]- T. SAKAMOTO, H. ABO, T. OKAZAKI, H. OGAWA, T. ZAIZAN, Proc of conf "Alloys for the 80's", Climax Molybdenum, Am Arbor, Juin 1980.
- [8]- J.E TRUMAN, M.J.COLEMAN, K. PIRT, Br. Corr. J., 12, 1977, p 236.
- [9]- R.C NEWMAN, T. SHAHRABI, Corr. Sci., 27, 8, 1987, p 827.
- [10]- C.R CLAYTON, R.G. MARTIN, Proc of conf "High Nitrogen Steels'88", J. FOCT, A. HENDRY Eds, The Institute of Metals, Lille, 1989, p 256.
- [11]- R. SRIRAM, D. TROMANS, Corrosion 45, 10, 1988, p 804-810.
- [12]- R. SRIRAM, PhD Thesis, University of British Columbia (CANADA), 1989.
- [13]- K. OSOZOWA, N. OKATO, "Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys", NACE HOUSTON 1976, p 135-139.
- [14]- R. F. A. JARGELIUS, T. WALLEN, 10th Scandinavian Corrosion Congress, STOCKHOLM, 1986, p 161-164.

- [15]- M. POURBAIX, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, LONDON, Pergamon Press Eds, 1966.
- [16]- Y.C. LU, R. BANDY, C.R. CLAYTON, R.C. NEWMAN, J. Electrochem. Soc., Vol 130, N°8, p 1774.
- [17]- R. C. NEWMAN, Corr Sci 25, 1985, p 331-339.
- [18]- U. KAMACHI MUDALI, R. K. DAYAL, T. P. S. GILL, J. B. GNANAMOORTHY, Werkst. und Korr. 37, 12, 1986, p 637-643.
- [19]- R. M. SALEH, M. M. BADRAN, A. A. EL HOSARY, H. A. EL DAHAN, Br. Corr. J. 23, 2, 1988, p 105-108.
- [20]- A. A. EL HOSARY, M. M. BADRAN, R. M. SALEH, H. A. EL DAHAN, Br. Corr. J. 25, 3, 1990, p 197-201.

## **CHAPITRE V**

**Mécanismes de déformation en fatigue et en fatigue-corrosion  
d'un acier inoxydable austéno-ferritique de type Z3 CND 22 05**

Nous étudierons plus particulièrement dans ce chapitre les mécanismes qui régissent la fissuration des aciers austéno-ferritiques. L'effet des couplages mécaniques et électrochimiques sur la fissuration sera plus particulièrement étudié, en tenant compte des résultats que nous avons trouvé aux chapitres précédents sur les phases  $\alpha$  et  $\gamma$  constituant cet alliage.

Nous présenterons dans un premier temps les conditions et la méthodologie expérimentale employées. Nous étudierons la structure de l'alliage et surtout sa texture, tant cristallographique que morphologique.

Dans un second temps, nous étudierons le comportement de notre alliage en fatigue et comparerons les résultats avec ceux obtenus pour des aciers duplex contenant une plus forte proportion d'azote. Nous en tirerons des conclusions sur l'influence de l'azote sur le couplage mécanique qui existe entre les deux phases au sein de l'alliage biphasé.

Enfin, nous étudierons le comportement de notre alliage en fatigue corrosion sous différentes conditions électrochimiques (potentiel libre et potentiel cathodique). Nous comparerons les résultats avec ceux trouvés à l'air, et déterminerons le mode de fissuration de notre alliage en fonction des conditions imposées. Nous ferons, en conclusion, une modélisation du comportement de cet alliage en nous rapprochant des études effectuées sur les deux phases prises séparément.

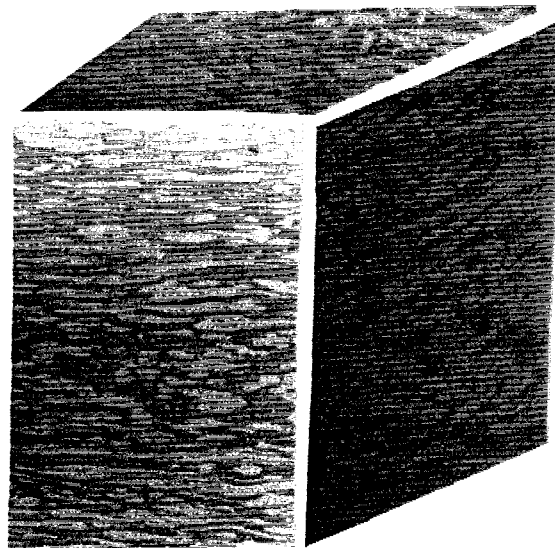
## V-1 : Méthode expérimentale

### V-1-1 : Caractéristiques mécaniques de l'UR 45N

La nuance étudiée est du type Z3 CND 22 05, les éprouvettes sont usinées dans une tôle issue d'une coulée industrielle. La composition chimique de cet alliage est la suivante :

	C	Cr	Ni	Mo	N	S	P	Si	Mn	Cu
UR 45N	0,02	21,8	5,68	2,77	0,132	0,001	0,02	0,442	1,68	0,075

L'acier a été livré à l'état hypertrempé à partir d'une température de 1040°C, hypertrempe industrielle réalisée sur tôle à raison de 1min/mm. Cette hypertrempe a été déterminée en vue de réaliser un équilibre 50/50 entre la structure austénitique et la structure ferritique. La structure (Fig. V-1) présente une forte texture de laminage issue du mode d'élaboration et contient des proportions à peu près équivalentes de ferrite et d'austénite (45%  $\alpha$  et 55%  $\gamma$ ).



*Fig. V-1 : Mise en évidence de la structure de l'acier austéno-ferritique et de la texture morphologique de laminage.*

Nous observons, sur cette micrographie optique (attaque MURAKAMI), la structure de l'alliage biphasé. Les plages blanches représentent la phase austénitique et les plages

brunes la structure ferritique. La structure fine de l'alliage montre une symbiose quasiment parfaite entre les deux phases. Elles sont réparties en volume et les plages d'une même phase semblent constituer un réseau continu. La texture morphologique est issue du laminage que la tôle a subi. Nous observons des plages allongées dans le sens de laminage (sens Long), ainsi que dans le sens Travers-Long. La largeur de ces phases est de l'ordre d'un à deux grains, soit 10 à 30  $\mu\text{m}$  dans le sens Long, alors que pour le sens Travers-Long la largeur de ces plages est plus importante (40 à 50  $\mu\text{m}$ ). Par contre, dans le sens travers court, les phases sont plus fines et plus réparties, la largeur des bandes est de l'ordre d'un grain (10  $\mu\text{m}$  env.).

Les caractéristiques mécaniques de cet acier enregistrées sur les deux sens de prélèvement des éprouvettes sont les suivantes :

	Re <sub>0,2%</sub>	Rm	A%
Sens Long L	516 MPa	723 MPa	32%
Sens Travers-Long T	495 MPa	707 MPa	30%

Nous remarquons que les deux sens de prélèvement possèdent des caractéristiques mécaniques proches. La dureté de chacune des phases composant cet alliage a aussi été analysée, en se basant sur le sens travers court. En effet, c'est pour ce sens de prélèvement que l'on peut être certain que le pénétrateur ne rencontrera pas une autre phase lors de la prise de l'empreinte et ainsi fausser le résultat en donnant une valeur moyenne sur deux grains de phases différentes. Pour un essai de microdureté Vickers à 50g, les résultats sont les suivants:

$$d_{\alpha} = 275 \text{ HV}$$

$$d_{\gamma} = 265 \text{ HV}$$

L'analyse en dureté HV 30 donne :

$$d_{\alpha/\gamma} = 255 \text{ HV}$$

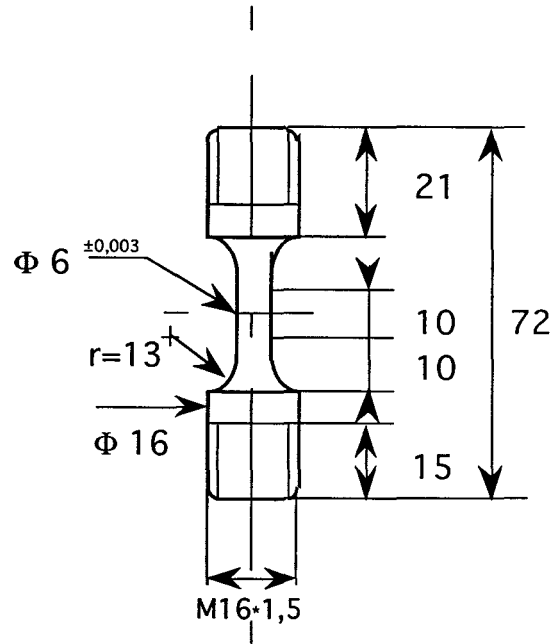
La valeur de la microdureté enregistrée sur la phase ferritique est sensiblement plus importante que celle enregistrée sur l'échantillon de ferrite synthétique (255 HV cf §III-3-1-2). La raison principale de cet écart est une taille de grains différente entre les deux échantillons. En effet, la taille des grains n'est que de 30 $\mu\text{m}$  pour l'acier austéno-ferritique, alors qu'elle atteint 300 $\mu\text{m}$  dans l'acier purement ferritique.

#### V-1-2 : Conditions expérimentales

Nous avons effectué des essais à trois niveaux de déformation, pour les deux sens de prélèvement, Long (L) et Travers-Long (T). Ces essais ont eu lieu sur une machine servomécanique INSTRON 1361 d'une capacité totale de 50kN, pilotée en déformation



totale, à une vitesse de déformation égale à  $10^{-2}\text{s}^{-1}$ . Nous avons choisi cette vitesse car elle permettra d'intensifier l'action de la corrosion lors des essais de fatigue-corrosion. La figure V-2 suivante représente le schéma des éprouvettes de fatigue employées.



*Fig. V-2 : Éprouvettes de fatigue de l'acier inoxydable austéno-ferritique.*

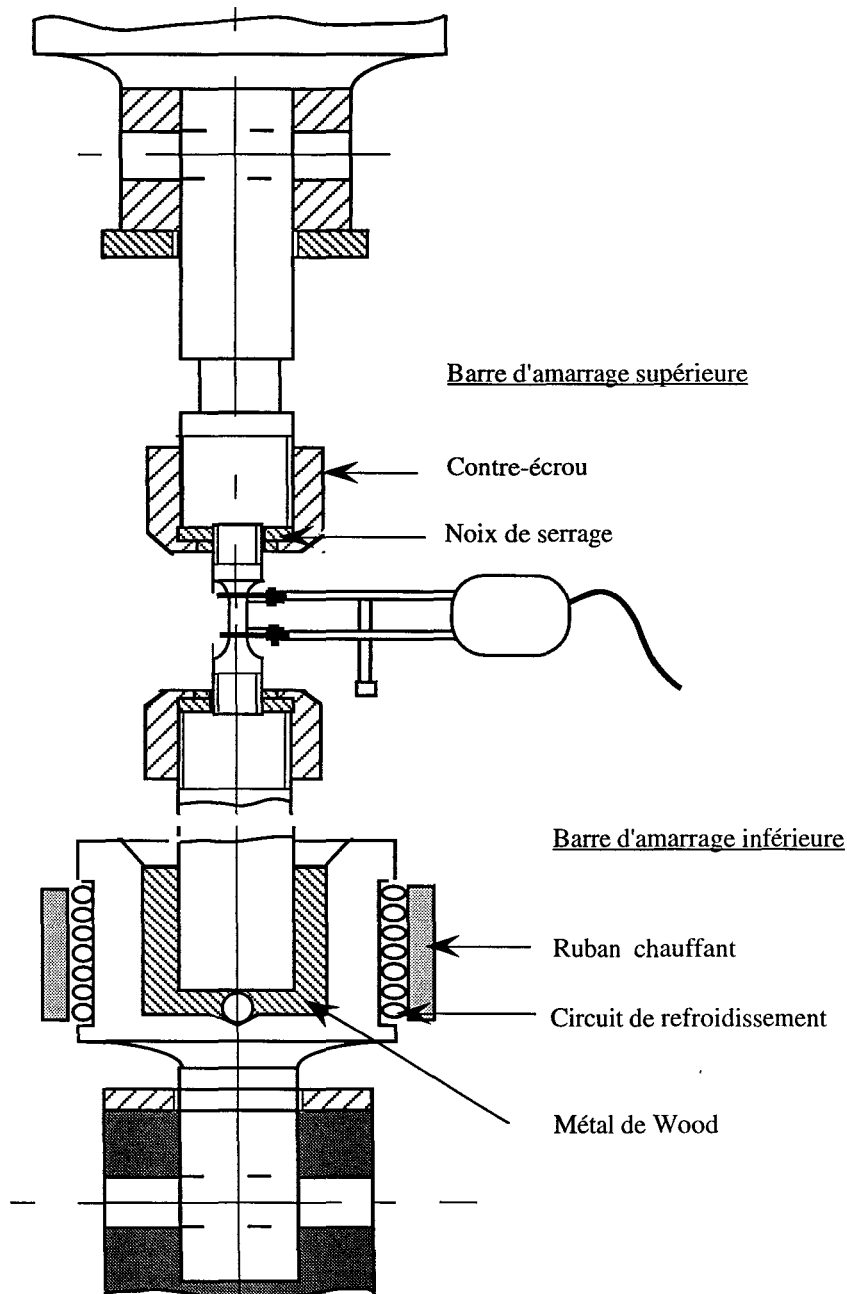
Les éprouvettes sont polies mécaniquement jusqu'au papier 1200, puis électrolytiquement dans les conditions suivantes :

- Acide acétique glacial 90%
- Acide orthophosphorique 10%
- Tension : 27V pendant 2 min.

Elles subissent ensuite un rinçage à l'acétone, puis sont séchées à l'alcool avant d'être installées entre les mors de la machine de fatigue. Pour les essais de fatigue corrosion, nous protégeons au préalable les parties qui ne doivent pas être exposées au milieu corrosif, par une résine de type M-Coat A de la société Vishay Micromesures. Cette résine polyuréthane est inerte chimiquement vis-à-vis du milieu et sèche en 24 heures. Les éprouvettes sont alors montées entre deux mors de fatigue précédemment alignés.

La vitesse de déformation est indexée sur un capteur à lames de longueur de base 10mm et de 1% de capacité maximale de déformation. Ce capteur est posé délicatement sur la surface utile de l'éprouvette et est maintenu par deux élastiques pendant que l'on colle les couteaux sur la surface. Cette méthode permet d'éviter l'indentation de la surface utile de

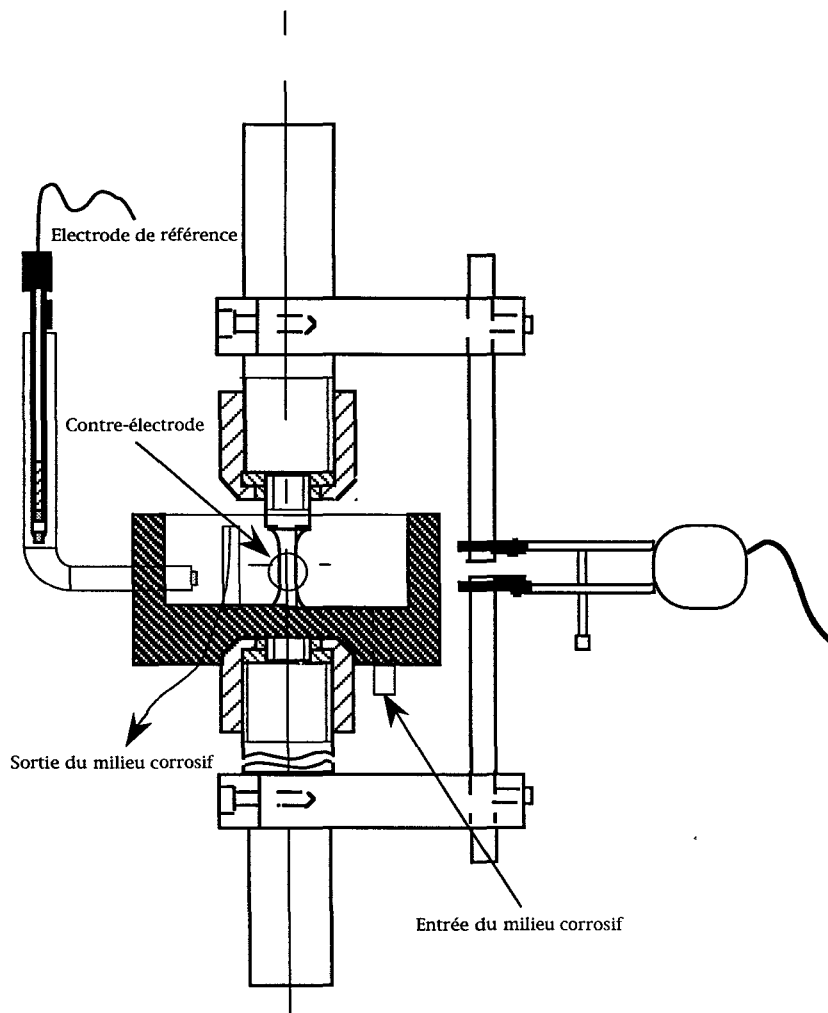
l'éprouvette - cause de concentration de contraintes locales qui pourraient occasionner une rupture prématurée. La colle est composée d'une résine et d'un durcisseur. Elle sert notamment à coller des jauges de déformation sur les structures en service et permet une bonne adhésion des lames de couteaux, même pour de fortes déformations plastiques. Le temps de séchage est d'environ 30 min. L'essai est lancé après retrait des élastiques.



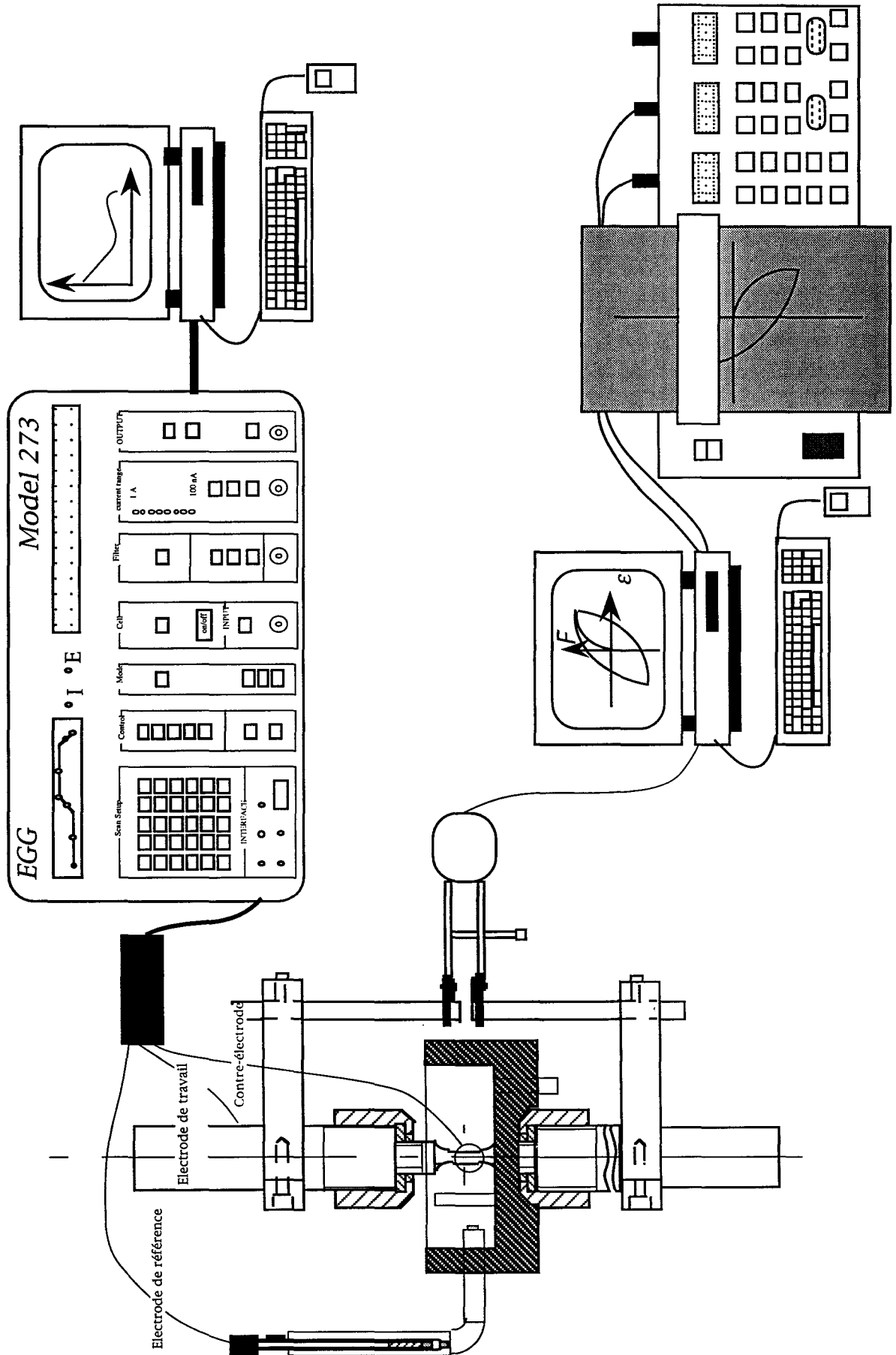
*Fig. V-3 : Montage des éprouvettes de fatigue de l'UR 45N.*

Pour les essais de fatigue corrosion, nous installons l'éprouvette dans une cellule en téflon, munie d'un dispositif à trois électrodes reliées à un potentiostat EGG model 273,

piloté par ordinateur, afin de suivre l'évolution des paramètres électrochimiques en cours d'essais ou de pouvoir imposer un potentiel. Le contrôle de la déformation et de la vitesse de déformation se fait alors par l'intermédiaire d'un capteur situé sur des barres de renvoi à l'extérieur de la cellule (Fig. V-4). Ce capteur a été étalonné précédemment par un autre capteur à lames qui est situé sur l'éprouvette. Ainsi, nous pouvons conserver la même déformation appliquée sur la partie utile de l'éprouvette. On injecte ensuite la solution corrosive par un orifice situé en dessous de la cellule; elle s'évacuera en cours d'essai par un trop plein. Nous avons utilisé environ 5 l de solution par essai avec retour du trop plein dans la solution initiale, le pH et l'oxygénation de la solution sont ainsi maintenus constants pendant toute la durée de l'expérience.



*Fig. V-4 : Montage des éprouvettes en fatigue corrosion : position du capteur sur les barres de renvoi.*



Le schéma du montage et des instruments de mesure servant à collecter toutes les informations qui seront interprétées lors d'un essai de fatigue corrosion est représenté sur la figure précédente. Nous y trouvons un potentiostat associé à un micro-ordinateur qui permet de suivre les paramètres électrochimiques en cours d'essai, et le système de pilotage de la machine de fatigue qui permet de contrôler l'évolution des paramètres mécaniques (boucles contrainte-déformation et évolution de la contrainte en fonction du nombre de cycles).

Nous avons effectué les essais à trois niveaux de déformation. A chacun de ceux ci, le niveau de déformation plastique est calculé, et les courbes de consolidation cyclique enregistrées. La déformation plastique est calculée à chaque cycle et il n'a pas été noté de variation de cette déformation plastique durant toute la durée des essais. Nous analyserons le comportement de l'acier austéno-ferritique en tenant compte de la déformation appliquée.

## **V-2 : Essais de fatigue oligocyclique**

Nous avons étudié au préalable le comportement en fatigue oligocyclique des deux sens de prélèvement de l'acier inoxydable de type UR 45N, afin de déterminer le(s) couplage(s) mécanique(s) qui existe(nt) au sein de notre alliage biphasé. Nous comparerons ces résultats avec ceux obtenus sur l'UR 50 et conclurons sur l'effet de l'azote sur le mode d'amorçage des fissures de fatigue.

### **V-2-1 : Comparaison des deux sens de prélèvement.**

Les résultats des essais effectués sur les éprouvettes prélevées dans le sens Long L et Travers-long T d'une tôle d'acier UR 45N montrent que les courbes de MANSO-COFFIN suivent une évolution parallèle (Fig. V-5) (Chaque point est représentatif de deux essais au minimum).

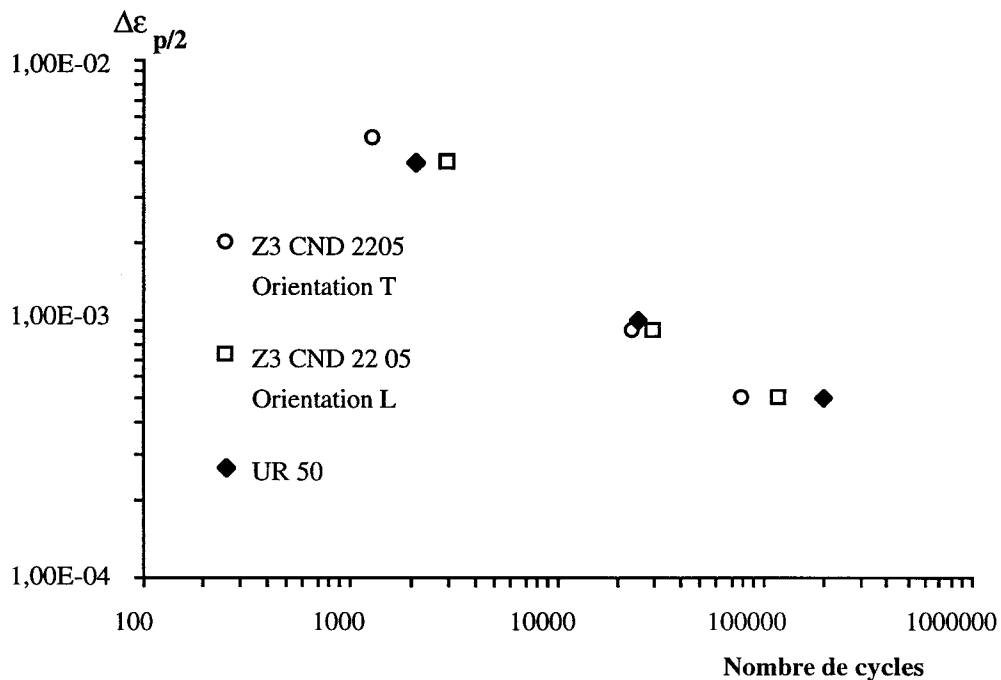
Les courbes de MANSO-COFFIN de l'acier duplex à l'azote (UR 45N) présentent une différence importante avec celles de l'acier sans azote (UR 50). En effet, nous constatons qu'il n'existe pas de rupture dans les courbes de l'UR 45N, alors que cela avait été constaté pour les courbes de l'UR 50. Dans la gamme de déformation plastique étudiée, les aciers duplex à l'azote ne présentent pas le même comportement macroscopique que les aciers sans azote, c'est à dire que l'on ne peut pas clairement distinguer l'influence de l'une ou l'autre phase en fonction du niveau de déformation plastique appliqué. Ce comportement macroscopique différent entre les deux aciers est dû à une participation plus importante de la phase austénitique à la déformation globale de l'alliage. L'azote, concentré dans la phase  $\gamma$ , permet un glissement plan dans cette phase et augmente sa dureté au niveau de celle de la phase ferritique. La phase  $\gamma$  se déforme plastiquement à peu près au même niveau que la

phase  $\alpha$  et ainsi participe avec cette dernière à la déformation plastique à tous les niveaux. Nous n'avons plus, à faible déformation plastique, de comportement tranché de la phase  $\gamma$  comme cela avait été constaté pour l'UR 50.

Les équations des courbes de MANSOON-COFFIN pour les deux sens de prélèvement sont les suivantes :

$$\text{Orientation L : } \Delta\varepsilon_{p/2} = 0,37 N_T^{-0,61}$$

$$\text{Orientation T : } \Delta\varepsilon_{p/2} = 0,34 N_T^{-0,63}$$



*Fig. V-5 : Courbes de MANSOON-COFFIN pour les sens de prélèvement Long et Travers-long de l'UR 45N.*

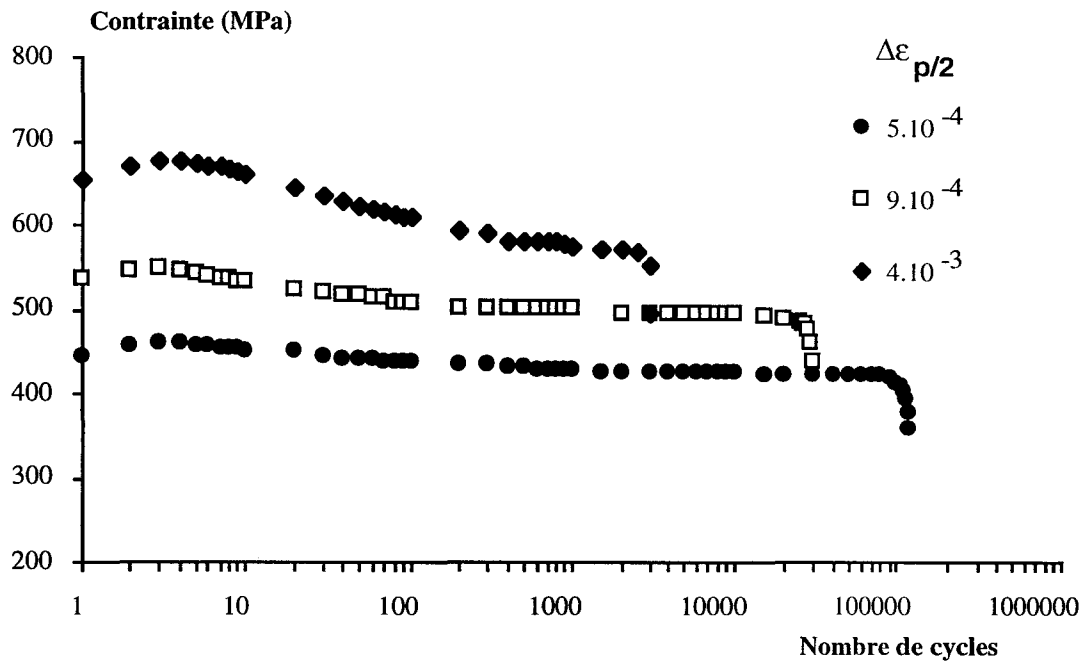
Nous constatons que les éprouvettes d'orientation T possèdent une durée de vie réduite d'un facteur 1,3 par rapport aux durées de vies enregistrées pour les éprouvettes L. Du point de vue de la fatigue, il se confirme qu'une orientation des fibres dans le sens de traction permet un allongement de la durée de vie, mais le comportement global de l'acier austéno-ferritique ne varie pas fondamentalement en fonction de l'orientation choisie.

La valeur des coefficients des courbes de MANSOON-COFFIN diffère de ceux trouvés pour des aciers comprenant un plus fort taux d'azote. SEDDOUKI [1], dans une étude de fatigue sur des aciers duplex de type UR 45N à différents taux d'azote (0,11 et 0,18%),

trouve que le coefficient directeur de la droite de MANSON-COFFIN est, dans le premier cas de  $\Delta\varepsilon_{p/2} = 0,10 N_r^{-0,38}$  et dans le second  $\Delta\varepsilon_{p/2} = 0,43 N_r^{-0,55}$ . Le comportement de ces aciers diffère selon la déformation appliquée et surtout en fonction du taux d'azote. La teneur en azote de la nuance que nous avons utilisé est de 0,132% soit intermédiaire entre les deux nuances précédemment citées. Le comportement de cette nuance est intermédiaire entre les aciers duplex sans azote, résultat similaire à celui décrit par J.M. LARDON [2] (deux pentes), et ceux qui sont les plus alliés, décrits par SEDDOUKI (une seule pente) et VOGT et coll. [3] (à nouveau deux pentes). Nous comparerons les sites d'amorçages de fissures avec les nuances étudiées par ces auteurs (les autres éléments d'alliages étant égaux par ailleurs), la gamme d'azote allant de 0,11% [1] à 0,6% [3].

#### V-2-2 : Comportement mécanique en fonction du niveau de déformation

L'analyse des courbes  $\sigma$ -N (Fig. V-6) montre que cet acier présente un phénomène de durcissement pendant environ 10 cycles, puis un adoucissement jusqu'à la rupture. Ce phénomène est présent quel que soit le niveau de déformation imposé et est identique au phénomène observé pour les aciers inoxydables austénitiques (à tous les niveaux de déformation), ainsi que les aciers austéno-ferritiques sans azote qui présentent le même type de comportement à bas niveau de déformation. Pour les aciers inoxydables biphasés qui contiennent une proportion plus importante d'azote ( $\approx 0,6\%$ ), le phénomène de durcissement-adoucissement s'apparente plus à un simple phénomène d'adoucissement (le durcissement ne concerne que les deux premiers cycles), et le comportement mécanique global est profondément modifié.



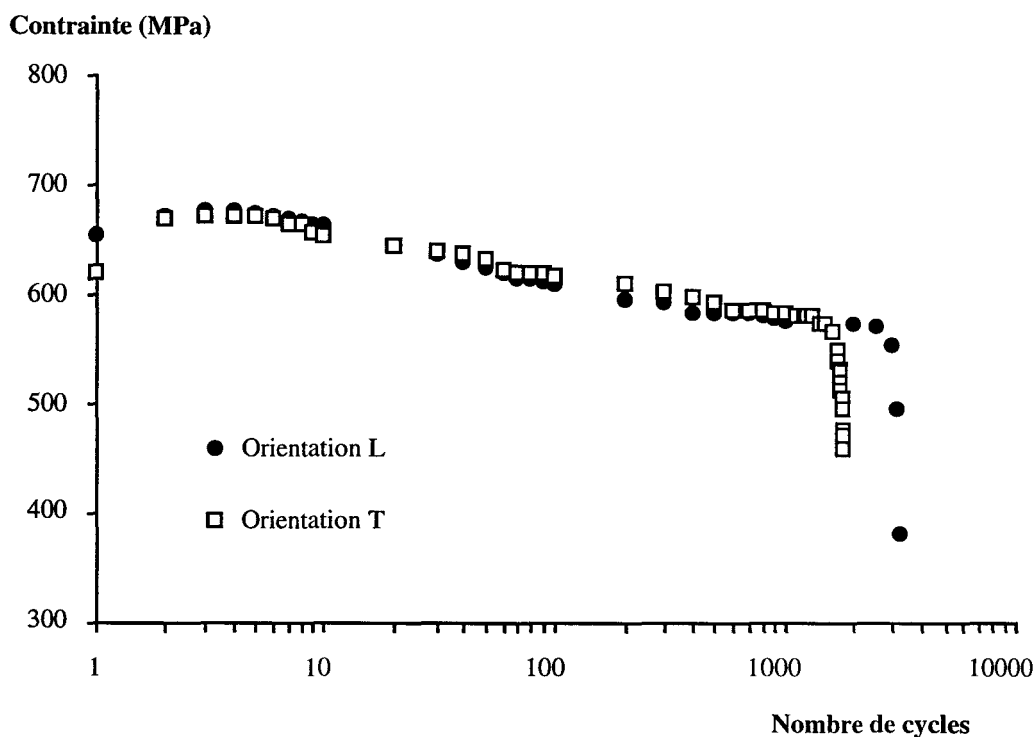
*Fig. V-6 : Courbes  $\sigma$ - $N$  en fonction du niveau de déformation appliquée (orientation L).*

La présence de ce durcissement-adoucissement à haut niveau de déformation est un fait nouveau en ce qui concerne les aciers austéno-ferritiques. La présence d'azote et l'augmentation de dureté qui en découle pour la phase  $\gamma$  des alliages biphasés, permet à celle-ci de participer plus activement à la déformation de l'alliage. Cette participation plus active de la phase austénitique se traduit par un comportement globalement austénitique à tous les niveaux de déformation. Mais cela ne veut pas dire que la phase  $\alpha$  n'est pas déformée; elle participe à la déformation mais n'impose plus son comportement à celui de l'alliage comme cela était le cas pour le duplex sans azote à haut niveau de déformation. Pour une teneur en azote de 0,15% (VOGT et coll.) ou de 0,18% (SEDDOUKI) le phénomène de durcissement-adoucissement est toujours présent, mais les explications sur les sites d'amorçages des fissures diffèrent suivant les auteurs. Dans le cas de l'acier duplex à 0,15% N, les auteurs montrent que l'amorçage se produit dans la phase austénitique à tous les niveaux de déformation malgré une dureté équivalente entre les deux phases. Dans le second cas (0,18% N) l'amorçage se produit dans la phase ferritique à bas niveau de déformation et à haut niveau de déformation les deux phases accommodent ensemble la déformation plastique, ce qui augmente la durée de vie de l'alliage (par rapport à un alliage sans azote) car la phase austénitique à l'azote présente une déformation plus homogène.

L'allure des courbes  $\sigma$ - $N$  ne varie pas avec l'orientation des éprouvettes (Fig. V-7). Quelle qu'ait été la déformation appliquée, la contrainte maximale en traction et son évolution entre les deux orientations L et T restent quasiment identiques. La différence en



terme de durée de vie est sensible et s'explique au niveau de la propagation des fissures de fatigue comme nous le verrons plus loin.



*Fig. V-7 : Comparaison des orientations L et T sur l'allure des courbes  $\sigma-N$  ( $\Delta\varepsilon_{p/2} = 4.10^{-3}$ ,  $\varepsilon = 10^{-2} s^{-1}$ ).*

Les aciers avec et sans azote se comportent de manière identique à faible niveau de déformation. Nous observons une durée de vie quasiment identique, avec un amorçage des fissures dans la phase austénitique. La contrainte à mi-durée de vie est cependant supérieure de 40 MPa pour l'UR 45N par rapport à l'UR 50. Globalement nous pouvons donc dire, que l'acier avec azote possède un meilleur comportement vis-à-vis de la fatigue aux faibles déformations plastiques.

En ce qui concerne les déformations plus importantes, nous avons montré que la phase austénitique participait de façon notable à la déformation globale de l'UR 45N. Nous constatons de plus que la durée de vie de l'UR 45N est plus importante que celle enregistrée pour l'UR 50. Nous pouvons ajouter que la contrainte enregistrée à la moitié de la durée de vie des éprouvettes est plus importante pour l'UR 45N que pour l'UR 50. Nous pouvons donc conclure que l'UR 45N présente aux fortes déformations un meilleur comportement que son homologue sans azote.

Du point de vue macroscopique, l'acier duplex allié à l'azote présente donc un avantage sur son homologue sans azote, quel que soit le niveau de déformation, surtout au niveau de la contrainte maximale admissible.

### V-2-3 : Étude de l'amorçage et de la propagation des fissures de fatigue

Nous avons étudié l'amorçage et la propagation des fissures de fatigue par microscopie électronique à balayage (PHILIPS SEM 505 et 525). Le système E.D.A.X., couplé au PHILIPS SEM 525 nous permettra de doser les éléments Cr, Mo, et Ni dans chacun des grains afin de déterminer sa structure ( $\alpha$  ou  $\gamma$ ). Pour chaque niveau de déformation nous avons observé la localisation des amorces de fissures et nous pouvons affirmer que :

- A faible niveau de déformation plastique, les fissures s'amorcent dans les bandes intenses de glissement de la phase austénitique, la phase ferritique n'étant pratiquement pas déformée (Fig. V-8).



*Fig. V-8 : Amorçage des fissures à faible niveau de déformation  
( $\Delta\epsilon_p/2 = 5 \cdot 10^{-4}$ ,  $\epsilon = 10^{-2} s^{-1}$ ).*

- A haut niveau de déformation, les deux phases sont déformées plastiquement, et l'amorçage a lieu à la fois de manière intergranulaire et transgranulaire dans les deux phases. Nous notons néanmoins que la phase austénitique est plus déformée que la phase ferritique (Fig. V-9). Cette déformation plastique des deux phases de l'alliage ne s'accompagne pas d'un maclage à l'intérieur de la phase ferritique. Les traces de glissement observées dans la phase

ferritique sont représentatives d'un comportement "basse température". Aucune trace de maclage macroscopique n'a été décelée sur les premiers cycles (quelle que soit l'orientation) et aucune trace de maclage au niveau microscopique n'a non plus été observée. Ce point confirme les déductions que nous avons pu faire sur la sensibilité au maclage de la phase ferritique à l'azote au chapitre III. Dans le cas de l'acier austéno-ferritique, une taille de grains de 10 à 30  $\mu\text{m}$  et une texture d'origine cristallographique ( $\langle 110 \rangle$  dans la direction de traction L ou T) nous permet de conclure que la déformation ne se fera pas par maclage, malgré un comportement "basse température". La phase ferritique se déforme par glissement de type "pencil glide".



*Fig. V-9 : Amorçage des fissures à haut niveau de déformation  
( $\Delta\varepsilon_{p/2} = 4.10^{-3}$ ,  $\varepsilon = 10^{-2,5-1}$ ).*

Ces observations microfractographiques confirment les observations macroscopiques effectuées sur les courbes  $\sigma$ -N. La phase austénitique prend, dans le cas des aciers à l'azote, une part active à la déformation plastique à tous les niveaux de déformation. La localisation de l'amorçage des fissures dans la phase austénitique à tous les niveaux de déformation est une nouveauté pour les aciers austéno-ferritiques. Un résultat analogue a été trouvé par VOGT et coll. pour une nuance de type Z3 CND 22 05 alliée à 0,18% d'azote, alors que pour des nuances plus faiblement alliée (0,11 et 0,15%), SEDDOUKI a montré que l'amorçage se faisait principalement dans la phase ferritique à faible niveau de déformation ( $\Delta\varepsilon_t \leq 1,4\%$ ) et dans les deux phases à plus haut niveau de déformation ( $\Delta\varepsilon_t \geq 1,4\%$ ). Cette comparaison

avec d'autres nuances à l'azote montre que la zone de pourcentage d'élément d'alliage qui est étudiée ( $0,11\% \leq \%N \leq 0,18\%$ ) est critique car la dureté des deux phases est équivalente, et que selon le mode d'élaboration cela peut conduire à deux comportements radicalement différents au niveau des sites d'amorçage des fissures de l'alliage biphasé. Par contre, le comportement "très austénitique" d'une nuance à 0,6% N ne peut être discuté[3]. La propagation des fissures s'effectuant dans ce cas par clivage de la phase  $\gamma$  et microstries dans la phase  $\alpha$ .

En ce qui concerne la propagation des fissures, nous pouvons observer sur la figure V-10 suivante, d'une part la présence de stries de fatigue sur tout le faciès et d'autre part, la présence de nombreuses fissures interphases que nous appellerons fissures secondaires. L'existence de ces fissures témoigne de la difficulté de franchissement que représente le joint de phase lors de la fissuration par fatigue. Nous remarquons aussi la présence de fissures à l'intérieur de la même phase, sans qu'il soit possible de déterminer si elle se produit aux joints de grains ou de manière transgranulaire.



*Fig. V-10 : Propagation de fissures de fatigue ( $\Delta\varepsilon_{p/2} = 10^{-3}$ , Orientation T).*

La présence de fissures secondaires, et la différence de durée de vie entre les deux orientations (réduction d'un facteur 1,3) nous ont fait étudier l'influence de la texture morphologique sur le front de propagation de la fissure principale. Pour cela nous avons

étudié le nombre d'intersections de joints de phase rencontrés par la fissure lors de sa progression. Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

	Nombre de joints $\alpha/\gamma$ par unité de longueur
Orientation L	180 / mm
Orientation T	130 / mm

Entre les deux orientations, le nombre de joints de phases rencontrés diffère d'un facteur 1,3. L'écart entre le nombre de joints rencontrés pour les deux orientations est le même que celui constaté au niveau des durées de vie. Ceci va dans le sens de la différence constatée au niveau de la durée de vie qui est essentiellement due à une différence au niveau de la propagation des fissures. La texture morphologique joue donc un rôle dans les mécanismes de fissuration par fatigue des aciers duplex avec azote. L'amorçage des fissures étant identique pour les deux orientations, c'est dans la phase de propagation que se crée la différence (nous en reparlerons en fatigue-corrosion).

#### V-2-4 : Conclusion : Effet de l'azote

Nous avons étudié le comportement en fatigue oligocyclique d'un acier inoxydable austéno-ferritique allié à 0,132% d'azote. Nous avons pu mettre en évidence différents résultats :

-1) La résistance à la fatigue du duplex à l'azote est plus importante que celle de son homologue sans azote. La participation plus importante de la phase austénitique (glissement plan favorisé par l'azote) à la déformation globale de l'alliage à tous les niveaux de déformation joue un rôle dans les mécanismes d'amorçage des fissures. Malgré cette participation, l'examen de la surface de l'éprouvette en microscopie électronique, nous permet de montrer que c'est la phase  $\alpha$  qui fissure en premier à haut niveau de déformation et que c'est la phase  $\gamma$  qui fissure à bas niveau. Ce comportement reste similaire à celui des aciers duplex sans azote.

-2) La phase ferritique ne se déforme pas par maillage, mais elle possède encore un comportement "basse température". Ce point avait été prévu par l'étude sur la phase ferritique seule (§ chap III), et par une analyse de la texture cristallographique réalisée sur la phase  $\alpha$  dans l'acier austéno-ferritique.

-3) Pendant la propagation des fissures, les joints de phases constituent des obstacles très importants à la fissuration. La différence de densité de joints de phases  $\alpha/\gamma$  entre les deux

orientations L et T permettent d'expliquer l'écart constaté au niveau de la durée de vie des éprouvettes. L'existence d'une texture morphologique influe sur les durées de vies en fatigue mais pas sur les mécanismes d'amorçage.

L'acier austéno-ferritique à 0,132% N que nous avons testé en fatigue présente un comportement intermédiaire entre la nuance à 0,007% N et celle qui contient 0,6% N. Ce résultat n'est pas étonnant. Par contre, elle se différencie du comportement de certains aciers duplex de composition chimique équivalente qui comprennent une teneur en azote comparable (entre 0,11% et 0,18%). D'après nos résultats, le comportement de cet acier se rapproche de celui de l'acier biphasé à 0,18% N. Nous mettrons à part les résultats obtenus sur les aciers à 0,11% et 0,15% N pour lesquels l'auteur a conclu que la phase ferritique "pilote" la déformation globale de l'acier. Nous pouvons conclure de cette comparaison que des teneurs d'azote comprises entre 0,13% et 0,2% représentent une gamme critique pour le comportement mécanique en fatigue des aciers biphasés de type Z3 CND 22 05. Cette gamme de taux d'azote représente la zone pendant lequel les duretés des phases austénitiques et ferritiques sont équivalentes ou très peu différentes.

Nous tiendrons compte de ces différents résultats constatés sur les mécanismes d'amorçage et de propagation des fissures de fatigue, ainsi que des différents résultats obtenus sur les couplages galvaniques au chapitre IV pour interpréter les essais réalisés en fatigue corrosion dans un milieu NaCl 30g/l à pH = 6,5 à différents potentiels (libre et cathodique).

### **V-3 : Essais de fatigue corrosion à potentiel libre**

Ces essais ont lieu dans un milieu NaCl 30g/l, à pH = 6,5, et à température ambiante selon le mode opératoire décrit en V-2. Les niveaux de déformation et la vitesse de déformation sont identiques à ceux choisis pour la fatigue.

#### **V-3-1: Essais de fatigue corrosion.**

Les pentes des droites de MANSION-COFFIN sont identiques pour les deux sens de prélèvements et quasiment égales à celles de cet acier en fatigue oligocyclique à l'air (Fig. V-11).

$$\text{Sens long :} \quad \Delta \varepsilon_{p/2} = 0,45 N_r^{-0,61}$$

$$\text{Sens travers :} \quad \Delta \varepsilon_{p/2} = 0,40 N_r^{-0,62}$$

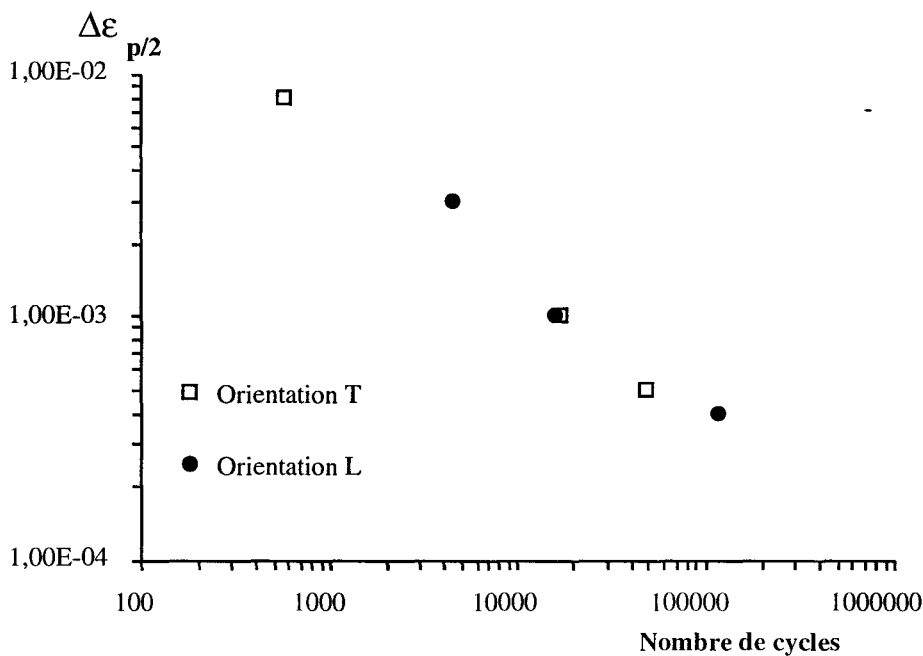


Fig. V-11 : Courbes de MANSOON-COFFIN pour les deux orientations L et T en fatigue-corrosion ( $\dot{\epsilon} = 10^{-2} s^{-1}$ , NaCl 30 g/l, pH = 6,5).

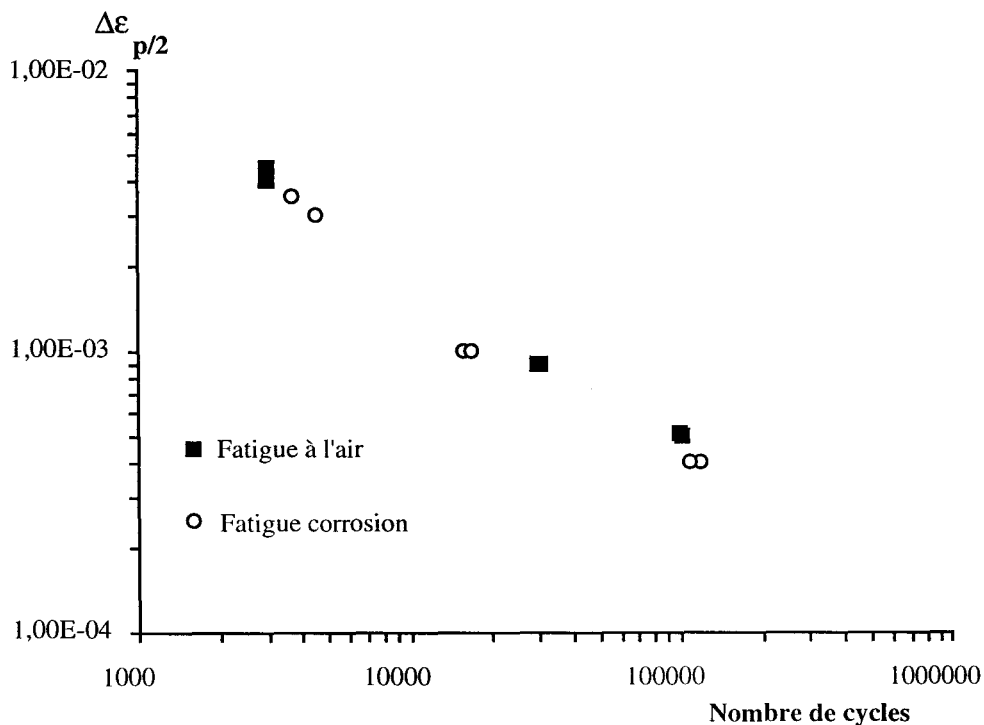
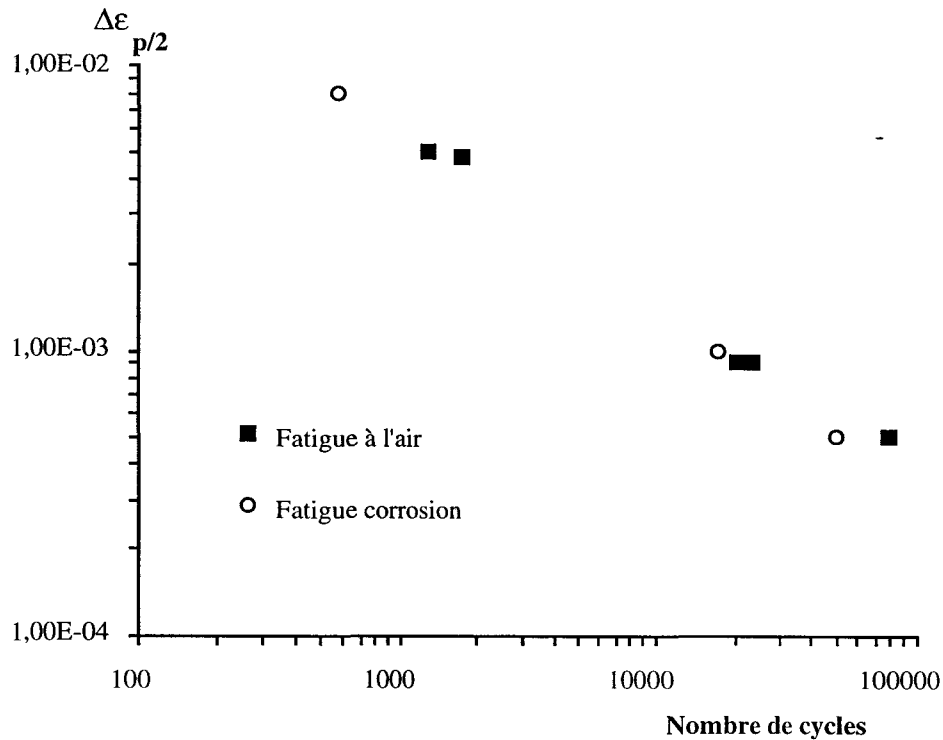


Fig. V-12 a) : Comparaison des courbes de MANSOON-COFFIN à l'air et en milieu corrosif ( $\dot{\epsilon} = 10^{-2} s^{-1}$ , NaCl 30 g/l, pH = 6,5) pour l'orientation L



*Fig. V-12 b) : Comparaison des courbes de MANSON-COFFIN à l'air et en milieu corrosif ( $\dot{\epsilon} = 10^{-2} s^{-1}$ ,  $NaCl$  30 g/l,  $pH = 6,5$ ) pour l'orientation  $T$*

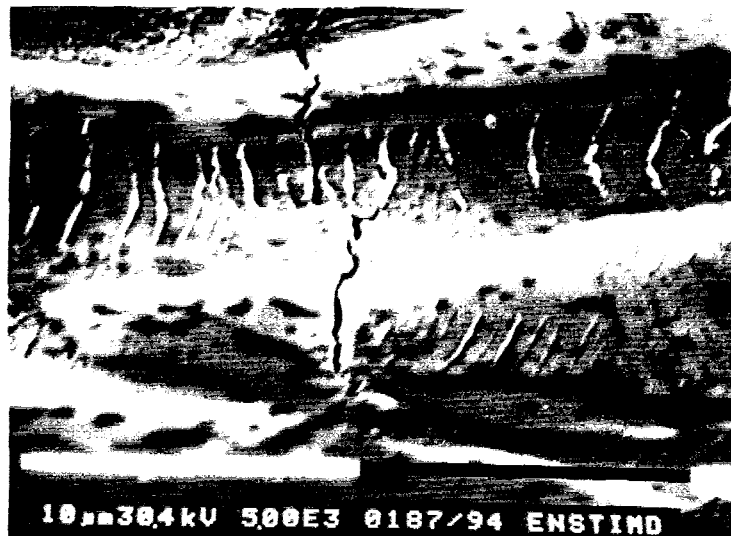
En comparant les valeurs de durées de vies à l'air et celles en milieu corrosif, nous pouvons constater une réduction d'un facteur 2 en faveur des essais de fatigue à l'air. Cette réduction est quasi-constante sur toute la zone de déformation plastique testée. Ceci est corroboré par le fait que les pentes des courbes de MANSON-COFFIN sont identiques à l'air comme en milieu corrosif (Fig. V-12 a) et b)).

Macroscopiquement, la réduction de durée de vie est identique à celle observée sur les aciers duplex sans azote, puisque pour l'acier de type UR 50, on notait une différence de durée de vie d'un facteur 2 entre les essais à l'air et en milieu corrosif, à haut et bas niveau de déformation [2].

### V-3-2 : Amorçage et propagation des fissures de fatigue corrosion

L'amorçage des fissures de fatigue corrosion s'effectuent dans les mêmes sites que pour la fatigue à l'air. C'est à dire que nous observons un amorçage dans les deux phases à haut niveau de déformation (Fig. V-13) et dans la phase austénitique uniquement à bas niveau de déformation (Fig. V-14).





*Fig. V-13 : Amorçage des fissures de fatigue-corrosion dans les deux phases à haut niveau de déformation.*



*Fig. V-14 : Amorçage des fissures de fatigue-corrosion dans la phase  $\gamma$  à bas niveau de déformation.*

Soulignons cependant que sur le fût des éprouvettes des fissures s'amorcent sur des piqûres situées dans la phase austénitique de l'alliage (Fig. V-15). La présence de ces piqûres (1 ou 2 par éprouvette), qui contredit le résultat obtenu sur les courbes potentiocinétiques, atteste que la présence conjointe d'une sollicitation mécanique et d'une sollicitation électrochimique, peut faire changer les conditions locales de stabilité du film passif et provoquer un amorçage prématuré de piqûres. Mais ce n'est ici, en aucun cas, le mode principal d'amorçage des microfissures de fatigue corrosion à potentiel libre.



*Fig. V-15 : Amorçage d'une fissure en fatigue corrosion à partir d'une piqûre dans la phase austénitique ( $\dot{\epsilon} = 10^{-2} s^{-1}$ ,  $NaCl$  30 g/l,  $pH = 6,5$ ).*

En ce qui concerne la propagation, les observations du faciès de rupture (Fig. V-16) montrent que les joints de phases sont nettement plus marqués que lors des essais de fatigue. La fissuration interphase secondaire est très importante. L'effet du milieu corrosif se renforce quand les fissures sont arrêtées aux joints de phases. Le milieu corrosif sert ici d'aide au franchissement des obstacles que constitue les joints de phases et permet à la fissure principale, une fois amorcée, de progresser plus rapidement. C'est un effet de cinétique de propagation de fissure qui permet de rendre compte de la différence de durée de vie entre les essais de fatigue et les essais de fatigue corrosion à potentiel libre. Nous reprendrons ce point plus en détail dans la discussion.



*Fig. V-16 : Faciès de rupture d'une éprouvette rompue en fatigue corrosion à potentiel libre ( $\dot{\epsilon} = 10^{-2} s^{-1}$ , NaCl 30 g/l, pH = 6,5).*

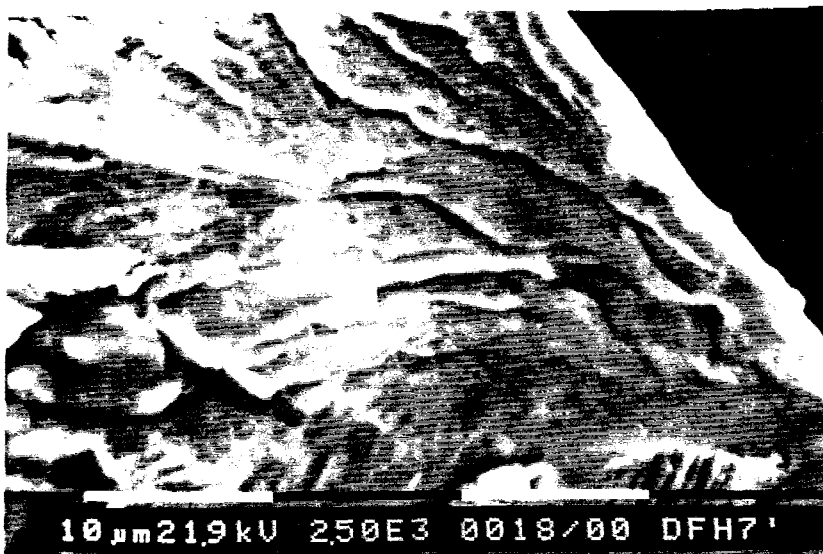
#### **V-4 : Essais de fatigue corrosion sous potentiel cathodique**

Les aciers comportant une certaine proportion de phase ferritique devrait être sensibles à la fragilisation par l'hydrogène. Nous avons donc testé ici l'influence de l'application d'un potentiel cathodique sur le mode de déformation de l'UR 45N. Ce potentiel était situé à -1000mV / ESS, potentiel auquel la réaction de réduction du proton est prépondérante.

Nous observons que la durée de vie est inférieure d'un facteur 1.3 par rapport à la durée de vie enregistrée dans les conditions de potentiel libre, et réduite de 2,5 par rapport à l'air. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

	$4 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Air	3000	30000	120000
Potentiel libre	1600	15000	80000
Potentiel cathodique	1200	12000	-

Les observations du faciès de rupture montrent que les fissures secondaires très marquées que nous avons observées dans le cas de la fissuration sous potentiel libre, ne sont ici plus visibles. Ceci traduit un changement dans le mode de propagation des fissures sous chargement d'hydrogène cathodique. Les fissures s'amorcent dans la phase ferritique fragilisée (Fig. V-17), et ce mode de fissuration a une influence sur le mode de fissuration de l'austénite adjacente. En effet, nous observons une rupture de type fragile dans la phase  $\alpha$  avec des microfacettes dans la phase  $\gamma$  (Fig. V-18). Cet aspect de la fissuration rappelle très fortement la fissuration que nous avons observée sur un acier austénitique allié à l'azote (317LN) en corrosion sous contrainte dans le réactif de Scheil (cf Chap. II). La microfissuration discontinue obtenue en C.S.C. (à potentiel libre ou cathodique) présente le même aspect que celle obtenue en fatigue corrosion sous potentiel cathodique, même si, dans ce dernier cas, le caractère cyclique de la sollicitation mécanique favorise l'aspect très cristallographique de la fissuration. La longueur des microfissures (env. 1  $\mu\text{m}$ ) est un autre point de concordance entre les deux modes de fissuration de la phase austénitique.



*Fig. V-17 : Amorçage des fissures de fatigue corrosion sous potentiel cathodique dans la phase ferritique.*

Si le mode de rupture par clivage de la phase ferritique n'est pas surprenant sous hydrogène cathodique, l'influence de ce clivage sur la fissuration de l'austénite est un résultat inattendu. En effet, nous retrouvons, en fatigue-corrosion sous potentiel cathodique, des faciès de rupture de la corrosion sous contrainte d'aciers inoxydables austénitiques en milieu chloruré bouillant (cf. chap II). Malgré un changement dans le mode de fissuration de cet acier sous potentiel cathodique, la réduction de durée de vie par rapport aux essais effectués sous potentiel libre n'est pas très importante.



*Fig. V-22 : Propagation des fissures de fatigue corrosion sous potentiel cathodique : Influence du clivage de la ferrite sur le mode de rupture de l'austénite.*

## **V-5 : Discussion**

Nous avons montré à travers ces résultats que l'aspect de la fissuration en fatigue de l'acier austéno-ferritique de type UR 45N à 0,132 % N dépend des conditions agressives de son environnement.

Le comportement global en fatigue à l'air de l'alliage est de type austénitique, ce qui veut dire que l'amorçage des fissures est fortement influencé par la déformation plastique de la phase austénitique. Cette phase, alliée à l'azote, est devenue suffisamment dure pour participer à la déformation plastique à tous les niveaux de déformations et imposer son comportement macroscopique au duplex. Ceci est un avantage des aciers austéno-ferritiques à l'azote car la déformation plastique des aciers austénitiques à l'azote se fait par glissement plan. Le glissement est plus réversible et la durée de vie est augmentée. La présence de macles dans la phase ferritique n'a pas été décelée, ce qui est important pour les essais de fatigue corrosion. Nous n'aurons pas de dissolution anodique localisée à l'intérieur des macles, ce qui avait induit un amorçage précoce des fissures de fatigue corrosion.

Lors de la propagation des fissures, nous avons remarqué la présence de nombreuses fissurations interphases et un certain nombre en intergranulaire. Ceci tend à montrer que les joints de phases  $\alpha/\gamma$  constituent les obstacles les plus importants à la fissuration. Ce point est corroboré par l'étude du comportement en fatigue des deux sens de prélèvements. Le sens Travers présente en effet une réduction de durée de vie d'un facteur 1,3 par rapport au sens Long. En étudiant le nombre de joints de phases rencontrés par la fissure principale lors de sa progression, nous remarquons que le rapport entre les deux densités linéiques de joints est du

même ordre de grandeur que la réduction de durée de vie. Nous trouvons 180 joints/mm pour l'orientation L et 150/mm pour l'orientation T. Le rapport entre ces deux orientations est de 1,2. C'est donc au stade de la propagation des fissures que l'écart final enregistré sur la durée de vie se crée entre les deux orientations. Ce point est corroboré par une étude de MARROW et KING [4-5] qui ont montré sur un acier plus allié (24,4% Cr, 6,8% Ni, 3,7% Mo, 0,21% N) que la vitesse de propagation des fissures dépendait fortement de l'orientation des éprouvettes. Ils ont d'ailleurs montré que le sens Travers était le plus sensible car c'est celui qui possède le moins de joints  $\alpha/\gamma$ . A l'inverse, le sens travers-court présente les vitesses de fissuration les moins rapides car la densité de joints  $y$  est la plus élevée :

- ⇒ **La phase austénitique joue un rôle prépondérant dans l'amorçage des fissures.**
- ⇒ **La texture morphologique joue un rôle prépondérant dans la propagation des fissures.**
- ⇒ **La texture cristallographique de la phase ferritique ne permet pas la déformation par maclage mais par glissement "basse température", donc un amorçage de fissures retardé.**

Dans le cas de la fatigue corrosion à potentiel libre, l'amorçage des fissures s'effectue de manière identique à l'air. Un effet de couplage électrochimique entre les deux phases n'a pas pu être montré de façon très nette. L'influence d'un tel couplage aurait dû conduire à une durée de vie identique entre fatigue et fatigue-corrosion comme cela a été montré par J.M. LARDON [2]. Ce couplage était d'ailleurs très faible en conditions de corrosion pure (cf Chap IV). L'amorçage des fissures s'effectue quelquefois sur des piqûres dans la phase austénitique. Ces piqûres sont dues, soit à la présence d'impuretés dans le métal, soit à un changement local des conditions électrochimiques dû à la présence de la contrainte.

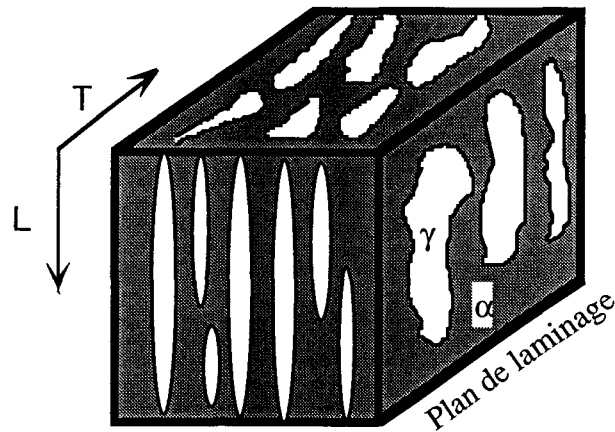
La propagation des fissures s'accompagne ici aussi d'une fissuration secondaire plus marquée que dans le cas de la fatigue à l'air. Cette fissuration secondaire est marquée par l'effet de la corrosion lors de l'arrêt de la fissure principale sur un joint de phase. Ceci nous montre l'effet "retardateur" du franchissement des joints de phase sur la propagation des fissures. La dissolution anodique aide à franchir ces joints, ce qui provoque une avancée plus rapide des fissures et une durée de vie moins importante que dans le cas des essais à l'air. Un écart compris entre 1,8 et 2 est observé entre les essais à l'air et en milieu corrosif à potentiel libre. MARROW et KING ont eux aussi noté une différence de vitesse de propagation de fissures entre les essais de fatigue et de fatigue corrosion, mais ils ont montré que cette augmentation de vitesse est due à un clivage transgranulaire de la ferrite, assisté par

l'hydrogène. La différence de vitesse observée est plus importante que dans notre cas (facteur 2,5 à 3). La composition chimique et notamment la proportion d'azote (0,21% mass.) est certainement responsable du comportement différent de ces deux aciers vis-à-vis de la fatigue corrosion.

- ⇒ **La phase austénitique joue un rôle prépondérant dans l'amorçage des fissures.**
- ⇒ **La texture morphologique joue un rôle prépondérant dans la propagation des fissures.**

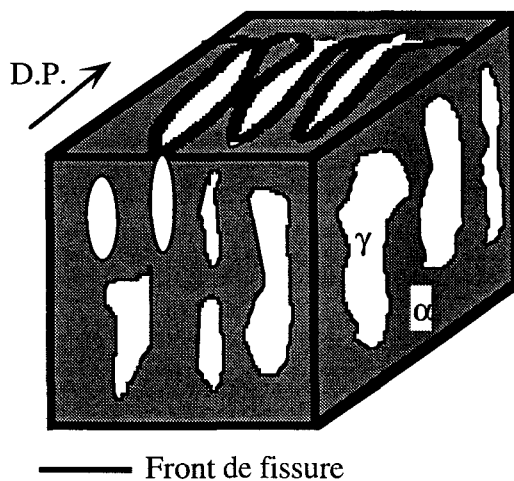
L'amorçage des fissures de fatigue-corrosion à potentiel cathodique est dû à un clivage transgranulaire induit par l'hydrogène dans la phase ferritique. Ce type d'amorçage est commun à tous les aciers ferritiques testés en présence d'hydrogène. Par contre, la propagation des fissures présente un aspect différent de celui observé en fatigue-corrosion à potentiel libre. La présence de fissuration transgranulaire par clivage de la phase  $\alpha$  est accompagnée par la micro-fissuration de la phase  $\gamma$  adjacente. L'aspect de cette micro-fissuration rappelle fortement le comportement de la phase  $\gamma$  alliée à l'azote dans des conditions de C.S.C. en milieu chloruré chaud (micro-facettes). La formation de ces micro-facettes peut être due à deux phénomènes : 1) une rupture localisée de la phase austénitique par fatigue-corrosion assistée par l'hydrogène (la déformation cyclique appliquée permettant d'expliquer la formation de ces micro-facettes) ou 2) une rupture très localisée par corrosion sous contrainte de la phase  $\gamma$  (nous avons démontré au chapitre II que les aciers inoxydables austénitiques sont sensibles à un effet de l'hydrogène dès qu'un défaut était créé). Néanmoins, ce point traduit la localisation du phénomène de fatigue-corrosion, localisation déjà enregistrée pour les aciers austénitiques en C.S.C.

De plus, le comportement de cet alliage est dépendant de la texture morphologique comme pour les autres essais, mais la raison est différente. En effet, dans le cas de la fatigue et de la fatigue-corrosion à potentiel libre, ce sont les joints de phases et leurs fréquences de rencontre avec la fissure principale qui sont responsables de la vitesse de fissuration et de la durée de vie. Dans le cas de la fatigue corrosion sous potentiel cathodique, il faut relier la durée de vie à la morphologie des phases rencontrées par la fissure principale. La figure V-19 suivante représente de façon schématique la texture morphologique rencontrée dans notre alliage. L et T représentent les sens de prélèvement de nos éprouvettes.



*Fig. V-19 : Représentation schématique de la texture morphologique de nos éprouvettes.*

La morphologie des phases qui est rencontrée par la fissure principale diffère selon le sens de prélèvement. Dans le cas des éprouvettes prélevées dans le sens travers, les phases rencontrées sont allongées et fines dans le sens de laminage, alors que dans le sens L, elles sont allongées mais moins fines. Lorsque le clivage cyclique de la phase ferritique, dû à la diffusion rapide de l'hydrogène, intervient, la fissure se propage rapidement. Elle se bloque alors aux joints de phases. En fond de fissure se produit alors une diffusion lente de l'hydrogène dans la phase austénitique (par l'intermédiaire des dislocations), qui, accompagnée de la déformation cyclique appliquée, produit une micro-fissuration à l'échelle microscopique. Dans le cas des éprouvettes prélevées dans le sens travers, le nombre de joint de phases rencontrés et la morphologie allongée des zones ferritiques font que la fragilisation de la phase  $\gamma$  est rapide, car la diffusion de l'hydrogène peut s'effectuer par deux côtés pour chaque zone austénitique (Fig. V-20).



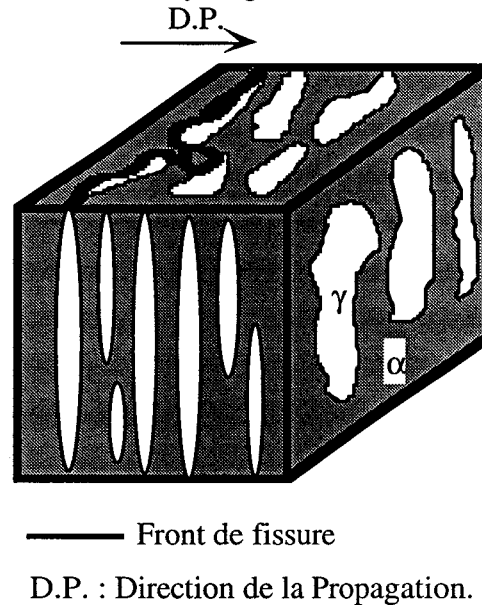
— Front de fissure

D.P. : Direction de la Propagation.

*Fig. V-20 : Schéma du front de fissure en fatigue corrosion sous hydrogène cathodique pour les éprouvettes prélevées en sens Travers.*



Dans le cas du sens de prélèvement L, les zones austénitiques sont plus importantes en volume et la fragilisation de la phase  $\alpha$  n'entoure pas les grains de  $\gamma$  comme dans le cas précédent (Fig. V-21). La diffusion de l'hydrogène est réduite et la durée de vie prolongée.



*Fig. V-21 : Schéma du front de fissure en fatigue corrosion sous hydrogène cathodique pour les éprouvettes prélevées en sens Long.*

Nous pouvons constater que même si les joints de phases jouent ici encore un rôle important en bloquant l'avancée de la fissure, c'est la diffusion de l'hydrogène dans la phase  $\gamma$  qui tient le rôle déterminant au point de vue de la fissuration globale du duplex sous conditions d'hydrogène cathodique.

- ⇒ **L'amorçage est dû à un clivage transgranulaire de la ferrite assisté par la fragilisation par l'hydrogène.**
- ⇒ **La propagation est discontinue : rapide par clivage dans la ferrite (diffusion rapide de l'hydrogène) et lente par micro-fissuration dans l'austénite par C.S.C. ou micro-clivage cyclique assisté par l'hydrogène (diffusion plus restreinte : échelle microscopique).**
- ⇒ **La texture morphologique des phases joue un rôle dans la vitesse de propagation des fissures.**

## **V-6 : Conclusion**

Nous avons constaté lors de cette étude que la fissuration en fatigue et fatigue corrosion d'un acier austéno-ferritique de type Z3 CND 22 05 allié à 0,132% N est sensiblement différente de celle qui fut constatée sur un acier duplex sans azote. Les modifications enregistrées au sein des couplages, tant mécaniques qu'électrochimiques, ont apporté un comportement macroscopique qui se rapproche plus de celui de sa phase austénitique alors que pour les aciers exempts d'azote le comportement était tranché selon le niveau de déformation appliqué. L'azote, en tant qu'élément d'alliage interstitiel modifie les couplages (en augmentant la dureté et la résistance de la phase austénitique), et collabore de façon efficace à la résistance à la fatigue oligocyclique. Nous avons pu montrer que les sens Travers-Long et Long présentent des durées de vies différentes. Une différence de morphologie et notamment le nombre de joints  $\alpha/\gamma$  rencontrés par la fissure principale permet d'expliquer ces différences de durée de vie. C'est le sens Long qui présente la plus grande densité de joints  $\alpha/\gamma$  qui présente la durée de vie la plus grande. Cette observation couplée au fait que nous avons observé un grand nombre de fissures secondaires interphases nous permet de conclure que dans le cas de notre acier à l'azote, les joints de phase sont des obstacles primordiaux à l'avancée des fissures. Alors que pour les aciers sans azote, c'est la période d'amorçage qui est importante pour juger la durée de vie, il semble que pour les aciers à l'azote, c'est dans la période de propagation que se fait la différence au niveau de la durée de vie finale du matériau.

En fatigue corrosion, le comportement de notre alliage est soumis à l'évolution des couplages électrochimique, qui dans notre cas montre une phase ferritique toujours légèrement cathodique par rapport à la phase austénitique, mais aussi à la difficulté d'amorçage des piqûres dans la phase  $\gamma$ . L'azote permet d'éviter la formation de piqûres et nous avons montré que lorsque des microfissures se forment l'azote a une action bénéfique sur la dissolution en pointe de fissure en formant des ions ammoniums qui empêchent une acidification trop importante en milieu confiné. Ainsi, l'amorçage des fissures de fatigue n'est pas favorisée par la présence du milieu corrosif et la diminution de durée de vie enregistrée lors des essais de fatigue corrosion (tant à potentiel libre qu'à potentiel cathodique) est due à un effet du milieu lors de la propagation de ces fissures. Mais le mode d'action du milieu corrosif est différent selon le potentiel appliqué :

- A potentiel libre, nous observons une présence importante de fissures secondaires aux joints de phase. L'effet du milieu corrosif est de permettre un franchissement plus rapide des joints, et lorsque les fissures sont bloquées à un joint  $\alpha/\gamma$ , nous observons une attaque de ces joints. La texture morphologique (densité de joints de phase) permet donc d'expliquer les différences de durée de vie entre les essais à l'air et les essais en milieu corrosif.

- A potentiel cathodique, nous n'observons plus de fissures secondaires mais une fissuration par clivage de la phase ferritique (assisté par l'hydrogène) et microfissuration dans la phase austénitique (identique à celle observée pour les essais de la phase  $\gamma$  en C.S.C.). La encore, la texture morphologique de l'acier permet d'expliquer le processus de fissuration de l'acier. Mais, ici, c'est la répartition et l'orientation des plages  $\alpha$  et  $\gamma$  par rapport à la direction principale de fissuration qui sont importantes et non plus le densité de joints rencontrés.

La texture morphologique et notamment le nombre de joints de phases  $\alpha/\gamma$  que la fissure peut rencontrer lors de sa propagation (potentiel libre) ainsi que l'aspect du front de fissure (potentiel cathodique) sont les points clefs qui permettent d'expliquer le comportement de l'acier duplex à l'azote que nous avons étudié.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]- A. SEDDOUKI, Thèse, Université de Lille 1, 1994.
- [2]- J.M. LARDON, Thèse de Docteur-Ingénieur, ENSM St Etienne, 1986.
- [3]- J.B. VOGT, H. MESSAI, J. FOCT, Proc of conf "Duplex Stainless Steels'94", Glasgow, 13-16 Nov 1994, à paraître.
- [4]- T.J. MARROW, J.E. KING, Corr. Sci., à paraître.
- [5]- T.J. MARROW, J.E. KING, Revue du comportement des aciers austéno-ferritiques en fatigue-corrosion.

## **Conclusion générale**

L'objectif de ce travail était d'étudier l'influence de l'azote sur le comportement en fatigue-corrosion d'un acier inoxydable austéno-ferritique de type Z3 CND 22 05. Nous avons choisi de présenter les résultats en tenant compte des effets de couplages mécanique et électrochimique qui coexistent à l'intérieur de cet alliage, ce qui nous a amené à étudier séparément les deux phases constituant cet acier. Nous avons montré l'influence que peut avoir l'azote sur le comportement de ce deux phases. Cela nous a permis de mettre en avant plusieurs résultats originaux.

Le durcissement par addition d'azote en solution solide dans la phase austénitique se traduit par une augmentation de la dureté. Nous sommes ici en présence de deux phases  $\alpha$  et  $\gamma$  de duretés quasiment équivalentes (la phase  $\gamma$  restant toutefois légèrement plus molle que la phase  $\alpha$ ). Le couplage mécanique résultant de cette augmentation fait que la phase austénitique participe de façon plus importante à la déformation lors des essais de fatigue oligocyclique (accommodation par durcissement rapide suivi par un adoucissement). Nous avons montré que la tenue en fatigue de ces aciers est alors meilleure que celle de leurs homologues sans azote. Mais les sites d'amorçages des fissures ne sont pas modifiés pour autant :

- À haut niveau de déformation, les deux phases sont déformées plastiquement et les fissures se localisent alors dans la phase ferritique. La phase ferritique ne se déforme toutefois pas par maclage comme pour les aciers sans azote, mais le mode de déformation conserve un aspect très "basse température". L'étude de la phase ferritique seule, en traction et en fatigue, nous a permis de mettre en évidence certains paramètres influençant la déformation par maclage. Un effet de taille de grains et surtout un effet de texture permettent d'expliquer la sensibilité de ces alliages au maclage. L'azote ne joue aucun rôle dans le comportement mécanique de ces aciers inoxydables ferritiques au nickel. Par contre, nous avons pu montrer que l'effet de l'azote sur la cinétique de démixtion de la solution solide à 475°C était loin d'être négligeable. C'est ici, la principale influence de cet élément sur la phase ferritique de l'acier biphasé.

- À bas niveau de déformation, seule la phase austénitique accommode la déformation et c'est dans cette phase que se localise les amorces de fissures de fatigue (la tenue des aciers austénitiques à l'azote est connue depuis quelques années).

La propagation des fissures est, elle, fortement dépendante de la texture morphologique de notre acier. La présence d'une fissuration interphase très importante atteste de l'effet de blocage que produise les joints de phase  $\alpha/\gamma$  à la fissure principale. Cet effet de blocage et la densité linéique des joints permettent d'expliquer la différence de durée de vie constatée entre les deux sens de prélèvement que nous avons testé.

Les essais de fatigue-corrosion réalisés à différents potentiels (libre et cathodique) nous ont permis de montrer que le mode de fissuration de ces alliages à l'azote dépend du potentiel appliqué :

- À potentiel libre, le comportement global de ces alliages reste identique à celui qui a été constaté en fatigue oligocyclique. L'amorçage des fissures de fatigue-corrosion s'effectue de façon identique à l'air. Le couplage cathodique entre les deux phases n'est plus aussi efficace que pour les aciers sans azote. L'étude électrochimique a montré que ce couplage existe mais est extrêmement faible (quelques centaines de  $nA/cm^2$ ). La propagation de ces fissures présente, quant à elle, un aspect similaire à celui constaté en fatigue, avec cependant une fissuration interphase plus marquée du fait de l'action de la corrosion.

- À potentiel cathodique, nous avons constaté un changement radical dans les sites d'amorçage et dans le mode de propagation des fissures, sans pour autant que cela ait une influence trop importante sur la durée de vie. L'amorçage des fissures s'effectue dans la phase ferritique car cette phase est la plus sensible à la fragilisation par l'hydrogène. L'étude de la propagation montre un aspect différent de celui qui fut constaté à potentiel libre. Nous avons constaté la disparition de la fissuration secondaire interphase  $\alpha/\gamma$ . La fissuration se produit maintenant par clivage cyclique assisté par l'hydrogène dans la phase ferritique et la phase  $\gamma$  adjacente est rompue, soit par micro-clivage cyclique de la phase  $\gamma$  assisté par l'hydrogène, soit par C.S.C. assistée par la localisation de l'hydrogène en pointe de fissure et son transport par les dislocations dans la phase  $\gamma$ . Les micro-facettes (taille d'environ  $1\mu m$ ) constatées dans la phase  $\gamma$  en fatigue-corrosion sous potentiel cathodique rappellent très fortement celles que nous avons pu mettre en évidence sur les aciers austénitiques (avec ou sans azote) dans le cas de la C.S.C. dans le réactif de Scheil. En effet, ces essais ont montré que la localisation de la dissolution anodique est une condition nécessaire et suffisante pour créer un endommagement par C.S.C. Mais, il ne faut pas négliger une influence locale de la

décharge d'hydrogène qui permet à la fissure de C.S.C. de se propager, une fois qu'il y a eu création d'un défaut de taille suffisante (électrochimique ou mécanique). L'azote, en augmentant la planéité du glissement, semble favoriser la présence des zones contenant des micro-facettes.

Nous avons, enfin, émis des hypothèses sur le mode de propagation des fissures lors des essais de fatigue-corrosion sous potentiel cathodique, en tenant compte des effets de texture morphologique, c'est à dire de la disposition des plages de ferrite et d'austénite par rapport à la direction principale d'avancée de la fissure. Ces hypothèses permettent d'expliquer l'effet du sens de prélèvement sur la durée de vie en fatigue-corrosion, en ne tenant pas compte des effets de joints de phases comme ce fût le cas pour les essais à potentiel libre.

Les effets de l'azote ne peuvent donc pas être directement reliés au comportement en fatigue-corrosion des aciers inoxydables austéno-ferritiques, mais son action sur les couplages mécaniques et électrochimiques qui existent au sein de ces alliages permet à ces aciers biphasés de présenter un comportement microscopique différent des aciers exempts de cet élément d'alliage. Bien sûr, il ne faut pas que la concentration de cet élément ne soit trop élevée sinon le comportement en fatigue de ces alliages change radicalement et la durée de vie chute de façon brutale.



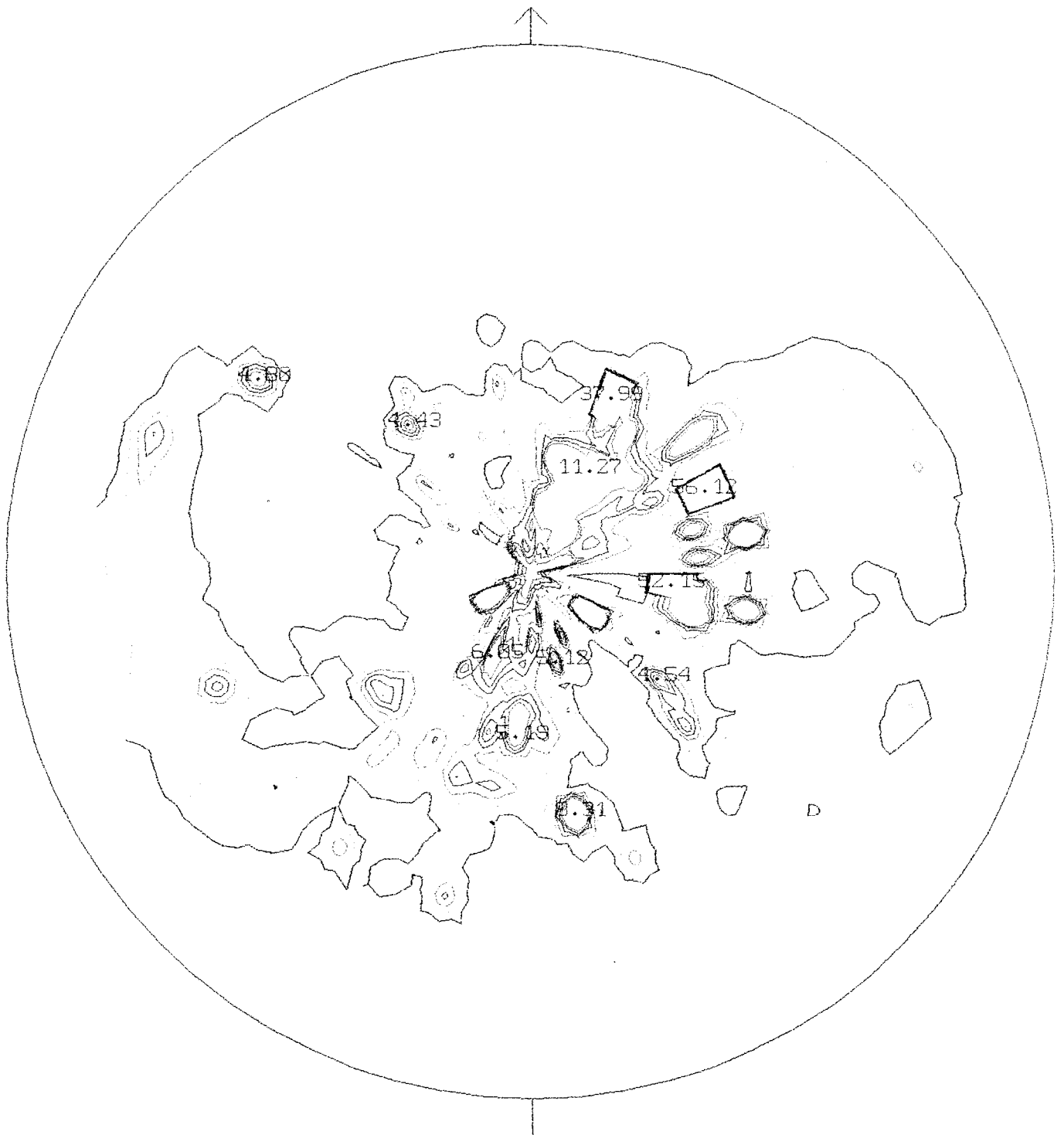


## **Annexes**

POLE FIGURE: 200

0.60 1.20 1.80 2.40 3.00 3.60

Reference axis: Pic 200 de la Ferrite ( sens long ) petit diametre



Analyse Physique

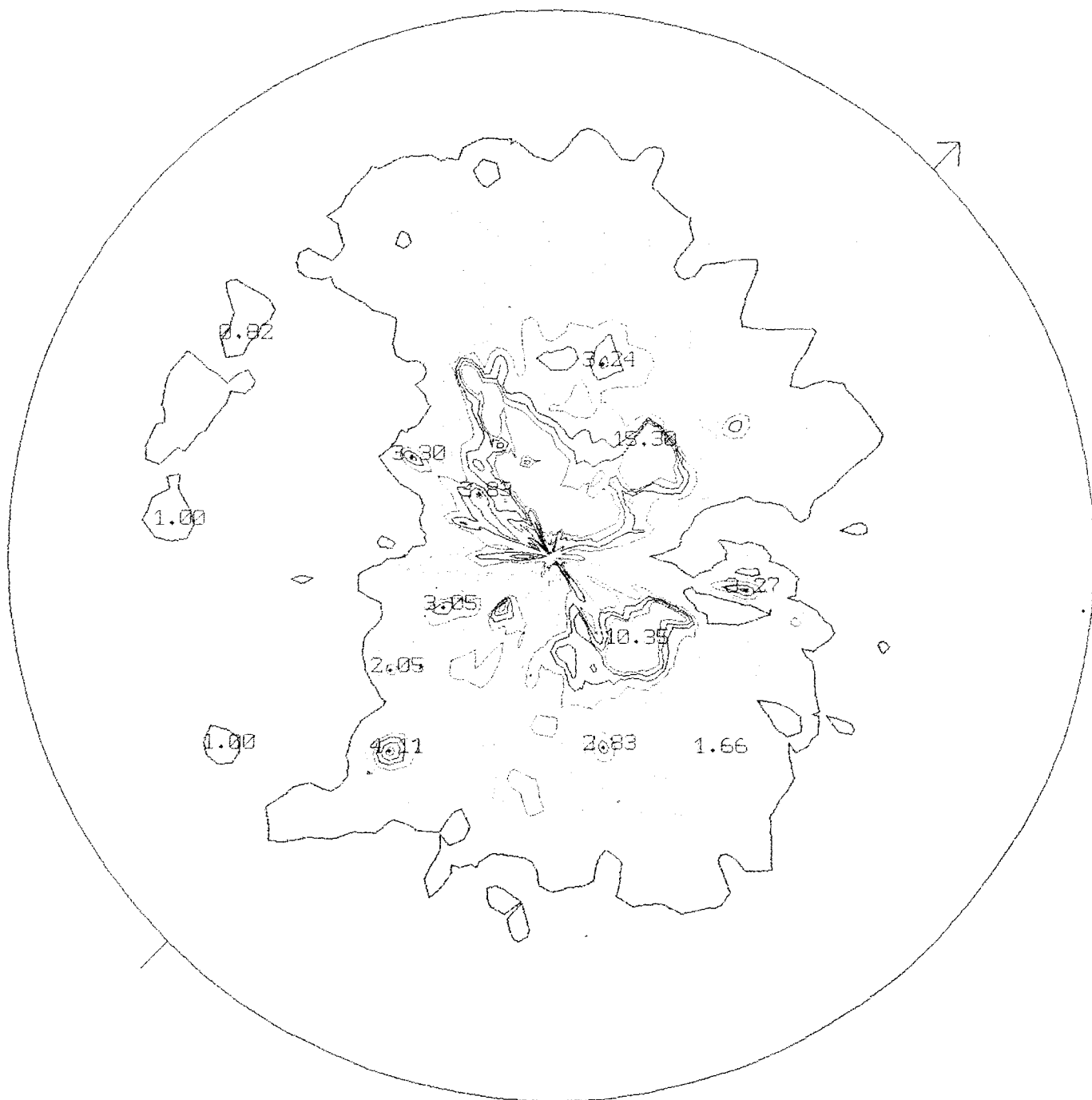
Program: Duplex prelevement sens TRAVERS.Ech purement ferritique.

Sample : Duplex prelevement sens long printed on 24-Jan-1995 11:12

POLE FIGURE: 200

0.60 1.20 1.80 2.40 3.00 3.60

Reference axis: Pic 200 de la Ferrite ( sens travers ) petit diametre



Analyse Physique

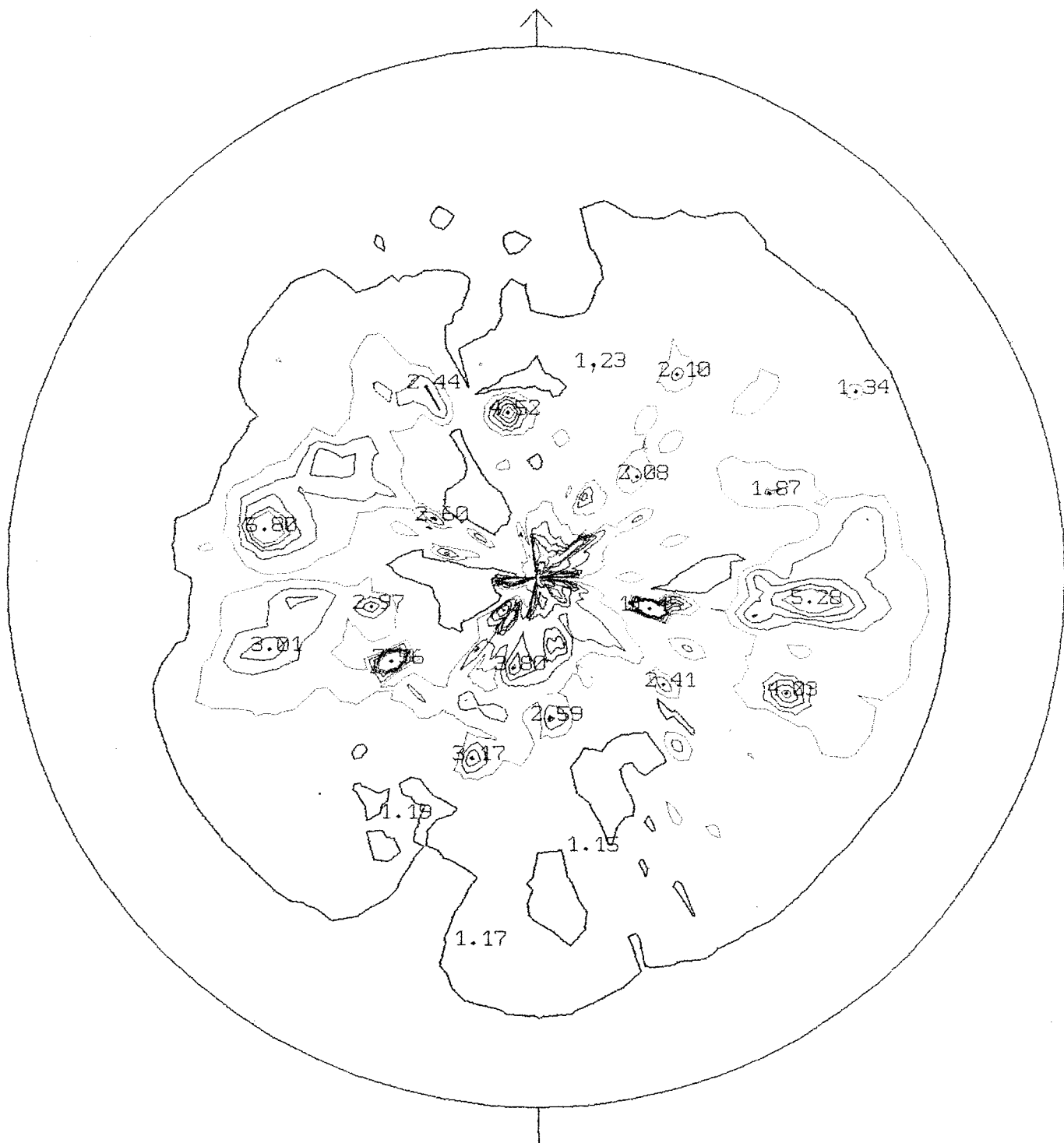
Program: Duplex prelevement sens Long Ech purement ferritique.

Sample : Duplex prelevement sens long printed on 24-Jan-1995 16:30

POLE FIGURE: 110

0.60 1.20 1.80 2.40 3.00 3.60

Reference axis: Pic 110 de la Ferrite ( sens long ) petit diametre



Analyse Physique

Program: Duplex prelevement sens TRAVERS.Ech purement ferritique.

Sample : Duplex prelevement sens long printed on 24-Jan-1995 11:41

POLE FIGURE: 110

0.60 1.20 1.80 2.40 3.00 3.60

Reference axis: Pic 110 de la Ferrite ( sens travers ) petit diametre

