



Evaluation vis-à-vis de la corrosion sous contrainte et de la fragilisation par hydrogène de l'emploi de câbles de précontrainte en acier inoxydable

Benoît Grimault

► To cite this version:

Benoît Grimault. Evaluation vis-à-vis de la corrosion sous contrainte et de la fragilisation par hydrogène de l'emploi de câbles de précontrainte en acier inoxydable. Matériaux. Ecole Centrale de Nantes (ECN), 2011. Français. NNT: . tel-00961826

HAL Id: tel-00961826

<https://theses.hal.science/tel-00961826>

Submitted on 20 Mar 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École Centrale de Nantes

ÉCOLE DOCTORALE
SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR GÉOSCIENCES ARCHITECTURE

Année 2011

Thèse de Doctorat

Spécialité : GÉNIE MÉCANIQUE

Présentée pour l'obtention du grade de docteur par :

Grimault Benoît

Soutenance publique prévue en Octobre 2011

à l'IFSTTAR - Centre de Nantes

TITRE

**Evaluation vis-à-vis de la corrosion sous contrainte et de la fragilisation
par hydrogène de l'emploi de câbles de précontrainte en acier inoxydable**

Document Provisoire

JURY

Rapporteurs :	Ricardo NOGUEIRA	Professeur des universités, HDR - LEPMI
	Jean-Paul BALAYSSAC	Professeur des universités, HDR - LMDC
Membres extérieurs :	David DELAFOSSE	Professeur des Écoles des Mines - SMS-MPI
	Marc MANTEL	Directeur du Centre de recherches d'Ugitech
	Bertrand HUNEAU	Maître de conférence- École Centrale, Nantes
Membres IFSTTAR :	Monssef DRISSI-HABTI	Directeur de Recherche - IFSTTAR, Nantes
	Laurent GAILLET	Chargé de Recherche - IFSTTAR, Nantes
	Thierry CHAUSSADENT	Directeur de Recherche - IFSTTAR, Paris
Membres invités :	Eric CHAUVEAU	Responsable de département - Ugitech

Directeur de thèse	Monssef DRISSI-HABTI
Laboratoire	IFSTTAR, Centre de Nantes

Table des matières

Introduction générale	1
1 Etude bibliographique	4
1.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIERS INOXYDABLES	5
1.1.1 Microstructure et propriétés mécaniques	5
1.1.2 La corrosion par piquûre des aciers inoxydables	7
1.2 LA CORROSION SOUS CONTRAINTE ET LA FRAGILISATION PAR HYDRO- GÈNE DES ACIERS INOXYDABLES AUSTÉNITIQUES ET DUPLEX	9
1.2.1 Introduction	9
1.2.2 Les principaux mécanismes de corrosion sous contrainte	10
1.2.3 Cas des aciers inoxydables duplex et austénitiques	17
1.2.4 Effet de l'écrouissage	23
1.3 APPLICATION DES ACIERS INOXYDABLES DANS LE DOMAINE DE LA PRÉ- CONTRAINTÉ	30
1.3.1 Introduction	30
1.3.2 Les différents types d'ouvrages et procédés de précontrainte	31
1.3.3 Matériaux utilisés et pathologies rencontrées	32
1.3.4 Utilisation des aciers inoxydables dans le génie civil	37
1.4 CONCLUSION	42
2 Matériaux et techniques expérimentales	45
2.1 INTRODUCTION	46
2.2 PRÉSENTATION DES NUANCES D'ACIERS INOXYDABLES ÉTUDIÉES	46
2.2.1 Composition et microstructure	46
2.2.2 Mise en forme des aciers	47
2.3 MÉTHODES ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	50
2.3.1 Présentation du milieu d'étude	50
2.3.2 Domaines de potentiels électrochimiques étudiés	51
2.3.3 Essais de corrosion par piquûres ($\sigma=0$)	52
2.3.4 Mise en évidence du phénomène de CSC : essai de traction lente	54
2.3.5 Etude de la fragilisation par hydrogène	59
2.4 TECHNIQUES D'OBSERVATIONS ET D'ANALYSES	60
2.4.1 Préparation des échantillons	61
2.4.2 Microscopie optique	61
2.4.3 Microscopie électronique	62
2.4.4 Analyse XPS	63

3	Evolution de la microstructure et des caractéristiques mécaniques des fils lors des étapes de mise en forme	66
3.1	INTRODUCTION	67
3.2	MISE EN FORME PAR TRÉFILAGE	67
3.2.1	Evolution des caractéristiques mécaniques	67
3.2.2	Formation de la martensite d'écrouissage	70
3.2.3	Caractérisation de la microstructure des fils tréfilés	71
3.3	DÉTENSIONNEMENT THERMO-MÉCANIQUE	73
3.3.1	Evolution des caractéristiques mécaniques	73
3.3.2	Oxydes formés en surface	74
3.4	CONCLUSION	76
4	Comportement électrochimique des deux nuances en milieu béton	78
4.1	INTRODUCTION	79
4.2	CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE DES FILS TRÉFILÉS	79
4.2.1	Effet du tréfilage	79
4.2.2	Comparaison des deux nuances : effet de la microstructure	80
4.2.3	Effet de l'état de surface	82
4.3	INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE	84
4.3.1	Modifications au coeur du matériau	84
4.3.2	Influence de l'état de surface : évolution au cours du traitement thermique	87
4.4	RESTAURATION DES PROPRIÉTÉS VIS-À-VIS DE LA CORROSION PAR PI- QÛES	90
4.4.1	Décapage chimique	90
4.4.2	Effet du temps de détensionnement	91
4.5	COMPARAISON ACIER DE PRÉCONTRAINTE AU CARBONE/ACIERS INOXY- DABLES	92
4.6	CONCLUSION	94
5	Evaluation de la résistance des nuances d'aciers inoxydables vis-à-vis de la corrosion sous contrainte induite par les chlorures	96
5.1	INTRODUCTION	97
5.2	INFLUENCE DE LA VITESSE DE DÉFORMATION	97
5.2.1	Evolution des paramètres mécaniques	97
5.2.2	Influence progressive de la corrosion	103
5.2.3	Mise en évidence de la microfissuration	108
5.3	COMPARAISON DES DEUX NUANCES	111
5.3.1	Effet de la température	111
5.3.2	Morphologie de la fissuration observée	116
5.4	CONCLUSION	120
6	Comportement vis-à-vis du phénomène de fragilisation par hydrogène	122
6.1	INTRODUCTION	123
6.2	ESSAI NORMALISÉ AU THIOCYANATE D'AMMONIUM	123
6.2.1	Effet de la microstructure sur le temps à rupture mesuré	123
6.2.2	Observation de la microfissuration apparue au bout d'une semaine	124
6.3	EFFET D'UN CHARGEMENT CATHODIQUE EN HYDROGÈNE	129

6.3.1	Influence du temps de chargement et de la concentration en thio- cyanate d'ammonium	129
6.3.2	Effet de l'hydrogène sur la rupture des deux nuances	132
6.4	CONCLUSION	137
Conclusions générales		139
Annexes		141
A Comportement en relaxation de contrainte des deux nuances		142
A.1	Montage expérimental	142
A.2	Résultats obtenus	143
B Attaques chimiques réalisées		146
Liste des figures		147
Liste des tableaux		152
Références bibliographiques		154

Notations

Symboles :

α	phase ferritique de structure cubique centrée
γ	phase austénitique de structure cubique à face centrée
α'	martensite d'écrouissage de structure cubique centrée
ε	déformation mécanique
σ	contrainte mécanique
$\dot{\varepsilon}$	vitesse de déformation
σ_e	limite d'élasticité
$R_{p0,2\%}$	limite d'élasticité à 0,2%
$R_{p0,1\%}$	limite d'élasticité à 0,1%
R_m ou σ_m	limite à rupture
$A\%$	déformation à rupture
$Z\%$	striction
pH_d'	pH de dépassivation
$E_{i=0}$	potentiel d'abandon
$E_{piqûre}$	potentiel de piquûre
E_{rp}	potentiel de repassivation
E	potentiel électrochimique
i	intensité du courant
J	densité de courant ($=\frac{i}{S}$ où S est la surface)
z ou n	nombre d'électrons échangés lors d'une réaction d'oxydo-réduction
Q	quantité de chargé échangée lors d'une réaction d'oxydo-réduction
F	nombre de Faraday ($=96485C.mol^{-1}$)
M	masse molaire de l'élément considéré (en $g.mol^{-1}$)
k	constante de Boltzmann
T	température
η	surtension
f_{H_2}	fugacité du dihydrogène H_2
D_α	coefficient de diffusion de l'hydrogène au sein d'une structure cubique centrée (ferrite, martensite d'écrouissage)
D_γ	coefficient de diffusion de l'hydrogène au sein d'une structure cubique à face centrée (austénite)
ρ	masse volumique ou taux de relaxation de contrainte
h	constante de Planck
ν	fréquence
λ	longueur d'onde
t	temps
mode I	propagation de la fissure dans le sens transversal
mode II	propagation de la fissure dans le sens longitudinal

Sigles :

PREN	Pitting Resistance Equivalent Number
CSC	Corrosion Sous Contrainte
FpH	Fragilisation par Hydrogène
%CW	Taux de réduction de section par tréfilage
ECS	Electrode au Calomel Saturé
RX	Rayons X
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MET	Microscope Électronique en Transmission
NT	Non Traité
TTh	Traité thermiquement
ppm	partie par million

Introduction générale

L'augmentation de la durée de vie d'un ouvrage tout en diminuant son temps et son budget de maintenance constitue une nouvelle approche dans le cadre de la politique du développement durable. Ceci est d'autant plus vrai lorsque l'ouvrage est de grande ampleur, comme c'est le cas de certaines structures en béton précontraint.

La technique de la précontrainte a été inventée et mise en place pour la première fois par Eugène Freyssinet, en 1928. L'intérêt de ce procédé est qu'il permet d'utiliser un matériau économique et bien connu, le béton, tout en compensant son principal défaut, sa faible résistance à la traction. Pour cela, des armatures, en acier à hautes caractéristiques mécaniques, sont tendues à l'intérieur même du béton de manière à lui assurer un état de compression constant. Ainsi, de par cette conception, la durée de vie des ouvrages en béton précontraint est conditionnée par le comportement, dans le temps, et dans les conditions d'évolution de la structure (charges dues au trafic, environnement,...), des deux matériaux utilisés pour sa construction : le béton et l'acier.

Parmi les différentes pathologies, inhérentes au béton ou aux aciers utilisés, la corrosion des armatures est généralement la plus préoccupante [1]. Elle se manifeste par deux phénomènes : (i) la corrosion sous contrainte induite par les chlorures (CSC), (ii) la fragilisation par hydrogène (FpH.). Bien qu'impliquant des mécanismes différents, ces deux formes de corrosion ont la même conséquence, la fissuration des armatures puis leur rupture lorsque la perte de section est trop importante par rapport à la charge subie. Pour y faire face, plusieurs solutions peuvent être envisagées dès l'étape de conception ou après la construction de l'ouvrage. Ainsi, des techniques de contrôle non destructif (CND), comme l'émission acoustique [1], ont été développées pour surveiller "l'état de santé structural" des ouvrages. Dans le cas où le béton est dégradé, certaines techniques électrochimiques comme la déchloruration ou la réalcanisation [2, 3], permettent de "restaurer" la protection de armatures. Cependant, ces techniques nécessitent l'installation de matériel (capteurs, électrodes) directement au contact des armatures. Leur emploi peut donc être rendu délicat par la configuration de la zone d'étude [4]. De plus, dans le cas du suivi par CND, l'exploitation des signaux nécessite une banque de données spécifique à la configuration du site étudié [5] ; ce qui rend difficile son extension directe à d'autres structures.

Dans ce contexte, l'utilisation de nouveaux matériaux permettant une diminution significative des opérations de maintenance est de plus en plus à l'étude. Les aciers inoxydables sont à ce titre parfois utilisés en tant qu'armatures de béton armé pour leur meilleure résistance à la corrosion par piquûre. Cependant, bien que les opérations de maintenances associées à une éventuelle pathologie soient plus pointues et plus coûteuses, aucune utilisation en précontrainte n'existe. Ce dernier point peut être expliqué par l'existence de verrous économiques et technologiques propres à une telle application : (i) les aciers inoxydables présentent, contrairement aux aciers au carbone couramment utilisés en précontrainte, un taux d'éléments d'alliage important. Leur coût est donc nécessairement supérieur et dépend de l'évolution sur le marché du prix de ces éléments. Le développement

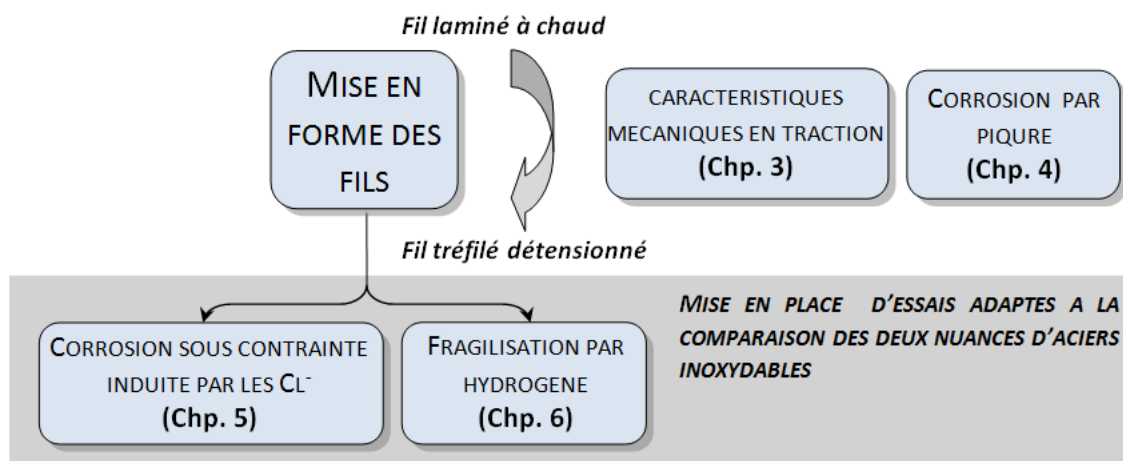
de nouvelles nuances peu alliées comme les aciers inoxydables "lean duplex", contenant peu de nickel et de molybdène, permet de réduire ce coût et d'améliorer sa stabilité dans le temps, (ii) au sein des différentes gammes existantes en acier inoxydable, les hautes caractéristiques mécaniques et l'ensemble des exigences propres aux aciers de précontrainte (regroupées dans la norme ISO 15630-3) ne sont pas présentes sur le marché aujourd'hui.

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre la société Ugitech, producteur de produits longs en acier inoxydable, et l'Institut Français des Sciences et Technologies, des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (IFST-TAR, anciennement Laboratoire Central des Ponts et Chaussées). Ce travail est centré sur l'étude et la comparaison du comportement, en milieu simulant le béton, de nuances d'aciers inoxydables vis-à-vis des deux phénomènes cités précédemment : la corrosion sous contrainte induite par les chlorures et la fragilisation par hydrogène. Les deux nuances étudiées dans le cadre de cette étude, choisies pour leur faible taux en élément d'alliage, sont la nuance austénitique 1.4310 et la nuance austéno-ferritique (ou duplex) 1.4362. De plus, une partie du travail consiste au développement et à la mise en place d'essais adaptés.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Après une brève présentation des différentes familles d'aciers inoxydables, une comparaison des familles austénitique et duplex est réalisée vis-à-vis des phénomènes de corrosion rencontrés dans les ouvrages d'art : (i) la corrosion par piquûre, (ii) la CSC et, (iii) la FpH. L'influence de l'écrouissage sur l'évolution de leur résistance vis-à-vis de ces phénomènes est ensuite abordée. La deuxième partie du chapitre est consacrée à la présentation des ouvrages en béton précontraint et de leurs pathologies. La présentation de la place des aciers inoxydables dans le domaine du génie civil conclue ce chapitre.

Les description des matériaux étudiés ainsi que des dispositifs expérimentaux utilisés dans le cadre de ce travail font l'objet du deuxième chapitre. L'accent est mis, d'une part, sur les étapes de préparation des nuances étudiées et d'autre part sur l'essai de traction lente dont le développement et la mise en place ont fait partie intégrante de ce travail. La présentation des techniques d'observations utilisées ainsi que leur intérêt sont ensuite abordés.

La figure ci-dessous présente le plan expérimental adopté pour caractériser les deux nuances étudiées ainsi que les différents chapitres associés à chacune des étapes.



Les chapitres 3 et 4 ont pour objectif de décrire l'effet des différentes étapes de préparation des fils sur l'évolution de leurs caractéristiques mécaniques et de leur résistance vis-à-vis de la corrosion par piqûres. L'effet de la martensite d'écrouissage et du traitement thermique de détensionnement sur la résistance des deux nuances vis-à-vis de la corrosion par piqûre sont notamment détaillés.

L'étude, à l'aide de l'essai de traction lente, du comportement des deux nuances vis-à-vis de la corrosion sous contrainte est ensuite présenté. Son objectif principal est de reproduire, à l'échelle du laboratoire, le phénomène de corrosion sous contrainte induite par les chlorures. Après avoir déterminé la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ adaptée à l'étude des deux nuances d'aciers inoxydables, l'effet de la température et de la microstructure est abordé. L'observation et l'interprétation de la microfissuration apparue concluent ce chapitre.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la résistance des deux nuances vis-à-vis du phénomène de fragilisation par hydrogène. Pour cela, une première partie détaille les résultats obtenus à l'aide de l'essai de la norme ISO15630-3 au thiocyanate d'ammonium. L'effet d'un chargement cathodique est ensuite abordé. Dans les deux cas, l'influence de la microstructure (austénitique ou duplex) est étudiée.

L'intérêt de cette étude réside dans l'obtention de résultats expérimentaux sur le comportement, vis-à-vis de différentes formes de corrosion, de nuances d'aciers inoxydables à hautes caractéristiques mécaniques. La comparaison de deux nuances présentant une microstructure différente est aussi un point clé de l'étude.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1 Généralités sur les aciers inoxydables

Cette partie présente de manière générale les différentes familles d'aciers inoxydables existantes et certaines propriétés qui leur sont associées. Les domaines d'applications possibles de ces nuances sont aussi précisés. Une présentation plus détaillée des nuances austénitiques et austéno-ferritiques est réalisée.

1.1.1 Microstructure et propriétés mécaniques

Il existe de nombreuses nuances d'aciers inoxydables, possédant chacune leur propres caractéristiques mécaniques et de résistance à la corrosion. On peut ainsi distinguer quatre grandes familles correspondant chacune à une structure cristallographique particulière : (i) les austénitiques de structure cubique à face centrée (fer γ), (ii) les ferritiques de structure cubique centrée (fer α), (iii) les austéno-ferritiques (ou duplex) présentant à la fois une phase ferritique et une phase austénitique, (iv) les martensitiques de structure cubique centrée. Pour obtenir la nuance voulue, deux éléments clés entrent en jeu : la composition chimique élémentaire de l'acier et le traitement thermique qui lui est appliqué.

En terme de composition, les aciers inoxydables restent avant tout des aciers, c'est-à-dire qu'ils contiennent les éléments fer et carbone. C'est l'ajout d'autres éléments d'alliage qui conditionnera la structure finale de la nuance. Parmi les éléments d'alliage ajoutés, on distinguera les éléments γ -gènes (Ni, N, C, Mn,...), favorisant la formation d'austénite et les éléments α -gènes (Cr, Mo, Si, ...) favorisant la formation de ferrite. Pour prendre en compte l'effet des différents éléments sur la structure finale de la nuance, des formules proposent une teneur totale équivalente en éléments α -gènes (Cr_{eq}) et γ -gènes (Ni_{eq}). Le report des valeurs trouvées sur le diagramme de Pryce et Andrews permet alors d'avoir un ordre de grandeur des phases en présence (Figure 1.1).

$$Cr_{\text{équivalent}} = \%Cr + 3(\%Si) + \%Mo \quad (1.1)$$

$$Ni_{\text{équivalent}} = \%Ni + 0,5(\%Mn) + 21(\%C) + 11,5(\%N) \quad (1.2)$$

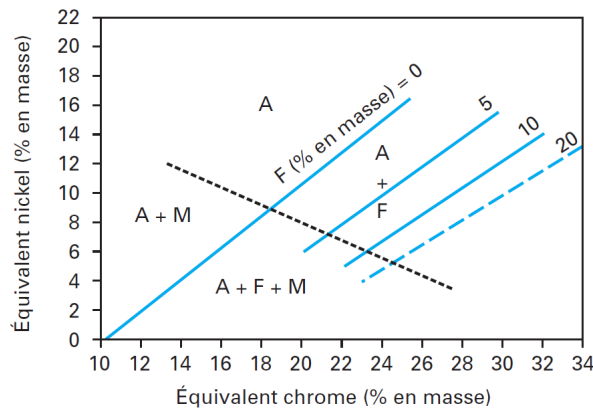


FIGURE 1.1 – Diagramme de Pryce et Andrews donnant la structure des aciers inoxydables laminés en fonction de leur composition [6]

Pour qu'un acier soit considéré comme inoxydable, le pourcentage massique de chrome doit être supérieur à 11-12%. C'est en effet à partir de ce taux que l'on aura formation spontanée à l'air ou en milieu aqueux peu agressif d'oxyde et d'hydroxydes stables à la surface de l'acier comme l'oxyde de chrome Cr_2O_3 . L'oxyde formé constitue la couche passive de l'acier et le protège du milieu environnant. Son épaisseur est généralement comprise entre 5 et 10nm.

Les nuances austénitiques contiennent en général une quantité importante de nickel (on parle alors d'alliage FeCrNi). A titre d'exemple, les nuances 1.4301 et 1.4401 contiennent respectivement 8 et 10% en masse de Ni. Cette microstructure est obtenue par trempe à partir d'un maintien à haute température dans le domaine austénitique (1050-1100°C). Le maintien en température a pour but de mettre en solution les carbures ou nitrures formés lors des étapes précédentes et qui sont néfastes pour la résistance à la corrosion de la nuance. La trempe doit ensuite être suffisamment rapide dans le domaine 600-700°C pour que le carbone et l'azote restent en solution [7]. On parle alors d'hypertrempe. Les aciers inoxydables austénitiques présentent des ductilités (Figure 1.2) et résiliences élevées. Leur grande résistance à la corrosion (figure 1.3) fait que cette famille de nuances représente 70% de la production annuelle d'aciers inoxydables [8]. Les aciers inoxydables austénitiques sont utilisés dans de nombreuses industries comme la pétrochimie, l'alimentaire et de plus en plus dans le génie civil (armatures de béton armé).

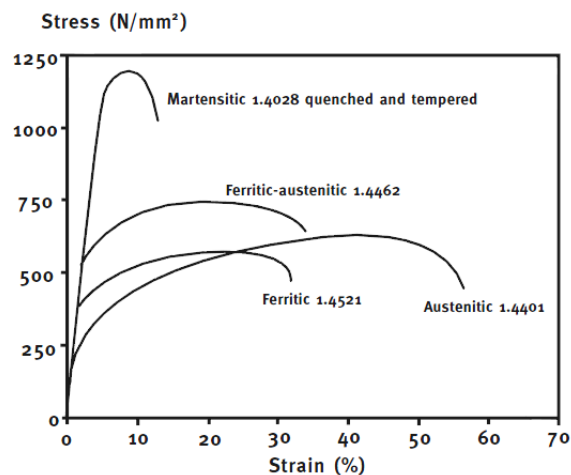


FIGURE 1.2 – Courbes de traction correspondantes aux différentes familles d'acier inoxydable [9]

Les aciers ferritiques contiennent peu de nickel. Contrairement aux aciers inoxydables austénitiques, la microstructure cubique centrée confère aux aciers inoxydables ferritiques des propriétés magnétiques [10]. Ils peuvent ainsi être utilisés pour des pièces d'électrovannes, d'électro-injection. Ils présentent une limite à rupture plus faible que celle des aciers inoxydables austénitiques et un domaine de plasticité moins étendu. Leur limite d'élasticité est cependant plus importante. La résistance vis à vis de la corrosion des nuances ferritiques à faible teneur en chrome (13% en masse) est en général plus faible que celle des nuances austénitiques, ce qui exclue leur utilisation en milieu sévère (chloruré ou acide). Ce point peut toutefois être amélioré par une augmentation de la teneur

en chrome à des valeurs proches de celles rencontrées sur les austénitiques ($\%Cr > 17\%$). Les coefficients de diffusion élevés des espèces comme le carbone et l'azote dans la ferrite engendrent la formation systématique de nitrure ou carbure de chrome, même après une trempe rapide. Un recuit à 800°C (1 à 2 minutes par millimètre d'épaisseur) permet alors d'homogénéiser la teneur en chrome et de restaurer les propriétés initiales de la nuance vis-à-vis de la corrosion [7].

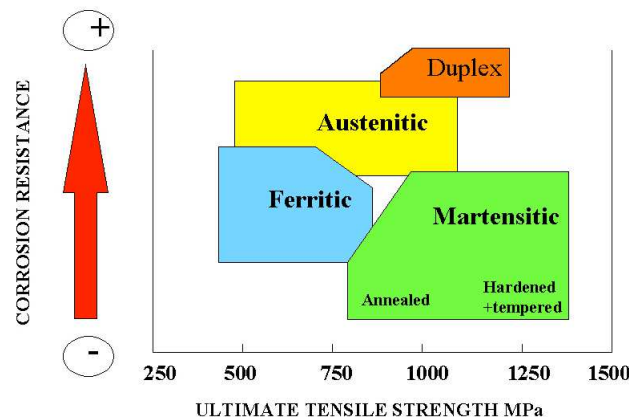


FIGURE 1.3 – Classement des grandes familles d'aciers inoxydables en fonction de leur résistance mécanique et en corrosion [8]

Les nuances martensitiques, de part leur taux de carbone important (supérieur à $0,1\%$ en masse), présentent une limite à rupture et une dureté très élevées. La martensite est obtenue par trempe au dessous d'une température notée M_s à partir du domaine austénitique. Un revenu entre 550 et 750°C est réalisé après trempe pour améliorer la ductilité et la résilience de la nuance [7]. Lors de ce maintien, le carbone dissous dans la martensite précipite sous forme de carbures de chrome. La résistance à la corrosion des nuances martensitiques est donc diminuée par la présence de ces précipités.

Les nuances austéno-ferritiques ou duplex présentent une microstructure bi-phasée α/γ ; les proportions entre les deux phases sont définies par la composition chimique de la nuance. Celle-ci est issue de celle des austénitiques pour lesquelles la teneur en chrome a été augmentée et celle du nickel diminuée. Cette microstructure confère à cette famille d'acier inoxydable des caractéristiques mécaniques (Figure 1.2) et de résistance à la corrosion très intéressantes, pour une teneur en éléments d'alliage (Ni et Mo notamment) plus faible que celle des aciers inoxydables austénitiques. Le traitement thermique appliqué à ces nuances est, comme pour les nuances austénitiques, une hypertrempe. En général, les domaines d'applications des nuances d'aciers inoxydables duplex coïncident avec ceux des nuances austénitiques (milieux pétrolier, génie civil).

1.1.2 La corrosion par piqûre des aciers inoxydables

Le phénomène de corrosion par piqûre est le principal mode de corrosion des aciers inoxydables, et plus généralement des aciers présentant une couche de passivité dans un milieu donné. Ce mode de corrosion apparaît lorsque la nuance d'acier inoxydable est dans

un milieu de pH supérieur à son pH de dépassivation pH_d [11]. On parle alors de milieu quasi neutre qui s'oppose au milieu dit "acide" de pH inférieur à pH_d . Le mécanisme de piqûration peut être défini par deux phases distinctes : (i) *Amorçage* de la piqûre : cette étape correspond à la rupture locale de la couche passive. Plusieurs causes comme la contrainte, les chlorures ou la présence d'un précipité, peuvent en être responsables. Après initiation, la piqûre peut spontanément se repassiver ; on parle alors de propagation métastable, (ii) *Propagation* stable de la piqûre : lorsqu'il n'y a pas de repassivation de la piqûre, celle-ci se propage par dissolution anodique du métal couplée à une réduction de l'eau (réactions 1.3 et 1.4). La particularité de cette étape est qu'elle est auto-entretenu par l'acidification du fond de la piqûre, rendant les conditions locales plus sévères (réaction 1.5). La Figure 1.4 représente la configuration typique d'une piqûre.

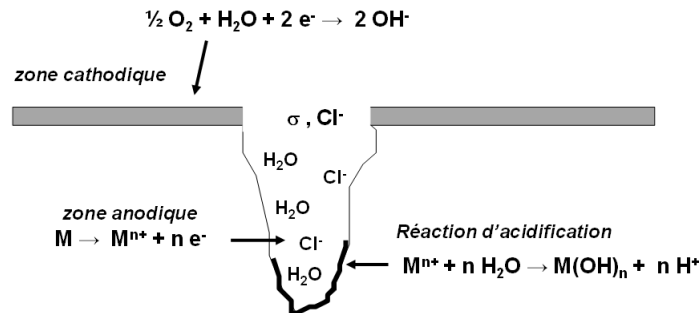


FIGURE 1.4 – Représentation schématique de la configuration d'une piqûre

Pour caractériser, en terme de potentiel métal/solution, le passage d'une propagation métastable à une propagation stable, le potentiel de piqûre $E_{\text{piqûre}}$ est couramment utilisé [12]. Le potentiel en dessous duquel il faut redescendre pour repassiver la piqûre formée, noté E_{rp} , peut quant à lui être utilisé pour caractériser la capacité de la nuance à se repassiver. Il dépend cependant du stade de propagation de la piqûre [11]. En pratique, ces deux paramètres sont déterminés en traçant la courbe intensité-potentiel de la nuance dans le milieu correspondant. Dans cet essai dit "potentiodynamique", le potentiel métal-solution est augmenté à vitesse constante à l'aide d'un potentiostat.

Les différentes familles d'aciers inoxydables présentent des différences de résistance notables vis-à-vis du phénomène de corrosion par piqûre. L'effet des éléments d'alliage, comme le chrome et le molybdène, est particulièrement important. Cependant, comme le montre Mesquita et al. [13] dans le cas de nuances d'aciers inoxydables austénitiques (avec ou sans Mo), cet effet peut être différent en fonction du pH du milieu d'étude.

Habituellement, une classification de la résistance des aciers inoxydables vis-à-vis de la corrosion par piqûre et en fonction de leur composition chimique, est réalisée à l'aide du Pitting Resistance Equivalent Number (PREN). Plus ce paramètre augmente, plus la résistance de la nuance doit augmenter. La formule couramment utilisée pour le calcul du PREN est liée à la concentration en éléments chrome, molybdène et azote et est donnée par la formule 4.1 :

$$PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \quad (1.6)$$

Cependant, certains auteurs considèrent cette formule comme uniquement valable dans le cas des nuances austénitiques et de la phase austénitique d'une nuance austéno-ferritique. En effet, dans le cas de la phase ferritique d'une nuance duplex, il est nécessaire de prendre en compte la répartition des éléments d'alliage au sein des deux phases et notamment de l'azote. D'une part, cet élément est presque uniquement présent au sein de la phase austénitique (la solubilité de l'azote dans la phase ferritique est de 0,05% en masse [14]). De plus, la présence d'azote modifie les coefficients de répartition des éléments Cr et Mo. Ainsi, une faible valeur du coefficient pour l'azote dans la formule du PREN peut conduire à de mauvaises interprétations (par exemple $PREN_\alpha < PREN_\gamma$ alors que la phase austénitique se corrode la première). Bernhardsson [15] utilise ainsi un coefficient de 30 pour l'azote. Perren et al. [16], en considérant un coefficient de 20 pour des nuances superduplex, observent en milieu chloruré une très bonne corrélation entre le PREN des deux phases et leur résistance vis-à-vis de la corrosion par piqûres.

Cependant, même si la composition chimique de la nuance joue un rôle essentiel, d'autres paramètres, non pris en compte par la valeur du PREN, sont susceptibles de modifier son comportement vis-à-vis de la corrosion par piqûres. Ainsi, de nombreux auteurs considèrent que la présence d'inclusions de sulfure de manganèse MnS est très néfaste pour la résistance de la nuance en corrosion par piqûres. Leur effet sur l'amorçage de la piqûre est mal connu mais pourrait être du à la présence d'une zone déchromée autour de l'inclusion [17] ou à la présence d'une zone enrichie en fer autour de celle-ci [18]. La présence de précipités de type nitrure de chrome Cr_2N peut aussi modifier l'effet bénéfique des éléments d'alliage. Sathirachinda et al. [19] montrent ainsi que la présence de précipités Cr_2N aux joints de grains α/γ de la nuance super duplex 2507 abaisse sa température critique de piqûration.

Vis-à-vis du phénomène de corrosion sous contrainte, la résistance d'une nuance à la corrosion par piqûre dans un milieu donné est primordiale. En effet, l'amorçage de la corrosion sous contrainte se fait généralement sur des défauts comme une piqûre ou une marche de glissement.

1.2 La corrosion sous contrainte et la fragilisation par hydrogène des aciers inoxydables austénitiques et duplex

1.2.1 Introduction

La corrosion sous contrainte (CSC) est un phénomène présent dans de nombreux domaines industriels et ne s'explique souvent qu'au cas par cas ; une interprétation, un

mécanisme, valable pour un couple matériau/milieu n'est en général plus vérifié dans d'autres conditions. Ce phénomène de corrosion fait intervenir un nombre important de paramètres (cf. Figure 1.5). De plus, la corrosion sous contrainte survient en général pour des couples matériaux/milieus non problématiques lorsqu'aucune contrainte n'est appliquée, ce qui en fait une forme de corrosion très perverse.

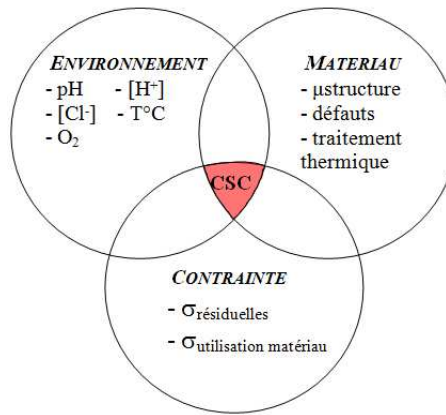


FIGURE 1.5 – Paramètres intervenants dans l'apparition de la CSC

1.2.2 Les principaux mécanismes de corrosion sous contrainte

Certains mécanismes semblent pouvoir expliquer un grand nombre de cas de fissuration [20, 21, 22] : (i) mécanisme de dissolution anodique " slip dissolution model ", (ii) clivage induit par un film " film induced cleavage ", (iii) mécanisme basé sur la mobilité de surface " surface mobility mechanism ", (iv) modèles liés à l'interaction corrosion/plasticité, (v) fragilisation par hydrogène (FpH.). Cette partie propose de détailler ces mécanismes.

" Slip dissolution model " pour une fissuration de type intergranulaire

Ce modèle, proposé initialement par Logan [23] puis formalisé par Ford [24, 25], a longtemps été utilisé pour expliquer les nombreux cas de corrosion sous contrainte rencontrés. Le principe de ce mécanisme peut être résumé en trois grandes étapes :

- Rupture du film passif par action conjuguée du milieu et de la contrainte (formation de marches de glissement),
- Dissolution du métal mis à nu entraînant la création ou l'avance de la fissuration,
- Repassivation du fond de la fissure.

On a ainsi une évolution de fissure saccadée, correspondant à la répétition du cycle dépassivation-dissolution-repassivation (Figure 1.6).

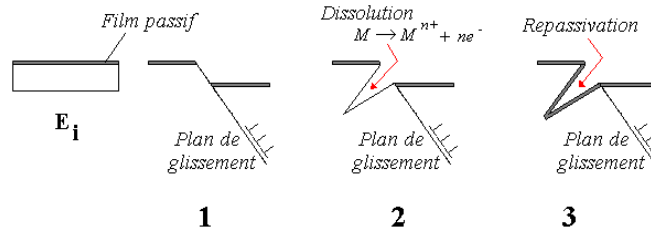
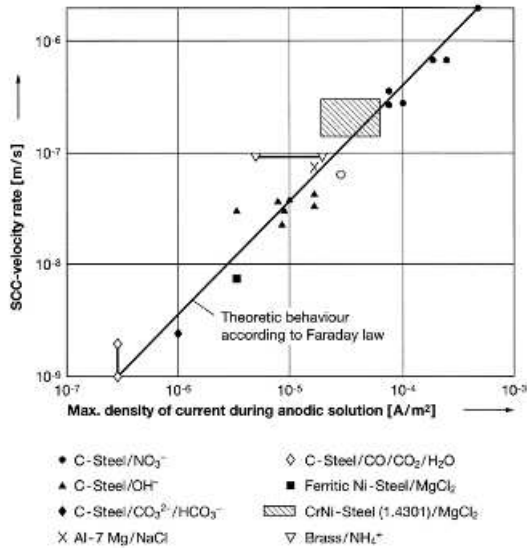


FIGURE 1.6 – Étapes du mécanisme de CSC par dissolution anodique

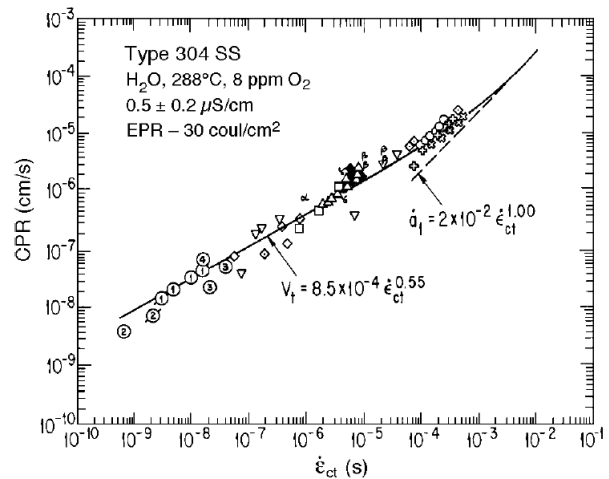
On comprend alors que ce mécanisme n'est observable que sur des aciers présentant initialement une couche passive ainsi qu'une structure cristallographique dans laquelle les dislocations apparaissent et glissent facilement (ce qui est le cas des aciers inoxydables austénitiques de structure cubique à face centrée). L'avancement de la fissure étant pour ce modèle uniquement due à la quantité de métal dissoute pendant le transitoire dépassivation-repassivation, la vitesse de fissuration moyenne est déduite de la loi de Faraday et s'exprime sous la forme :

$$\bar{V}_t = \frac{M}{z\rho F} \frac{Q_f}{\varepsilon_f} \dot{\varepsilon}_{ct} \quad (1.7)$$

où M et ρ sont respectivement la masse atomique et la densité du métal, F la constante de Faraday ($=96485\text{C.mol}^{-1}$), z le nombre d'électrons échangés dans la réaction en fond de fissure, Q_f la quantité de charge échangée pendant la phase de dissolution, ε_f la déformation nécessaire pour rompre l'oxyde formé (c'est-à-dire pour faire avancer la fissure) et $\dot{\varepsilon}_{ct}$ la vitesse de déformation en fond de fissure.



a.



b.

FIGURE 1.7 – Corrélation entre la vitesse de fissuration mesurée lors d'essais de CSC et (a) le courant de dissolution anodique [26], (b) la déformation en pointe de fissure $\dot{\varepsilon}_{ct}$ [25]

On retrouve dans cette relation les deux grands paramètres qui gouvernent la propagation de la fissure selon ce modèle, à savoir la vitesse de déformation en pointe de fissure $\dot{\varepsilon}_{ct}$

et la quantité de charge échangée pendant la phase de dissolution Q_f qui traduit indirectement la compétition entre les cinétiques de dissolution et de repassivation. Les Figures 1.7.a. et 1.7.b. montrent, comme le prévoit l'équation 1.7 une dépendance linéaire de ces deux paramètres avec la vitesse de fissuration.

Ces bonnes corrélations entre le modèle et l'expérience montrent son grand intérêt dans la prédiction de la fissuration en corrosion sous contrainte. Cependant, il est à noter que la corrélation ne semble être réalisée que pour les cas de fissuration intergranulaire [20]. Ce point marque la principale limite du modèle qui ne peut ainsi pas être représentatif des phénomènes de corrosion sous contrainte de type transgranulaire.

" Film induced cleavage " pour une fissuration transgranulaire

Ce modèle a été proposé initialement par Sieradzki et Newmann [27] pour expliquer certaines formes de corrosion sous contrainte et en particulier la corrosion sous contrainte transgranulaire d'alliages ductiles de structure cubique à face centrée (les autres cas de rupture fragile étant souvent associés à la fragilisation par hydrogène). Ce modèle repose sur le principe suivant : l'environnement forme en fond de fissure un film de surface qui, lorsqu'il se rompt, engendre une rupture par clivage dans le substrat, cette rupture pouvant s'effectuer sur des longueurs de l'ordre du micromètre. La propagation de la fissure de corrosion sous contrainte s'effectue ainsi en trois étapes (cf. Figure 1.8) : (i) Formation du film (étape limitante dans la cinétique de propagation de la fissure car la vitesse de propagation par clivage est de l'ordre de la vitesse du son [28]), (ii) rupture du film formé et propagation par micro clivage de la fissure dans le substrat ductile, (iii) ouverture de la fissure et reformation du film.

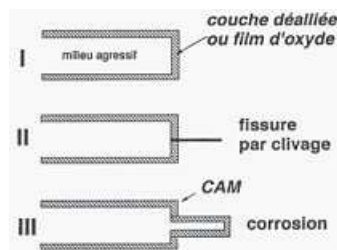


FIGURE 1.8 – Étapes du mécanisme de clivage induit par un film [28]

Le film formé peut être une couche poreuse formée par dissolution sélective d'un élément d'alliage ou une couche d'oxyde. Dans les deux cas, les paramètres importants conditionnant la formation du micro clivage dans le substrat sont l'épaisseur du film, son paramètre de maille et sa cohérence avec le substrat. Ainsi, selon les travaux de Sieradzki et Newmann, le micro clivage est d'autant plus important que le paramètre de maille du film est faible (sachant que pour qu'il y ait clivage on doit avoir $a_{\text{film}} < a_{\text{substrat}}$), que son épaisseur est importante et qu'il est cohérent avec le substrat [27].

Surface mobility model

Ce modèle, proposé par Galvele en 1987 [29], considère que l'avance de la fissuration correspond à la diffusion de lacune vers la pointe de la fissure (Figure 1.9). En effet, la

présence d'un champ de contrainte important au voisinage de la pointe de fissure engendre une densité de lacune C plus importante qu'à l'équilibre. C'est cette densité, ajoutée à un coefficient de diffusion surfacique D_s important des atomes du matériau de base ou des espèces adsorbées, qui va conditionner la vitesse de propagation de la fissuration.

$$C = C_0 \exp\left(\frac{\sigma a^3}{kT}\right) \Rightarrow V_p = \frac{D_s}{L} \left[\exp\left(\frac{\sigma a^3}{kT}\right) - 1 \right] \quad (1.8)$$

avec C_0 la densité de lacune à l'équilibre ($\sigma = 0$), σ la contrainte en pointe de fissure (MPa), a la taille d'un atome, T la température en Kelvin, k la constante de Boltzmann et L la distance entre la zone sous contrainte et la zone où $\sigma = 0$.

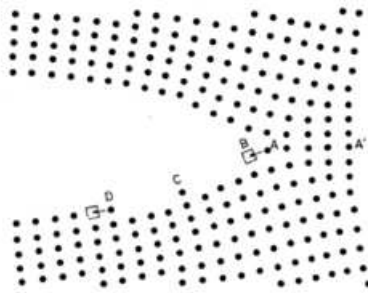


FIGURE 1.9 – Principe du mécanisme proposé par Galvele [29]

L'avantage de ce modèle est qu'il n'est pas limité uniquement à la forme anodique de la CSC. Il prend ainsi en compte l'effet fragilisant de l'hydrogène en considérant que sa présence accélère la propagation de la fissuration. En effet, l'interaction hydrogène/lacunes (phénomène de piégeage) semble, selon certains auteurs, responsable d'une augmentation locale du coefficient de diffusion surfacique. Pour prendre en compte ce piégeage de l'hydrogène, Galvele propose la formule :

$$V_p = \frac{D_s}{L} \left[\exp\left(\frac{\sigma a^3 + \alpha E_b}{kT}\right) - 1 \right] \quad (1.9)$$

où α est un nombre adimensionnel qualifiant la différence de piégeage de l'hydrogène dans les lacunes avec ou sans contrainte et E_b l'énergie de piégeage de l'hydrogène. Ce modèle implique cependant un coefficient de diffusion superficiel important des atomes du matériau de base ou des espèces adsorbées et ne prend pas en compte les réactions de dissolution pouvant avoir lieu sur les lèvres de la fissure [22].

Modèle lié à l'interaction corrosion/plasticité

Ce modèle a été proposé par Jones et Magnin [30, 31, 32] pour expliquer le comportement en CSC de nuances ductiles présentant une couche passive, comme c'est le cas des nuances d'aciers inoxydables austénitiques en milieu chloruré. Ainsi, en milieu $MgCl_2$ à $153^\circ C$, la nuance 316, bien que ductile dans l'air, présente un comportement fragile (zone de clivage + microcisaillement)[32](voir Figures 1.10.a. et b.).

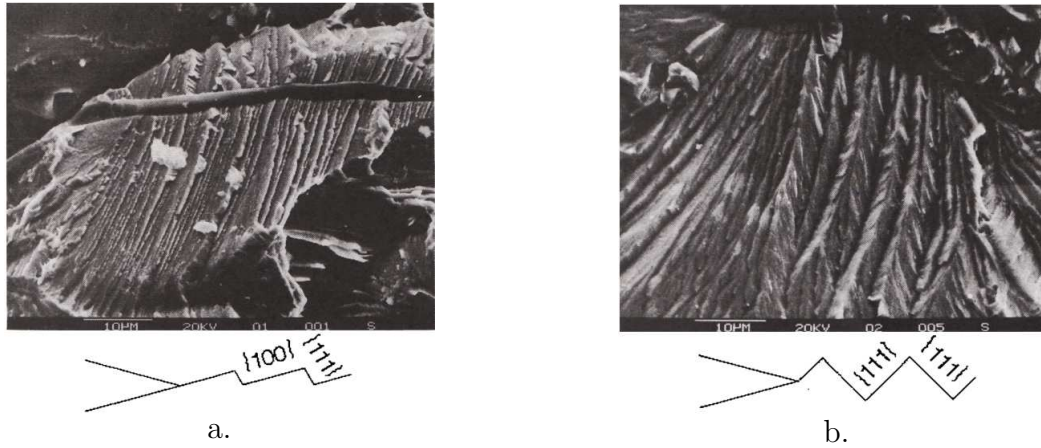


FIGURE 1.10 – Type de faciès observé sur la nuance 316 après rupture dans une solution de MgCl_2 à 153°C [32] ; a.avance de la fissure par clivage discontinu, b.propagation réalisée par micro cisaillement (formation de chevrons).

L'intérêt de ce modèle est qu'il prend bien en compte l'effet de la dissolution anodique sur la vitesse de fissuration (observé en figure 4), tout en expliquant les faciès de ruptures transgranulaires observés sous certaines conditions. Cependant, contrairement au "slip dissolution model", la dissolution anodique présente cette fois un rôle indirect. Le mécanisme proposé comprend les étapes suivantes (cf. Figures 1.11.a. et b.) : (i) rupture de la couche passive, (ii) corrosion localisée en pointe de fissure. Les atomes les plus contraints passent en solution les premiers, ce qui favorise le cisaillement des plans atomiques et la formation de dislocations en pointe de fissure (cette étape peut aussi être influencée par la présence d'hydrogène). Le rôle indirect de la dissolution anodique est donc une augmentation locale de la plasticité, (iii) formation d'un empilement de dislocations. Lorsque la contrainte locale σ_p dépasse la contrainte critique $\sigma_c = 0,2\mu$ (μ est le module de cisaillement), une microfissure fragile peut se propager soit par clivage ou par micro cisaillement, (iv) la microfissure s'arrête lorsque la contrainte est relaxée (destruction de l'empilement des dislocations), (v) un nouveau cycle peut se répéter.

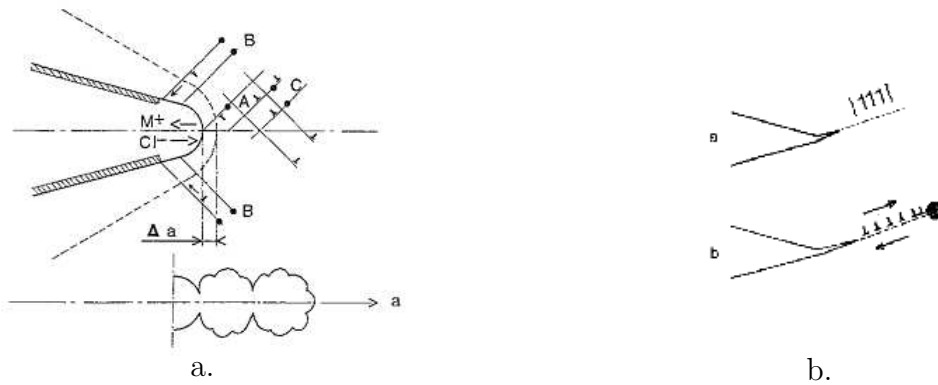
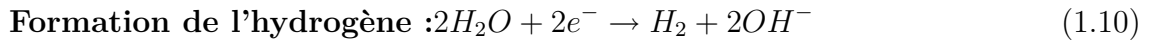


FIGURE 1.11 – Schématisation de la propagation de la fissuration selon le modèle d'interaction corrosion plasticité [32] ; a.configuration de la pointe de fissure sans corrosion, b.effet de la corrosion sur la plasticité

Fragilisation par hydrogène FpH

La fragilisation d'un acier par l'hydrogène provient de la capacité de cet atome à diffuser et à s'accumuler dans le réseau métallique. L'hydrogène, de par sa faible taille ($r_H=53.10^{-3}\text{nm}$) proche de celle des sites interstitiels de l'acier, peut diffuser facilement au sein du réseau métallique. Il engendre alors une distorsion de ce dernier qui, couplée à une interaction électronique atome d'hydrogène/atome de fer, génère une diminution des forces de cohésion du réseau métallique [33]. Les deux paramètres importants gouvernant la fragilisation d'un acier par l'hydrogène sont ainsi le coefficient de diffusion et de solubilité de l'hydrogène dans cet acier. Ces coefficients sont fortement dépendants de la structure cristallographique considérée et de la température (Figure 1.12). Ainsi, dans le cas d'une nuance ferritique, l'hydrogène diffuse plus rapidement et aura une tendance accrue à la ségrégation.

L'hydrogène absorbé dans le métal peut provenir d'un environnement gazeux, comme c'est le cas en environnement H_2S , ou liquide. Dans le deuxième cas, qui sera développé dans cette partie, l'hydrogène peut provenir d'une réaction de polarisation cathodique (cas de la protection cathodique), ou de la réaction de réduction de l'eau (cas du milieu basique) associée à la corrosion du métal (cas de la corrosion électrochimique du métal). Dans les deux cas, les réactions suivantes ont lieu :



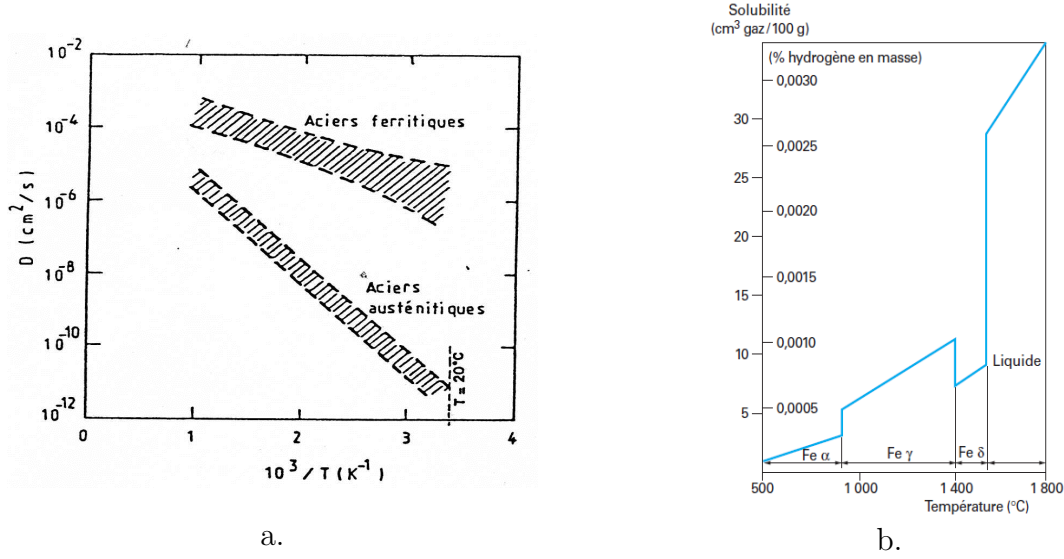


FIGURE 1.12 – Influence de la température sur : (a) le coefficient de diffusion [34], (b) le coefficient de solubilité de l’hydrogène [35] dans le fer α et γ .

La réaction de pénétration de l’hydrogène peut être favorisée par la présence de poison pour la réaction de recombinaison (réaction 1.12) tel le thyocyanate d’ammonium NH_4SCN . De plus, la quantité d’hydrogène absorbée en surface dépend de la fugacité f_{H_2} qui, dans le cas où il y a équilibre entre l’hydrogène adsorbé et l’hydrogène dissous dans le réseau métallique, est donnée par la relation :

$$f_{H_2} = k \exp\left(\frac{\alpha \eta F}{RT}\right) \quad (1.14)$$

avec k et α des constantes dépendantes des cinétiques d’absorption et de recombinaison, η la surtension et F la constante de Faraday.

Plusieurs mécanismes sont évoqués dans la littérature pour justifier la fragilisation due à l’hydrogène [20, 33, 36]. Deux modèles sont basés sur la fragilisation du métal par décohésion de son réseau cristallin. Dans le premier modèle, l’effet de l’hydrogène adsorbé serait de diminuer la contrainte nécessaire à la formation d’une fissure en diminuant l’énergie de surface γ_s . Dans le deuxième mécanisme, le transfert électronique atome d’hydrogène/atome métallique est responsable d’un affaiblissement des liaisons métal-métal ; cet affaiblissement étant maximal en pointe de fissure, là où le champ de contrainte est le plus intense.

D’autres mécanismes, plus récemment proposés, reposent sur les interactions possibles de l’hydrogène avec les dislocations. Le premier de ces mécanismes est basé sur le transport accéléré de l’hydrogène par les dislocations, ces dernières jouant le rôle de pièges. La contrainte locale due à l’empilement des dislocations ajouté à une surconcentration en hydrogène pourrait ainsi être dans certains cas responsable de la fissuration. Dans le deuxième mécanisme, l’effet de l’hydrogène est, de même que la dissolution anodique (cf. paragraphe précédent), d’augmenter localement la plasticité du matériau [37].

Le schéma de la Figure 1.13 résume ces différents points en considérant les différents effets possibles de l'hydrogène sur la somme des contraintes appliquées en pointe de fissure. Initialement, lorsqu'aucune fissuration n'apparaît, la contrainte en pointe de fissure est la somme des contraintes appliquées et résiduelles : $\sigma_T^0 = \sigma_R^0 + \sigma_{\text{appliquée}}^0 \leq \sigma_C^0$ avec σ_C^0 la contrainte de cohésion du matériau. Cependant, en présence d'hydrogène, la contrainte locale en pointe de fissure peut augmenter (distorsion du réseau, piégeage de l'hydrogène) d'une quantité notée P_H tandis que la contrainte de cohésion peut diminuer (diminution de l'énergie de surface γ_s). On peut donc avoir en présence d'hydrogène $\sigma_T^H \geq \sigma_C^H$ avec $\sigma_T^H = \sigma_R^H + \sigma_{\text{appliquée}}^H + P_H$ et $\sigma_C^H \leq \sigma_C^0$

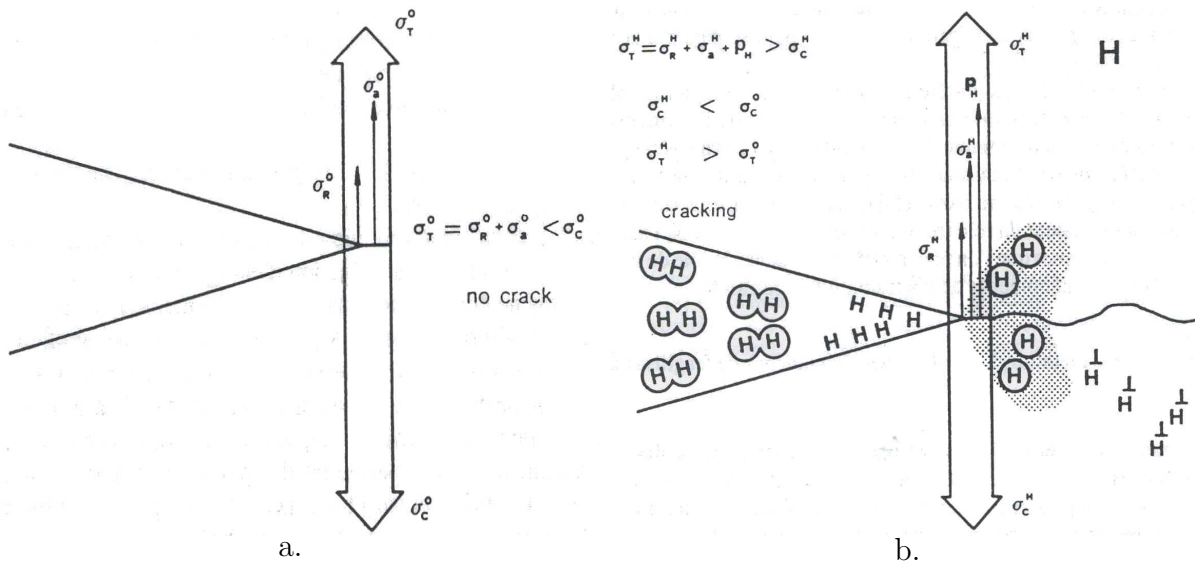


FIGURE 1.13 – Schématisation des différents mécanismes de fragilisation par hydrogène [38] ; (a) cas où il n'y a pas de fissuration, (b) cas où il y a pénétration d'hydrogène et fissuration

1.2.3 Cas des aciers inoxydables duplex et austénitiques

Les mécanismes qui viennent d'être présentés ont été déterminés dans le cas de matériaux monophasés. Ils peuvent ainsi plus facilement s'appliquer aux nuances austénitiques qu'aux nuances duplex. Cette partie s'attachera d'une part à comparer le comportement des deux types de nuances vis-à-vis de la corrosion sous contrainte et de la fragilisation par hydrogène et d'autre part à présenter les voies d'interprétations possibles pour les expliquer. On notera cependant que cette comparaison est, dans la littérature, généralement réalisée en milieu MgCl_2 bouillant, ce qui n'est pas représentatif des conditions réelles.

Le comportement d'une nuance, vis-à-vis de la corrosion sous contrainte, dépend à la fois du mode de chargement et du milieu choisi. Ainsi, en étudiant deux modes de chargement ($\varepsilon = \text{cst}$ et $\dot{\varepsilon} = \text{cste}$) et différents milieux chlorurés (MgCl_2 , LiCl et CaCl_2 à 150°C et 100°C), Jargelius et al [39] montrent que : (i) l'augmentation de la teneur en éléments d'alliage (notamment le Mo) peut augmenter (cas des milieux MgCl_2 et CaCl_2) ou non (milieu LiCl à 150°C) la susceptibilité d'une nuance duplex à la CSC, (ii) l'augmentation du ratio $\frac{\gamma}{\alpha}$ peut améliorer la résistance d'une nuance à la CSC (cas de LiCl à 100°C)

ou au contraire la diminuer (milieu CaCl_2 à 100°C). Dégager des tendances, valables en milieu chloruré et pour différents modes de chargement, est donc impossible. Aussi, les tendances présentées dans cette partie seront associées à un mode de chargement et un milieu corrosif donné.

Corrosion sous contrainte induite par les chlorures

Comme dans le cas de la corrosion par piqûres, le taux en éléments d'alliage joue un rôle important dans le développement ou non de la corrosion sous contrainte. Cependant, cet effet est à distinguer en fonction du type de nuance considéré. Dans le cas de nuances austénitiques, Copson [40] a montré l'effet bénéfique du nickel sur leur résistance vis-à-vis de la CSC. En milieu MgCl_2 à 150°C et pour des essais réalisés à charge constante, l'effet du Ni est donné Figure 1.14.a. La plus grande sensibilité à la CSC induite par les chlorures est rencontrée pour les nuances présentant 8 à 10% en masse de nickel. En étudiant différentes nuances austénitiques, ferritiques et duplex préfiessurées en milieu NaCl à 105°C , Spiedel [41] retrouve ces résultats (essais réalisés à charge constante). Il observe notamment que pour un même taux de nickel, les nuances duplex présentent une résistance beaucoup plus élevée que celle des nuances austénitiques (figure 1.14.b). Ce point montre clairement que la courbe initiale de Copson ne peut être appliquée aux nuances duplex car, avec un taux massique de nickel proche de 5-7%, celles-ci seraient particulièrement sensibles à la CSC.

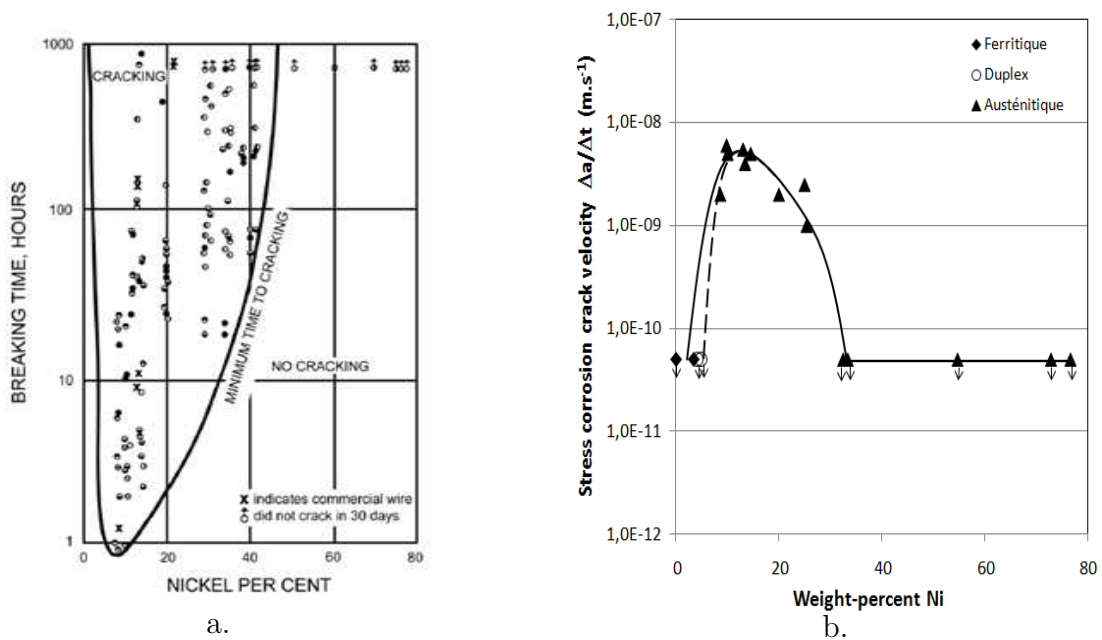


FIGURE 1.14 – Effet de la teneur en nickel sur la résistance à la CSC de nuances d'aciers inoxydables, (a) en milieu MgCl_2 à 150°C [40], (b) en milieu 22% NaCl à 105°C [41]

Spiedel [41] montre aussi qu'en milieu 22% NaCl à 105°C , le molybdène présente un effet bénéfique sur la résistance d'une nuance austénitique à la CSC. En revanche, des essais à charges constantes en milieu MgCl_2 apportent une réponse contraire (cf. Figure

1.15). Ceci peut être expliqué par le développement d’une corrosion généralisée pour les nuances ne contenant pas de Mo ; qui empêche l’amorçage de la fissuration [42].

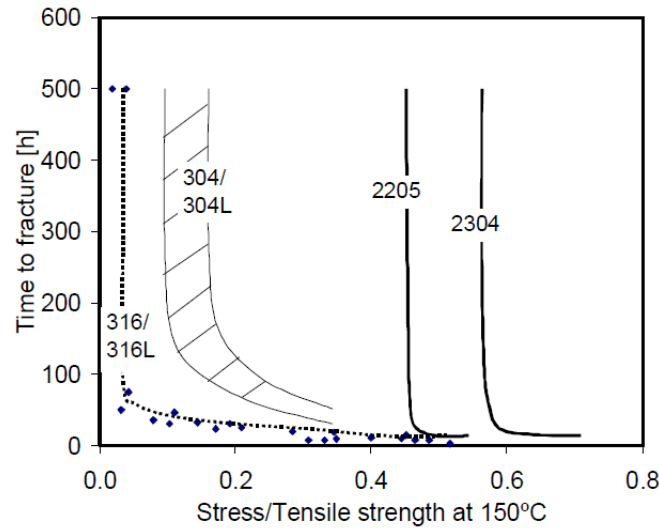


FIGURE 1.15 – Effet du Mo sur la résistance de nuances austénitiques et duplex en milieu MgCl_2 [42]

Cependant, le mécanisme clé permettant de comprendre la grande résistance des nuances duplex vis-à-vis de la CSC induite par les chlorures ne semble pas être corrélé à la composition des deux phases. Hochman et al. [43] ont étudié une nuance duplex ainsi qu’une nuance austénitique et ferritique, présentant respectivement la même composition chimique que la phase austénitique et ferritique de la nuance duplex. Ils montrent (Figure 1.16) que la nuance duplex est plus résistante à la CSC que les nuances austénitiques et ferritiques étudiées, traduisant l’existence d’une synergie entre les deux phases de la nuance duplex. Cette synergie semble cependant disparaître lorsque la contrainte appliquée dépasse la limite d’élasticité.

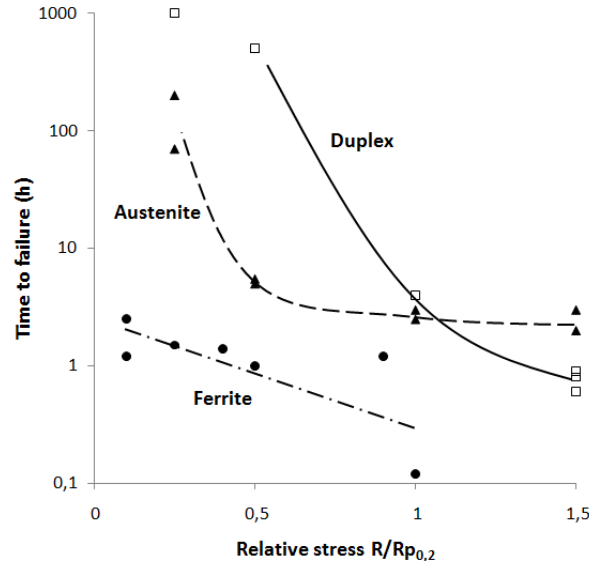


FIGURE 1.16 – Comparaison de la résistance à la CSC d’une nuance duplex 21Cr8Ni2.5Mo et de nuances de compositions correspondant aux phase ferritiques et austénitiques. Essais réalisés à charge constante en milieu 44% MgCl_2 à 153°C

La fissuration typiquement observée sur une nuance duplex est présentée figure 1.17. Selon les conditions locales, la fissure continue à se propager au sein de la ferrite (fissuration transgranulaire) et être stoppée par l’austénite ou se propager aussi dans l’austénite [42]. Lorsque la fissuration s’arrête sur un grain d’austénite, elle peut parfois être déviée et se propager aux joints de grains α/γ . L’interprétation de cette fissuration peut être réalisée sous différents angles (cf. Figure 1.18) :

- *Interaction électrochimique entre la phase ferritique et la phase austénitique* : La phase austénitique, plus noble que la phase ferritique, présente un potentiel de corrosion entre 10 et 50mV supérieur à celui de la phase ferritique [43]. Aussi, bien que l’austénite se déforme la première, elle ne fissure pas car elle est protégée cathodiquement par la ferrite. La fissuration est susceptible d’apparaître lorsque la protection disparaît, c’est-à-dire lorsque la ferrite est soumise à une contrainte trop importante ($\sigma \approx R_{p0.2\%}$) [44],
- *Interaction d’ordre mécanique* : lors de la déformation, les deux phases se déforment suivant des plans de glissement différents. Aussi, le passage de la fissuration d’un grain d’austénite à un grain de ferrite est rendu plus difficile et freine sa propagation,
- *Effet des contraintes résiduelles* : Le coefficient de dilatation thermique de la phase austénitique étant plus élevé que celui de la phase ferritique, à l’état hypereutecté cette dernière est en compression. Une contrainte plus importante est donc nécessaire pour déformer la ferrite et amorcer la fissuration [45].

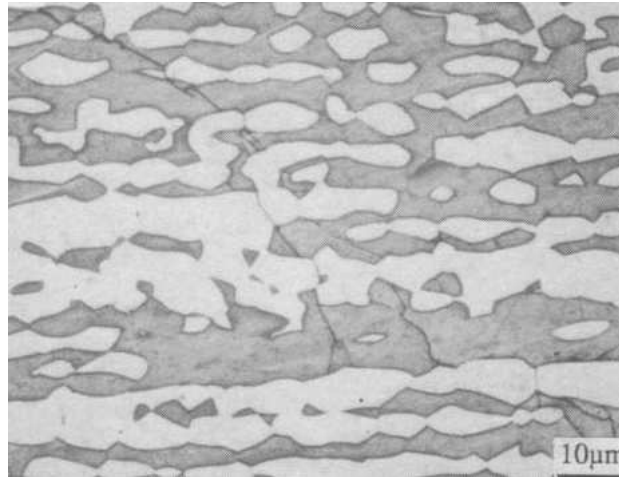


FIGURE 1.17 – Fissuration observée sur une nuance duplex (éprouvette type "U-Bend") en milieu LiCl à 150°C [39]

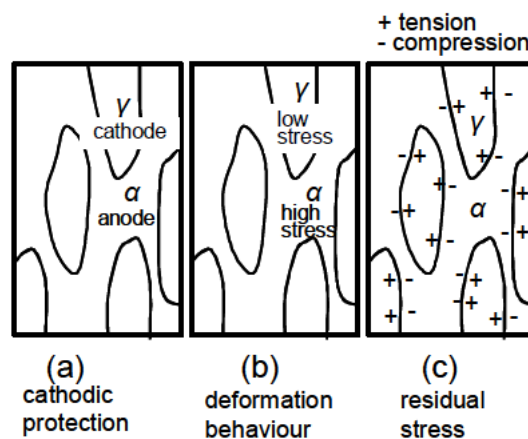


FIGURE 1.18 – Facteurs contribuant à la grande résistance des nuances duplex vis à vis de la CSC [45]

Ainsi, lorsque la contrainte subie par le matériau est inférieure à la limite d'élasticité, les nuances d'aciers inoxydables duplex présentent une meilleure résistance à la corrosion sous contrainte induite par les chlorures que les nuances austénitiques. En revanche, il est probable qu'un classement inverse soit observé pour le phénomène de fragilisation par hydrogène. Ce point fait l'objet du paragraphe suivant.

Fragilisation par hydrogène

On a vu précédemment que dans certaines conditions (milieu H_2S , protection cathodique trop importante,...), la rupture d'un matériau sous contrainte peut être liée à l'hydrogène. Encore une fois, les différences de comportement entre les deux types de famille sont importantes. Généralement, les aciers inoxydables austénitiques sont considérés comme très résistants vis-à-vis de la fragilisation par hydrogène. Deux raisons sont

évoquées pour expliquer cette résistance : (i) le coefficient de diffusion de l'hydrogène au sein de l'austénite est très faible (faible étendue de la fragilisation), (ii) la solubilité de l'hydrogène dans l'austénite est importante (accumulation locale de l'hydrogène difficile). A titre d'exemple, à 20°C, les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans l'austénite et la ferrite sont respectivement $D_\alpha = 9.10^{-5} \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $D_\gamma = 10^{-12} \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$. Les formules utilisées pour le calcul sont données par les relations suivantes [35] :

$$D_\alpha = 5,12.10^{-4} \exp\left(\frac{-4150}{RT}\right) \quad (1.15)$$

$$D_\gamma = 5,8.10^{-3} \exp\left(\frac{-53800}{RT}\right) \quad (1.16)$$

L'effet fragilisant de l'hydrogène a longtemps été étudié uniquement sur les nuances ferritiques [34]. Cependant, une nuance austénitique peut être fragilisée par l'hydrogène lorsque le milieu permet la pénétration d'une grande quantité d'hydrogène [34] ou, et ce point sera détaillé par la suite, lorsque la nuance considérée présente une phase austénitique instable (formation de martensite possible par écrouissage).

Le fait que les phases ferritiques et austénitiques ne présentent pas les mêmes propriétés (diffusion, solubilité) vis-à-vis de l'hydrogène complique d'autant le transport de l'hydrogène au sein des nuances de type austéno-ferritique. Ainsi, au sein de la matrice ferritique, les grains d'austénite (au regard de la grande solubilité de l'hydrogène dans cette phase) peuvent être considérés comme des sites de piégeage de l'hydrogène [46]. Cependant, Turnbull et al. [47] considère que ce piégeage est négligeable en comparaison à celui associé aux joints de grains α/γ . Ce piégeage de l'hydrogène engendre une diminution du coefficient de diffusion global de l'hydrogène. Hsu et al. [48], dans le cas de la nuance duplex 2205 (% α =50% et % γ =50%), trouvent une loi d'Arrhénius de la forme :

$$D_{2205} = D_0 \exp\left(\frac{-40000}{RT}\right) \quad (1.17)$$

Ainsi, malgré une proportion identique entre les phases, le coefficient de diffusion obtenu est proche de celui de la nuance austénitique ; ce qui illustre les phénomènes de piégeages décrits précédemment.

La fragilisation par hydrogène des nuances duplex est souvent associée au clivage de la ferrite fragilisée et à la rupture ductile de l'austénite (Figure 1.19.a). Cependant, en s'intéressant à l'arrêt de la fissuration aux joints de grains α/γ , Oltra et al. [36] montrent que le clivage de la ferrite induit une micro-fissure au sein de l'austénite qui peut conduire à sa fissuration selon le mécanisme d'interaction hydrogène/plasticité.

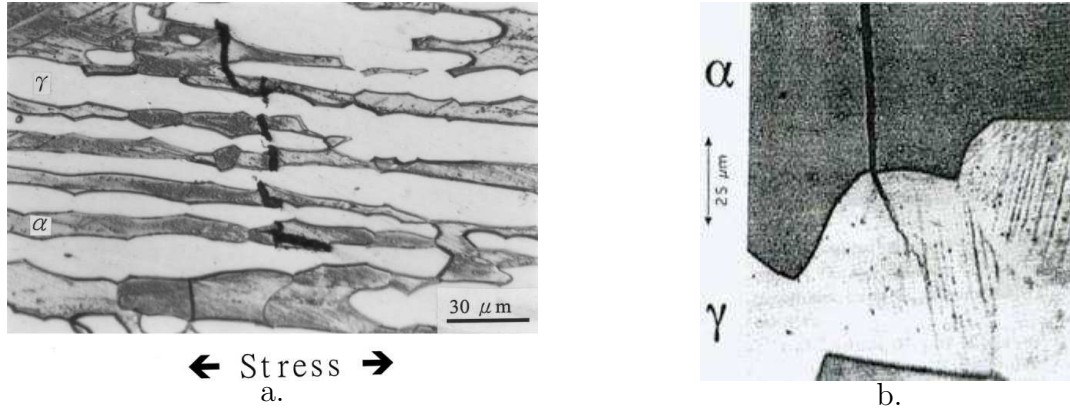


FIGURE 1.19 – Propagation de la fissuration due à l'hydrogène, a. fissuration "classique" après traction lente en milieu 26% NaCl (pH=2) et $E_{\text{imposé}} = -1500 \text{ mV}_{ECS}$ [49], b. zoom sur la fissuration à l'interface α/γ après traction lente sous $p_{H_2} = 30 \text{ bar}$ [36]

Ces différentes tendances et mécanismes sont en général observés sur des aciers à l'état hypereutecté. Cependant, l'application industrielle de ces aciers nécessite dans de nombreux cas une mise en forme préliminaire qui est susceptible de modifier leur comportement vis à vis de la corrosion (sous contrainte ou non). La partie suivante présentera, toujours dans le cas des nuances austénitiques et austéno-ferritiques, l'effet de la déformation à froid (tréfilage) sur leur résistance à la corrosion.

1.2.4 Effet de l'écrouissage

Dans le cas des nuances d'aciers inoxydables austénitiques ou partiellement constitués d'austénite (cas des nuances duplex), l'écrouissage peut engendrer la formation d'une phase supplémentaire de structure cubique centrée appelée martensite d'écrouissage α' . Contrairement à la martensite formée lors d'une trempe, la martensite d'écrouissage peut se former au-dessus de la température M_s ¹ marquant habituellement le début de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha'$. En effet, comme le montre la Figure 1.20 l'énergie apportée par l'écrouissage que l'on notera u^I va permettre d'atteindre l'énergie nécessaire à la transformation martensitique ΔG_{crit} pour des températures moins favorables initialement. La nouvelle température au-dessus de laquelle la transformation martensitique ne peut plus se faire, quel que soit l'écrouissage appliqué, est notée M_d . Dans la littérature, l'effet des éléments d'alliages sur la formation de martensite d'écrouissage est caractérisé à l'aide du paramètre M_{d30} représentant la température pour laquelle 50% de martensite est formée sous l'effet d'une déformation vraie de 30% [50] :

$$M_{d30} (^{\circ}\text{C}) = 497 - 462(\%C + \%N) - 9,2(\%Si) - 8,1(\%Mn) - 13,7(\%Cr) - 20(\%Ni) - 18,5(\%Mo) \quad (1.18)$$

1. $M_s (^{\circ}\text{C}) = 502 - 810(\%C) - 1230(\%N) - 13(\%Mn) - 30(\%Ni) - 12(\%Cr) - 54(\%Cu) - 6(\%Mo)$ [50]

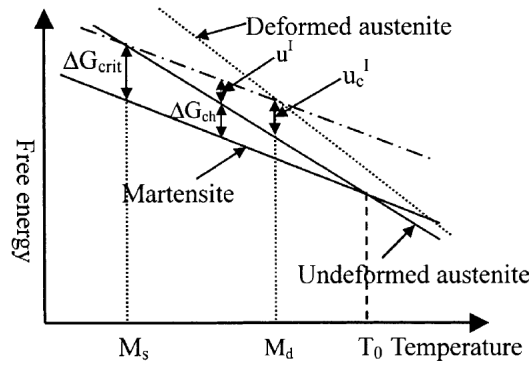


FIGURE 1.20 – Approche thermodynamique de la formation de la martensite au dessus et en dessous de M_s [51]

La martensite d'écrouissage formée va participer à l'augmentation des caractéristiques mécaniques de la nuance écrouie. Ainsi, le durcissement par écrouissage provient de deux mécanismes distincts : (i) la baisse de la mobilité des dislocations par une augmentation de leur densité, (ii) la présence de la martensite d'écrouissage présentant des caractéristiques mécaniques plus élevées que celle de la matrice austénitique. En ne considérant pas d'autres mécanismes de durcissement, l'effet de l'écrouissage sur l'augmentation des caractéristiques mécaniques sera alors d'autant plus important que la phase austénitique considérée est instable comme le montre la Figure 1.21 (les valeurs de M_{d30} calculées pour les nuances 1.4310, 1.4401, 1.4439 sont respectivement -1°C , -11°C et -27°C).

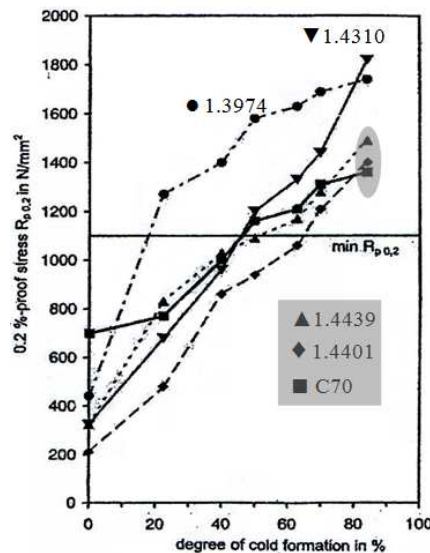


FIGURE 1.21 – Effet de la stabilité de l'austénite sur l'augmentation de $R_{p0.2\%}$ par écrouissage. Schéma modifié provenant de [52]

En pratique, la martensite d'écrouissage se forme lors d'étapes de transformations telles l'emboutissage, le tréfilage ou le polissage (elle peut être évitée par polissage électrochimique [53]). La quantité de martensite α' formée dépend de plusieurs paramètres

comme la température, le mode et la vitesse de déformation et la stabilité de l'austénite qui dépend elle-même de la composition de la nuance. La martensite formée, de même composition chimique que l'austénite (la transformation est réalisée sans diffusion), constitue ainsi une phase supplémentaire possédant ses propres caractéristiques mécaniques et de résistance à la corrosion. De nombreux auteurs se sont ainsi intéressés à l'effet de la martensite d'écroissage sur le comportement en corrosion par piqure et sous contrainte (en milieu chloruré et en présence d'hydrogène) de nuances d'aciers inoxydables austénitiques. L'objectif de ce paragraphe est de déterminer quel est l'effet de la martensite d'écroissage sur le comportement en corrosion de nuances d'aciers inoxydables austénitiques et duplex.

Dans le cas de la **corrosion par piqures**, le taux de martensite d'écroissage ne semble pas pouvoir être relié directement à la résistance de la nuance vis à vis de ce phénomène. En étudiant les nuances AISI304L et AISI316L en milieu chloruré (0,1N NaCl) et pour différents taux d'écroissage notés %CW (30, 50, 70 et 90%), Ravi Kumar et al. [54] ont montré que l'évolution du potentiel de piqure n'est pas linéaire avec le taux de martensite d'écroissage formé (cf. Figure 1.22). Les auteurs montrent notamment que la nuance 304L présente le même potentiel de piqure qu'elle contienne 85% (déformation réalisée à basse température) ou 10% (déformation réalisée à l'ambiante) de martensite d'écroissage. L'étude montre alors deux tendances : (i) $\%CW \leq 70\%$: les contraintes résiduelles dégradent la résistance des nuances vis à vis de la corrosion par piqures, (ii) $\%CW \geq 70\%$: les textures créées lors du tréfilage deviennent prédominantes et compensent l'effet négatif des contraintes résiduelles. Lorsque $\%CW \geq 70\%$, les auteurs montrent que l'austénite et la martensite présentent une texture constituée de plans compacts. Ces plans améliorent la diffusion du chrome au sein du film passif et permettent ainsi une augmentation du rapport Cr/Fe [55].

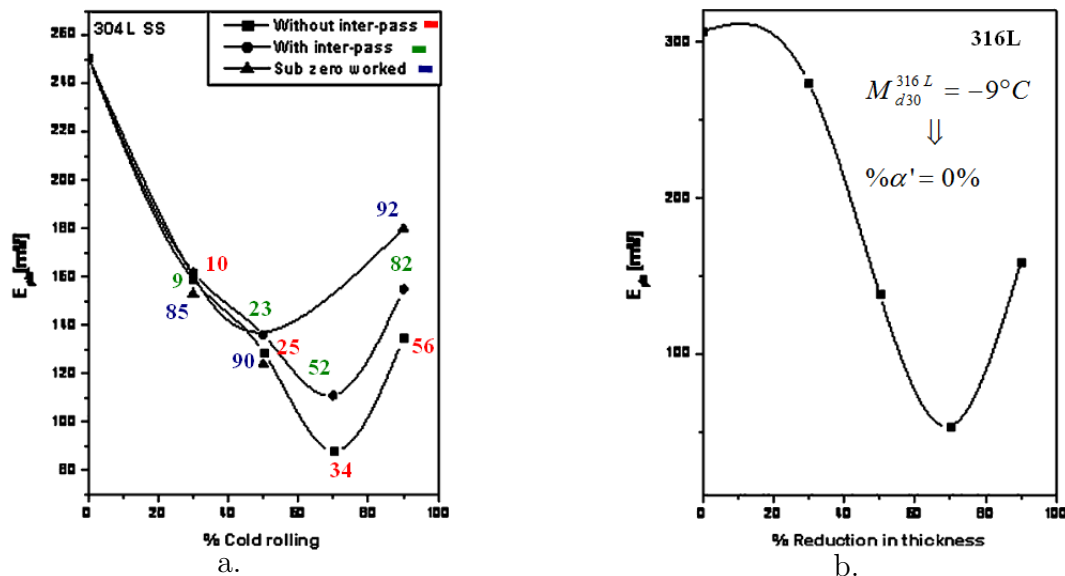


FIGURE 1.22 – Evolution du potentiel de piqure en fonction du taux d'écroissage à froid pour les nuances (a) 304L et (b) 316L [54]. Les nombres en couleur représentent le taux de martensite d'écroissage associé à l'état considéré.

Fu et al. [56], par mesures d'impédance et analyses XPS, obtiennent des résultats si-

millaires pour une nuance à fort taux d'azote (0,66%) écrouie (%CW=8, 30, 49 et 60%). L'étude révèle que plus l'écrouissage augmente : (i) plus l'épaisseur du film est faible, (ii) moins le film est compact (Pour %CW=8% on a $\frac{I_{Cr-ox}}{I_{Cr-hy}}=1,07$ et $\frac{I_{Fe-ox}}{I_{Fe-hy}}=4,7$ alors que pour %CW=49% les rapports sont $\frac{I_{Cr-ox}}{I_{Cr-hy}}=0,97$ et $\frac{I_{Fe-ox}}{I_{Fe-hy}}=1,65$), (iii) moins la résistance du film R_{film} est importante.

En distinguant les étapes d'amorçage, de propagation et de repassivation de piqûres pour des nuances austénitiques (AISI404 et AISI204) et ferritique (AISI430), Peguet et al. [57] ont montré que l'écrouissage agit différemment en fonction du stade considéré. Ainsi, pour les nuances austénitiques et ferritique étudiées, un maximum à 20% de réduction par laminage à froid est obtenu pour *l'initiation des piqûres* (cf. Figure 1.23), ce qui écarte un rôle de la martensite d'écrouissage à ce stade. L'évolution de l'arrangement des dislocations au cours du tréfilage semble pouvoir expliquer ces résultats [58]. Cependant, les auteurs montrent dans une autre étude [59] que pour un taux de déformation donné, le nombre de piqûres peut être corrélé avec le taux de martensite d'écrouissage. Ce taux présenterait alors un rôle indirect car il favorise l'empilement des dislocations [59] ; phénomène reconnu comme favorisant la corrosion par piqûre [58].

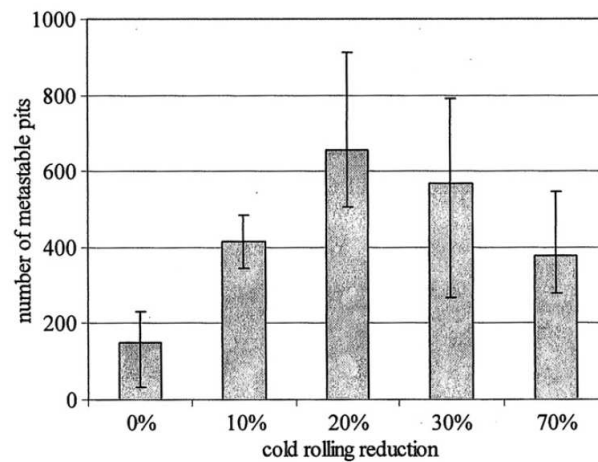


FIGURE 1.23 – Evolution du nombre de piqûres en fonction du taux de déformation dans le cas de la nuance 304 [57]

En revanche, les stades de propagation et de repassivation présentent un comportement monotone au cours de la déformation. Ainsi, la vitesse de propagation des piqûres augmente avec le taux d'écrouissage tandis que la capacité de la nuance à la repassivation diminue. La quantité de dislocations (stade de propagation) et la détérioration du film passif (stade de repassivation) semblent cette fois responsables des tendances obtenues.

Des conclusions similaires sont obtenus dans le cas de la **corrosion sous contrainte**, ce qui montre le lien entre les deux phénomènes de corrosion. Ainsi, l'effet de la présence de contraintes résiduelles et de l'empilement des dislocations sur l'apparition et la propagation de la fissuration est observé par Ghosh et al. [60] pour la nuance 304L en milieu HCl (1mol.L⁻¹). Les auteurs montrent notamment que les lignes de glissement des dislocations constituent des chemins facilitant la propagation de la fissuration (cf. Figure 1.24). De même, Takisawa et al. [61] ont montré que la sensibilité de la nuance duplex

25Cr6Ni2Mo vis-à-vis de la corrosion sous contrainte en milieu MgCl_2 à 145°C n'est pas linéaire avec le taux d'érouissage (cf. Figure 1.25). L'interprétation des auteurs est basée, comme dans [57, 59], sur l'évolution de l'arrangement des dislocations au cours du tréfilage : (i) dans un premier temps, les dislocations se forment préférentiellement dans l'austénite, plus apte à se déformer. L'arrangement est de type planaire, ce qui détériore la résistance de la nuance à la CSC, (ii) au cours de la déformation ($\%CW=30\%$), l'arrangement des dislocations devient de type cellulaire [62] et augmente la résistance de la nuance, (iii) pour des déformations importantes, la phase ferritique se déforme et la sensibilité de la nuance devient alors maximale.

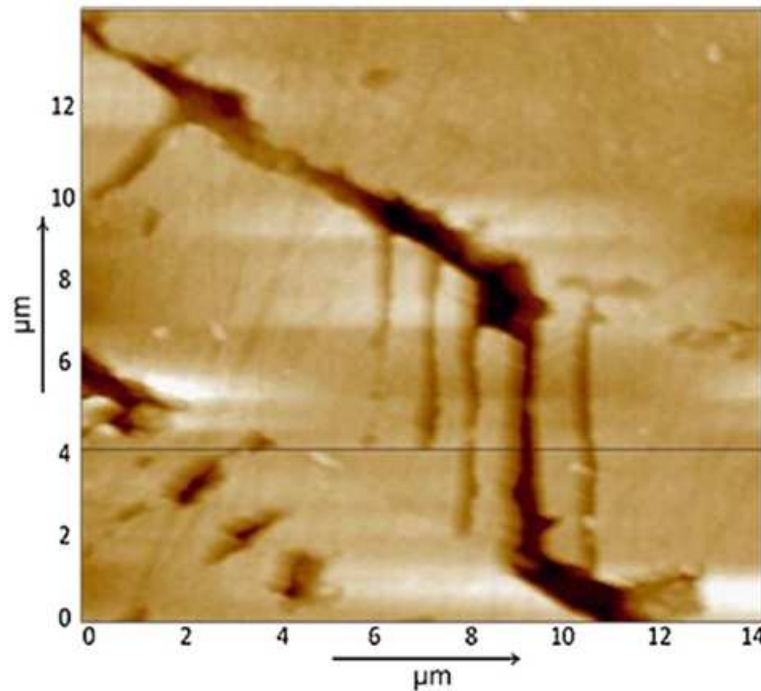


FIGURE 1.24 – Déviation de la fissuration sur une ligne de glissement. Cas de la nuance 304L en milieu HCL à 1mol.L^{-1}

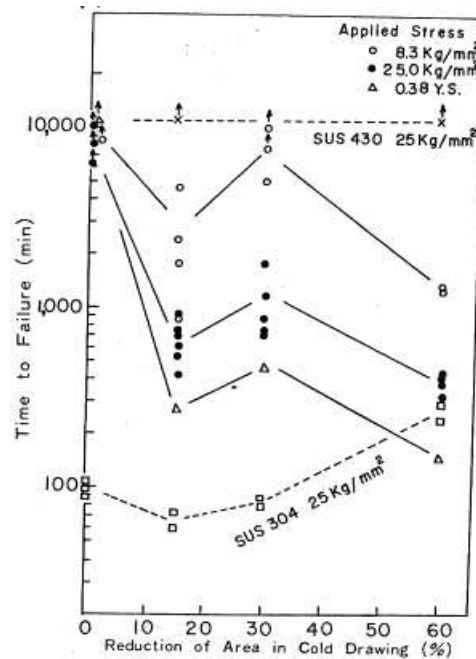


FIGURE 1.25 – Comportement en corrosion sous contrainte de la nuance duplex 25Cr6Ni2Mo : effet du taux d'écrouissage [62]

Plusieurs études montrent un lien direct entre la présence de martensite d'écrouissage et une sensibilité accrue à la **fragilisation par hydrogène**. Han et al. [63] ont ainsi montré, dans le cas de nuances sensibilisées (présence de carbures $M_{23}C_6$) ou désensibilisées (AISI304, AISI316 et AISI310S), que la fissuration était liée à la présence de martensite d'écrouissage. La nuance 310S, de phase austénitique stable ne présente aucune fragilisation due à l'hydrogène. Ces résultats montrent que les lattes de martensite d'écrouissage pourraient constituer des chemins préférentiels pour la propagation de l'hydrogène au sein du matériau. Comme nous avons pu le voir précédemment, si l'on raisonne uniquement sur la valeur des coefficients de diffusion de l'hydrogène au sein de la phase austénitique (de structure fcc) et de la phase martensitique (de structure cc), on peut noter une différence de plusieurs ordres de grandeurs. Eliezer et al. [64] tirent les mêmes conclusions que le chargement soit réalisé en milieu gazeux ou aqueux.

Cependant, bien que l'effet de la martensite d'écrouissage soit prédominant pour des nuances présentant une phase austénitique instable [65], d'autres paramètres peuvent intervenir sur la résistance de nuances d'aciers inoxydables écrouis. L'effet de la taille des grains sur la diffusion de l'hydrogène a ainsi été étudié par Brass et Chanfreau [66] en utilisant la technique de perméation électrochimique sur des nuances base nickel. Les auteurs observent que plus la taille des grains diminue, meilleur sera le coefficient de diffusion de l'hydrogène. En effet, dans le cas d'une taille de grains importante, la loi de diffusion de l'hydrogène est proche de la loi de Fick. En revanche, lorsque la taille de grain diminue, l'hydrogène diffusera préférentiellement aux joints de grains. On parle alors, comme dans le cas des lattes de martensite d'écrouissage, de court circuit de diffusion le long des joints de grains (voir Figure 1.26).

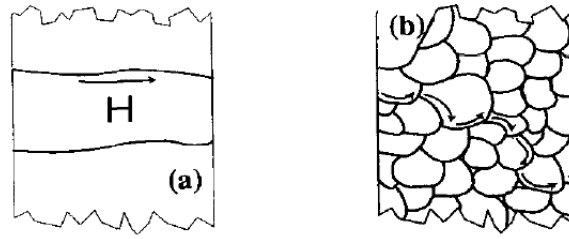


FIGURE 1.26 – Diffusion de l’hydrogène au sein du matériau pour deux tailles de grain différentes [66]

Dans le cas de la nuance duplex 1.4462, Chou et al. [67] observent un effet contraire de la taille des grains avec une diminution de la sensibilité à la FpH de la nuance avec la taille des grains. Le piégeage de l’hydrogène au niveau des joints de grains α/γ , comme le suggèrent d’autres auteurs [47], pourrait permettre d’interpréter ces résultats, la propagation de l’hydrogène étant alors ralentie. On notera cependant que cette tendance dépend fortement de la vitesse de déformation en traction lente, c’est-à-dire du temps d’essai, comme le montre la Figure 1.27. Pour des vitesses de déformation plus faibles, l’effet de la taille des grains devient négligeable car il est probable que l’hydrogène a le temps de diffuser à la fois dans les grains et aux joints de grains α/γ .

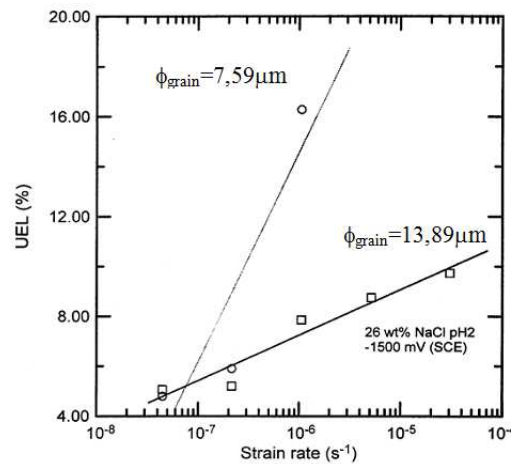


FIGURE 1.27 – Effet de la vitesse de déformation sur l’allongement à rupture (UEL) des deux nuances étudiées [67]

Les auteurs observent de plus une propagation préférentielle des fissures dans la phase ferritique avec un arrêt sur la phase austénitique (Figure 1.28.b.). Ce point est confirmé par Chen et al. [68] sur la même nuance écrouie à 20% et 40%. Les auteurs observent en effet une répartition non uniforme de l’hydrogène au sein des deux phases avec une diffusion préférentielle dans la ferrite (Figure 1.28.a.). Cette répartition de l’hydrogène engendrant une fissuration préférentielle de la phase ferritique, bien que la nuance soit écrouie, peut être expliquée par la stabilité de la phase austénitique au sein de la nuance 2205. L’apparition de la martensite d’écrouissage, diminuant la sensibilité à la fragilisation par hydrogène de la nuance, est donc limitée. Dans le cas d’une nuance duplex peu alliée

("lean duplex"), Calliari et al [69] montrent que la réaction $\gamma \rightarrow \alpha'$ a lieu dès 20% de déformation. Ainsi, pour les nuances "lean duplex", on peut s'attendre à une propagation de la fissuration à la fois dans la phase ferritique et dans la martensite contenue dans l'austénite.

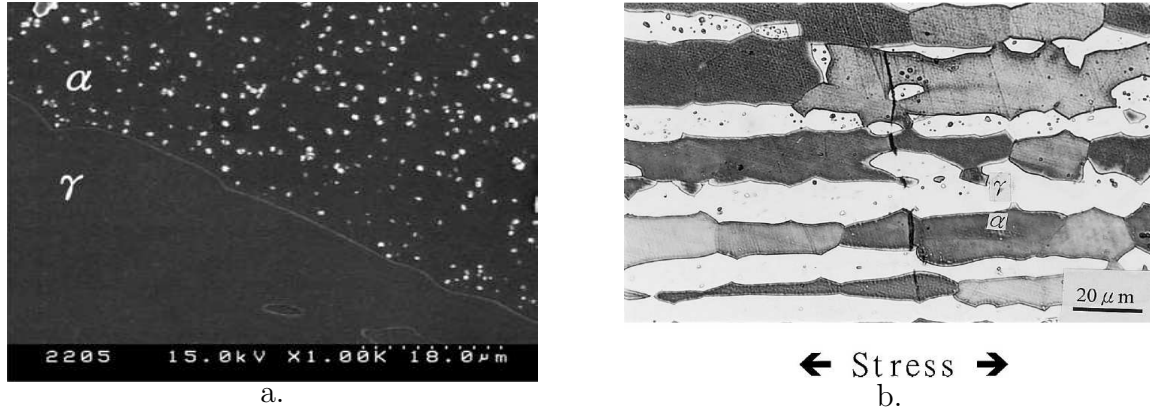


FIGURE 1.28 – Effet de la répartition de l'hydrogène au sein de la nuance duplex 2205 sur la fissuration observée, a. répartition de l'hydrogène après 40% de déformation [68], b. type de fissuration observée sur la nuance duplex 2205 [67]

Le piégeage de l'hydrogène dans des sites créés ou multipliés par le tréfilage peut aussi accentuer la fragilisation par hydrogène des nuances écrouies. Ainsi, les microvides pouvant apparaître au sein du matériau après tréfilage sont des sites de piégeage irréversible de l'hydrogène [68, 70]. Dans ces sites, et pour de fortes activités d'hydrogène, ce dernier peut se recombinaison en dihydrogène H_2 et créer localement une pression interne p_{H_2} néfaste pour la résistance mécanique du matériau [33]. Les dislocations constituent aussi des sites de piégeage de l'hydrogène. Cependant, le caractère réversible de ces sites à 23°C les rendent difficiles à observer [65].

1.3 Application des aciers inoxydables dans le domaine de la précontrainte

1.3.1 Introduction

L'objectif de cette partie est de préciser l'intérêt de l'emploi d'armatures en acier inoxydable sur les ouvrages. Ainsi, les différents types d'ouvrages d'art en fonction du type d'application sont présentés. L'accent est ensuite mis sur la technique particulière étudiée dans le cadre de la thèse : la précontrainte. Les principales pathologies rencontrées sur site et responsables de la dégradation accélérée des ouvrages en béton précontraint sont abordées. Enfin, la place actuelle des aciers inoxydables dans le domaine du génie civil est présentée.

1.3.2 Les différents types d'ouvrages et procédés de précontrainte

Il existe actuellement de nombreux types d'ouvrages que l'on peut classer en deux grandes catégories : (i) les ouvrages métalliques, (ii) les ouvrages en béton. En France, les ouvrages métalliques sont essentiellement utilisés par le ferroviaire. Au sein des ouvrages d'art en béton et toujours dans le cas des ponts, on peut distinguer plusieurs familles qui dépendent principalement de leurs capacités de franchissement (ou portée) (cf. Figure 1.29). Pour les plus petites portées, les ponts à poutres peuvent être utilisés. C'est la géométrie de pont la plus simple avec le tablier reposant simplement sur les piles. Pour des portées plus importantes, parfois de plusieurs kilomètres, l'utilisation de câbles métalliques est nécessaire [71]. On distingue alors les ponts suspendus et les ponts à haubans.

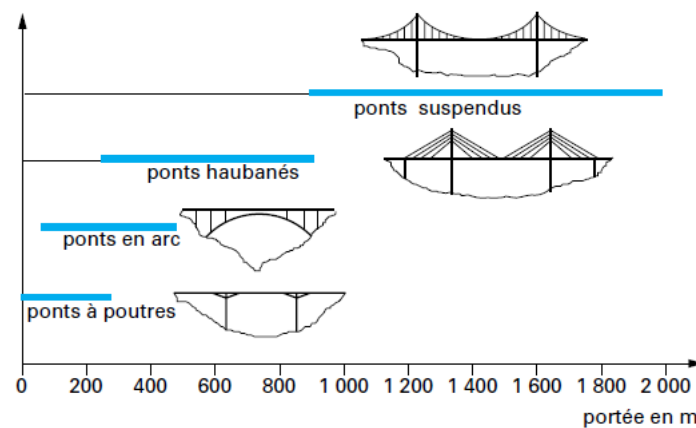


FIGURE 1.29 – Système de pont en fonction de la portée [71]

Cependant, dans le cas des ponts à poutres, il est possible d'obtenir une portée intéressante en utilisant des armatures métalliques tendues au sein même du béton. On parle alors de béton précontraint, technique inventée par Eugène Freyssinet en 1928. La précontrainte est une technique qui est basée sur le double constat suivant : (i) le béton est un matériau peu coûteux et présentant une bonne résistance aux charges, (ii) lorsque les conditions de chargement sollicitent le béton en traction, celui-ci fissure rapidement. On a en effet, pour un béton usuel, une résistance mécanique en compression comprise entre 20 et 40MPa tandis que celle en traction ne dépasse pas 3MPa. Le principe de la précontrainte consiste alors à assurer un état de contrainte acceptable dans le béton, quel que soit les cas de chargement en service. Pour cela, des armatures en acier sont initialement tendues à l'intérieur même du béton de manière à le comprimer. On a alors localement, $\sigma^{\text{béton}} = -\sigma^{\text{traction}}_{\text{armature d'acier}}$ (Figure 1.30). Pour la mise en oeuvre de la précontrainte, on distingue actuellement deux grandes techniques [72].

La première, la précontrainte par pré-tension, consiste à tendre les armatures d'acier directement au contact du béton, la précontrainte étant réalisée par adhérence. Pour cela, les armatures sont initialement tendues lorsque le béton est coulé puis relâchées après durcissement. Cette technique est souvent utilisée dans le bâtiment et pour des ponts de portée inférieure à 35m [73].

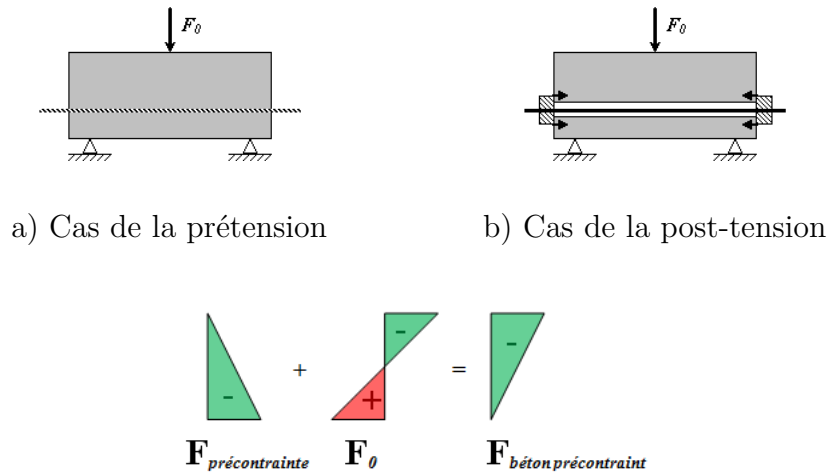


FIGURE 1.30 – Principe de la précontrainte

Pour les ouvrages de plus grande ampleur (portée plus importante par exemple), la mise en oeuvre de la précontrainte est réalisée par une deuxième technique, la post-tension. Dans ce cas, avant le coulage du béton, un réseau de gaines est installé à l'intérieur du coffrage (précontrainte intérieure) ou à l'extérieur (précontrainte extérieure). Ce n'est qu'après le durcissement du béton que les armatures sont glissées à l'intérieur des gaines puis tendues à l'aide de vérins. La transmission des efforts entre le béton et les armatures se fait ensuite généralement à l'aide d'une plaque d'appui et d'une tête d'ancrage. Pour finir, un coulis de ciment est injecté à l'intérieur des gaines de précontrainte. Ce coulis, composé de ciment, d'adjuvants et d'eau, à une double vocation [74]. Il permet d'une part d'éviter le contact des armatures avec l'eau ou l'air environnant tout en garantissant leur passivation. D'autre part, dans le cas de la précontrainte intérieure, le coulis de ciment assure l'adhérence des armatures avec la structure en béton. La bonne mise en place de ce coulis est ainsi essentielle pour garantir la pérennité de l'ouvrage.

1.3.3 Matériaux utilisés et pathologies rencontrées

Les causes des problèmes rencontrés sur site sont multiples et peuvent concerner les erreurs humaines ou l'utilisation de mauvais matériaux. Dans le cas du béton précontraint, les deux matériaux utilisés sont le béton et l'acier. Une défaillance sur l'un des deux matériaux est ainsi susceptible d'accélérer la dégradation de l'autre.

De par son contact direct avec l'environnement extérieur, le **béton précontraint ou non** peut subir différents types de dégradations, pouvant parfois aboutir à sa fissuration et/ou son écaillage. Ces dégradations sont à la fois néfastes pour sa résistance mécanique et pour la protection des armatures en acier. Les cycles de gel/dégel ainsi que des surcharges ponctuelles constituent ainsi des causes possibles pouvant engendrer une fissuration des ouvrages en béton précontraint [1]. Cependant, de par sa constitution, le béton peut aussi subir des dégradations internes d'origine chimique dont les exemples les plus

courant sont la réaction sulfatique interne et les alcali-réactions. La réaction sulfatique interne correspond à l'apparition différée d'ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) [75], c'est-à-dire après la prise du béton. Elle survient lorsque deux conditions sont réunies [76] : (i) chauffage du béton supérieur à 65°C , (ii) présence d'humidité. L'ettringite formée est alors susceptible de créer des pressions internes favorisant le gonflement et la fissuration du béton. Les alcali-réactions sont des réactions solide/liquide pouvant apparaître au sein du béton. La phase liquide étant la solution interstitielle de pH voisin de 13 et la phase solide les granulats. Ces réactions sont favorisées par une humidité et une alcalinité importante, ainsi que par une abondance de certains granulats siliceux réactifs [77]. De même que pour la réaction sulfatique interne, les alcali-réactions sont susceptibles d'engendrer un gonflement du béton.

Les **aciers de précontrainte** utilisés actuellement sur les ouvrages sont des aciers peu alliés qui contiennent une quantité de carbone proche de 0,8% [78]. Sur le diagramme fer-carbone, on peut constater que ces aciers ont une microstructure proche de l'eutectoïde et sont donc composés de perlite lamellaire et de ferrite libre. Actuellement, la limite à rupture correspondant à la classe d'acier de précontrainte couramment rencontrée est proche de 1860 MPa. Ces hautes caractéristiques mécaniques sont obtenues, après laminage à chaud, par tréfilage. Cette technique de mise en forme, réalisée à froid dans le cas des aciers de précontrainte, consiste à réduire la section du fil par passage successif dans un jeu de filières dont le diamètre dépend du diamètre final du fil. Il résulte de cette étape un écrouissage important du fil caractérisé par une augmentation importante des limites d'élasticité $R_{p0,2\%}$ et à rupture R_m du fil. Cependant, l'allongement à rupture décroît rapidement. Le taux d'écrouissage est généralement exprimé à l'aide de la réduction de section du fil² [79]. La microstructure finale des aciers de précontrainte est donc constituée de grains très allongés et orientés dans le sens du tréfilage (cf. Figure 1.31).

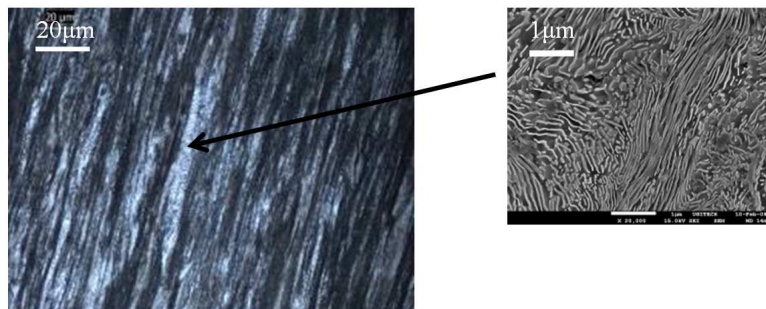


FIGURE 1.31 – Microstructure des fils de précontrainte

Pour une application en précontrainte, ces aciers doivent, en plus de posséder de hautes caractéristiques mécaniques en traction, présenter une bonne résistance vis-à-vis de la corrosion sous contrainte et de la relaxation de contrainte. Une partie de ce cahier des charges, regroupé dans les normes NF EN ISO 15630-3 et NF A 05-302 [80, 81, 82], est présentée dans le Tableau 1.1. Dans le cadre des normes précitées, les essais de corrosion sous contrainte sont réalisés à charge constante (cas de l'essai au thiocyanate d'ammonium

2. La formule utilisée est dans ce cas : $\%_{\text{tréfilage}} = \frac{S_0 - S}{S_0}$ avec S_0 la section initiale du fil et S la section finale

avec $F_{\text{essai}}=0,8F_m$ ³) ou à déformation constante (cas de l'essai à l'eau distillée où l'on a $F_{\text{initiale}}=0,8F_m$). Le principe de l'essai au thiocyanate d'ammonium, utilisé dans le cadre de ce travail, sera détaillé dans la partie 2.

NORME NF EN ISO 15630-3							NORME NF EN A05-302
Traction uniaxiale				Relaxation de contrainte	FpH NH ₄ SCN 50°C		CSC H ₂ O
R_m (MPa)	$R_{p0,1\%}$ (MPa)	A_{gt} (%)	Z (%)	$\rho_{\text{relaxation}}^{1000h}$	$t_{\text{rupture}}^{\text{min}}$ (h)	$t_{\text{rupture}}^{\text{moy}}$ (h)	$t_{\text{rupture}}^{\text{min}}$ (j)
1860	1650	3,5	>25	$2,5\%_{(F_i=0,7F_m)}$ $4,5\%_{(F_i=0,8F_m)}$	1,5	4	30

TABLEAU 1.1 – Cahier des charges pour les aciers de précontrainte

En fonction du type de précontrainte mis en place, les armatures se présentent sous différentes formes. Dans le cas de la précontrainte par pré-tension, les armatures sont des barres, fils ou torons, crantés ou lisses, c'est-à-dire de géométrie similaire à celle des armatures passives. Dans le cas de la post-tension, les câbles sont généralement constitués de torons parallèles [72]. Un toron étant lui même constitué de deux, trois ou, cas le plus courant, sept fils. Dans le dernier cas, six fils sont enroulés de manière hélicoïdale autour d'un fil central. Dans les pays nord américains ainsi qu'au Japon, la post-tension peut aussi être appliquée à l'aide de câbles constitués de fils parallèles dont le nombre peut varier entre 50 et 350.

Sur site, la plupart des problèmes rencontrés sur les armatures de précontrainte proviennent de la corrosion. Celle-ci peut se manifester sous plusieurs formes dont deux particulièrement pernicieuses : *la corrosion sous contrainte* et *la fragilisation par hydrogène*. La difficile détection de ces deux phénomènes ainsi que leur développement accéléré en milieux chlorurés (milieux marins ou soumis à des sels de déverglaçage) les rendent très préoccupants. Par ailleurs la maintenance est dans ce cas coûteuse et peut nécessiter une fermeture de l'ouvrage.

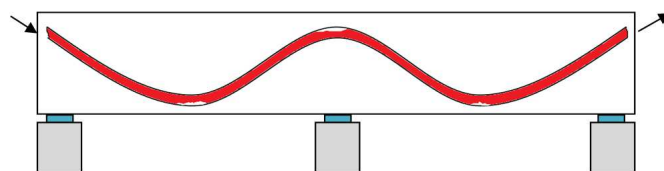


FIGURE 1.32 – Mauvaise injection des gaines de précontrainte : manifestation sur site

Dans les gaines de précontrainte, les armatures sont directement en contact avec le

3. La valeur de F_m est déterminée au préalable à l'aide de deux essais de traction uniaxiale

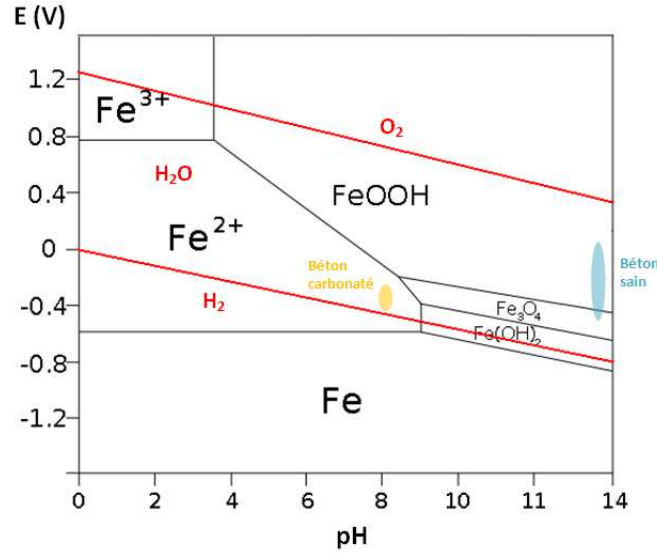
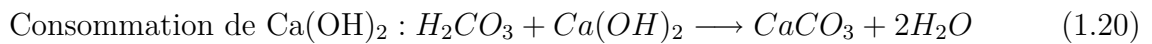
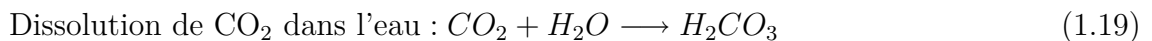


FIGURE 1.33 – Diagramme E-pH du fer en milieu aqueux : effet de la carbonatation sur la stabilité des armatures

coulis de ciment qui, lorsque celui est sain, présente un pH proche de 13,2 [83]. Aussi les armatures sont protégées par une couche passive qui empêche l'apparition et le développement de la corrosion (voir diagramme de Pourbaix sur la Figure 1.33). Pour que celle-ci s'initie, il est nécessaire qu'un élément extérieur empêche la formation de cette couche ou la détruise localement. Dans le cas d'une mauvaise injection du coulis de ciment, la présence de vide en partie haute ou basse empêche localement la formation de la couche passive à la surface des armatures (cf. Figure 1.32). Ces dernières se retrouvent alors partiellement protégées et sont donc susceptibles de se corroder plus rapidement [84]. Deux autres problèmes, relatifs à la qualité du coulis de ciment et à l'environnement extérieur, peuvent engendrer une dépassivation des armatures. Le premier concerne *la carbonatation du béton*. Celle-ci est caractérisée par la réaction entre le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère et l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 présent dans le coulis de ciment :



La réaction de consommation de Ca(OH)_2 engendre une baisse du pH jusqu'à une valeur proche de 8. Dans ces conditions (Figure 1.33), les armatures ne sont plus dans un état passif.

Lorsque l'ouvrage se situe en milieu marin ou est soumis à des sels de déverglaçage, la quantité de chlorures présente au contact des armatures est susceptible de dépasser le seuil critique et d'engendrer leur corrosion par piqûre. Ceci étant d'autant plus vrai que la porosité du béton est importante. De part leur présence, les ions chlorure vont faciliter la rupture locale de la couche passive présente à la surface des armatures. L'effet de la carbonatation (donc de la valeur du pH de la solution interstitielle) et des chlorures sur la résistance à la corrosion par piqûres des câbles est généralement pris en compte à l'aide du

paramètre $\frac{[Cl^-]}{[OH^-]}$. Dans le cas des aciers au carbone utilisés pour la précontrainte, le seuil critique est proche de 0,4 [85]. La géométrie des câbles influence fortement la résistance des aciers de précontrainte à la corrosion par piqûres. Ainsi, Moser et al [86] indique, dans le cas d'un acier de précontrainte en milieu béton carbonaté chloruré, que le passage d'une géométrie cylindrique à la géométrie d'un toron réduit sa résistance à la corrosion par piqûres de 67%.

De part leurs hautes caractéristiques mécaniques, les aciers de précontrainte sont sensibles à la fragilisation par hydrogène. Ainsi, bien que l'amorçage de la fissuration est très souvent interprétée comme étant due à la formation de piqûres [87], l'effet de l'hydrogène semble jouer un rôle important lors de la phase de propagation [88]. La Figure 1.34 présente les différentes étapes de la fissuration avec :

(i) par action simultanée de la contrainte, du pH et des ions chlorure, rupture locale de la couche passive du matériau et formation d'une piqûre selon les demi-réactions :



(ii) le confinement créé en fond de piqûre ($[O_2]$ très faible) va, par hydrolyse de l'eau, permettre la formation d'hydrogène (réaction 1.23).



(iii) l'hydrogène peut alors pénétrer au sein du matériau selon les réactions d'adsorption et d'absorption vues précédemment (réactions 1.11 et 1.13).

Dans le cas des armatures de précontrainte, on a ainsi en fond de fissure une synergie entre le phénomène de dissolution anodique et la pénétration de l'hydrogène. Pour un acier présentant la même composition que celle des aciers de précontrainte, Parkins et al. [89, 90] montrent que les oxydes présent dans le domaine de corrosion sous contrainte sont la magnétite Fe_3O_4 et l'oxyde ferrique Fe_2O_3 . La présence de ces oxydes en fond de fissure ainsi que la synergie entre les mécanismes de dissolution anodique et de fragilisation par hydrogène sont confirmés par Proverbio [91] et Sanchez [92]. En effet, en considérant la présence des oxydes cités par Parkins, ces auteurs montrent que le modèle de mobilité de surface (avec composante due à l'hydrogène) rend bien compte des vitesses de propagation mesurées lors d'essais à charge constante (voir formule 1.9).

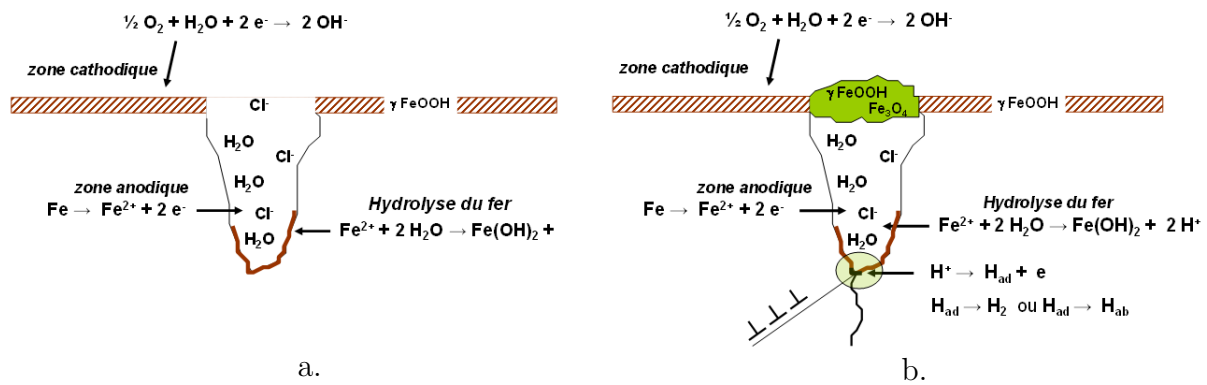


FIGURE 1.34 – Amorcage et propagation de la fissuration sous contrainte des aciers de précontrainte

Pour faire face aux problèmes de corrosion des armatures, plusieurs solutions peuvent être envisagées. Sur les ouvrages existants, lorsque la dégradation de la structure (béton ou armatures) n'est pas trop prononcée, le suivi par contrôle non destructif représente une solution intéressante. Parmi toutes les techniques actuellement utilisées [93], l'émission acoustique semble être une technique prometteuse pour la détection de la fragilisation par hydrogène des aciers de précontrainte [94]. Sur ce même type d'ouvrage, un renforcement de la protection des aciers peut aussi être réalisé, soit de manière directe (cas de la protection cathodique) ou indirecte (cas de la déchloruration ou de la réalcanisation du béton [2]). Dans le cas où un remplacement partiel de la structure est nécessaire ou pour de nouveaux ouvrages, la prise en compte de nouveaux matériaux est de plus en plus envisagée. Les objectifs principaux sont d'éviter une maintenance excessive et d'améliorer la durée de vie de l'ouvrage. Dans le cas des armatures en acier (passives ou de précontrainte), et en milieu sévère (ouvrages construits en milieu marin par exemple), les aciers inoxydables sont susceptibles de constituer une alternative intéressante [95, 96, 97].

1.3.4 Utilisation des aciers inoxydables dans le génie civil

De nombreuses études portent sur la comparaison, en milieu béton, du comportement d'un acier au carbone et de nuances d'acier inoxydable, souvent de type austénitique ou duplex. Les résultats obtenus dans le cas des armatures passives ont permis l'utilisation en milieux sévères de nuances d'acier inoxydable. On citera notamment le cas de la rénovation de la mosquée de Casablanca réalisée avec des armatures passives de nuance duplex 1.4462. Dans le cas des armatures de précontrainte, un certain nombre d'études commence à voir le jour. Cependant, celles-ci restent très peu nombreuses et concernent des aciers ne présentant pas les caractéristiques mécaniques requises pour une utilisation en précontrainte. D'autre part, contrairement au cas des armatures passives, seules des nuances austénitiques ont été considérées pour une application en précontrainte. L'objectif de cette partie est de faire le point, pour les deux types d'armatures, sur les études déjà réalisées.

Cas des armatures passives

La littérature portant sur l'application des aciers inoxydables dans le génie civil concerne aujourd'hui essentiellement les armatures passives. De nombreuses études présentent ainsi le comportement de nuances d'aciers inoxydables austénitiques ou duplex en milieu alcalin chloruré de type béton.

Pour l'étude de la résistance à la corrosion des aciers inoxydables en milieu béton, plusieurs approches sont proposées dans la littérature. Une première approche consiste à reproduire en laboratoire le milieu entourant les armatures de béton armé. Cette approche, bien que s'éloignant des conditions réelles (milieux en général plus sévères), présente l'avantage de pouvoir étudier de nombreux paramètres (taux de chlorures, type d'acier) en un temps relativement court. Ainsi, Bertolini [98] a étudié le comportement d'aciers inoxydables austénitiques, duplex et martensitiques dans des milieux de pH compris entre 7,6 et 13,9 et présentant un taux de chlorures pouvant aller jusqu'à 10% en masse. Dans ces différents milieux, la résistance des aciers inoxydables, caractérisée par un seuil de chlorures sous potentiel imposé $[Cl^-]_{critique}^{200mV/ECS}$, est nettement supérieure à celle d'un acier au carbone. En reportant les différents résultats obtenus sur un graphique donnant pour chaque pH la valeur de $[Cl^-]_{critique}^{200mV/ECS}$, les auteurs donnent les domaines d'utilisation possible pour chaque nuance (cf. Figure 1.35). On peut ainsi observer que les aciers au carbone ne peuvent être utilisés qu'en milieu très alcalin et présentant une faible concentration en ions chlorure ($\frac{[Cl^-]}{[OH^-]} < 0,6$).

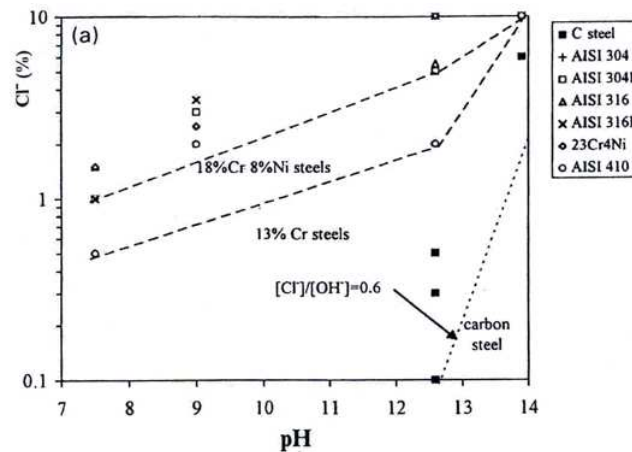


FIGURE 1.35 – Domaine d'utilisation des aciers inoxydables [98]

Hurley et Scully [99] montrent que dans une solution saturée en $Ca(OH)_2$ ($pH=12,6$) et sous un potentiel imposé de $200mV/ECS$, le seuil critique de chlorure $\frac{[Cl^-]}{[OH^-]}$ est de 24 pour la nuance 316LN contre 0,2 pour l'acier au carbone. En reliant ces valeurs à la formule donnant la concentration d'ions chlorure en fonction du temps et en fonction de la profondeur de béton (équation 1.24), les auteurs [85] montrent que pour une exposition cyclique aux chlorures (due aux sels de déverglaçage par exemple), le taux critique de chlorures est atteint en seulement 2 ans pour l'acier au carbone contre 100 ans dans le cas de l'acier inoxydable 316LN (profondeur $x = 50mm$).

$$C(x, t) = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{D_{Cl^-} \times t}} \right) \right] \quad (1.24)$$

où C_0 est la concentration en ions chlorure à la surface surface ($x=0$), D_{Cl^-} le coefficient de diffusion des ions chlorure dans le béton, t le temps et x la profondeur.

Lorsque les essais sont réalisés en conditions réelles, c'est-à-dire dans des bétons représentatifs de ce qui existe sur chantier, les durées d'essais sont généralement supérieures à 1 an et peuvent parfois dépasser 10 ans. La présence de chaux $Ca(OH)_2$ et son effet sur le maintien d'un pH alcalin au voisinage des armatures est mieux pris en compte sur ce type d'essais. Pour une exposition de 12 ans en milieu marin très oxygéné, la nuance 316 présente très peu de corrosion et ses propriétés mécaniques ne sont pas affectées. Dans les mêmes conditions, un acier doux présente des marques de corrosion au bout d'un an et une perte de ses propriétés mécaniques est mesurée après 7 ans d'essai [100]. Ce point est corroboré par l'étude de Treadaway, Cox et Brown [101] qui montre que dans un milieu contenant 3,2% de chlorure par unité de masse de béton et après 10 ans, aucune corrosion n'est observée sur les nuances austénitiques étudiées (302, 315 et 316). Pour l'acier au carbone considéré dans cette étude, un seuil critique de 1% en chlorure est indiqué par les auteurs. Cette étude montre par ailleurs que la résistance des aciers galvanisés et inoxydables de type ferritique est plus faible et incompatible avec une utilisation en milieu béton très chloruré.

Une comparaison du comportement de différentes familles d'aciers inoxydables a pu être réalisée par certains auteurs [102, 103] en mesurant à la fois E_{corr} (aspect thermodynamique) et i_{corr} (aspect cinétique). En effet, en milieu béton, les potentiels de corrosion E_{corr} d'aciers inoxydables appartenant à différentes familles sont très proches. Cependant, ce critère est en général suffisant pour une comparaison acier inoxydable/acier au carbone (Figure 1.36). Le classement donné par la littérature indique une très bonne résistance des nuances d'aciers inoxydables austénitiques et duplex qui peuvent être utilisées dans des milieux très chlorurés. Les aciers inoxydables ferritiques et martensitiques, bien que plus résistants à la corrosion, ne se démarquent pas assez des aciers au carbone pour justifier leur emploi [98, 101].

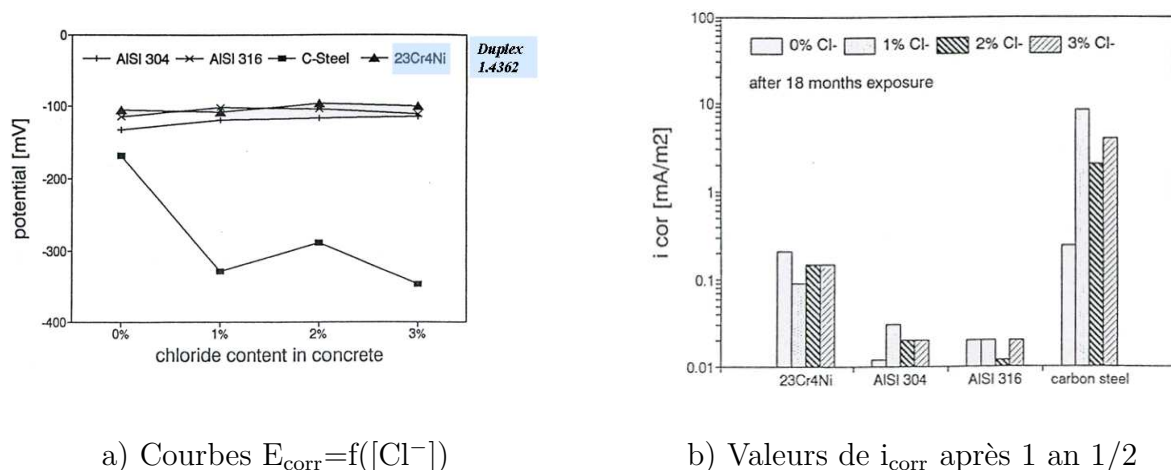


FIGURE 1.36 – Etude de nuances d'aciers inoxydables en milieu béton (C35/45) présentant un taux de chlorure de 2%

Cas des armatures de précontrainte

Dans le domaine du bâtiment ou du génie civil, on peut déjà voir, dans certaines applications, des nuances d'aciers inoxydables à hautes caractéristiques mécaniques. On citera notamment leur application dans le domaine du haubannage [52] pour faire face aux problèmes rencontrés avec les aciers au carbone : (i) corrosion sous contrainte, (ii) corrosion par piqûres, (iii) fretting-fatigue. Pour cette application, les aciers inoxydables considérés présentent une limite à rupture proche de 1450MPa et un $R_{p0,2}$ de 1100MPa.

Dans le domaine de la précontrainte, les études portant sur une application éventuelle des aciers inoxydables sont peu nombreuses. Cependant, cette solution n'est pas exclue comme le montre le travail réalisé par Wu et Recio dans le cadre du projet COST534. Ainsi, Wu et al. [104, 105] ont étudié quatre nuances d'aciers inoxydables austénitiques 1.4301 (304), 1.4401 (316), 1.4436 (316LMo) et 1.4439(317LMN) sous forme de fils. L'effet du molybdène sur le comportement vis-à-vis de la corrosion par piqûre et de la corrosion sous contrainte est notamment étudié. La composition et les caractéristiques mécaniques des différentes nuances étudiées sont regroupées dans le Tableau 1.2. En terme de caractéristiques mécaniques, seule une nuance satisfait à la norme ISO15630-3 relative aux acier de précontrainte actuels. Avec une limite à rupture comprise entre 1400 et 1500MPa, les autres nuances ne présentent pas de caractéristiques mécaniques suffisamment élevées.

Nuances	Composition chimique					PREN ⁴	R_m (MPa)	$R_{p0,2\%}$ (MPa)	A (%)
	C	Cr	Ni	Mo	N				
1.4301	0,057	18,5	8,48	0,25	-	19,3	1850	1650	4
1.4401	0,069	16,75	10,56	1,85	-	22,9	1441	1120	7
1.4436	0,022	18,12	12,9	2,15	-	25,2	1385	1077	5
1.4439	0,013	17,3	13,6	4,2	0,19	34	1525	1249	8,3
Norme ISO15630-3							1860	1650	3,5

TABLEAU 1.2 – Nuances étudiées par Wu [104]

Les auteurs ont dans un premier temps étudié le comportement des nuances (écrouies à 30% et 70%) vis-à-vis de la corrosion par piqûres. Le milieu considéré est un mortier plus ou moins carbonaté (pH= 13 pour un mortier sain et 8,2 pour un mortier carbonaté) et chloruré ($[Cl^-]=1,8-3-5\%$ par unité de masse de ciment). Ils montrent que pour les quatre nuances, le milieu le plus sévère ($E_{piqûre}$ est le plus bas) correspond au béton carbonaté (pH=8,2) contenant un taux de chlorure de 5% par unité de masse de ciment. Des résultats similaires sont obtenus par Recio et al [106] en milieux alcalins simulant le béton.

En dehors de la nuance 1.4439 qui présente une phase austénitique stable, l'écrouissage présente un effet négatif sur la résistance des fils à la corrosion par piqûres. La nuance 1.4301, de structure austénitique peu stable, présente notamment un potentiel de piqûre très bas après écrouissage ($E_{piqûre} < -100mV_{Ag/AgCl}$). En terme de résistance à la corrosion par piqûres, les auteurs en déduisent la hiérarchisation suivante : $1.4439 > 1.4436 > 1.4401 > 1.4301$. Cet ordre est aussi retrouvé lorsque le paramètre contrainte est ajouté (essais à déformation constante). Les auteurs se sont cette fois intéressés à la température critique ⁵

5. $T^{\circ}C_{critique}$ est la température à partir de laquelle le temps à rupture est inférieur à 20000 heures

à partir de laquelle la nuance est sensible au phénomène de corrosion sous contrainte dans des milieux saturés en ions chlorures et présentant un pH de 12,1 ; 8,5 ou 4,5. Les résultats obtenus (voir Tableau 1.3) montrent que la nuance 1.4301 est sensible au phénomène de corrosion sous contrainte induit par les chlorures, notamment en milieu acide.

Nuance	pH de la solution étudiée		
	12,1	8,5	4,5
1.4301	40°C	<40°C	<30°C
1.4401	>50°C	>50°C	40°C
1.4436	>50°C	>50°C	40°C
1.4439	80°C	80°C	60°C

TABLEAU 1.3 – Evolution de la valeur de $T^{\circ}C_{\text{critique}}$ en fonction du pH et de la nuance d'acier considérée [104]

Pour expliquer le comportement des nuances vis-à-vis de la corrosion par piqûre et de la corrosion sous contrainte, les auteurs proposent un mécanisme (cf. Figure 1.37.a) mettant en cause la martensite d'écrouissage. Dans un premier temps, par effet de micro-pile, une piqûre s'amorcerait au niveau d'une latte de martensite d'écrouissage ; celle-ci jouant le rôle d'anode au sein de la matrice austénitique présentée alors comme la cathode. Les réactions d'acidification et d'hydrolyse de l'eau vues précédemment (réactions 1.5 et 1.23) sont alors susceptibles de créer des conditions favorables à l'apparition de la CSC. La phase austénitique, plus sensible à la CSC, peut se fissurer. On notera que l'hypothèse selon laquelle il existe une différence de potentiel chimique entre la martensite et l'austénite, énoncée aussi par d'autres auteurs [107], ne peut être expliquée par une différence dans la composition des deux phases, la formation de la martensite d'écrouissage étant réalisée sans diffusion. Comme nous l'avons vu précédemment, le lien entre la présence de martensite d'écrouissage et l'arrangement local des dislocations pourrait aussi être une explication de la baisse de résistance à la corrosion observée.

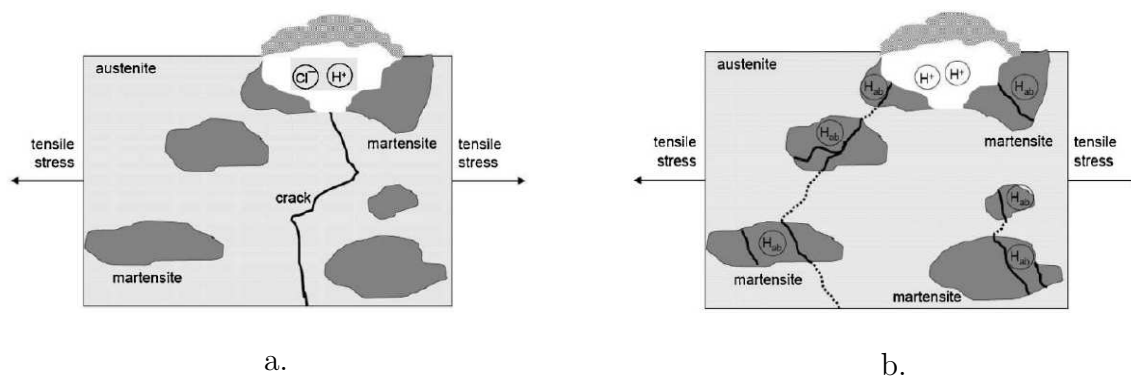


FIGURE 1.37 – Mécanismes proposés par Wu et al. [105][104] pour expliquer les ruptures observées. a. cas de la CSC induite par les Cl^- , b. cas de la fragilisation par hydrogène

La sensibilité des nuances d'aciers inoxydables austénitiques vis-à-vis de la fragilisa-

tion par hydrogène a été évaluée à l'aide de l'essai de la fédération internationale de la précontrainte (cf. norme NF EN ISO 15630-3). Les auteurs montrent, comme dans le cas de la corrosion sous contrainte induite par les chlorures, que la nuance 1.4301 est la plus sensible. Avec un temps à rupture proche de 131h, la nuance 1.4301 présente une fragilisation similaire à celle observée sur les aciers de précontrainte au carbone. Les nuances 1.4401 et 1.4439 sont considérées comme peu sensibles à la fragilisation par hydrogène avec des temps à rupture respectifs de 2800h et de plus de 5000h. Recio observe que la nuance 1.4436, après 500h d'essai, présente une perte d'allongement à rupture caractéristique d'une fragilisation par hydrogène. L'observation du faciès de rupture, qui comporte une zone de rupture transgranulaire par clivage, corrobore ce point (cf. Figure 1.38). Bien que non mis en oeuvre dans le travail de Wu, il est probable que, selon le même protocole, la nuance 1.4401 présente un comportement similaire.

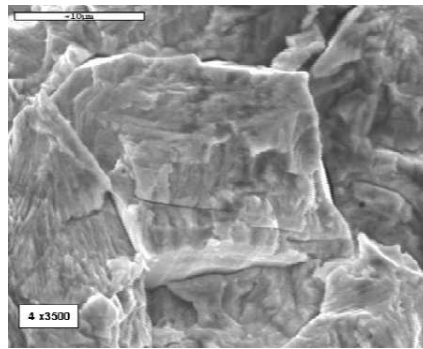


FIGURE 1.38 – Observation de l'effet de l'hydrogène sur la nuance 1.4436 après 500h de test FIP puis traction ($\dot{\epsilon} = 10^{-7} s^{-1}$)

Dans le mécanisme proposé par ces auteurs (Figure 1.37.b), la martensite d'écrouissage semble affecter à la fois l'initiation et la propagation de la fissuration; l'initiation étant réalisée selon le même mécanisme que précédemment. La propagation est facilitée et accélérée par la présence de martensite d'écrouissage car le coefficient de diffusion de l'hydrogène est plus élevé dans cette phase de structure cubique centrée, comme le montrent de nombreuses études [63, 35].

1.4 Conclusion

Cette étude bibliographique montre qu'au sein des différentes familles d'aciers inoxydables, les aciers inoxydable duplex présentent un très bon compromis caractéristiques mécaniques et résistance à la corrosion. Leur structure biphasée leur confère notamment une très bonne résistance à la corrosion sous contrainte induite par les chlorures ainsi que vis-à-vis de la fragilisation par hydrogène. Cependant, malgré ces propriétés, les études portant sur l'utilisation des aciers inoxydable en précontrainte ne concernent que la famille des austénitiques, reconnues comme très résistantes à la fragilisation par hydrogène. Avec notamment une limite à rupture comprise entre 1400 et 1500MPa, les caractéristiques mécaniques des nuances austénitiques sont en dessous du seuil fixé par la norme ISO15630-3 ($R_m > 1860\text{MPa}$).

Pour donner suite à ces travaux, nous proposons dans ce travail de recherche de considérer, en plus d'une nuance austénitique, une nuance d'acier inoxydable duplex peu alliée. Les nuances 1.4310 (austénitique) et 1.4362 (duplex) ont ainsi été étudiées. Ce choix a été influencé par leur faible taux en éléments d'alliage, leur conférant un prix relativement bas en comparaison à celui observé sur les nuances usuelles d'aciers inoxydables. Ces deux nuances sont préparées de manière à présenter de hautes caractéristiques mécaniques et notamment une limite à rupture supérieure à 1860MPa.

L'objectif principal de l'étude est de reproduire les phénomènes de corrosion sous contrainte et de fragilisation par hydrogène dans un milieu proche des conditions (pH, $[\text{Cl}^-]$) réelles, contrairement à ce qui est observé dans la littérature avec les milieux MgCl_2 et NH_4SCN . La comparaison des deux nuances vis-à-vis de ces phénomènes constitue le deuxième objectif. Pour cela, la démarche de l'étude présente deux phases : (i) utilisation des essais de la norme ISO15630-3 et présentation de leur limites, (ii) mise en place d'essais adaptés à l'étude des aciers inoxydables à hautes caractéristiques mécaniques. Les chapitres suivants détaillent les techniques utilisées pour répondre à cette problématique ainsi que les résultats obtenus.

Chapitre 2

Matériaux et techniques expérimentales

2.1 Introduction

Ce chapitre se propose de présenter les matériaux considérés dans le cadre de ce travail de recherche ainsi que les différentes techniques électrochimiques utilisées pour étudier leur comportement vis-à-vis de la corrosion par piqûres et sous contrainte. Différents essais, mis en place pour cette étude, sont ainsi détaillés. Les méthodes utilisées pour l'observation et l'interprétation des résultats sont aussi présentées dans la dernière section de ce chapitre.

2.2 Présentation des nuances d'aciers inoxydables étudiées

2.2.1 Composition et microstructure

Les deux nuances étudiées dans le cadre de ce travail appartiennent respectivement aux familles austénitique et austéno-ferritique. La particularité de ces nuances est qu'elles sont, en comparaison à d'autres nuances d'aciers inoxydables, peu alliées. Elle ne contiennent ainsi que très peu de molybdène et d'azote. Avec environ 18% de chrome et 8% de nickel, la nuance austénitique 1.4310 étudiée est proche, en terme de résistance à la corrosion par piqûres, de la nuance AISI304. La nuance duplex 1.4362 considérée pour l'étude est de type "lean duplex", c'est-à-dire qu'elle contient très peu de nickel et de molybdène. La composition des deux nuances, déterminée par fluorescence X, est donnée dans le Tableau 2.1.

Nuances	Composition en % _{massique}									
	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	S	Si	Ti	Cu
1.4362	0,017	22,336	4,258	0,274	0,122	1,09	0,0004	0,414	0,002	0,318
1.4310	0,098	17,66	7,76	0,38	0,033	0,9	0,0013	0,7	0,0023	0,412

TABLEAU 2.1 – Composition des deux nuances étudiées

La microstructure des deux nuances, révélée par attaque électrochimique (cf. annexe B), avant les différentes étapes de transformation (mise en forme par tréfilage et traitement thermique) est présentée Figure 2.1. La microstructure de la nuance duplex est présentée Figure 2.1.a. avec la phase ferritique en grisé et la phase austénitique en clair. L'effet du laminage (orientation des grains dans le sens longitudinal) est visible sur cette micrographie. La taille des grains est proche de $5\mu\text{m}$ en largeur pour $20\text{-}30\mu\text{m}$ en longueur. La nuance austénitique présente des grains de taille moyenne $50\mu\text{m}$. Dans certains grains austénitiques, on observe la présence de macles.

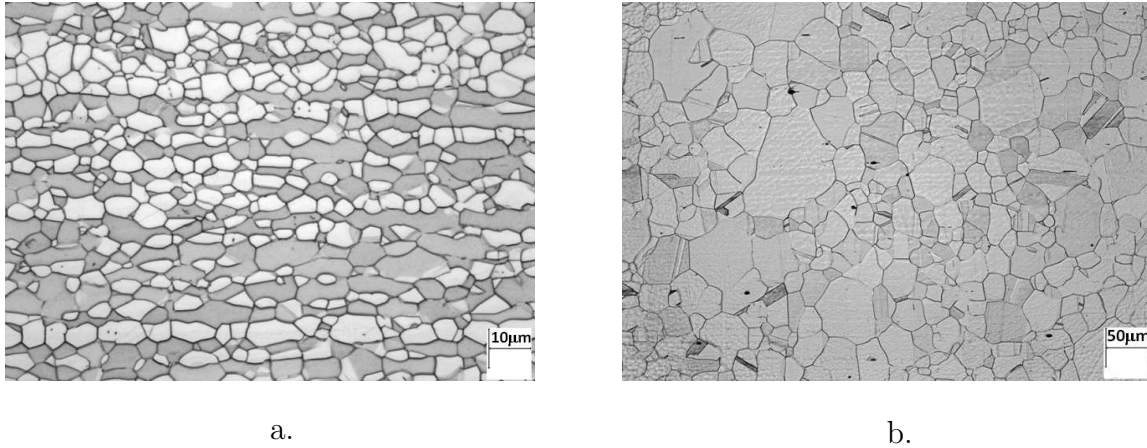


FIGURE 2.1 – Microstructure dans le sens longitudinal des deux nuances avant tréfilage ; a. cas de la nuance duplex 1.4362, b. cas de la nuance austénitique 1.4310

2.2.2 Mise en forme des aciers

Pour une application en précontrainte, nous avons vu précédemment que les caractéristiques mécaniques des aciers doivent être élevées ($R_m \approx 1860\text{MPa}$). Dans le cas des aciers inoxydables étudiés, cette augmentation des caractéristiques mécaniques a nécessité deux étapes distinctes : (i) un tréfilage jusqu'à un diamètre de 3,25mm, (ii) un traitement de détensionnement thermo-mécanique.

Étape de tréfilage

Lors du tréfilage, l'augmentation des caractéristiques mécaniques est réalisée par écrouissage [79]. Pour cela, le fil passe dans un jeu de filières qui vont réduire progressivement son diamètre. Plus la réduction de diamètre est grande, plus l'écrouissage, donc l'augmentation des caractéristiques mécaniques du fil, est important. On définit alors le taux d'écrouissage %CW par la formule :

$$\%CW = \frac{S_0 - S}{S_0} \times 100 \quad (2.1)$$

avec S_0 et S les sections initiale et finale.

Pour obtenir les caractéristiques mécaniques souhaitées, la réduction totale réalisée par tréfilage est propre à chaque nuance. Ainsi, dans le cas de la nuance duplex 1.4362 étudiée, le fil laminé à chaud (ou fil machine) présentait un diamètre de 11mm contre 8mm pour le fil machine de nuance austénitique 1.4310. Le passage de ces diamètres à un diamètre de 3,25mm correspond à des taux d'écrouissage respectifs de 91 et 83%. Pour atteindre ce taux d'écrouissage élevé, il a été nécessaire d'effectuer plusieurs réductions (ou "passes") successives. On parle de machine mono-passe lorsqu'une seule réduction est réalisée et de machine multi-passes lorsque le fil passe dans plusieurs filières en une seule fois (Figure 2.2). Les différentes réductions réalisées sur les deux nuances sont regroupées dans le Tableau 2.2.

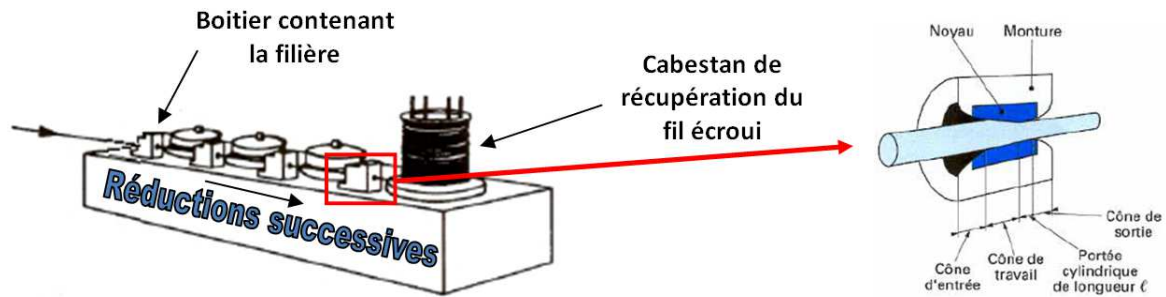


FIGURE 2.2 – Principe d'une tréfileuse multi-passes [79]

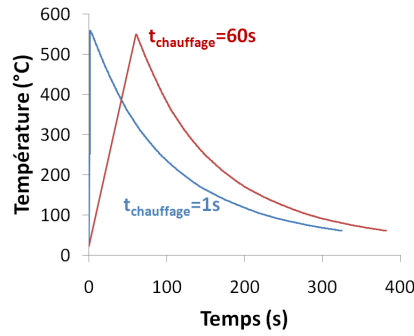
		MACHINE MONO-PASSE				MACHINE MULTI-PASSES			
1.4362	ϕ	11	9	7	6	4,6	4,01	3,53	3,25
	$\varepsilon = \ln(\frac{S_0}{S})$	0	0,41	0,91	1,2	1,75	2,03	2,29	2,44
1.4310	ϕ	8,01			6,13	4,92	4,2	3,55	3,25
	$\varepsilon = \ln(\frac{S_0}{S})$	0			0,54	0,98	1,3	1,63	1,81

TABLEAU 2.2 – Étapes de réductions lors du tréfilage des deux nuances 1.4362 et 1.4310

Détensionnement thermo-mécanique

Le traitement thermique appliqué est un détensionnement dont l'origine est à la fois thermique et mécanique. Il consiste en effet à chauffer le fil par effet Joule tout en le maintenant sous tension. En pratique, les étapes suivantes sont réalisées : (i) mise en tension du matériau à une contrainte notée σ_{TTh} (on a $\sigma_{TTh} < \sigma_e$ avec σ_e la limite d'élasticité du matériau), (ii) chauffage du fil par effet Joule jusqu'à une température notée T_{TTh} . Le temps de chauffage peut être de 1s ou de 1min, (iii) toujours sous contrainte, refroidissement à l'air. Aucun maintien en température n'est donc réalisé (cf. Figure 2.3).

L'objectif de cet essai est de diminuer les contraintes résiduelles et d'augmenter la limite d'élasticité. Pour cela, il est nécessaire qu'une partie de la déformation élastique présente au sein du matériau (résultant du tréfilage) soit remplacée par une déformation plastique [108, 109]. Dans le cas du traitement thermique appliqué aux nuances d'aciers inoxydables étudiées, le détensionnement peut être expliqué par les schémas de la Figure 2.4.



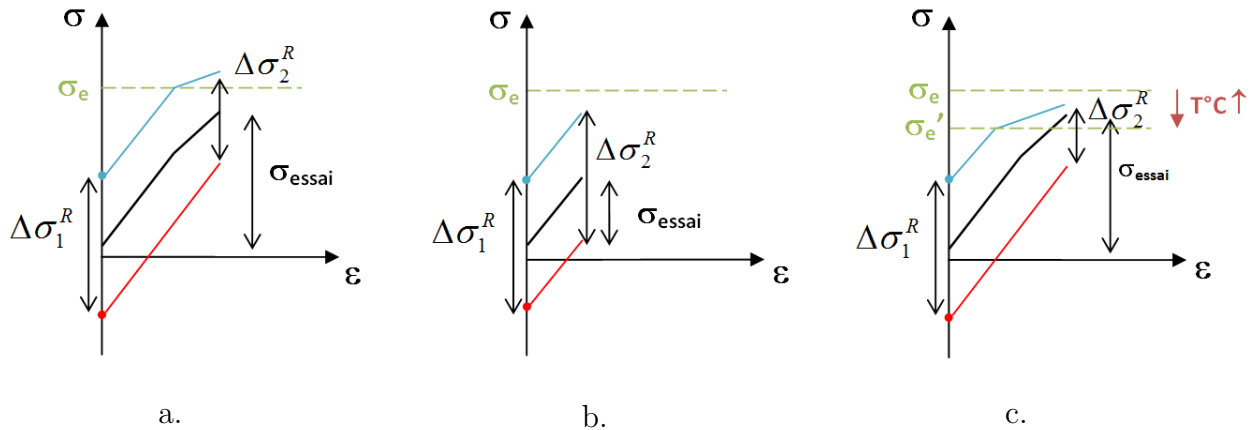
a.

	T_{TTh} (°C)	σ_{TTh} (MPa)	$t_{chauffage}$ (s)	
Duplex 1.4362	550	900	1	60
Austénitique 1.4310	470	1100	60	

b.

FIGURE 2.3 – Conditions appliquées lors du traitement thermique des deux nuances, a. évolution de la température (cas du duplex), b. paramètres du traitement thermique pour les deux nuances

On applique σ_{TTh} : cette contrainte s'ajoute aux contraintes résiduelles, notées σ_c^R pour la zone de compression et σ_t^R pour la zone de traction. Ainsi, dans la zone subissant des contraintes résiduelles de compression on a $\sigma_1 = \sigma_c^R + \sigma_{TTh}$. Dans la zone en traction on a $\sigma_2 = \sigma_t^R + \sigma_{TTh}$. Deux hypothèses sont alors envisageables : (i) $\sigma_2 > \sigma_e$ (Figure 2.4.a.) : le détensionnement (d'origine mécanique) commence dès cette étape. Les contraintes résiduelles diminuent ($\Delta\sigma_1^R = \sigma_t^R - \sigma_c^R > \Delta\sigma_2^R$) ; (ii) $\sigma_2 < \sigma_e$ (Figure 2.4.b.) : aucune relaxation des contraintes résiduelles n'est réalisée ($\Delta\sigma_1^R = \Delta\sigma_2^R$).



a.

b.

c.

FIGURE 2.4 – Evolution de la contrainte au cours du détensionnement thermomécanique dans les zones du fil initialement en traction et en compression

On augmente la température du fil (Figure 2.4.c.) : la limite d'élasticité σ_e de la nuance diminue jusqu'à σ_e' . Une partie plus importante du fil se plastifie, entraînant une diminution des contraintes résiduelles et une augmentation de la limite d'élasticité. Si la zone initialement en compression se plastifie lors de cette étape, le détensionnement est maximal.

Comme nous le verrons plus loin, à la fin du traitement thermique, les deux nuances présentent des caractéristiques mécaniques (R_m , $R_{p0,1\%}$) compatibles à une utilisation en précontrainte.

2.3 Méthodes et conditions expérimentales

2.3.1 Présentation du milieu d'étude

En milieu béton, nous avons vu précédemment que, par carbonatation, le pH de la solution interstitielle est susceptible de descendre jusqu'à une valeur proche de 8. De plus, en milieu côtier ou pour des ouvrages nécessitant l'emploi de sels de déverglaçage, les ions chlorure peuvent diffuser au sein du béton et atteindre les armatures. Ainsi, comme le montrent certains auteurs [87, 104], une solution simulant un béton carbonaté et chloruré constitue le milieu le plus sévère que l'on puisse rencontrer sur site. Un taux de chlorure de $0,5\text{mol.L}^{-1}$ correspond au cas où le béton est très fissuré, ce qui permet une exposition directe des armatures à l'eau de mer.

La solution choisie pour l'étude du comportement des deux nuances vis-à-vis de la corrosion par piqûres et de la corrosion sous contrainte présente ainsi un pH proche de 8 et un taux en ions chlorure de $17,5\text{g.L}^{-1}$ (soit $0,5\text{mol.L}^{-1}$). De plus, le milieu est aéré. La composition de cette solution est la suivante :

$$\begin{cases} \text{NaHCO}_3 \text{ à } 0,52 \text{ mol/L} \\ \text{Ajout d'ions chlorure : } [Cl^-] = 17,5\text{g.l}^{-1} \approx [Cl^-]_{\text{eau de mer}} \end{cases}$$

Dans ce milieu d'étude, le potentiel thermodynamique (potentiel à l'équilibre) correspondant à la réaction de dégagement d'oxygène a été calculé à différentes températures (Tableau 2.3) et par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS). Pour cela, nous avons considéré la demi réaction de dégagement d'oxygène en milieu basique :



et la loi de Nernst associée :

$$E_{H_2O/O_2}^{\text{Nernst}} = E_{H_2O/O_2}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln K_e + \frac{RT \ln(10)}{nF} \log \left(\frac{1}{[OH^-]^2} \right) \quad (2.3)$$

avec E_{H_2O/O_2}° le potentiel standard du couple H_2O/O_2 ($=1,23\text{mV}_{\text{ESH}}^1$), R la constante des gaz parfait ($=8,314\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température du milieu, n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction considérée et F le nombre de Faraday ($=96500\text{C.mol}^{-1}$).

	23°C	50°C	80°C
$E_{H_2O/O_2}^{\text{Nernst}}$ (mV _{ECS})	525	485	440

TABLEAU 2.3 – Potentiel thermodynamique de dégagement d'oxygène pour les trois températures étudiées

1. ESH : Electrode standard à l'hydrogène

La courbe de solvant de ce milieu a été réalisée sur électrode de Pt à une température de 23°C. Elle est présentée sur la Figure 2.5. La vitesse de balayage utilisée est $10\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$. La détermination de la courbe du solvant permet de fixer les limites en potentiel des réactions d'oxydations et de réductions pouvant se produire au sein de ce milieu. Par exemple, si la réaction d'oxydation d'une nuance est réalisée à un potentiel $E > E_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2}$, elle ne pourra exister dans ce solvant car elle correspondrait à un courant infini (la courbe d'oxydation de l'eau n'est pas limitée par la diffusion). On parle couramment de "mur du solvant".

Dans notre cas, la courbe du solvant montre que le potentiel de dégagement d'oxygène est bien supérieur à celui calculé selon la loi de Nernst car égal à $1095\text{mV}_{\text{ECS}} \pm 15$. Cette différence provient du fait que la loi de Nernst, valable à l'équilibre, ne prend pas en compte les aspects cinétiques. En effet, le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ est dit lent, c'est à dire qu'il faut une surtension η importante pour que la réaction d'oxydation se réalise (Figure 2.5). Le potentiel nécessaire au dégagement d'oxygène est donc non pas $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^{\text{Nernst}}$ mais $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^{\text{Nernst}} + \eta$.

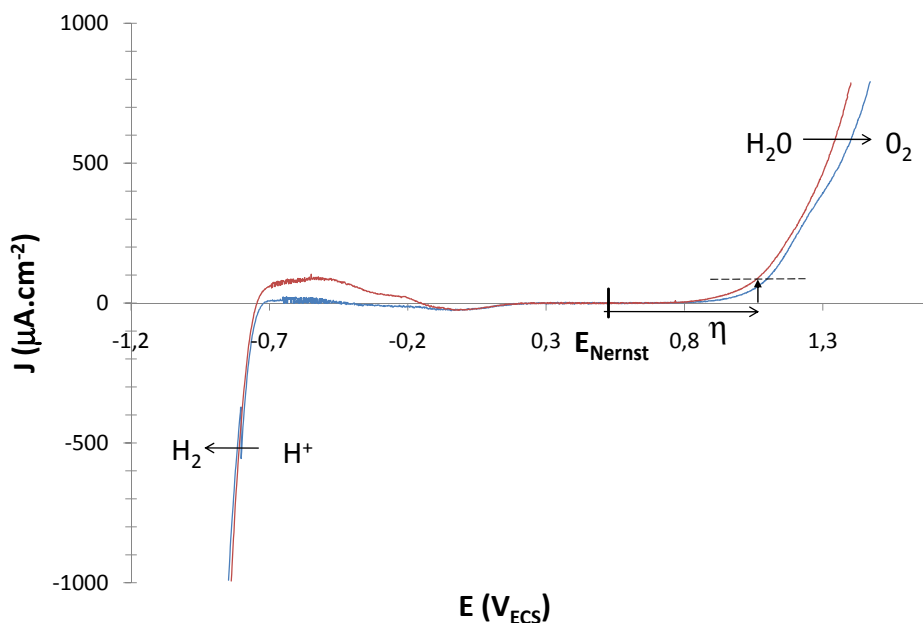


FIGURE 2.5 – Courbe de polarisation pour la solution d'étude réalisée sur électrode de Pt à 23°C

2.3.2 Domaines de potentiels électrochimiques étudiés

Pour une contrainte donnée, l'apparition des phénomènes de corrosion sous contrainte induite par les chlorures et de fragilisation par hydrogène est fortement influencée par la valeur du potentiel électrochimique du matériau étudié. Par exemple, en augmentant

la quantité d'hydrogène formée par réduction de l'eau, un potentiel cathodique favorise la pénétration de l'hydrogène dans le matériau [110] et ainsi le développement de la fragilisation par hydrogène (Figure 2.6).

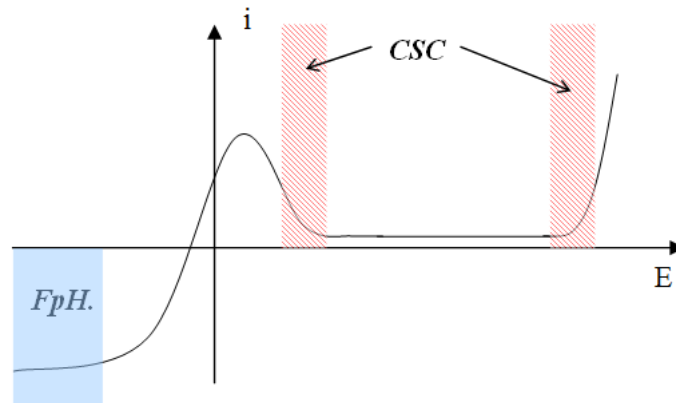


FIGURE 2.6 – Effet du potentiel sur la susceptibilité à la CSC d'un acier inoxydable en milieu acide

Dans le cas de la corrosion sous contrainte induite par les chlorures, la susceptibilité d'un matériau présentant une couche passive augmente dans les domaines de transition état passif $\leftrightarrow$ état actif (Figure 2.6). Une nuance, résistante au phénomène de CSC au potentiel libre $E_{i=0}$, peut se fissurer lorsque son potentiel est placé au potentiel de piqûre [111] ou au potentiel de passivation [112]. Ceci peut être expliqué par le lien entre les phénomènes de corrosion par piqûre et de corrosion sous contrainte; l'amorçage de la fissuration étant souvent réalisée au niveau d'une piqûre. On notera que dans le milieu étudié, simulant un béton carbonaté, le premier domaine de transition état actif $\leftrightarrow$ état passif n'existe pas.

La connaissance du comportement du couple matériau/milieu en l'absence de déformation est donc une donnée importante dans l'étude de la corrosion sous contrainte. Ceci peut être réalisé en déterminant les courbes de polarisation des deux nuances dans le milieu d'étude (voir paragraphe 2.3.3).

2.3.3 Essais de corrosion par piqûres ($\sigma=0$)

Pour étudier la résistance des deux nuances vis-à-vis de la corrosion par piqûre, leur courbe de polarisation ont été tracées dans le milieu présenté précédemment à 23°C. Cette méthode est couramment utilisée pour déterminer le potentiel de piqûre $E_{\text{piqûre}}$ d'un matériau dans un milieu donné. Expérimentalement, la détermination de ces courbes a été effectuée en trois étapes distinctes : (i) mise en solution de la nuance d'étude et stabilisation de son potentiel électrochimique (étape d'abandon), (ii) balayage du potentiel métal/solution depuis la valeur obtenue à l'équilibre jusqu'au potentiel tel que la densité de courant J soit égale à $300\mu\text{A.cm}^{-2}$, (iii) balayage inverse du potentiel jusqu'à repassivation de la surface du fil, c'est à dire tel que $J_{\text{mesurée}}=5\mu\text{A.cm}^{-2}$. Lors de ces deux dernières étapes, le balayage du potentiel est réalisé à une vitesse de 10mV.min^{-1} (ou $0,167\text{mV.s}^{-1}$) et l'on mesure l'évolution du courant qui y est associé. On obtient alors une

courbe $J=f(E)$ appelée courbe de polarisation.

De manière à faire varier le potentiel métal/solution tout en mesurant le courant i , un montage trois électrodes est utilisé. Le potentiel métal/solution est alors mesuré entre l'électrode de travail (le matériau d'étude) et l'électrode de référence tandis que la mesure du courant est réalisée entre le matériau d'étude et la contre électrode (Figure 2.7). Pour nos essais, l'électrode de référence utilisée est au calomel saturé tandis que la contre électrode est un disque de platine. L'électrode au calomel saturé présente un potentiel de -246mV par rapport à l'électrode standard à l'hydrogène.

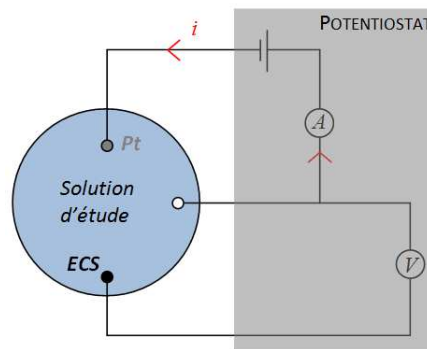


FIGURE 2.7 – Principe du montage trois électrodes

Un exemple de courbe $J=f(E)$ obtenu à l'issue d'un essai est présenté sur la Figure 2.8. L'essai débute au potentiel d'abandon noté $E_{i=0}$ ou E_{corr} (point A). A ce potentiel d'équilibre, la somme des intensités correspondant aux réactions anodique et cathodique est nulle, conduisant à une densité de courant J nulle. L'augmentation du potentiel métal/solution n'engendre dans un premier temps aucune modification de ce courant ; ceci correspond au domaine de passivité du matériau d'étude. Lorsque le potentiel atteint une valeur suffisante, la densité de courant J augmente rapidement. En milieu chloruré, cette augmentation est due à la formation de piqûres à la surface du matériau. Le potentiel couramment associé à ce phénomène, noté $E_{\text{piqûre}}$, est défini conventionnellement comme étant le potentiel tel que $J=100\mu\text{A.cm}^{-2}$ (point B). Dans le cas de matériaux présentant une couche passive très résistante dans le milieu d'étude, cette augmentation peut être due à la réaction de dégagement d'oxygène. Par la suite, lors du balayage inverse du potentiel, l'essai se termine lorsque la surface du matériau est repassivée. Le potentiel correspondant est noté $E_{\text{repassivation}}$ (point C). L'aire sous la courbe de retour est une bonne indication de l'apparition, lors de l'essai, de piqûres à la surface du fil. Sa valeur augmente avec le développement de la piqûration.

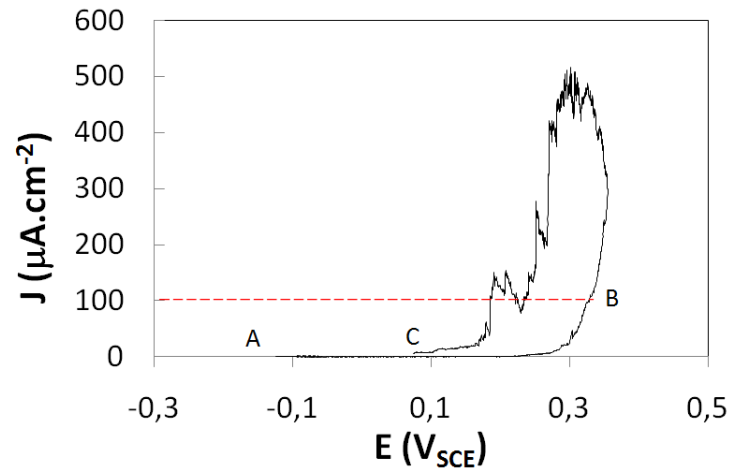


FIGURE 2.8 – Exemple de courbe de polarisation obtenue en milieu chloruré

Plusieurs états de surface ont été considérés pour ces essais : (i) état de surface "brut", c'est à dire non poli, (ii) état de surface poli jusqu'au grade 1200 (polissages successifs aux papiers de grains 180-320-600-1200). En moyenne, l'épaisseur perdue lors du polissage est de l'ordre de $10\mu\text{m}$. Dans les deux cas, les échantillons ont été coupés à une longueur de 50mm et la zone d'étude correspondant à la partie immergée du fil présente une longueur proche de 25mm. Celle-ci est délimitée par une résine époxy (Figure 2.9) permettant l'étanchéité du montage. Après préparation, les échantillons sont vieillies à l'air pendant 24h pour assurer la reformation du film passif.

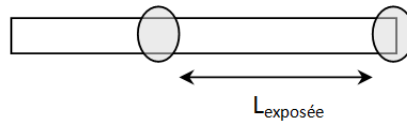


FIGURE 2.9 – Présentation de l'échantillon utilisé pour les essais de corrosion par piqûres

2.3.4 Mise en évidence du phénomène de CSC : essai de traction lente

La corrosion sous contrainte est un phénomène qui peut apparaître lorsque trois facteurs agissent en synergie : la contrainte, l'environnement et la sensibilité du matériau. Dans notre cas, nous nous sommes restreint à un environnement corrosif simulant le béton et aux deux nuances 1.4362 et 1.4310. Cependant, le paramètre "contrainte" peut être pris en compte de différentes manières et ce choix conditionne fortement le temps des essais, leur sévérité ainsi que leur lien avec les conditions rencontrées sur site.

On distingue ainsi trois grandes familles d'essais : (i) l'essai à déformation ε constante, (ii) l'essai à charge σ constante, (iii) l'essai à vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ constante (ou traction lente). L'évolution de la contrainte au cours du temps pour ces différents essais est présentée sur la Figure 2.10. Pour l'application précontrainte, l'essai à déformation

constante reste le plus réaliste car il correspond aux conditions rencontrées sur site. Cependant, comme dans le cas de l'essai à charge constante, le temps à rupture attendu pour des éprouvettes d'acier inoxydables apparaît comme très long dans un milieu béton. L'essai de traction lente, bien que très sévère et éloigné des conditions de service présente l'avantage de permettre une comparaison de différentes nuances très résistantes vis-à-vis du phénomène de CSC [113]. Pour notre étude, le choix s'est donc porté sur ce mode de chargement.

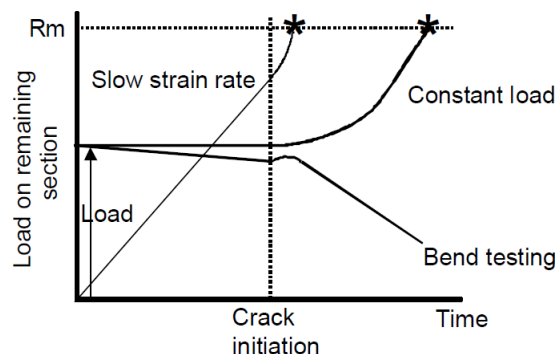


FIGURE 2.10 – Evolution de la contrainte au cours du temps pour les différents types d'essais de corrosion sous contrainte existants, schéma modifié provenant de [114]

Plusieurs paramètres peuvent être considérés dans l'essai de traction lente (Tableau 2.4). L'influence de ces paramètres sur la sévérité de l'essai est plus ou moins grande et dépend du matériau lui-même. Cependant, certaines tendances sont énoncées dans la littérature et nous ont servi de base pour le choix de nos conditions opératoires.

Choix des conditions opératoires

La vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ imposée lors de l'essai de traction lente peut à elle seule modifier le comportement du matériau vis-à-vis de la CSC (Figure 2.11). On distingue en général trois cas [115, 116] : (i) la vitesse de déformation est trop lente : la corrosion est prépondérante, il n'y a pas de fissuration, (ii) la vitesse de déformation est trop rapide : la corrosion n'a pas le temps de se développer, la rupture est quasi-purement mécanique, (iii) la vitesse de déformation est entre ces deux extrêmes : la synergie entre les effets mécaniques et chimiques apparaît, la fissuration est maximale. Ainsi, il est important de noter que le fait qu'une nuance ne fissure pas à une vitesse donnée n'implique pas qu'elle soit résistante à la CSC dans le milieu étudié.

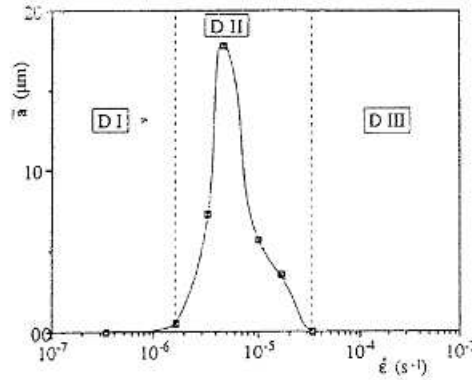


FIGURE 2.11 – Effet de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ sur la longueur moyenne $\bar{a}$ des fissures secondaires observées sur un acier au carbone ($\text{pH}=9$ et $E_{\text{imposé}}=-100\text{mV}_{ECS}$) [116]

Dans l'étude de la corrosion sous contrainte induite par les chlorures, le milieu environnant peut être défini par son pH, sa température et par le taux de chlorures qu'il contient. Une ou plusieurs combinaisons de ces trois paramètres sont susceptibles de créer ou non des conditions favorables au développement de la CSC induite par les chlorures. Alonso et al. [106], en faisant varier le *taux d'ions chlorure* $[\text{Cl}^-]$, montrent ainsi qu'en milieu béton sain sous potentiel imposé ($\text{pH}=13,2$ et $E_{\text{imposé}}=350\text{mV}_{ECS} > E_{\text{piqûre}}$), la nuance AISI316 est sensible à la CSC lorsque $[\text{Cl}^-]=0,5\text{mol.L}^{-1}$. En revanche, des concentrations en ions chlorure trop importantes ($[\text{Cl}^-]=1,5$ et $2,5\text{mol.L}^{-1}$) engendrent une rupture par perte de matière uniquement. D'autre part, le *pH* ne semble avoir une réelle influence que lorsqu'on se place dans les extrêmes [22]. Ainsi, en milieu acide, la CSC peut apparaître à température ambiante tandis qu'en milieux caustiques, elle survient en général à haute température ($>100^\circ\text{C}$). Ce point montre en outre que la température constitue un paramètre clé dans l'amorçage et la propagation de la fissuration sous contrainte. De nombreux auteurs considèrent que, dans le cas des aciers inoxydables, 60°C est la température minimale pour commencer à observer des fissures de CSC [22, 46, 41]. Pour notre expérimentation, comme nous l'avons vu précédemment, nous fixons le pH à 8 et le taux de chlorure à $0,5\text{mol.L}^{-1}$. Ceci correspond au cas d'un béton très vieilli (réaction de carbonatation achevée) présentant des fissures où l'eau de mer peut entrer. La température constitue un paramètre variable ($23^\circ\text{C} \leq T^\circ\text{C} \leq 80^\circ\text{C}$).

Vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$	$10^{-5}\text{s}^{-1} \leq \dot{\epsilon} \leq 10^{-9}\text{s}^{-1}$
Environnement corrosif	pH, $T^\circ\text{C}$, $[\text{Cl}^-]$
Potentiel appliqué $E_{\text{imposé}}$	$E_{i=0}$, $E_{\text{piqûre}}$, $E_{\text{cathodique}}$

TABLEAU 2.4 – Paramètres à prendre en compte dans l'essai de traction lente

Comme nous l'avons vu précédemment, l'apparition de la CSC induite par les chlorures

est fortement dépendante du potentiel métal/solution imposé, en lien avec le développement du phénomène de corrosion par piqûre. L'effet du potentiel sur le développement de la corrosion par piqûres lors de la traction lente a été étudié à l'aide d'une première série d'essais, réalisée à une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}=2.10^{-7}\text{s}^{-1}$. Pour cette étude préliminaire, nous nous sommes intéressés à la nuance austénitique 1.4310 présentant un état de surface brut (le milieu d'étude est celui décrit précédemment au paragraphe 2.3.1). La température est fixée à 23°C). Lors de la traction lente le potentiel électrochimique est imposé ($E_{\text{essai}}=E_{\text{piqûre}}$) ou laissé libre d'évoluer ($E_{\text{essai}}=E_{\text{corr}}$). La Figure 2.12 présente les courbes de traction obtenues. Ces courbes sont représentatives de deux essais.

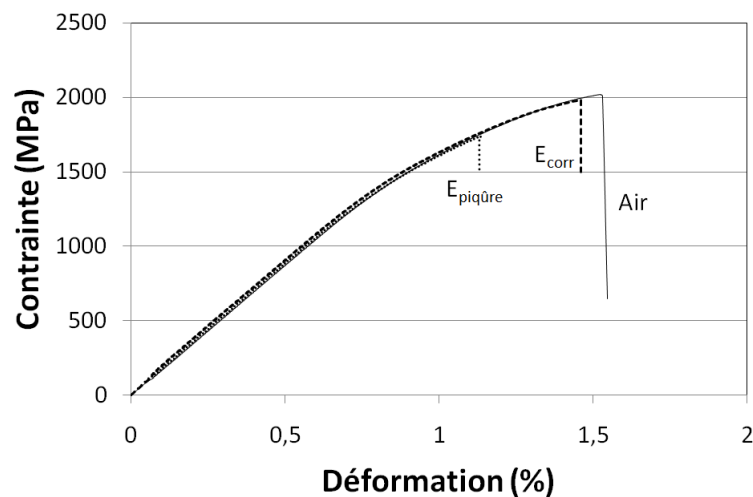


FIGURE 2.12 – Effet du potentiel sur le comportement de la nuance 1.4310 en traction lente

Lorsqu'aucun potentiel n'est appliqué, la rupture survient hors de la cellule, pour des valeurs de déformations à rupture proche de celle rencontrée dans l'air. En revanche, lorsque le potentiel appliqué est proche du potentiel de piqûre, le développement de piqûres pendant l'essai est important et est à l'origine de la rupture du fil. Pour notre étude, et de manière à favoriser le développement de la corrosion sous contrainte, nous avons donc choisi de travailler dans la zone proche du potentiel de piqûre.

Développement du dispositif expérimental

Un certain nombre de paramètres ont été choisis en fonction des résultats donnés dans la littérature. Le dispositif expérimental à réaliser devait donc répondre à un certain nombre d'exigences :

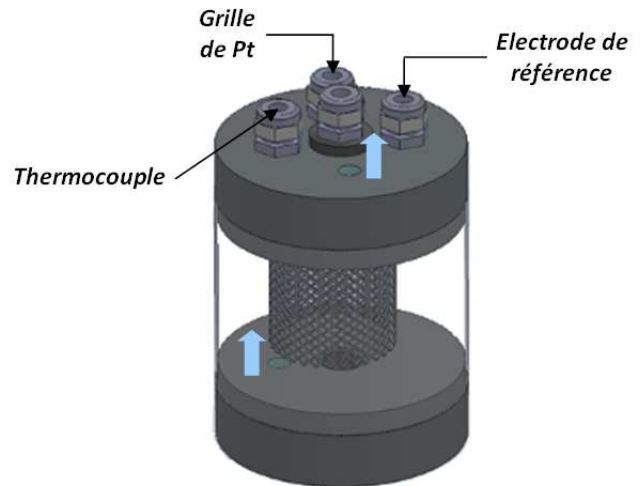
- possibilité de descendre à des vitesses de déformation très lentes,
- contrôles et mesures électrochimiques pendant les essais $\Rightarrow$ isolation électrique de l'éprouvette d'essai,
- contrôle de la température de la solution corrosive jusqu'à 80°C.

Le montage expérimental est présenté sur la Figure 2.13.a. Le bâti de traction est une structure rigide munie d'un vérin en partie haute. Les faibles vitesses de déformations du fil sont réalisées par l'injection, à l'aide d'une micro-pompe de type ELDEX, d'une faible

quantité d'huile dans le vérin. La précision du débit injecté est assuré par la présence d'un vernier associée à la micro-pompe. La force est mesurée par un capteur de force de limite 100kN et l'allongement par un extensomètre. Pendant l'essai, une partie du fil est immergée dans la solution corrosive à l'aide d'une cellule de corrosion (Figure 2.13.b.). Celle-ci est munie de différentes entrées permettant d'insérer l'échantillon, une contre électrode en titane platiné et une électrode de référence au calomel saturé. Ce montage trois électrodes est relié à un potentiostat SP-300 de la société Biologic utilisé en mode flottant. La mesure et l'application du potentiel se fait donc indépendamment de la masse du bâti auquel est relié le matériau d'étude. La mesure de la température au cours de l'essai est assurée par un thermocouple de type K. Le chauffage de la solution est réalisé dans un bac annexe non représenté. Une circulation de la solution est alors nécessaire (flèches bleues de la Figure 2.13.b.).



a.



b.

FIGURE 2.13 – Présentation du montage expérimental utilisé pour les essais de traction lente, a. bâti de traction complet, b. cellule de corrosion ²

Pour les essais de traction lente, la démarche suivante a été adoptée : (i) circulation de la solution et si nécessaire chauffage à la température souhaitée (50°C ou 80°C). La durée de cette étape est fixée à 4h de manière à réaliser le chauffage et la stabilisation du potentiel du matériau, (ii) polarisation du fil à 100mV.min⁻¹ jusqu'au potentiel de piqûre $E_{\text{piqûre}}$ ($J=100\mu\text{A.cm}^{-2}$), (iii) début de la traction lente sous potentiel imposé $E_{\text{imposé}}=E_{\text{piqûre}}$. Lors de cette étape, la densité de courant J est mesurée, (iv) lorsque le fil casse, on impose un potentiel cathodique de $-1V_{\text{ECS}}$ pour protéger le faciès.

2. Modélisation réalisée par Julien Le Mouel

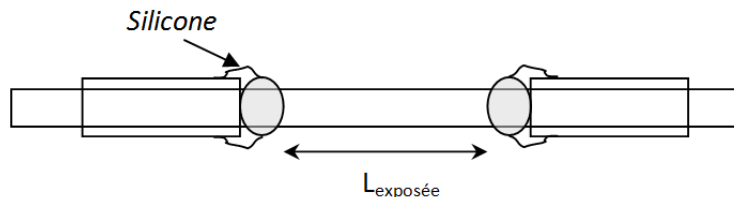


FIGURE 2.14 – Présentation de l'échantillon utilisé pour les essais de corrosion sous contrainte

Pour ces essais, l'état de surface du fil est poli jusqu'au grain 1200 selon le même protocole que pour les essais de corrosion par piqure. De même, la surface d'étude est délimitée par la dépose de résine époxy à la surface de l'échantillon. L'étanchéité du système est ensuite assurée par un joint de silicone (voir Figure 2.14). Après préparation, les échantillons sont vieillies à l'air pendant 24h.

2.3.5 Etude de la fragilisation par hydrogène

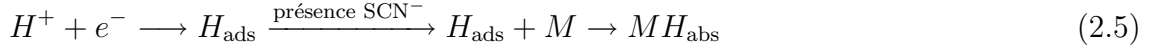
Essai normalisé au thiocyanate d'ammonium

Cet essai est issu de la norme NF EN ISO 15630-3 relative à la caractérisation, vis-à-vis de la fragilisation par hydrogène, des câbles de précontrainte. Le principe est de maintenir l'éprouvette à $80\% \pm 2\%$ de sa force à rupture et d'en immerger une partie dans une solution corrosive. La solution utilisée contient 250g.L^{-1} de thiocyanate d'ammonium NH_4SCN et est chauffée à 50°C . Le pH obtenu est alors proche de 4,5. L'essai est considéré comme terminé lorsque le fil est rompu. Le paramètre caractérisant le matériau est ainsi le temps à rupture t_{rupture} .

Pour réaliser cet essai, un bâti rigide, similaire à celui utilisé en traction lente, est considéré. La montée en charge est réalisée à l'aide d'un vérin puis l'éprouvette est, comme sur ouvrage, maintenue sous contrainte à l'aide de clavettes. Pendant les essais, la déformation ε reste constante et la contrainte diminue légèrement par relaxation. Du point de vue mécanique, cet essai reproduit ainsi des conditions proches de celles rencontrées sur site. La cellule utilisée présente une double paroi qui permet le maintien en température de la solution corrosive par circulation d'eau. Pendant l'essai, la température est mesurée à l'aide d'un thermomètre à sonde étalonnée. Les échantillons étudiés à l'aide de cet essai présentent un état de surface "brut", c'est-à-dire non poli. Cependant, mis à part le polissage, ils sont préparés de manière similaire à ceux étudiés en traction lente.

Lors de cet essai, une très grande quantité d'hydrogène est absorbée au sein du matériau, ce qui en fait un essai très sévère et très éloigné des conditions réelles. La sévérité de l'essai est renforcée par la faible valeur du pH de la solution. Les réactions 2.4 à 2.6 sont mises en jeu lors de l'essai. La dissociation de l'ion ammonium (réaction 2.4) permet la formation d'hydrogène qui peut ensuite s'adsorber à la surface du matériau. La présence d'ion thiocyanate SCN^- , qui constitue un poison pour la réaction de recombinaison en

dihydrogène, favorise ensuite la réaction d'absorption d'hydrogène.



Les temps avant rupture obtenus avec cet essai sont généralement très courts car bien inférieurs à 1 semaine. Le temps moyen avant rupture édicté par la norme doit cependant être supérieur à 4,5 heures.

Essais de chargement en H

Pour compléter l'étude concernant le comportement des deux nuances vis-à-vis de la fragilisation par hydrogène, des essais de chargements en hydrogène ont été réalisés dans le milieu simulant le béton décrit précédemment. Du thiocyanate d'ammonium a dans certains cas été ajouté à cette solution ($[NH_4SCN]=5$ ou 50g.L^{-1}). Les différents chargements ont été réalisés à l'aide d'un montage trois électrodes (contre électrode en titane platiné et électrode de référence au calomel saturé). L'échantillon peut être sous contrainte ($\sigma=0,8\sigma_m$) ou non. L'intensité appliquée lors des essais, choisie en fonction des données de la littérature [68, 117, 118], est égale à $i_c=-20\text{mA.cm}^2$.

Après chargement, des mesures d'hydrogène ont été réalisées à l'aide d'un analyseur d'hydrogène LECO DH603. Le temps entre la fin du chargement et le dosage ne dépasse pas 10min pour éviter une perte importante de l'hydrogène diffusible. Pour le dosage, l'échantillon est placé dans un four de température 1100°C . A cette température, à la fois l'hydrogène diffusible et piégé est analysé [119]. L'extraction de l'hydrogène est réalisée sous azote. La comparaison, à l'aide d'un catharomètre, de la conductivité thermique de l'azote pur et de l'azote contenant l'hydrogène permet de remonter à la quantité d'hydrogène en partie pour million (ppm).

L'effet de l'hydrogène sur le faciès de rupture des deux nuances a été étudié en réalisant, après certains chargements, une traction à 10mm.min^{-1} . Cette vitesse a été choisie de manière à ne pas perdre d'hydrogène diffusible au cours de la traction. La machine de traction utilisée est de type INSTRON 8503 et est munie d'un extensomètre pour la mesure de l'allongement.

2.4 Techniques d'observations et d'analyses

Pour caractériser la surface des matériaux d'étude ainsi que pour leur observation après essai, plusieurs techniques ont été utilisées. La microstructure obtenue après tréfilage étant très fine, des techniques d'observation permettant un fort grandissement ont généralement été utilisées pour l'interprétation des résultats.

2.4.1 Préparation des échantillons

Microscopie optique et électronique

Deux types d'échantillons ont été observés en microscopie optique et électronique : (i) les faciès de rupture, (ii) les enrobages. Les faciès de rupture présentant généralement des traces de corrosion importantes, il a été nécessaire de les nettoyer avant observation. Pour cela, nous avons utilisés une solution contenant 10% d'acier nitrique HNO_3 chauffée à 60°C . Le temps d'immersion de l'échantillon est de 20 minutes. Les enrobages de résine ont été réalisés à l'aide d'une enrobeuse à chaud. Un polissage grossier au grain 80 est dans un premier temps réalisé pour accéder à la zone d'étude (Figure 2.15). La surface est ensuite pré-polie aux grains 200-600-1200 sur papier SiC. Le polissage est ensuite réalisé sur drap de polissage à l'aide de pates diamantées $9\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ et $1\mu\text{m}$.

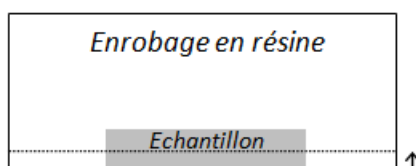


FIGURE 2.15 – Polissage grossier de l'enrobage pour atteindre la zone d'observation souhaitée

Analyse XPS

Avant les différentes analyses, la surface des échantillons a subi plusieurs nettoyages :

- *Nettoyage à l'eau* pour enlever les pollution de type sels (Chlorure Cl^- , savons $\text{Ca}...$),
- *Nettoyage à l'acétone avec ultra-sons* pour supprimer les huiles,
- *Traitement plasma 50W pendant 10 minutes (à l'argon)* pour enlever les dernières chaînes carbonées présentes à la surface du fil. Ce traitement, qui agit de manière mécanique, ne modifie ni l'épaisseur ni la composition du film passif.

A l'issue de cette préparation, l'échantillon repasse brièvement à l'air avant d'être placé dans la chambre d'analyse dans laquelle un vide secondaire est réalisé.

2.4.2 Microscopie optique

La microscopie optique a été utilisée pour observer la surface des échantillons après les différents essais de corrosion (par piqûres ou sous contrainte). Elle constitue généralement la première étape dans l'observation du matériau après essai. Pour cela, nous avons utilisé dans un premier temps une loupe binoculaire (NIKON SMZ-U) permettant des grossissements compris entre $\times 4$ et $\times 38$. L'identification des zones de corrosion et de fissuration a été réalisée à l'aide de cet appareillage.

Pour simplement observer la microstructure du fil ou son éventuelle fissuration, des coupes longitudinales ou transversales ont été réalisées. Ces observations nécessitant de plus fort grossissements, un microscope optique de type MeF3 Reichert-Jung a alors été utilisé. Sur cet appareil, les grossissements vont de 20 à 1000.

2.4.3 Microscopie électronique

Pour les observations plus fines (faciès de rupture, chemin de fissuration,...), l'utilisation d'un microscope électronique à balayage (MEB) a été nécessaire. Ce type de microscopie est basé sur les différentes interactions possibles électrons-matière (Figure 2.16). Ainsi, lorsqu'un faisceau d'électrons d'énergie $h\nu$ ³ bombarde un matériau, une partie de son énergie est absorbée mais une autre est réémise sous différentes formes, produisant des signaux qui pourront être analysés.

Electrons secondaires (secondary electrons) : Ces électrons résultent de l'interaction inélastique (i.e, avec perte d'énergie) entre un électron du faisceau incident et un électron d'une couche électronique de l'atome cible. Présentant une faible énergie, ils ne peuvent parcourir qu'une faible distance au sein du matériau. Le signal récupéré correspond donc aux atomes de surface (distance de l'ordre du nanomètre). L'intensité du signal dépend du nombre d'électrons secondaires collecté et varie donc en fonction de la *topographie de la surface* (un trou émettra moins qu'une surface plane). Les faciès de rupture ont notamment été observés à l'aide du détecteur d'électrons secondaires.

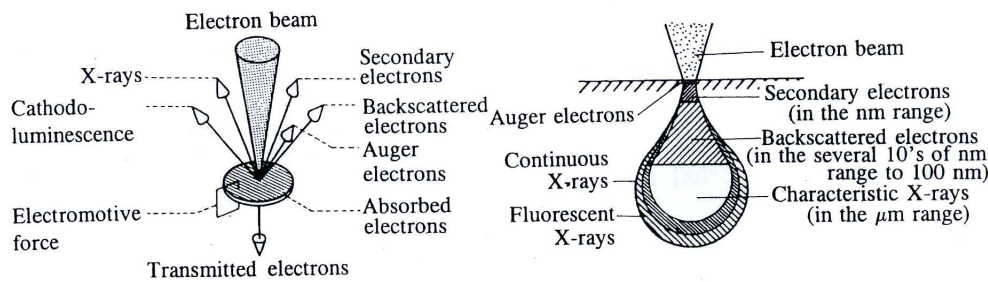


FIGURE 2.16 – Rayonnement et signaux produits par la sonde électronique

Electrons rétrodiffusés (back-scattered electrons) : Ces électrons proviennent, contrairement aux électrons secondaires, de l'interaction quasi-élastique (perte d'énergie quasi-nulle) électrons incidents/matière. Ils peuvent provenir d'atomes situés à une profondeur de l'ordre de 100nm. L'intensité du signal est fortement dépendante du nombre atomique Z de l'atome cible. Plus celui-ci est important, plus l'intensité augmente. L'analyse de ce signal permet donc l'obtention d'un *contraste de phase* comme par exemple la distinction des phases austénitiques et ferritiques d'un duplex.

Rayons X (characteristic X-rays) : Comme nous l'avons vu dans les deux cas précédents, le faisceau incident d'énergie importante réagit avec les électrons des couches électroniques profondes. Si suffisamment d'énergie est transférée à un électron, celui-ci peut être éjecté de sa couche électronique et laisser une lacune. L'atome est alors dans un état dit "excité" et peut alors se désexciter sous forme radiative (émission d'un RX caractéristique de l'atome) ou non (émission d'électron Auger non traitée ici). L'analyse du spectre de rayon X obtenu permet de connaître les éléments présents au sein du matériau

3. h est la constante de Planck ($= 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$) et ν la fréquence ($= \frac{c}{\lambda}$ avec c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde du faisceau d'électron)

étudié.

Deux MEB ont été utilisés pour notre étude, présentant deux types de canon à électron différents : (i) MEB Hitachi S570 équipé d'une sonde EDS pour l'analyse des RX. Le faisceau d'électrons est généré par une pointe monocristalline d'hexaborure de lanthane LaB_6 (canon à émission photoélectronique), (ii) MEB FEG (canon à émission de champ).

Ainsi, le premier microscope a été utilisé pour l'observation générale des faciès de rupture. Pour l'étude plus fine de certains échantillons : (i) observation du faciès et du chemin de fissuration, (ii) observation du biphasage entre les deux phases du duplex (mode électrons rétro-diffusés), l'utilisation du second microscope a été nécessaire. Enfin, l'observation de la précipitation de nitrure de chrome Cr_2N présente au sein de la nuance duplex a été observée à l'aide d'un microscope électronique en transmission JEOL 3010.

2.4.4 Analyse XPS

La surface des deux nuances avant et après traitement thermique a été étudiée par analyse XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Cette technique permet une analyse quantitative des éléments présents en proche surface (1-10nm) et de leur état électronique. La composition chimique ou la formule chimique de la couche en surface peuvent ainsi être déterminées par cette méthode. De plus, couplée à un faisceau d'ions érodant la surface progressivement, l'analyse XPS permet la détermination du profil de concentration d'un élément donné en fonction du temps d'érosion (la conversion en profondeur est souvent très complexe et nécessite un ou plusieurs étalonnages). Presque tous les éléments sont détectés, hormis l'hydrogène et le lithium qui présentent un numéro atomique Z inférieur à 3.

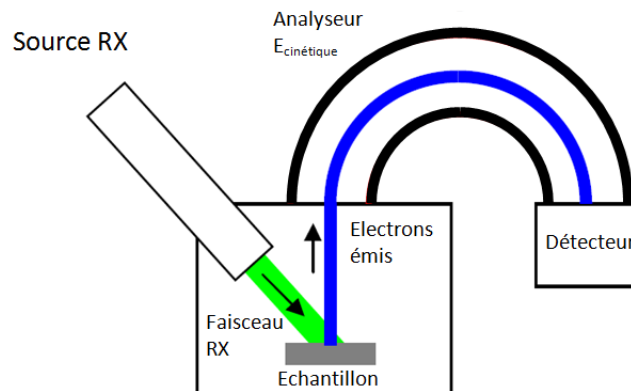


FIGURE 2.17 – Principe de l'analyse XPS

L'analyse XPS ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est basée sur le phénomène de photoémission. Ce phénomène, qui se produit lorsqu'un atome absorbe un photon d'énergie $h\nu$, consiste en l'émission d'un électron de même énergie (l'atome conserve alors son état d'équilibre initial). Ce principe de conservation d'énergie permet d'écrire la relation suivante :

$$h\nu = E_{\text{liaison}} + E_{\text{cinétique}} + \phi \implies E_{\text{liaison}} = h\nu - (E_{\text{cinétique}} + \phi) \quad (2.7)$$

avec E_{liaison} l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome, $E_{\text{cinétique}}$ l'énergie cinétique de l'électron à la sortie de l'échantillon et ϕ l'énergie nécessaire à la sortie de l'électron. En classant les électrons photoémis en fonction de leur énergie cinétique (Figure 2.17), on obtient un spectre $I=f(E_{\text{liaison}})$ avec I l'intensité caractérisant le nombre d'électrons comptés. L'emplacement de chaque pic peut alors être relié au niveau électronique d'un élément (ex : niveau 2p du Fer) et l'aire sous le pic est proportionnelle au nombre d'atomes de l'élément étudié.

Chapitre 3

Evolution de la microstructure et des caractéristiques mécaniques des fils lors des étapes de mise en forme

3.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'effet des différentes étapes de préparation des fils (cf. Figure 3.1) sur l'évolution de leur microstructures et de leur caractéristiques mécaniques. Dans cette étude, et contrairement aux parties suivantes, le matériau pris comme base est le fil obtenu après laminage à chaud (ou fil machine). Ses caractéristiques mécaniques et sa microstructure sont donc prises comme références. L'effet du tréfilage est dans un premier temps abordé puis l'étape du traitement thermique de détensionnement est considérée dans une seconde partie.

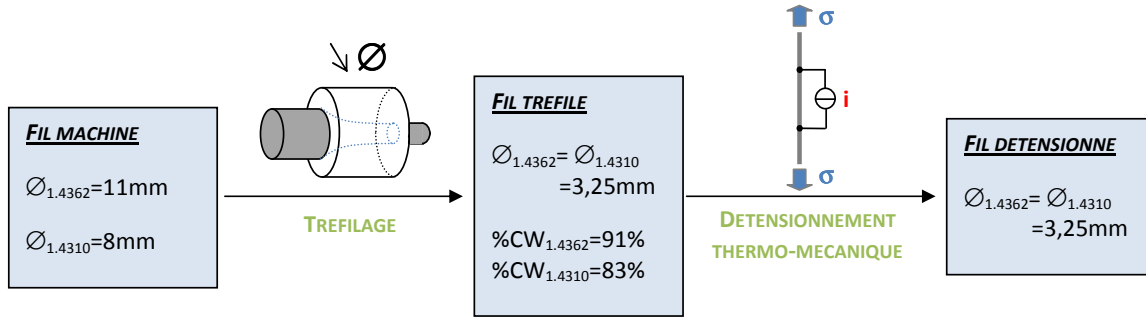


FIGURE 3.1 – Étapes de préparation des deux nuances étudiées

3.2 Mise en forme par tréfilage

3.2.1 Evolution des caractéristiques mécaniques

Lors du tréfilage, le fil subit un écouissage important. Il en résulte une augmentation importante de ses caractéristiques mécaniques. Pour observer cette évolution, des essais de traction uniaxiale ont été réalisés à l'issue de chaque étape de réduction. On obtient alors les courbes dites d'écouissage qui montrent l'évolution de la limite à rupture R_m , de la limite d'élasticité à 0,2% $R_{p0,2\%}$, de l'allongement à rupture $A\%$ et de la striction $Z\%$ en fonction de la déformation rationnelle ou déformation vraie¹ (cf. Figures 3.2 et 3.3). Cette déformation peut être définie en fonction de la section ou de la longueur du fil :

$$\varepsilon = \int_{l_0}^l \frac{1}{l} dl = \ln \left(\frac{l}{l_0} \right) \xrightarrow[S_0 l_0 = S l]{\text{conservation du volume}} \varepsilon = \ln \left(\frac{S_0}{S} \right) \quad (3.1)$$

avec S_0 la section initiale du fil correspondant à la longueur l_0 et S la section finale associée à la longueur l .

Nous pouvons observer sur les Figures 3.2 et 3.3 que la nuance austénitique 1.4310 s'écrouit plus facilement que la nuance duplex 1.4362. Ainsi, pour un même taux de tréfilage, l'augmentation des caractéristiques mécaniques sera plus importante dans le cas de la nuance austénitique. Cette aptitude à l'écouissage peut être caractérisée par le coefficient n de la loi d'Hollomon donnant la contrainte vraie² en fonction de la déformation

1. La déformation vraie ε est égale au cumul des déformations élémentaires $\delta\varepsilon = \frac{\delta l}{l}$
2. La contrainte vraie est donnée par la relation $\sigma = \frac{F}{S}$ avec F la force associée à σ et S la section du fil

vraie (équation 3.2). En utilisant les relations existantes entre les grandeurs rationnelles (ou vraies) et les grandeurs nominales³ (notée σ_n et ε_n), on peut tracer les deux types de courbes de traction ($\dot{\varepsilon}=3,3.10^{-4}\text{s}^{-1}$). Pour les deux nuances étudiées, ces courbes sont données figure 3.4.a et 3.4.b.

$$\sigma = K\varepsilon^n \quad (3.2)$$

ou K et n sont des coefficients à déterminer.

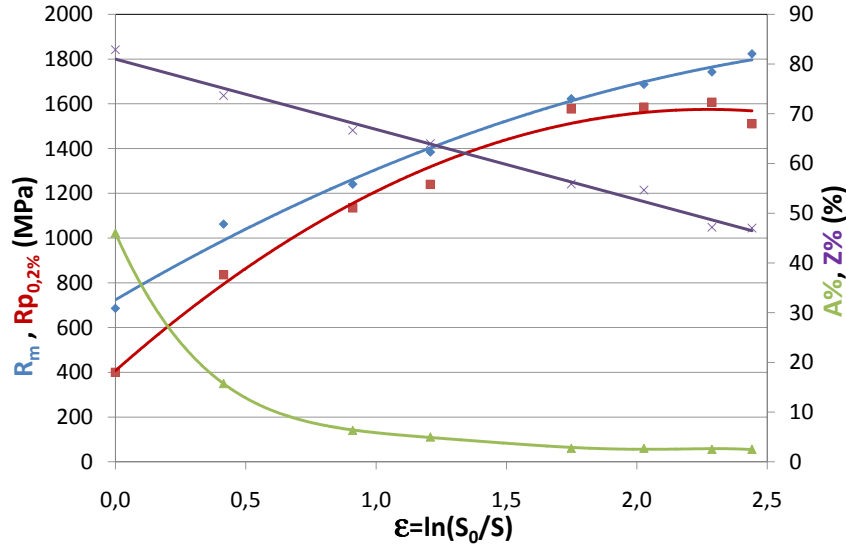


FIGURE 3.2 – Courbes d'écrouissage de la nuance duplex 1.4362

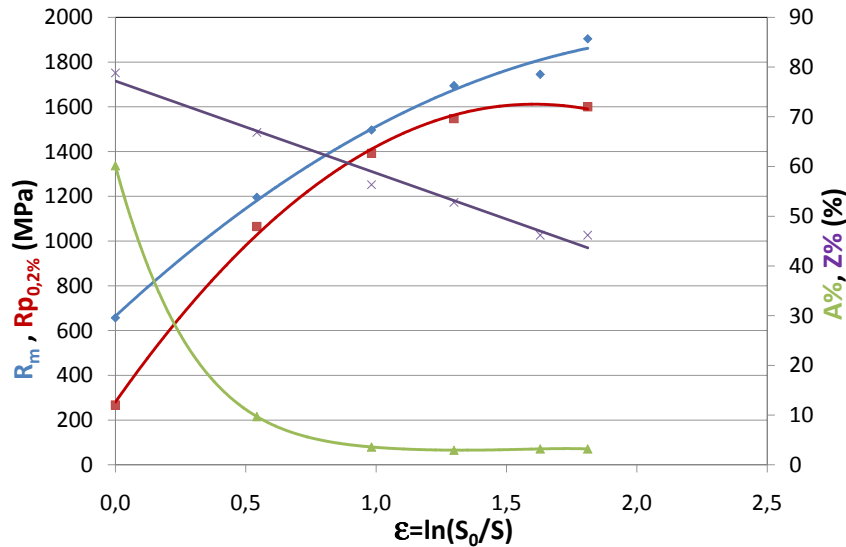


FIGURE 3.3 – Courbes d'écrouissage de la nuance austénitique 1.4310

3. Relations déformation, contrainte vraies et nominales : $\sigma = \sigma_n(1 + \varepsilon)$ avec $\sigma_n = \frac{F}{S_0}$ et $\varepsilon = \ln(1 + \varepsilon_n)$ avec $\varepsilon_n = \frac{\Delta L}{l_0}$

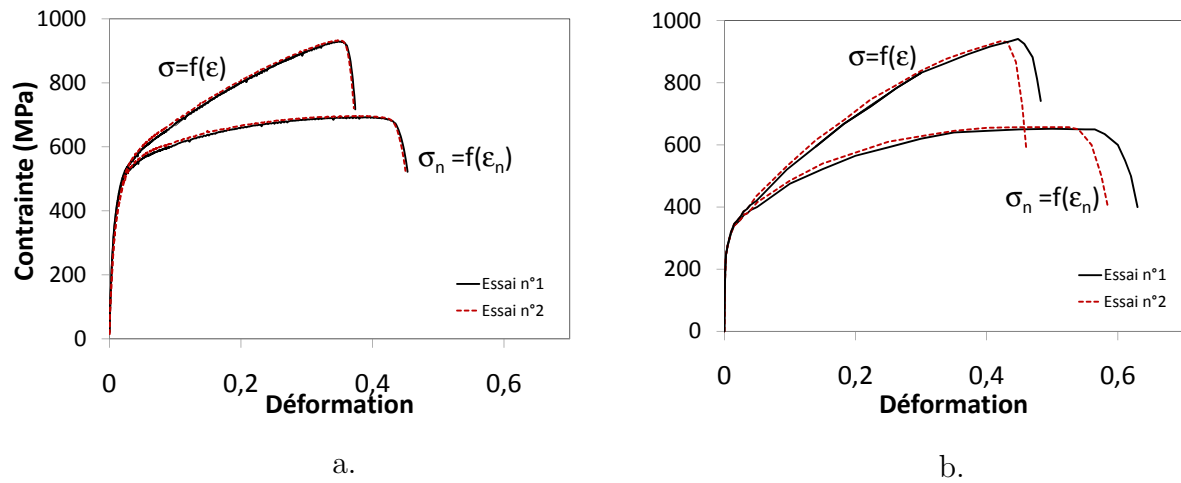


FIGURE 3.4 – Courbes de traction nominale et rationnelle pour les deux nuances étudiées, a. nuance duplex 1.4362, b. nuance austénitique 1.4310

A température ambiante, nous pouvons estimer⁴ que le coefficient d'écrouissage n est proche de 0,45 pour la nuance austénitique, ce qui paraît un peu faible. En effet, les valeurs trouvées pour des nuances austénitiques instables sont en général supérieures à 0,5 [120, 121]. La nuance duplex présente un coefficient d'écrouissage de l'ordre de 0,27, ce qui est bien inférieur à la valeur de la nuance austénitique mais supérieur aux valeurs rencontrées sur les nuances d'aciers inoxydables ferritiques ($0,15 \leq n \leq 0,25$).

Nuance	%CW (%)	R_m (MPa)	$R_{p0,1}$ (MPa)	A% (%)	Z% (%)
1.4362	0	686	400	46	83
	91	1824	1511	2,8	47
1.4310	0	657	267	60	79
	83	1904	1600	3,2	46

TABEAU 3.1 – Caractéristiques mécaniques des nuances 1.4362 et 1.4310 avant et après tréfilage

L'évolution des caractéristiques mécaniques pendant le tréfilage est présentée dans le tableau 3.1. On peut remarquer que l'augmentation de la limite d'élasticité s'accompagne d'une baisse importante de la déformation à rupture. Cette dernière passe ainsi d'une valeur élevée, caractéristique des deux familles de nuances étudiées, à une valeur faible qui n'est plus compatible à une utilisation en précontrainte⁵. Cependant, on notera que bien que sa valeur diminue, la striction reste élevée après tréfilage. Ceci se retrouve sur

4. L'estimation du coefficient n est réalisée en considérant le domaine plastique de la courbe de traction

5. Selon la norme ISO15630-3, la déformation à la contrainte maximale, notée A_{gt} , doit être supérieure à 3,5%

les faciès de rupture des nuances étudiées qui présentent un aspect ductile avec au centre la présence de cupules et en périphérie une pente à 45° correspondant à du cisaillement (faciès de type "cup and cone").

3.2.2 Formation de la martensite d'écrouissage

Lors du tréfilage, et dans le cas de nuances d'aciers inoxydables présentant une phase austénitique, l'augmentation des caractéristiques mécaniques n'est pas uniquement due à l'écrouissage de la phase austénitique. En effet, la formation de martensite d'écrouissage participe aussi au durcissement observé [52]. Pour caractériser ce durcissement, nous avons considéré le taux de conversion $\gamma \rightarrow \alpha'$ au fur et à mesure du tréfilage. Pour notre étude, ce taux a été déduit par la mesure de l'aimantation spécifique à saturation du matériau avant et au cours du tréfilage. Son évolution est donnée figure 3.5. La proportion entre les différentes phases⁶ est donnée dans le Tableau 3.2.

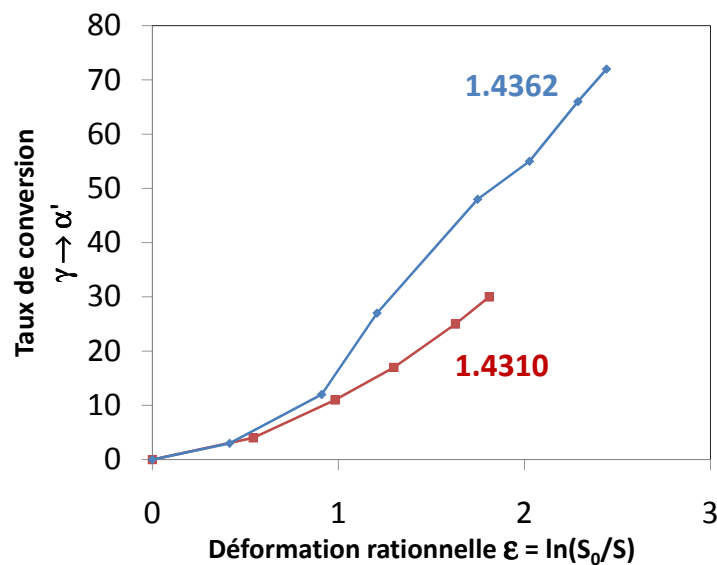


FIGURE 3.5 – Evolution du taux de martensite d'écrouissage en fonction de la déformation imposée

La Figure 3.5 montre que la transformation $\gamma \rightarrow \alpha'$ se fait plus facilement dans le cas de la nuance duplex. Cependant, si l'on s'intéresse à la stabilité de l'austénite au sein des nuances 1.4310 et 1.4362 étudiées, on peut s'apercevoir qu'elle est presque équivalente. En effet, la valeur de la température $M_{d_{30}}$ est de 25 pour l'austénite de la nuance 1.4362 contre 18 pour la nuance 1.4310. Nilsson et Chai [122] indiquent qu'après déformation

6. Pour la nuance austénitique 1.4310, la proportion de martensite d'écrouissage correspond directement au taux de conversion $\gamma \rightarrow \alpha'$ car on a initialement 100% d'austénite. Dans le cas de la nuance duplex, qui présente initialement 50% d'austénite, la proportion de martensite d'écrouissage correspond au taux de conversion $\gamma \rightarrow \alpha'$ divisé par 2

à 8% de la nuance duplex 2507, seule la phase austénitique semble s'être déformée. En effet, seule cette phase à vue ses caractéristiques mécaniques augmenter. Ceci suggère que la répartition de la déformation n'est pas uniforme entre les deux phases et se concentre sur la phase austénitique. Aussi, au sein de la nuance duplex, la phase austénitique est probablement plus sollicitée, ce qui engendre une formation plus importante de martensite d'écrouissage.

Nuance 1.4362				Nuance 1.4310		
ε	% α	% γ	% α'	ε	% γ	% α'
0	47	53	0	0	100	0
0,4	47	51,5	1,5	0,54	96	4
0,9	47	47	6	1	89	11
1,2	47	39	14	1,3	83	17
1,74	47	28	25	1,6	75	25
2	47	24	29	1,8	70	30
2,3	47	18	35			
2,44	47	15	38			

TABLEAU 3.2 – Evolution du taux de martensite au cours du tréfilage

L'effet de la martensite d'écrouissage sur la résistance à la corrosion par piqûre sera étudiée au chapitre 4.

3.2.3 Caractérisation de la microstructure des fils tréfilés

Au cours du tréfilage, les grains vont progressivement s'allonger et s'orienter dans le sens longitudinal. La microstructure obtenue est ainsi alignée dans le sens du tréfilage. L'attaque électrochimique réalisée (cf. annexe B) permet une bonne observation de la microstructure de la nuance austénitique 1.4310 (cf. Figures 3.6 et 3.7). On peut ainsi noter que pour une largeur de l'ordre de 5 à 10 μm , les grains présentent une longueur supérieure à 100 μm . Au sein de chaque grain d'austénite, les lattes de martensite d'écrouissage sont aussi visibles. En revanche, contrairement à l'état laminé, la distinction des grains d'austénite et de ferrite au sein de la nuance duplex est difficilement réalisable à l'aide de cette attaque (figure 3.8). Ceci est probablement dû à la très faible taille des grains rencontrée pour cette nuance.

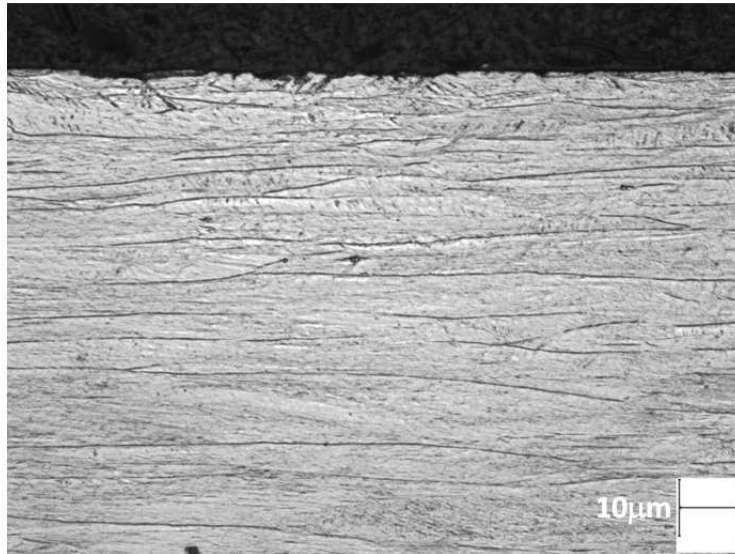


FIGURE 3.6 – Microstructure, dans le sens longitudinal, de la nuance austénitique 1.4310 tréfilée

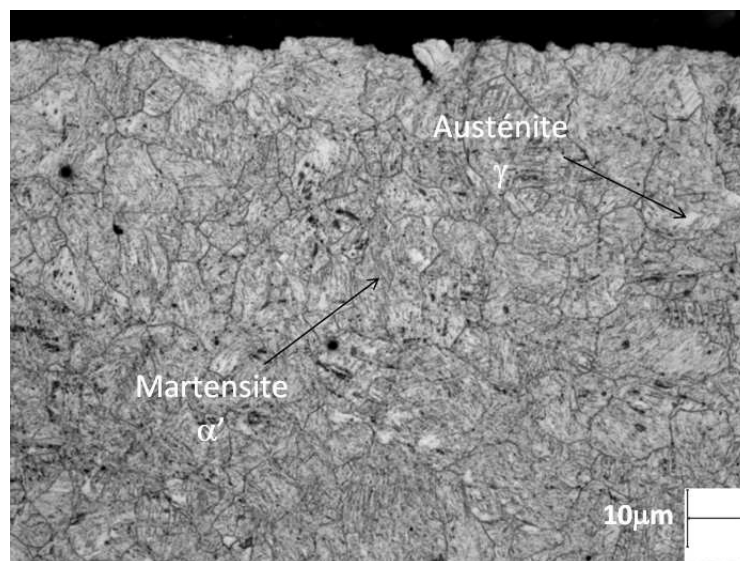


FIGURE 3.7 – Microstructure, dans le sens transversal, de la nuance austénitique 1.4310 tréfilée

L'observation de la microstructure de la nuance duplex a été rendue possible par attaque électrolytique dans une solution de soude à 200g.L^{-1} (cf. annexe B). En appliquant un potentiel de 3V pendant 10 secondes, on obtient une coloration de la ferrite en brun ou en bleu tandis que la phase austénitique reste incolore. Les micrographies obtenues à l'aide de cette attaque sont présentées figures 3.9.a. et b. Comme pour la nuance austénitique, la longueur des grains dépasse généralement $100\mu\text{m}$. On peut aussi observer que leur largeur ne dépasse pas en moyenne $5\mu\text{m}$.

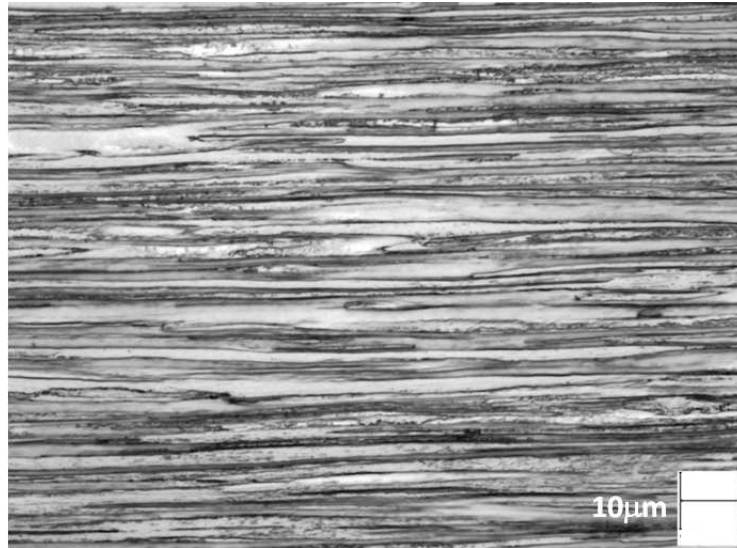
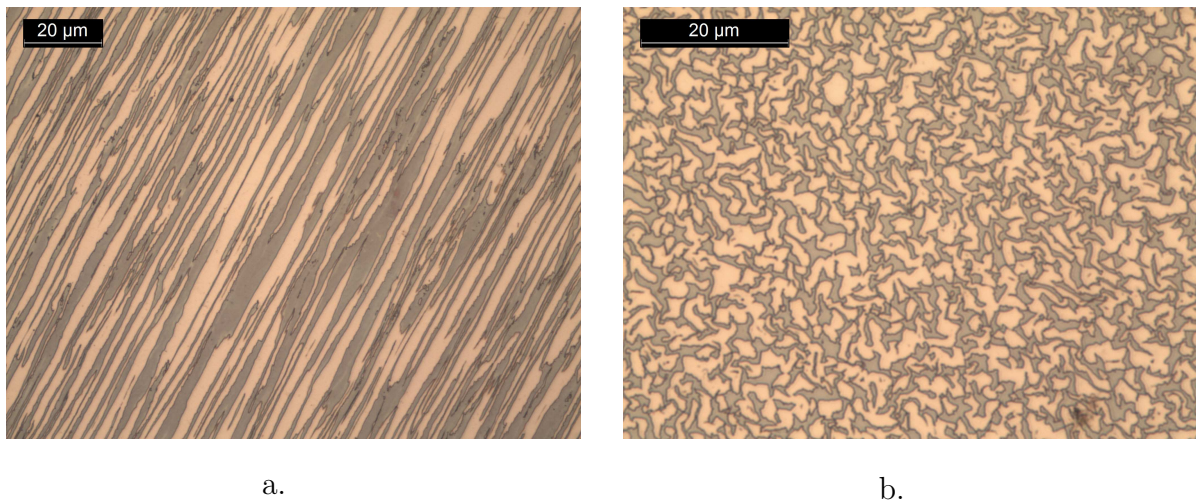


FIGURE 3.8 – Microstructure, dans le sens longitudinal, de la nuance duplex 1.4362 obtenue après tréfilage



a.

b.

FIGURE 3.9 – Microstructure de la nuance duplex 1.4362 obtenue par attaque à la soude, a. sens longitudinal, b. sens transversal

3.3 Détensionnement thermo-mécanique

3.3.1 Evolution des caractéristiques mécaniques

Comme nous l'avons vu précédemment, le traitement thermique de détensionnement va engendrer un écrouissage d'une partie du fil. Cet écrouissage, induit par voie mécanique et thermique, va permettre une relaxation des contraintes résiduelles et une augmentation de la limite d'élasticité [123]. Ce dernier point a été étudié en comparant les caractéristiques mécaniques des fils avant et après traitement thermique. Les courbes de traction des

deux nuances avant et après détensionnement ainsi que les caractéristiques mécaniques associées sont présentées sur la Figure 3.10 et le Tableau 3.3.

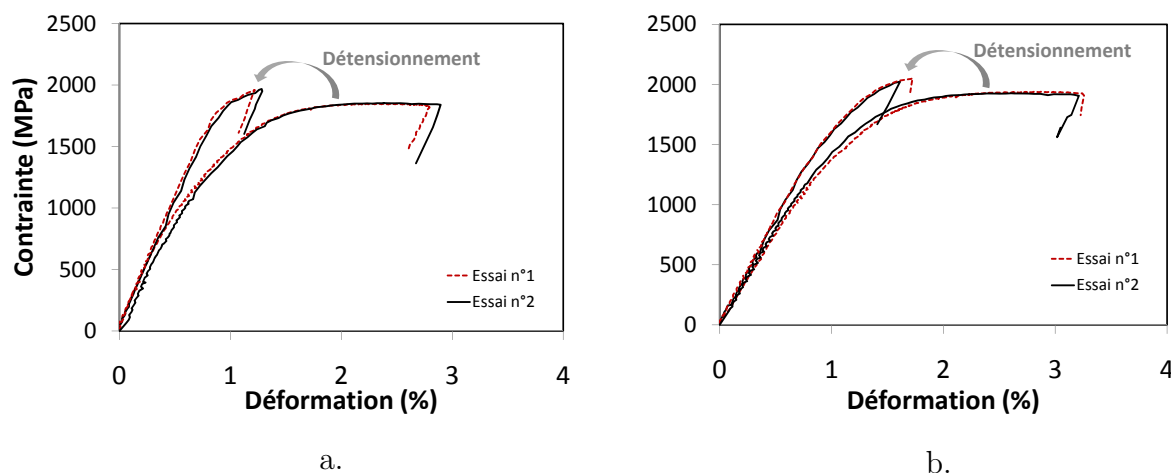


FIGURE 3.10 – Courbes de traction nominale avant et après le traitement thermique de détensionnement, a. nuance duplex 1.4362, b. nuance austénitique 1.4310

Comme le prévoit la littérature, le traitement thermique de détensionnement induit une modification de la limite d'élasticité. Après traitement thermique, la valeur de $R_{p0,1}$ est égale à 1850MPa et 1700MPa pour respectivement la nuance duplex et la nuance austénitique. L'allongement à rupture est lui aussi modifié. Après le détensionnement, il est proche de 1,25% pour la nuance duplex contre 1,7% pour la nuance austénitique. La limite à rupture R_m augmente d'environ 100MPa pendant le détensionnement.

Nuance	État	R_m (MPa)	$R_{p0,1}$ (MPa)	A% (%)	Z% (%)
1.4362	NT*	1824	1360	2,8	47
	TTh**	1960	1850	1,23	47
1.4310	NT	1904	1350	3,2	46
	TTh	2035	1700	1,65	46
Norme ISO15630-3		1860	1650	>3,5	>25

* :Non traité

** :Traité thermiquement

TABLEAU 3.3 – Caractéristiques mécaniques des nuance 1.4362 et 1.4310 avant et après le traitement thermique de détensionnement

3.3.2 Oxydes formés en surface

Lors du traitement thermique de détensionnement thermo-mécanique, la surface des deux nuances prend une coloration dorée. Ceci suggère qu'il y a formation d'une couche d'oxyde due à la réaction en température du métal avec l'oxygène de l'air (on parle de corrosion "sèche"). Dans le cas des deux nuances, la visibilité de la couche d'oxyde indique

qu'il s'agit d'un "film interférentiel" dont l'épaisseur Δe est comprise entre 100Å et 1µm [124]. Pour étudier ces deux couches d'oxydes, nous avons choisis de réaliser différentes analyses XPS en surface.

A titre d'exemple, la forme générale du spectre XPS correspondant au film passif de la nuance austénitique 1.4310 non détensionnée est donné figure 3.11. La correspondance de certains pics est donnée. A partir du spectre général, nous avons considéré les paramètres suivants :

- $\frac{Cr_{ox}}{Fe_{ox}}$: rapport entre la quantité d'oxydes de chrome et d'oxyde de fer,
- $\frac{OH}{O}$: rapport entre les oxyde "hydratés" M-OH et les oxydes dit "secs" M-O.

Les valeurs de ces rapports pour les deux nuances avant et après le traitement thermique de détensionnement sont regroupées dans le Tableau 3.4. Nous pouvons observer que dans les deux cas, le traitement thermique de détensionnement engendre une baisse du rapport $\frac{Cr_{ox}}{Fe_{ox}}$. Dans le cas de la nuance austénitique, ce dernier est, après détensionnement, proche de 0. Ceci indique que la couche d'oxyde formée est presque exclusivement constituée d'oxydes et d'hydroxydes de fer. Ce résultat peut être interprété par le fait qu'entre 400 et 500°C, la diffusion du fer prédomine [125]. Dans le cas de la nuance duplex, la température est supérieure à 500°C. Ainsi, bien qu'à cette température la diffusion du fer soit encore prépondérante, le chrome commence à diffuser [126], ce qui limite probablement la baisse du rapport $\frac{Cr_{ox}}{Fe_{ox}}$. D'autre part, le rapport $\frac{OH}{O}$ varie peu avant et après le traitement de détensionnement. Ce qui indique la présence d'oxydes et d'hydroxydes (de fer ou de chrome) au sein de la couche passive des deux nuances 1.4310 et 1.4362.

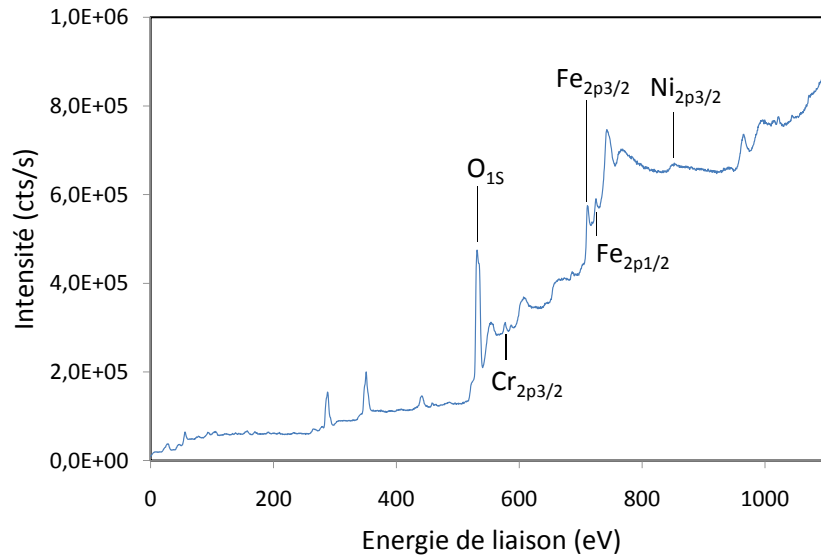


FIGURE 3.11 – Spectre XPS correspondant à la surface du fil de nuance 1.4310 non détensionnée

Nuance	État	$\frac{Cr_{ox}}{Fe_{ox}}$	$\frac{OH}{O}$
1.4362	Tréfilé	0,83	0,99
	Détensionné	0,42	1,1
1.4310	Tréfilé	0,34	0,96
	Détensionné	0,08	0,72

TABLEAU 3.4 – Valeurs des ratios $\frac{Cr_{ox}}{Fe_{ox}}$ et $\frac{OH}{O}$ pour les différents états de surface des fils étudiés

3.4 Conclusion

Les différentes étapes de préparations des deux nuances nous ont permis d'obtenir les hautes caractéristiques mécaniques nécessaires à une application en précontrainte. La Figure 3.12 résume les améliorations progressives observées. Cependant, elles induisent la formation de martensite d'érouissage ainsi que d'une couche passive riche en fer. L'objectif de la prochaine partie est de vérifier si cela n'induit pas une dégradation importante de la résistance des deux nuances vis-à-vis de la corrosion par piqûres.

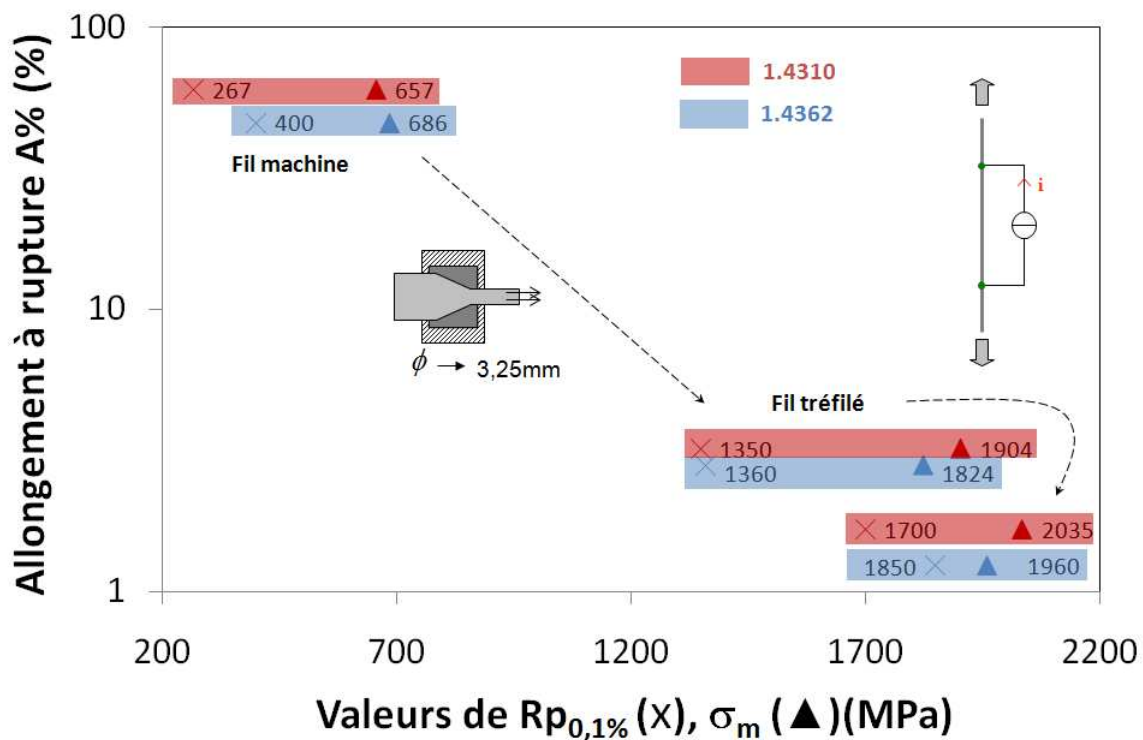


FIGURE 3.12 – Evolution des caractéristiques mécaniques des deux nuances en fonction des étapes de préparation

Chapitre 4

Comportement électrochimique des deux nuances en milieu béton

4.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le comportement vis-à-vis de la corrosion par piqûres des nuances étudiées. Cette forme de corrosion est effectivement souvent considérée comme amorçant le phénomène de corrosion sous contrainte. Dans le cadre de cette étude, le fil de référence sera celui obtenu après laminage à chaud (appelé fil machine). Dans un premier temps, l'effet du tréfilage, et notamment de la martensite d'écrouissage, sur la résistance des fils à la corrosion par piqûres est étudié. Ensuite, pour l'état tréfilé, l'influence de la microstructure (austénitique ou duplex) ainsi que de l'état de surface des fils, est considérée. Dans une deuxième partie, la même étude est réalisée dans le cas des nuances détensionnées. La comparaison du comportement électrochimique des deux nuances d'aciers inoxydables avec un acier de précontrainte au carbone est ensuite réalisée. Avec comme objectif principal de déterminer l'effet du traitement thermique de détensionnement sur la résistance des deux nuances, la Figure 4.1 illustre la démarche de cette étude électrochimique.

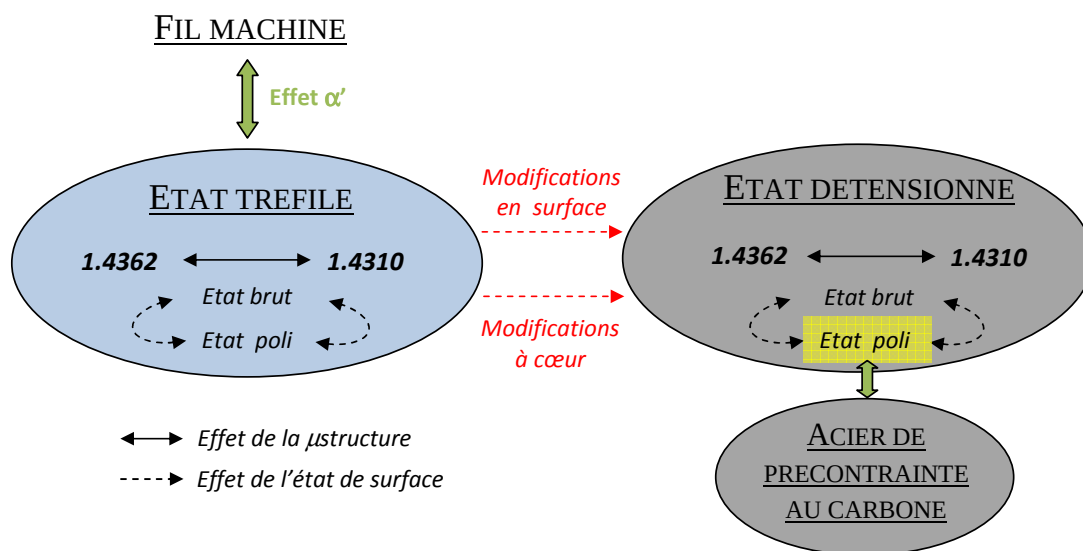


FIGURE 4.1 – Présentation de la démarche choisie pour l'étude électrochimique des deux nuances étudiées

4.2 Caractérisation électrochimique des fils tréfilés

4.2.1 Effet du tréfilage

Lors du tréfilage d'une nuance contenant une phase austénitique instable, une partie se transforme en martensite dite d'écrouissage [50]. L'effet de la martensite d'écrouissage sur la résistance d'une nuance à la corrosion par piqûre n'est pas clairement définie dans la littérature. Ainsi, Wu et al. [104, 105] considèrent que les lattes de martensite d'écrouissage constituent des sites favorisant l'amorçage des piqûres ; ce qui engendre une diminution du potentiel de piqûre. En revanche, d'autres auteurs [57, 59] ne trouvent pas de lien direct entre la quantité de martensite d'écrouissage formée et la baisse du potentiel de piqûre. En étudiant les nuances AISI304L et AISI316L en milieu chloruré (0,1N NaCl)

et pour différents taux d'écroissage notés (30, 50, 70 et 90%), Ravi Kumar et al. [54] ont montré que le potentiel de piqure augmente pour des taux d'écroissage supérieurs à 70%.

Pour observer l'effet du tréfilage sur la résistance des fils à la corrosion par piqure, nous avons considéré le cas de la nuance duplex 1.4362. La comparaison des courbes de polarisations du fil machine et du fil tréfilé présentant un état de surface poli est présentée sur la Figure 4.2. Nous pouvons observer que les deux courbes sont identiques, ce qui indique une résistance à la corrosion par piqures similaire. La forme des courbes suggère qu'un dégagement d'oxygène a eu lieu avant le développement de piqures. La courbe de repassivation est en effet presque confondue avec la courbe de la phase aller. De plus, l'augmentation de la densité de courant n'apparaît qu'à un potentiel proche de $1V_{ECS}$; c'est-à-dire pour une surtension η caractéristique de la réaction de dégagement d'oxygène dans le milieu d'étude (cf. Figure 2.5 du chapitre "Matériaux et techniques expérimentales").

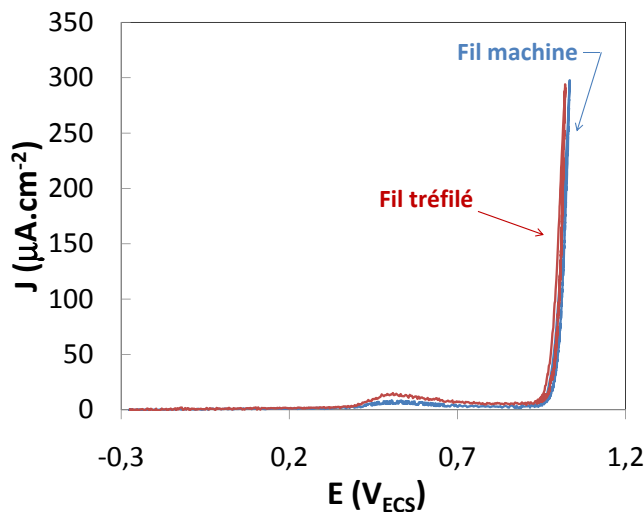


FIGURE 4.2 – Effet du tréfilage sur l'évolution de la courbe de polarisation de la nuance duplex 1.4362

Les résultats obtenus montrent que la transformation de 70% de la phase austénitique en martensite d'écroissage n'engendre pas de baisse du potentiel de piqure, contrairement à ce qui est parfois observé dans la littérature. En revanche, ces résultats vont dans le sens de ceux obtenus par Ravi Kumar et al. dans le cas des nuances AISI304L et 316L.

4.2.2 Comparaison des deux nuances : effet de la microstructure

Les courbes de polarisation des deux nuances après l'étape de tréfilage et présentant un état de surface poli sont présentées sur la Figure 4.3. Comme c'est le cas de toutes les courbes présentées dans cette partie, elles sont représentatives de la moyenne des résultats obtenus pour 2 ou 3 essais. Dans le cas de la nuance duplex, comme nous l'avons vu dans

le paragraphe précédent, la forme de la courbe de polarisation indique qu'un dégagement d'oxygène a eu lieu avant le développement de piqûres. En revanche, la nuance austénitique présente une résistance à la corrosion par piqûre plus faible avec un potentiel de piqûre égal à $609\text{mV}_{ECS} \pm 30\text{mV}$. En considérant les formules 4.1 et 4.2 pour respectivement le calcul du PREN de la nuance austénitique et de la nuance duplex, nous obtenons les valeurs de PREN suivantes : $\text{PREN}_{1.4310}=19,5$ et $\text{PREN}_{1.4362}=27$. Dans cet état métallurgique, les valeurs des potentiels de piqûre obtenus à l'aide des courbes de polarisation sont donc en accord avec les valeurs du PREN (cf. paragraphe 1.1.2 de la bibliographie).

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \quad (4.1)$$

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3\%Mo + 30\%N \quad (4.2)$$

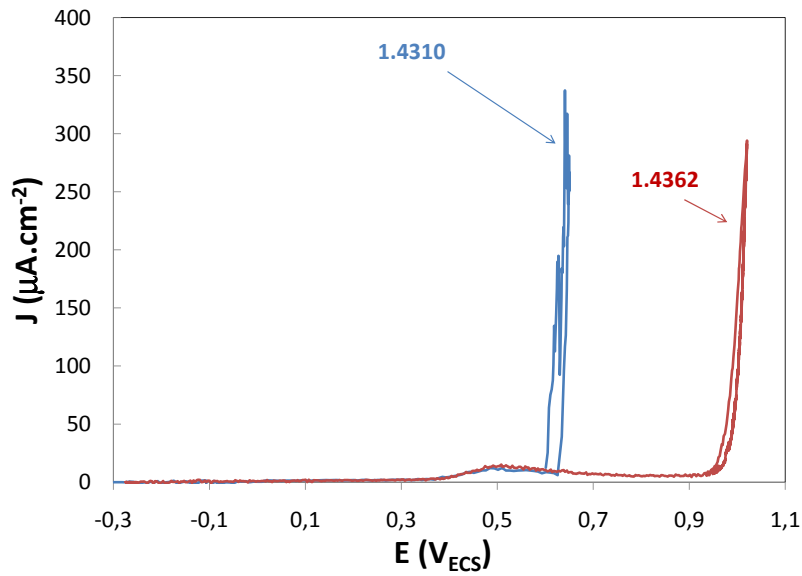


FIGURE 4.3 – Courbes de polarisation pour les deux nuances tréfilées présentant un état de surface poli

La Figure 4.4 regroupe les valeurs du potentiel d'abandon $E_{i=0}$, de piqûre $E_{\text{piqûre}}$ et de repassivation E_{rp} pour la nuance austénitique. Dans le cas de la nuance duplex, le potentiel de repassivation ne peut être défini car aucune corrosion n'est apparue pendant l'essai. Sa valeur ainsi que celle correspondant à $E_{\text{piqûre}}-E_{\text{rp}}$ ne sont donc pas données.

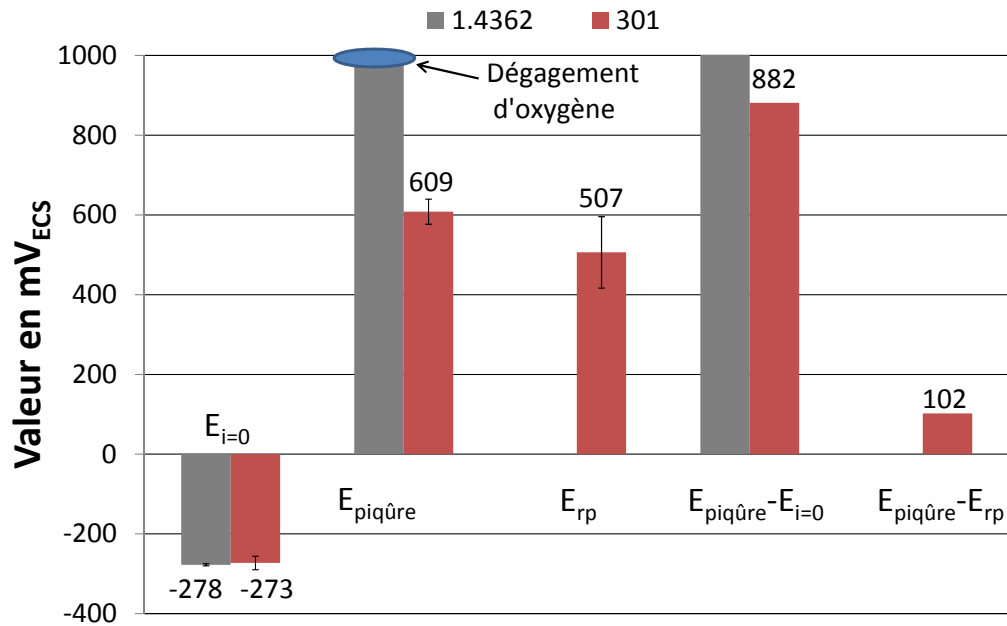


FIGURE 4.4 – Bilan des données extraites des courbes de polarisation pour les deux nuances

Le potentiel d'abandon $E_{i=0}$ est similaire pour les deux nuances et proche de -270mV_{ECS} . Ce potentiel est moins noble que celui rencontré en milieu béton sain non chloruré [106], traduisant une agressivité plus importante de notre milieu d'étude. En revanche, il est compatible avec celui rencontré en milieu béton carbonaté présentant le même taux de chlorures [127].

Nous pouvons d'autre part observer que la repassivation des deux nuances est similaire, ce qui indique un très faible développement des piqûres dans le cas de la nuance austénitique (la nuance duplex tréfilée n'est quand à elle pas sensible à la corrosion par piqûre dans le milieu étudié). Ceci est confirmé par les observations de surface, réalisées après essai, qui montrent le développement d'un faible nombre de piqûres sur la surface de la nuance austénitique tréfilée.

4.2.3 Effet de l'état de surface

Généralement, par rapport à un état de surface brut, le polissage améliore le comportement d'une nuance vis-à-vis de la corrosion par piqûre. Le nombre et la taille des défauts de surface dans le cas poli sont en effet plus faibles ; ce qui diminue la probabilité d'amorçage de la piqûration. Ces défauts peuvent être caractérisés par les valeurs de rugosité R_a ¹ et R_z ². Hong et al. [128] montrent ainsi, dans le cas de la nuance austénitique AISI301 en milieu chloruré, que la valeur du potentiel de piqûre augmente avec le numéro

1. La rugosité R_a est la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts entre le profil et une ligne moyenne de ce profil. Ainsi $R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y| dx$, avec L la longueur de mesure et y l'écart vertical entre le profil et la ligne moyenne du profil (voir figure 4.6.b). On admet couramment que cette notion synthétise approximativement les différents paramètres intéressés dans la rugosité.

2. C'est la dénivellation la plus importante entre le plus haut sommet d'un pic et le fond le plus bas d'un creux.

du papier de polissage SiC utilisé ; c'est-à-dire lorsque la rugosité diminue.

La comparaison, pour les deux nuances, des courbes de polarisation avant et après polissage sont données sur les Figures 4.5.a. et b. Pour les états de surface associés, les valeurs des rugosités R_a et R_z sont regroupées dans la Figure 4.6 (mesures réalisées dans le sens longitudinal). Compte tenu des incertitudes, les rugosités respectives des deux nuances présentant un état de surface brut sont identiques. On peut observer que le polissage permet l'obtention d'une surface moins irrégulière (R_a et R_z plus faible) et plus homogène (incertitudes de mesures plus faibles).

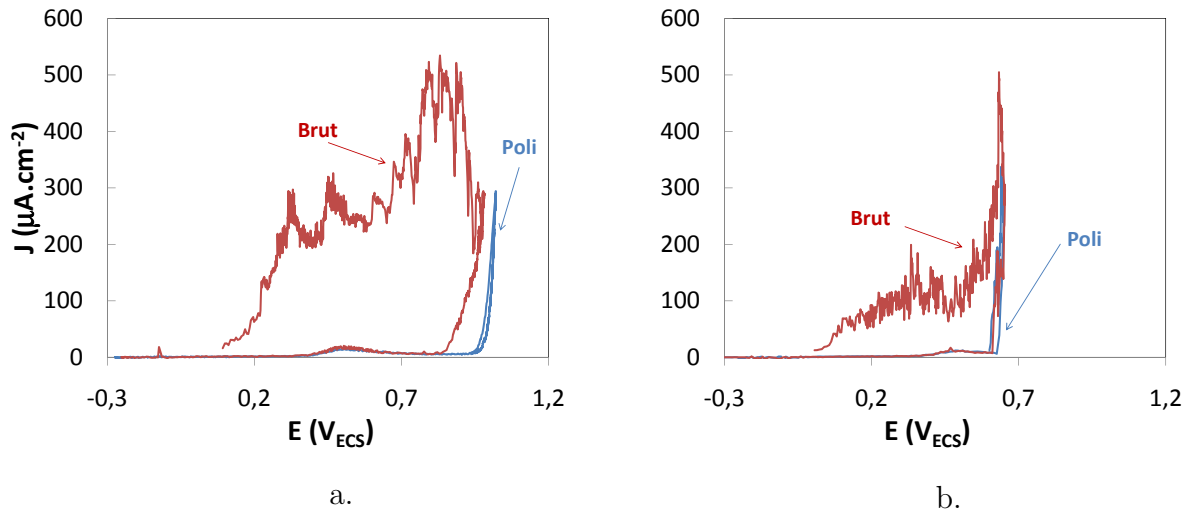


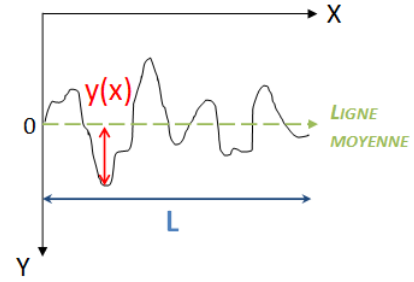
FIGURE 4.5 – Effet de l'état de surface des deux nuances tréfilées, a. cas de la nuance duplex 1.4362, b. cas de la nuance austénitique 1.4310

Le Tableau 4.1 présente les données recueillies à l'aide des courbes de polarisation pour les deux nuances et les deux états de surface. Si l'on s'intéresse uniquement au potentiel de piqure, on peut s'apercevoir que le polissage engendre peu ou pas d'améliorations ; ce qui est en contradiction avec la baisse de rugosité observée. Ceci est probablement dû au très bon état de surface déjà obtenu après tréfilage. En effet, le passage du fil dans la filière entraîne la formation d'une surface très peu rugueuse qui doit généralement être "restaurée"³ au cours des différentes réductions pour assurer une bonne accroche des savons de lubrification [120]. En revanche, les capacités de repassivation des deux nuances sont diminuées dans le cas d'un état de surface brut. De plus, la taille importante de l'aire sous la courbe de repassivation montre que le développement de la corrosion par piqûres est plus important pour cet état de surface.

3. L'étape de restauration de surface consiste à augmenter la rugosité de la surface du fil. Sans cette étape, la lubrification par les savons de tréfilage, essentielle au bon déroulement de l'opération, n'est plus assurée

Nuance	État de surface	R_a (μm)	R_z (μm)
1.4362	Brut	$0,34 \pm 0,1$	$3,11 \pm 0,54$
	Poli	$0,12 \pm 0,02$	$1,31 \pm 0,2$
1.4310	Brut	$0,5 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,7$
	Poli	$0,12 \pm 0,02$	$1,31 \pm 0,2$

a.



b.

FIGURE 4.6 – Rugosités R_a et R_z associées aux états de surface brut et poli des nuances tréfilées, a. valeurs mesurées, b. paramètres pour la mesure de R_a

Nuance	État de surface	$E_{i=0}$ (mV _{ECS})	$E_{\text{piqûre}}$ (mV _{ECS})	E_{rp} (mV _{ECS})	$E_{\text{piqûre}} - E_{i=0}$ (mV)	$E_{\text{piqûre}} - E_{\text{rp}}$ (mV)
1.4362	Brut	-250 ± 5	878 ± 38	119 ± 33	1130	759
	Poli	$-278 \pm 2,5$	$> E_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2}$	/	> 1200	/
1.4310	Brut	-200 ± 21	647 ± 50	5 ± 38	847	642
	Poli	-273 ± 17	609 ± 31	507 ± 89	882	102

TABLEAU 4.1 – Paramètres déduits des courbes de polarisation pour les nuances austénitique et duplex à l'état tréfilé

A l'état de fil tréfilé et pour les deux états de surface, les deux nuances présentent un très bon comportement vis-à-vis de la corrosion par piqûre. Les potentiels de piqûres mesurés sont en effet élevés voire supérieurs au potentiel de dégagement d'oxygène (cas de la nuance duplex). Nous allons voir dans la partie suivante dans quelle mesure, le traitement thermique de détensionnement nécessaire à une application en précontrainte, modifie cette résistance à la corrosion par piqûres.

4.3 Influence du traitement thermique

4.3.1 Modifications au coeur du matériau

Il est généralement observé dans la littérature que l'augmentation de la teneur en azote augmente la résistance d'une nuance vis-à-vis de la corrosion par piqûre. Il semble ainsi que son addition permette une amélioration des capacités de repassivation de la nuance [129]. Cet effet positif de l'azote est bien pris en compte dans la formule du PREN. En revanche, pour des nuances présentant un taux d'azote important ($> 0,3\%$ en masse), un maintien entre 500 et 1050°C peut engendrer une dégradation de leur résistance vis-à-vis de la corrosion par piqûre [130]. En déterminant, à l'aide d'une micro-cellule, la courbe de polarisation associée à une zone contenant uniquement un précipité de nitrure de chrome Cr_2N , Ha et al. [131] montrent que ces derniers sont responsables de la baisse de résistance à la corrosion par piqûres observée. De même, la présence de précipités de très

faibles tailles ($\phi_{Cr_2N} < 100\text{nm}$) engendre une baisse de la température critique de piqûration dans le cas de la nuance duplex 2507 vieillie à 800°C pendant 3min [19]. L'utilisation d'un microscope à sonde de Kelvin permet aux auteurs de montrer que les précipités, présents au joints de grains α/γ , présentent un potentiel plus noble que la matrice. Ceci suggère que la baisse de la résistance à la corrosion provient de la présence d'une zone déchromée autour du précipité [130].

La comparaison des courbes de polarisation des deux nuances après le traitement thermique (état de surface poli) est présentée sur la Figure 4.7. Contrairement au cas des nuances non traitées thermiquement, on peut remarquer que la nuance austénitique présente un potentiel de piqûre plus élevé que celui de la nuance duplex. Cette inversion de la résistance relative des deux nuances à la corrosion par piqûres est à lier au traitement thermique de détensionnement. Au cours de ce traitement, le potentiel de piqûre de la nuance austénitique n'a ainsi presque pas varié, contrairement à celui de la nuance duplex qui passe d'une valeur supérieure au potentiel de dégagement d'oxygène à $533\text{mV}_{ECS} \pm 7,5\text{mV}$ (Figures 4.8.a. et b.). Le Tableau 4.2 regroupe les données relatives à la résistance des deux nuances avant et après traitement thermique.

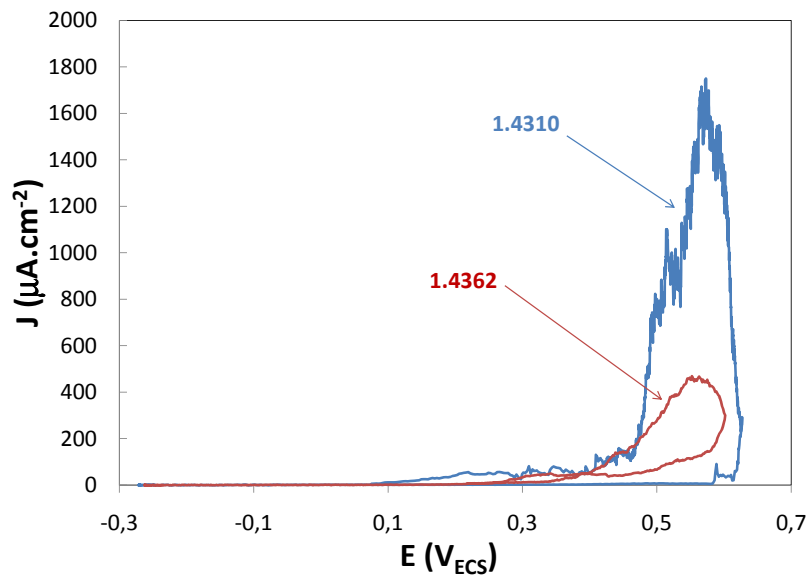


FIGURE 4.7 – Courbes de polarisation des deux nuances après le traitement thermique et présentant un état de surface poli. On remarque que la résistance de la nuance 1.4362 est plus faible que celle de la nuance 1.4310.

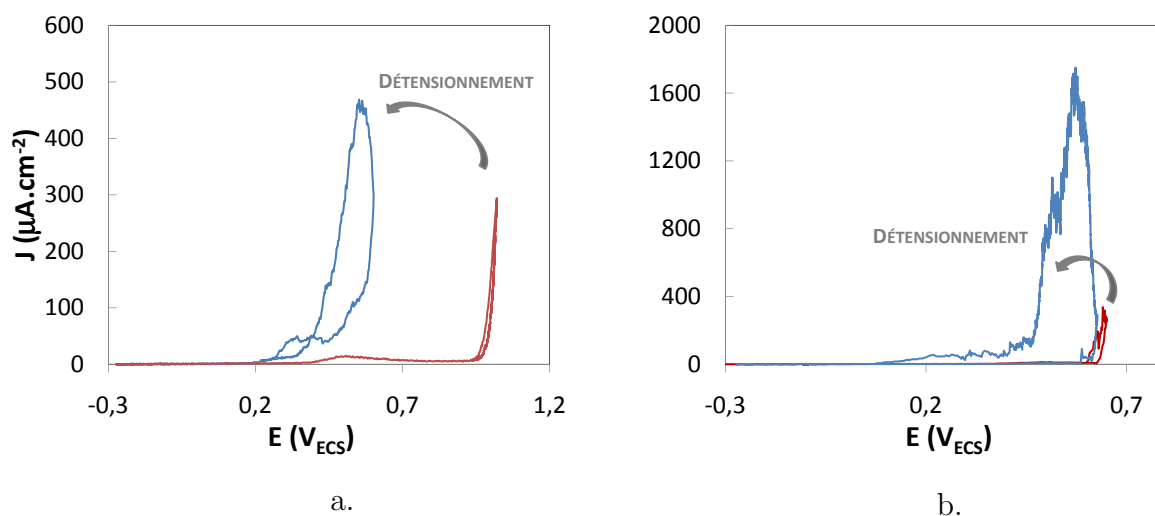


FIGURE 4.8 – Effet du traitement thermique dans le cas des nuances présentant un état de surface poli, a. cas de la nuance duplex 1.4362, b. cas de la nuance austénitique 1.4310

Des observations au MET de la nuance duplex 1.4362 avant et après détente thermique indiquent que ce dernier engendre la formation d'une fine précipitation de nitrures de chrome (cf. Figure 4.9). La taille de ces précipités est proche de 10nm. Ainsi, comme le suggère la littérature, la baisse importante du potentiel de piqure de la nuance duplex pourrait être due à cette fine précipitation. Cependant, la taille des nitrures de chrome, observés au sein de la nuance duplex, rend difficile leur étude en électrochimie.

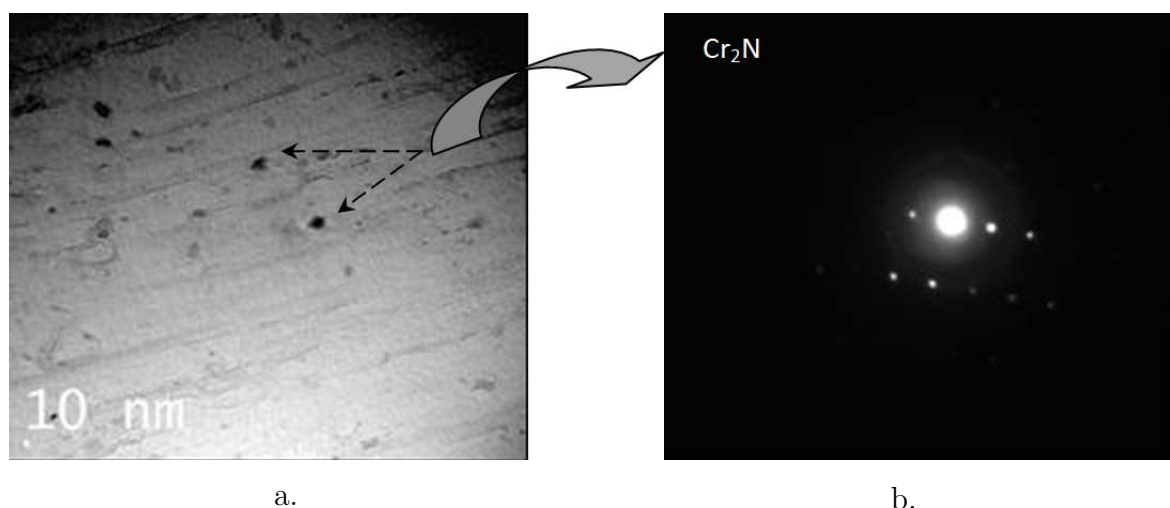


FIGURE 4.9 – Etude de la précipitation apparue au sein de la nuance duplex lors du traitement thermique de détente thermique, a. observation au MET au grandissement $\times 150000$, b. cliché de diffraction des rayons X associée à la précipitation observée

Nuance	Etat	$E_{i=0}$ (mV _{ECS})	$E_{\text{piqûre}}$ (mV _{ECS})	E_{rp} (mV _{ECS})	$E_{\text{piqûre}}-E_{i=0}$ (mV)	$E_{\text{piqûre}}-E_{\text{rp}}$ (mV)
1.4362	NT	-278 ±2,5	$>E_{H_2O \rightarrow O_2}$	/	>1200	/
	TTh	-260±0	533±7,5	246±29,5	793	287
1.4310	NT	-273 ±17	609 ±31	507 ±89	882	102
	TTh	-272±2	672±70	131±168	943	541

TABLEAU 4.2 – Paramètres déduits des courbes de polarisation pour les nuances austénitique et duplex à l'état tréfilé et détensionné (état de surface poli)

Au cours du traitement thermique, la nuance austénitique ne semble pas avoir subi les mêmes modifications que celles observées sur la nuance duplex. Deux raisons peuvent expliquer ce point : (i) la teneur massique en azote de la nuance 1.4310 est très faible (0,033% en masse) ; ce qui, contrairement à la nuance duplex, ne permet pas la formation de précipités Cr_2N , et (ii) la température utilisée pour le traitement thermique de la nuance austénitique ($T_{\text{TTh}}^{1.4310}=470^\circ\text{C}$), inférieure à celle de la nuance duplex ($T_{\text{TTh}}^{1.4362}=550^\circ\text{C}$), n'est pas favorable à la formation de Cr_2N .

4.3.2 Influence de l'état de surface : évolution au cours du traitement thermique

Nous avons vu dans le chapitre précédent que lors du traitement thermique de détensionnement, la diffusion du fer engendre la formation d'une couche d'oxyde à la surface des deux fils. La composition de cette couche varie en fonction de la nuance considérée (1.4362 ou 1.4310). D'un point de vue résistance à la corrosion par piqûres, la présence de cette couche est susceptible d'engendrer des dégradations, notamment à cause de l'évolution du rapport $\frac{Cr_{\text{ox}}}{Fe_{\text{ox}}}$. Ainsi, dans le cas de la nuance austénitique 1.4301, Rombeaux et al. [125] ont observé la formation d'une couche d'oxyde de fer lors d'un maintien à une température inférieure à 500°C . En faisant varier le temps de maintien, ces auteurs ont pu corréler la baisse du potentiel de piqûre avec la diminution du rapport $\frac{Cr_{\text{ox}}}{Fe_{\text{ox}}}$. Cependant, il semble qu'à partir d'un certain stade, tout enrichissement ultérieur en fer n'ait plus d'impact ; c'est alors la morphologie de la couche d'oxyde qui semble importante dans l'amplitude de la dégradation de la résistance à la corrosion par piqûres.

Les courbes de polarisation associées aux deux états de surface brut et poli des nuances traitées thermiquement sont présentées sur la Figure 4.10. Pour les deux nuances étudiées, on peut remarquer une baisse importante du potentiel de piqûre. Ainsi, la différence de potentiel de piqûre, notée $\Delta E_{\text{piqûre}}$, entre l'état de surface poli et brut est proche de 380mV pour la nuance duplex contre 410mV pour la nuance austénitique. Ces valeurs indiquent que, d'une part, l'état de surface brut détériore le comportement à la corrosion des deux nuances et, d'autre part, une baisse similaire de $E_{\text{piqûre}}$ est observée.

Pour vérifier si cette baisse est due à une différence de rugosité, nous avons regroupés dans le Tableau 4.3 les valeurs de R_a et R_z correspondants aux états de surface brut et poli. Nous pouvons alors remarquer que ces valeurs sont similaires à celles observées dans le cas des nuances non détensionnées. Or, pour ces valeurs de rugosité, les résultats

précédents (paragraphe 4.2.3) ne montrent aucun effet de $E_{\text{piqûre}}$. Ceci indique que la dégradation de la résistance à la corrosion par piqûres des deux nuances détensionnées ne peut être reliée à la rugosité.

Nuance	État de surface	R_a (μm)	R_z (μm)
1.4362	Brut	$0,48 \pm 0,19$	$3,22 \pm 0,56$
	Poli	$0,15 \pm 0,07$	$1,34 \pm 0,23$
1.4310	Brut	$0,6 \pm 0,3$	$4,2 \pm 1$
	Poli	$0,15 \pm 0,07$	$1,34 \pm 0,23$

TABLEAU 4.3 – Rugosités associées aux états de surface des nuances traitées thermiquement. On remarque qu'elles sont similaires à celles associées à l'état de surface des fils non détensionnés

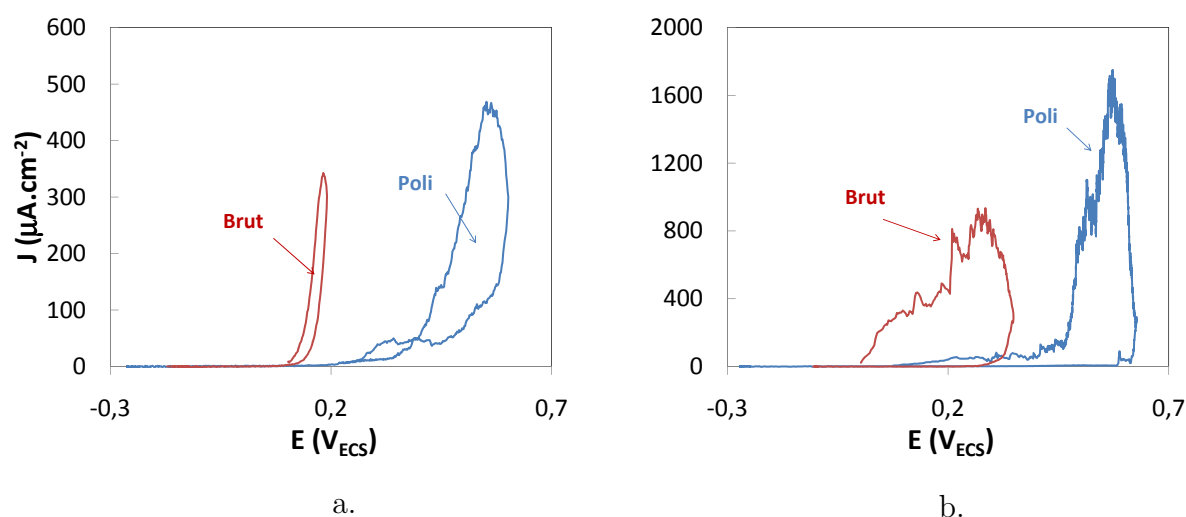


FIGURE 4.10 – Effet de l'état de surface des deux nuances traitées thermiquement, a. cas de la nuance duplex 1.4362, b. cas de la nuance austénitique 1.4310

En comparant les courbes de polarisation des deux nuances avant et après traitement thermique (Figure 4.11), on peut s'apercevoir que ce dernier engendre une diminution importante de la résistance des fils vis-à-vis de la corrosion par piqûre (cf. Tableau 4.4). Ceci suggère que la formation de la couche d'oxyde riche en fer, étudiée précédemment par analyse XPS, pourrait être responsable de cette dégradation.

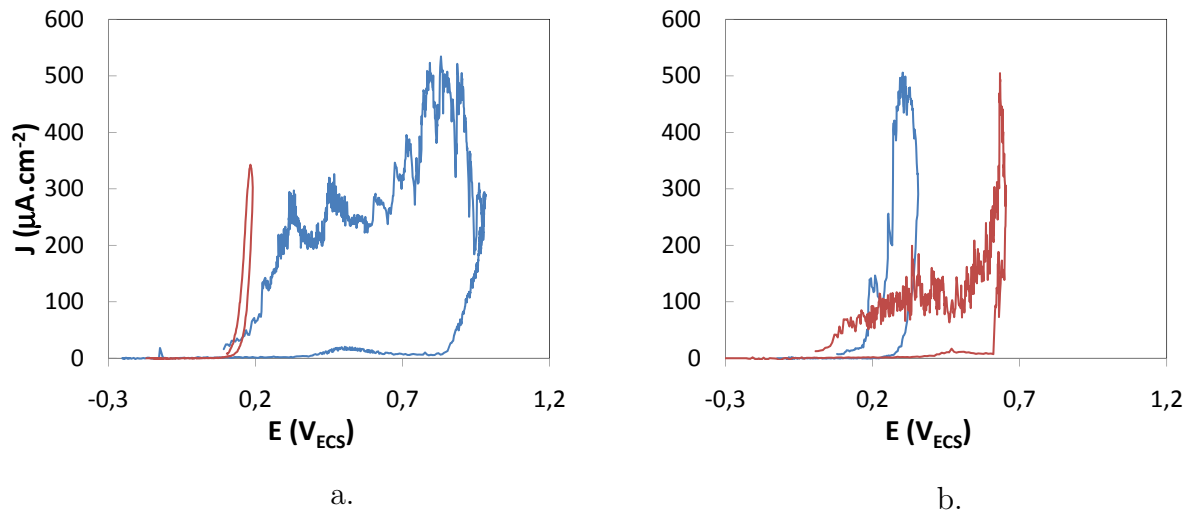


FIGURE 4.11 – Effet du traitement thermique en surface, a. cas de la nuance duplex 1.4362, b. cas de la nuance austénitique 1.4310

Nuance	Etat	$E_{i=0}$ (mV _{ECS})	$E_{\text{piqûre}}$ (mV _{ECS})	E_{rp} (mV _{ECS})	$E_{\text{piqûre}} - E_{i=0}$ (mV)	$E_{\text{piqûre}} - E_{\text{rp}}$ (mV)
1.4362	NT	-250 ± 5	878 ± 38,5	119 ± 33,5	1128	759
	TTh	-119 ± 3,5	151 ± 21	80 ± 20	270	71
1.4310	NT	-200 ± 21	647 ± 50	5 ± 40	847	642
	TTh	-96 ± 3	330 ± 0,5	83 ± 8	426	247

TABLEAU 4.4 – Paramètres déduits des courbes de polarisation pour les nuances austénitique et duplex à l'état tréfilé et détensionné (état de surface brut)

L'évolution du rapport massique entre les oxydes de chrome et de fer au sein du film passif montre un enrichissement de ce dernier en fer lors du traitement thermique de détensionnement. Dans le cas de la nuance duplex, le rapport $\frac{Cr_{\text{ox}}}{Fe_{\text{ox}}}$ passe ainsi de 0,83 à 0,42 après traitement thermique. Ce même rapport passe de 0,34 à 0,08 pour la nuance austénitique. Cette diminution peut expliquer, pour chaque nuance, la baisse respective du potentiel de piqûre. En revanche, si l'on se réfère aux résultats de Rombeaux et al. [125] décrits précédemment, le potentiel de piqûre de la nuance austénitique devrait être inférieur à celui de la nuance duplex, présentant le plus haut rapport $\frac{Cr_{\text{ox}}}{Fe_{\text{ox}}}$. Cependant, dans notre cas, il est probable que la couche d'oxyde formée lors du détensionnement de la nuance duplex ($T=550^{\circ}\text{C}$) soit plus épaisse que celle formée sur la nuance austénitique ($T=470^{\circ}\text{C}$). En effet, la vitesse de formation des oxydes obéit à la loi d'Arrhénius [132]. La morphologie des deux couches d'oxydes formées est donc différente; ce qui pourrait induire la dégradation plus importante de la résistance à la corrosion par piqûres de la nuance duplex.

Nous venons de voir que le traitement thermique de détensionnement, nécessaire pour l'application industrielle souhaitée, engendre une baisse significative de la résistance des deux nuances en corrosion par piqûre. Dans le cadre de notre travail, nous avons testé deux solutions susceptibles de restaurer la résistance des fils à la corrosion par piqûre : (i) décapage chimique, (ii) baisse de la durée du traitement thermique de détensionnement. L'objectif de cette partie est alors d'étudier l'effet de ces deux modifications sur la forme des courbes de polarisation. En raison du fait que la nuance duplex 1.4362 présente après détensionnement le moins bon comportement en corrosion par piqûres, nous avons uniquement considéré cette nuance pour la réalisation de l'étude.

4.4 Restauration des propriétés vis-à-vis de la corrosion par piqûres

4.4.1 Décapage chimique

Le décapage envisagé a pour principal but d'enlever la couche d'oxyde formée en surface, lors du traitement thermique de détensionnement. Pour cela, nous avons immergé pendant 5 minutes la nuance duplex 1.4362 détensionnée dans une solution d'acide chlorhydrique à 4mol.L^{-1} . La température de la solution est fixée à 60°C pendant toute la durée du décapage. La comparaison des courbes de polarisation de la nuance duplex avant et après décapage est présentée sur la Figure 4.12. Le Tableau 4.5 donne les valeurs des paramètres associés à ces courbes de polarisation.

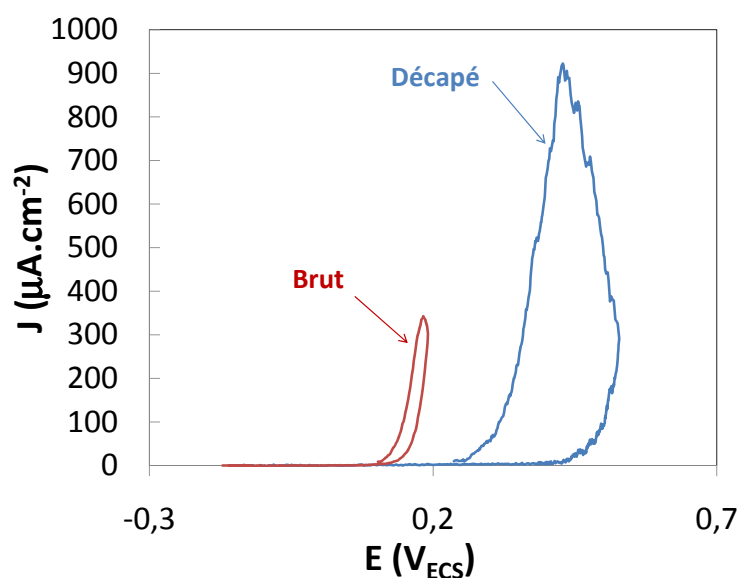


FIGURE 4.12 – Effet du décapage sur la forme des courbes de polarisation

Nuance	Etat	$E_{i=0}$ (mV _{ECS})	$E_{\text{piqûre}}$ (mV _{ECS})	E_{rp} (mV _{ECS})	$E_{\text{piqûre}}-E_{i=0}$ (mV)	$E_{\text{piqûre}}-E_{\text{rp}}$ (mV)
1.4362	Brut	-119±3,5	151±21	80±20	270	71
	Décapé	-150±10	540±40	276±40	690	264
	Poli	-260±0	533±7,5	246±29,5	793	287

TABLEAU 4.5 – Paramètres déduits des courbes de polarisation pour les nuances austénitique et duplex à l'état tréfilé

On peut ainsi s'apercevoir qu'après décapage, la résistance de la nuance duplex 1.4362 vis-à-vis de la corrosion par piqûre est similaire à celle observée sur l'état de surface poli, c'est-à-dire affranchie de tout défauts ou couche d'oxyde en surface. Sachant que le polissage mécanique enlève toute la couche d'oxyde en surface (l'épaisseur enlevée est proche de 10 μm , ce qui est bien supérieur à la taille de la couche d'oxyde), les résultats obtenus suggèrent que le décapage a un effet similaire. Le décapage chimique utilisé est donc une technique intéressante pour restaurer une partie des propriétés en corrosion par piqûres de la nuance duplex.

4.4.2 Effet du temps de détensionnement

La Figure 4.13 compare les courbes de polarisation obtenues pour deux temps de détensionnement différents : (i) $t=1$ seconde ou, (ii) $t=60$ secondes (état de surface poli). Nous pouvons observer que, pour un temps de détensionnement de 1s, le potentiel de piqûre est supérieur au potentiel de dégagement d'oxygène, comme dans le cas de la nuance duplex tréfilée non détensionnée. La résistance à la corrosion par piqûre de la nuance n'a donc pas évolué au cours du traitement thermique, contrairement au cas où $t=60\text{s}$. Il est probable que dans ces conditions, la fine précipitation de nitrure de chrome, n'ait pas le temps de se développer.

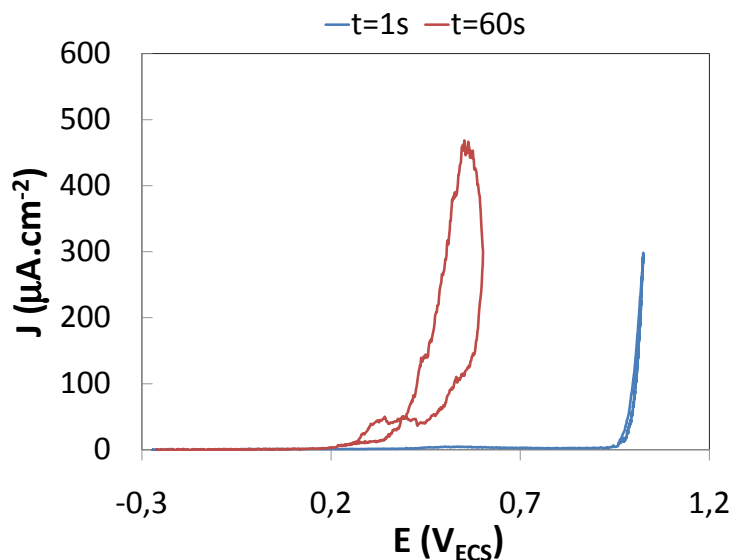


FIGURE 4.13 – Effet du temps de détensionnement sur la forme de la courbe de polarisation de la nuance duplex 1.4362

4.5 Comparaison acier de précontrainte au carbone/aciers inoxydables

L'acier de précontrainte (noté acier au C) étudié dans cette partie correspond au fil central d'un toron de type T15,7 ($\phi_{fil}=5,5\text{mm}$). Sa composition chimique élémentaire, déterminée par fluorescence X, est donnée dans le Tableau 4.6. Pour réaliser la comparaison des deux nuances d'aciers inoxydables avec cet acier au carbone, nous avons considéré un état de surface poli. Les courbes de polarisation obtenues ainsi que les données associées sont présentées respectivement sur la Figure 4.14 et le Tableau 4.7.

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	N
0,77	0,52	0,32	0,21	0,07	0,02	0,01

TABLEAU 4.6 – Composition chimique élémentaire, en % massique, de l'acier de précontrainte au carbone

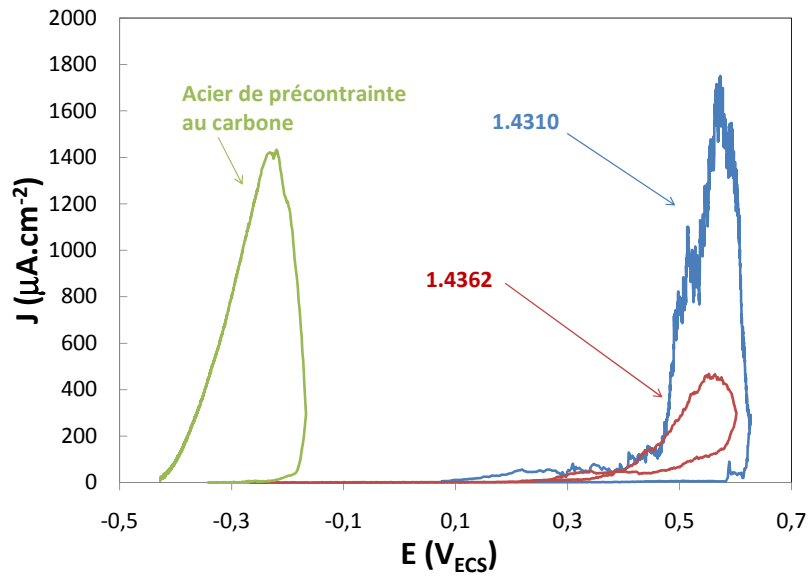


FIGURE 4.14 – Comparaison des courbes de polarisation des deux nuances d’aciers inoxydables avec celle d’un acier de précontrainte au carbone

Nuance	$E_{i=0}$ (mV _{ECS})	$E_{\text{piqûre}}$ (mV _{ECS})	E_{rp} (mV _{ECS})	$E_{\text{piqûre}} - E_{i=0}$ (mV)	$E_{\text{piqûre}} - E_{\text{rp}}$ (mV)
1.4362	-260 ± 0	$533 \pm 7,5$	$246 \pm 29,5$	793	287
1.4310	-272 ± 2	672 ± 70	131 ± 168	943	541
Acier au C	$-327,5 \pm 2,5$	-170 ± 10	-410 ± 20	157	240

TABLEAU 4.7 – Comparaison entre les deux nuances d’aciers inoxydable 1.4362 et 1.4310 et une nuance d’acier de précontrainte au carbone

Avec une valeur proche de $-330\text{mV}_{\text{ECS}}$, nous pouvons observer que le potentiel de corrosion $E_{i=0}$ de l’acier de précontrainte est nettement inférieur à ceux des deux nuances d’acier inoxydable étudiées. Sa valeur est cohérente avec celle trouvée par Moser et al [133] dans un milieu simulant le béton carbonaté ($\text{pH}=9,5$) et chloruré ($[\text{Cl}^-]=0,5\text{mol.L}^{-1}$). De même, le classement des nuances, obtenu en considérant la valeur du potentiel de piqûre $E_{\text{piqûre}}$, montre que l’acier de précontrainte présente, dans le milieu étudié, une moins bonne résistance à la corrosion par piqûres que les nuances d’acier inoxydable 1.4310 et 1.4362. D’autre part, dans le cas de l’acier de précontrainte, la surtension nécessaire pour engendrer la formation d’une piqûre est de l’ordre de 150mV , contre plus de 800mV dans le cas des aciers inoxydables 1.4310 et 1.4362.

Ces résultats indiquent d’une part que l’acier de précontrainte est moins noble que les deux aciers inoxydables étudiées. D’autre part, si une évolution du milieu survient et

en lien avec les tailles respectives des domaines de passivité des trois nuances, le phénomène de corrosion par piqûres se développera plus rapidement dans le cas de l'acier de précontrainte.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu observer l'effet du mode de fabrication des fils sur leur propriétés vis-à-vis de la corrosion par piqûres. L'effet du traitement thermique de détensionnement a notamment pu être mis en évidence. La température de détensionnement des nuances 1.4310 et 1.4362, respectivement égale à 470 et 550°C, semble favoriser l'enrichissement en fer et la croissance des couches d'oxydes et d'hydroxydes présentes naturellement à la surface des fils. D'autre part, nous avons pu observer, dans le cas de la nuance duplex, que le détensionnement s'accompagne de la formation d'une fine précipitation de nitrures de chrome, reconnue pour abaisser la résistance à la corrosion par piqûres d'une nuance. Il résulte de ces transformations un abaissement important du potentiel de piqûre des deux nuances. Ainsi après détensionnement, contrairement à l'état tréfilé de référence, le potentiel de piqûre de la nuance duplex détensionnée est inférieur à celui de la nuance austénitique 1.4310. Cependant, dans le milieu d'étude, la résistance de ces deux nuances vis-à-vis de la corrosion par piqûres reste supérieure à celle observée sur un acier de précontrainte au carbone.

Cette partie a également proposé l'étude de deux méthodes permettant de contrecarrer la baisse des propriétés en corrosion, apparues après détensionnement. Ainsi, la baisse du temps de détensionnement complétée par une étape de décapage semble pouvoir restaurer la résistance de la nuance duplex vis-à-vis de la corrosion par piqûres.

Dans l'étude de la résistance des deux nuances face au phénomène de corrosion sous contrainte induite par les chlorures, nous considérerons, dans un souci de simplification, uniquement l'état de surface poli. Ceci permet en outre d'obtenir une meilleure reproductibilité des résultats.

Chapitre 5

**Evaluation de la résistance des
nuances d'aciers inoxydables
vis-à-vis de la corrosion sous
contrainte induite par les chlorures**

5.1 Introduction

Ce chapitre relatif à l'étude des deux nuances d'acier inoxydable, sous sollicitation de traction lente, se veut "introductif". Il a pour principal objectif de relier le comportement sous ce type de sollicitation à l'amorçage de l'endommagement. Il peut être détaillé en deux points : (i) reproduire, à l'échelle du laboratoire et dans un milieu simulant le béton, le phénomène de corrosion sous contrainte, (ii) faire le lien entre l'observation de l'endommagement engendré par la corrosion et la microstructure (duplex ou austénitique). Pour cela, l'effet de la vitesse de déformation est dans un premier temps étudié. Une estimation du domaine de vitesse induisant une augmentation de la susceptibilité à la corrosion sous contrainte (apparition ou non d'une microfissuration) est obtenue. En considérant ce domaine de vitesse de déformation, l'effet de la température sur l'évolution des caractéristiques mécaniques des deux nuances a été abordé. Cette étude est complétée par des observations au microscope optique et électronique à balayage. Une discussion sur la validité de l'essai de traction lente pour la comparaison des deux nuances est réalisée à l'issue de cette étude. Ce chapitre préliminaire pourrait, par la suite, donner lieu à une recherche beaucoup plus approfondie sur la modélisation, soit analytique, soit numérique, du comportement mécanique. Ces deux sujets, précisons le, n'étaient pas à l'ordre du jour de cette thèse.

5.2 Influence de la vitesse de déformation

5.2.1 Evolution des paramètres mécaniques

Milieu de référence

Dans le cas de l'essai de traction lente, les caractéristiques mécaniques obtenues dans un milieu corrosif donné sont toujours relatives à celle obtenues dans un milieu de référence, considéré comme neutre (ie. n'induisant pas de corrosion du matériau). Pour notre étude, nous avons choisi l'air comme étant notre milieu de référence. L'objectif de ce paragraphe est, de caractériser le comportement en traction de la nuance austénitique, pour la gamme de vitesses de déformation choisie. Pour notre étude, la gamme de vitesse de déformation, basée en partie sur la littérature [115, 116, 134], s'étend de $\dot{\epsilon}=10^{-6}\text{s}^{-1}$ à $\dot{\epsilon}=4.10^{-8}\text{s}^{-1}$. La vitesse de déformation $\dot{\epsilon}=4.10^{-8}\text{s}^{-1}$ sera qualifiée de très lente car en dessous des valeurs rencontrées dans la littérature.

Dans un milieu non corrosif, la vitesse de déformation imposée lors de la traction constitue, au même titre que la température, un paramètre susceptible d'influencer l'allure de la courbe de traction obtenue (et notamment les valeurs de R_m et de $\epsilon_{\text{rupture}}$). Ceci est dû au fait que, pour certains matériaux, l'écoulement plastique dépend de la vitesse de déformation imposée (on parle de viscoplasticité). Dans ce cas, plus la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ est grande, plus la valeur de la contrainte à rupture est grande [135].

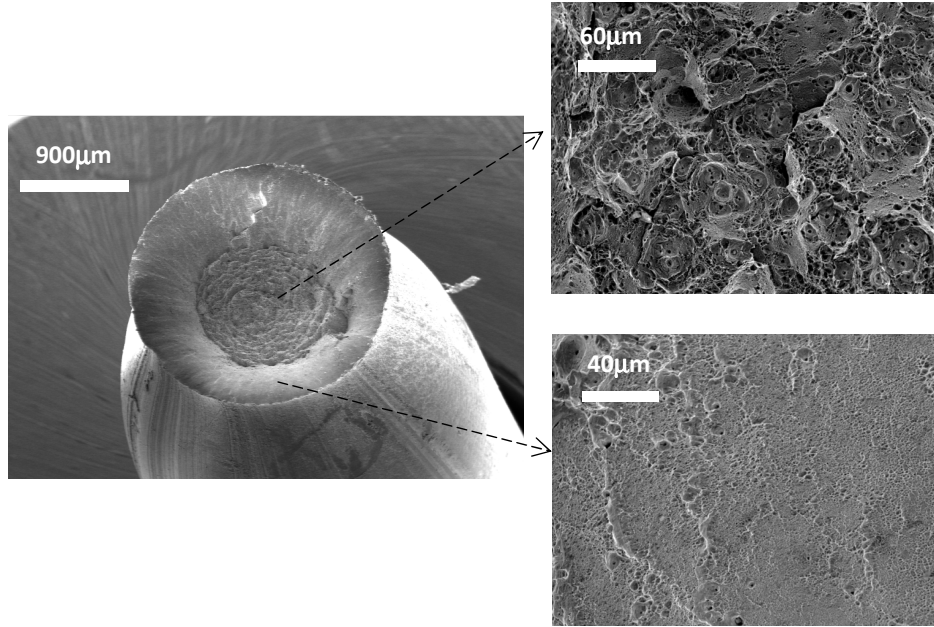


FIGURE 5.1 – Faciès de rupture observé pour les trois vitesses de déformations étudiées

Pour la plage étudiée, la vitesse de déformation ne modifie pas la forme du faciès de rupture, qui est caractéristique d'un comportement purement ductile (Figure 5.1). D'autre part, d'après les évolutions de la contrainte et de la déformation à rupture en fonction de $\dot{\epsilon}$, présentées sur la Figure 5.2, on peut constater qu'aux incertitudes de mesures près, la contrainte et la déformation à rupture ne dépendent pas de la vitesse de déformation imposée pendant l'essai de traction. Ceci suggère, comme nous le verrons en Annexe A, que la nuance austénitique étudiée est peu sensible au phénomène de relaxation de contrainte [136]. En considérant le lien entre ce phénomène et la vitesse d'écoulement des dislocations¹ [137, 138], nous pouvons faire comme hypothèse que ce comportement en relaxation de contrainte est dû à la grande quantité de dislocations présente au sein du matériau (induite par le tréfilage) qui bloque leur écoulement ($\bar{v}$ faible).

1. L'évolution de la contrainte en fonction du temps, notée $\dot{\sigma}$ dépend directement de l'évolution de la vitesse moyenne des dislocations $\bar{v}$ par la relation [137, 138] : $\dot{\sigma} = \alpha b \rho_m \bar{v}$ où α est un facteur géométrique, b le module du vecteur de Burgers et ρ_m la densité de dislocations

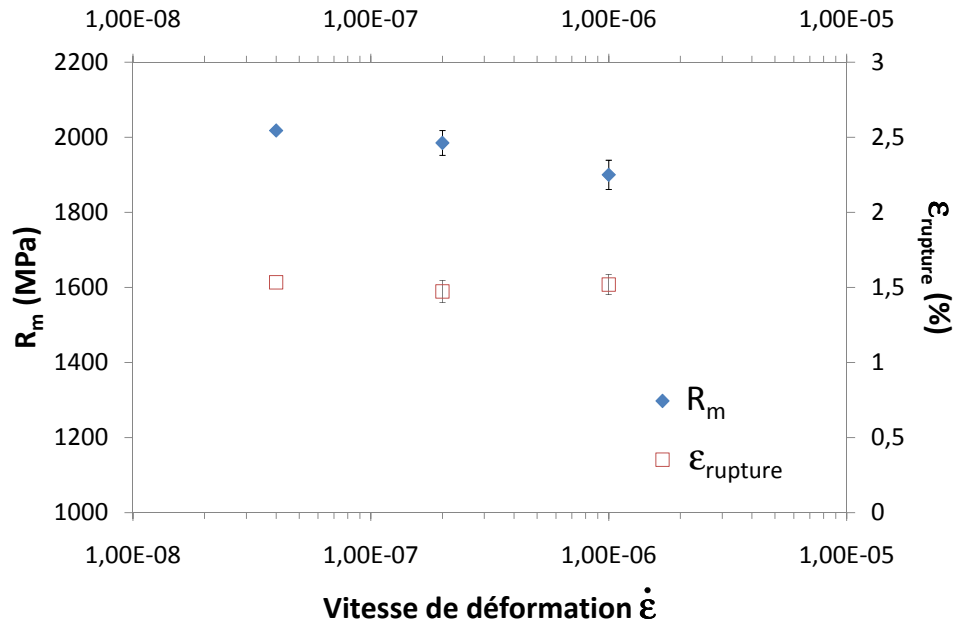


FIGURE 5.2 – Effet de la vitesse de déformation imposée sur la valeur de R_m et de ϵ_{rupt}

Milieu simulant un béton carbonaté chloruré

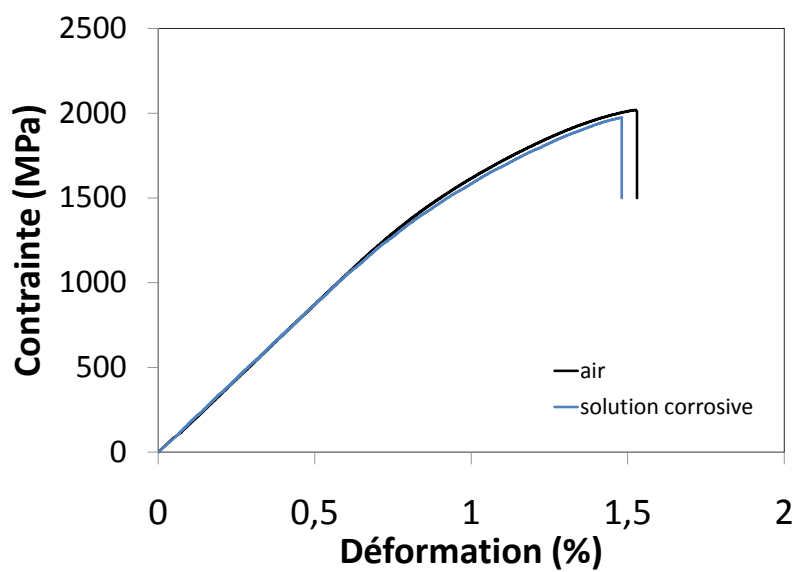
En agissant sur le taux de déformation et la durée d'exposition à la corrosion, la vitesse de déformation imposée $\dot{\epsilon}$ lors de l'essai de traction lente est cruciale pour mettre en évidence une interaction déformation-corrosion [116]. Pour étudier cette influence de $\dot{\epsilon}$, nous avons choisi de travailler avec la nuance austénitique, présentée dans la littérature comme moins résistante au phénomène de corrosion sous contrainte [22, 134]. La température du milieu, fixée à 50°C, correspond au seuil de développement de la CSC en milieu chloruré indiqué dans la littérature [22, 41, 46]. Le potentiel imposé pendant l'essai correspond au potentiel de piqûre. La variation des propriétés mécaniques entre le milieu de référence (l'air) et le milieu corrosif est caractérisée par le paramètre suivant :

$$R_\epsilon = \frac{\epsilon_{rupt}^{Cl^-}}{\epsilon_{rupt}^{air}} \quad (5.1)$$

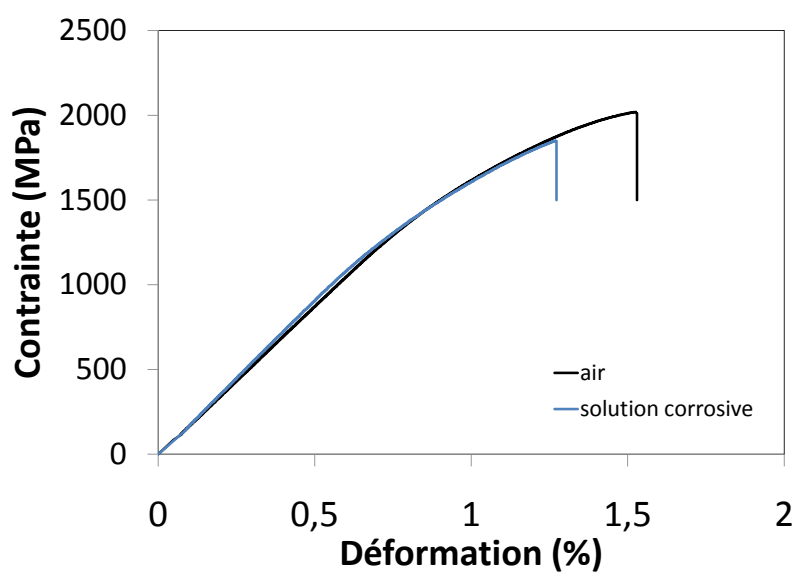
où $\epsilon_{rupt}^{Cl^-}$ est la déformation à rupture dans le milieu d'étude et ϵ_{rupt}^{air} la déformation à rupture dans le milieu de référence (l'air). Les Figures 5.3.a, b. et c. présentent l'effet du milieu corrosif sur la forme des courbes de traction pour les trois vitesses de déformation étudiées. L'évolution du paramètre R_ϵ en fonction de $\dot{\epsilon}$ est représenté sur la Figure 5.4.

On peut observer sur la Figure 5.4 que la vitesse de déformation imposée influence fortement la valeur de la déformation à rupture. Ainsi, pour une vitesse de déformation égale à 10^{-6}s^{-1} , les caractéristiques mécaniques obtenues sont similaires à celles observées à l'air. Le faciès de rupture obtenu est de type "cup and cone", traduisant, dans ces conditions, un comportement ductile de la nuance austénitique 1.4310. On peut supposer, comme l'observe Magnin et al. [32] sur la nuance 316 en milieu MgCl_2 , que pour $\dot{\epsilon} \geq$

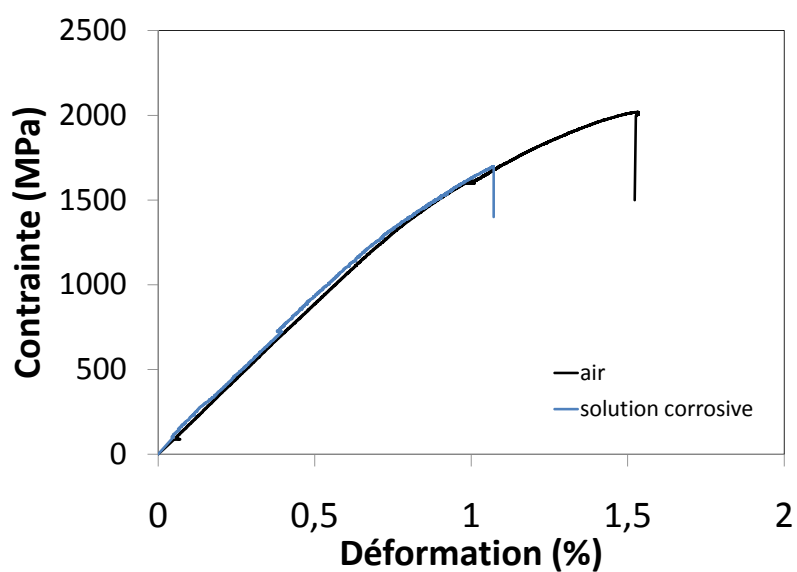
10^{-6}s^{-1} , le coefficient R_ϵ reste proche ou égal à 1. En effet, pour ces vitesses de déformation, l'influence de la corrosion sera moindre et la rupture due uniquement à la contrainte mécanique appliquée. En revanche, une baisse significative de l'allongement à rupture est observée dans le cas de la vitesse de déformation intermédiaire ($\dot{\epsilon}=2.10^{-7}\text{s}^{-1}$) et très lente ($\dot{\epsilon}=4.10^{-8}\text{s}^{-1}$), ce qui traduit une probable interaction déformation-corrosion.



a.

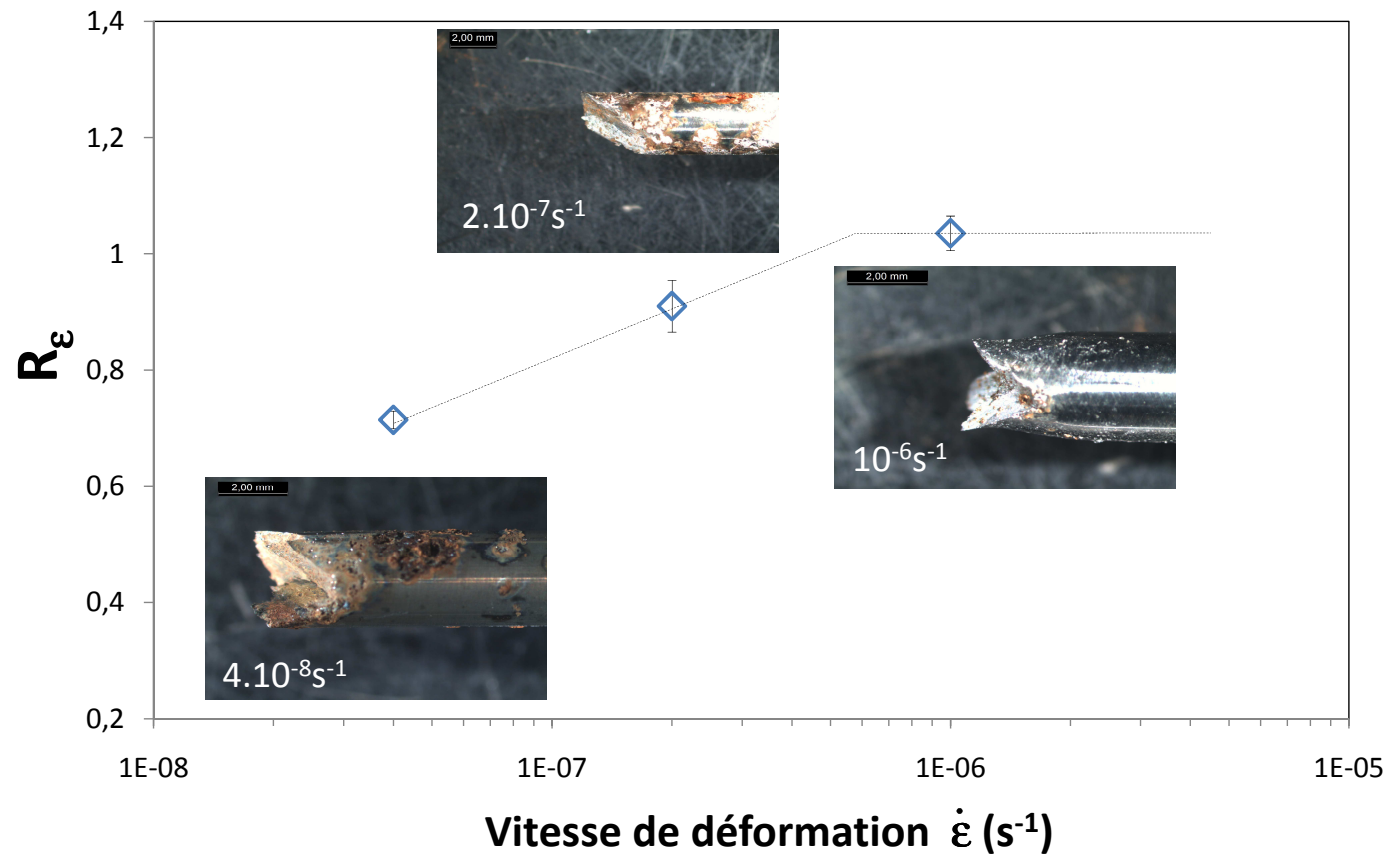


b.



c.

FIGURE 5.3 – Effet du milieu corrosif l'allure de la courbe de traction, a. $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, b. $\dot{\epsilon} = 2.10^{-7} \text{ s}^{-1}$, c. $\dot{\epsilon} = 4.10^{-8} \text{ s}^{-1}$

FIGURE 5.4 – Evolution du paramètres R_{ϵ} en fonction de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ et formes des faciès de rupture associées

L'effet de la corrosion induit une modification de la forme générale des faciès de rupture (voir Figure 5.4). Ainsi, dans le cas d'une vitesse de déformation intermédiaire, la rupture s'amorce sur une piqure, puis s'achève par un cisaillement du type ductile. En revanche, dans le cas d'une vitesse très lente, on observe la présence d'une déviation de la fissuration dans le sens longitudinal, avant la rupture par cisaillement (cf. Figure 5.4).

Comme nous l'avons vu précédemment, la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ imposée pendant l'essai de traction lente influence la compétition entre la dépassivation de la surface du fil due à la déformation mécanique et sa repassivation par voie électrochimique. Aussi, il est probable que cela se traduise par une modification de la valeur de la densité de courant J mesurée au cours de l'essai.

5.2.2 Influence progressive de la corrosion

Pour caractériser l'influence de la corrosion en fonction de la vitesse de déformation imposée, nous avons mesuré, au cours de l'essai, la densité de courant J . On obtient ainsi pour chaque essais la courbe $J=f(t)$. A partir de ces courbes, une première approche consiste à calculer la quantité de charge Q échangée en cours d'essai et par unité de surface. Q s'exprime en $C.cm^{-2}$ et est donnée par la relation :

$$Q = \int_0^t J(t) dt \quad (5.2)$$

où $J(t)$ est la densité de courant en $A.cm^{-2}$ et t le temps exprimé en seconde. En utilisant la loi de Faraday, cette quantité, qui correspond à l'aire sous la courbe $J=f(t)$, est directement proportionnelle à la perte de masse, par unité de surface, de l'échantillon. Elle s'écrit, en considérant un rendement de 100% pour la réaction de dissolution du métal :

$$m_{ox} = \frac{M_{ox} \times Q}{nF} \quad (5.3)$$

où m_{ox} est la masse d'oxyde formé au cours de l'essai et par unité de surface (en $g.cm^{-2}$), M_{ox} la masse molaire de la substance produite (en $g.mol^{-1}$), n le nombre de moles d'électrons échangés pour former une mole d'oxyde et F le nombre de Faraday ($=96485C.mol^{-1}$). Cependant, la taille des échantillons n'étant pas toujours exactement la même et l'oxyde formé n'étant pas connu, nous avons uniquement considéré le paramètre Q pour l'étude de nos résultats. De plus, la durée des essais étant différente en fonction de la vitesse de déformation choisie nous avons aussi considéré le deuxième paramètre suivant :

$$Q_t = \frac{Q}{t_{essai}} \quad (5.4)$$

où t_{essai} est le temps total de l'essai de traction lente.

L'évolution des deux paramètres Q et Q_t est donnée sur la Figure 5.5. Nous pouvons observer que le paramètre Q augmente lorsque $\dot{\epsilon}$ diminue. En revanche, le paramètre Q_t reste lui, du même ordre de grandeur, et sa valeur ne dépend pas de la vitesse de déformation. Ceci suggère que l'augmentation de Q est uniquement due au temps d'essai, comme l'indique certains auteurs [113], et non pas à une modification des cinétiques

de repassivation/dépassivation de la surface du fil (qui engendrerait probablement une évolution de Q_t).

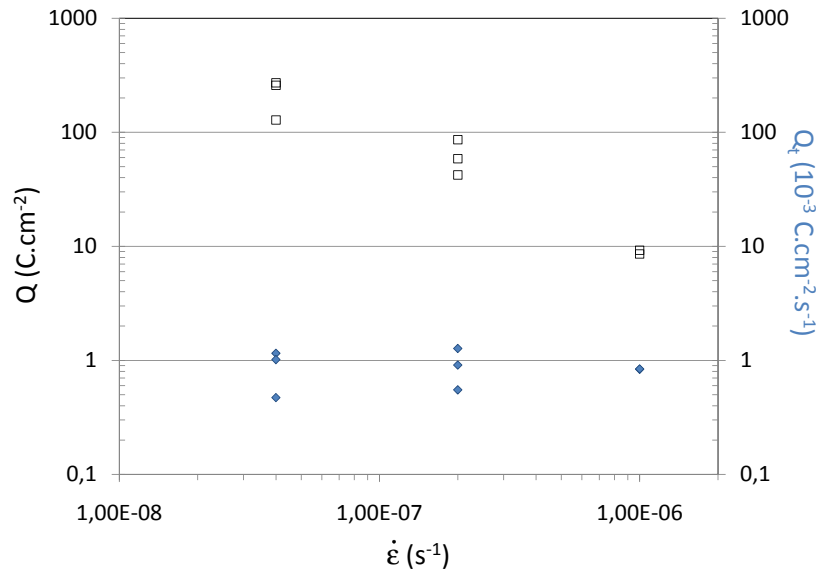


FIGURE 5.5 – Evolution des paramètres Q et Q_t en fonction de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$. La valeur du paramètre Q_t ne semble pas dépendre de la vitesse de déformation imposée

On notera cependant que ces paramètres présentent la réponse globale (ie. sur toute la durée de l'essai) de la densité de courant J . Aussi, de manière à observer d'éventuelles modifications de J au cours de l'essai, nous avons choisi de considérer les courbes $J=f(\varepsilon)$ où ε est la déformation au temps t . La dépasseivation du matériau (évolution de J), peut ainsi être corrélée à la déformation mécanique subie par le matériau, qui est responsable de la création de surface "fraîches" susceptibles de se corroder. Pour les trois vitesses de déformation considérées, les courbes $J=f(\varepsilon)$ sont données sur les Figures 5.6, 5.7 et 5.8. La forme de ces courbes est représentative des 2 ou 3 essais réalisés pour chaque valeur de $\dot{\varepsilon}$. On peut observer la présence de trois domaines distincts : (i) **Domaine I** : la densité de courant J augmente ponctuellement puis diminue, ce qui est caractéristique de la formation et de la repassivation de piqûres. Les valeurs de J correspondant à la repassivation sont présentées dans le Tableau 5.1, (ii) **Domaine II** : la densité de courant augmente lentement puis diminue, (iii) **Domaine III** : J augmente progressivement jusqu'à la rupture. La suite de cette partie s'attachera à interpréter l'existence de ces différents domaines, en lien avec la déformation subie par le fil.

En intégrant la valeur de J sur ces trois domaines, la dissolution qui leur est associée a été caractérisée à l'aide des paramètres Q et Q_t définis précédemment et dont les valeurs sont présentées sur le Tableau 5.2. Pour les trois domaines définis précédemment, on peut observer les mêmes évolutions de Q et de Q_t que celles observées lorsque l'on considère l'essai complet. Ainsi, Q augmente lorsque la vitesse de déformation diminue tandis que Q_t reste constant. Contrairement aux résultats obtenus par Miroud [139] sur un acier au carbone en milieu alcalin, l'évolution de J au cours de l'essai ne semble pas permettre la détermination du domaine de vitesses où la synergie corrosion/déformation est maximale.

Ceci pourrait être dû au fait que l'on applique un potentiel proche du potentiel de piquê $E_{\text{piquê}}$. En effet, dans ces conditions, il est probable que l'effet de la déformation sur la valeur de J soit négligeable par rapport à celui de la corrosion par piquê, dont la cinétique est augmentée artificiellement à l'aide du potentiostat.

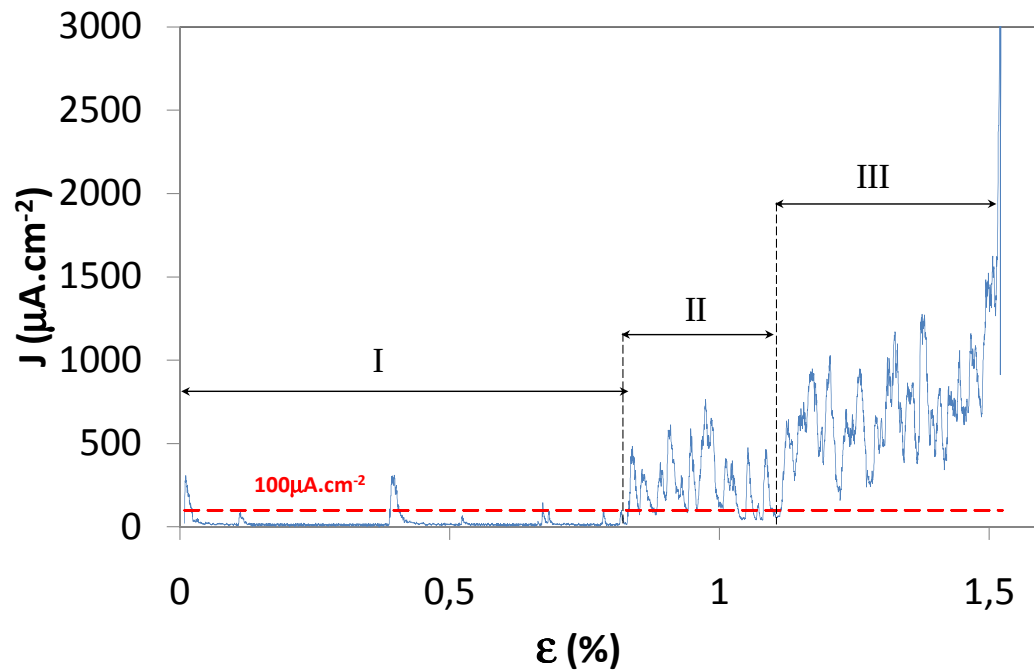
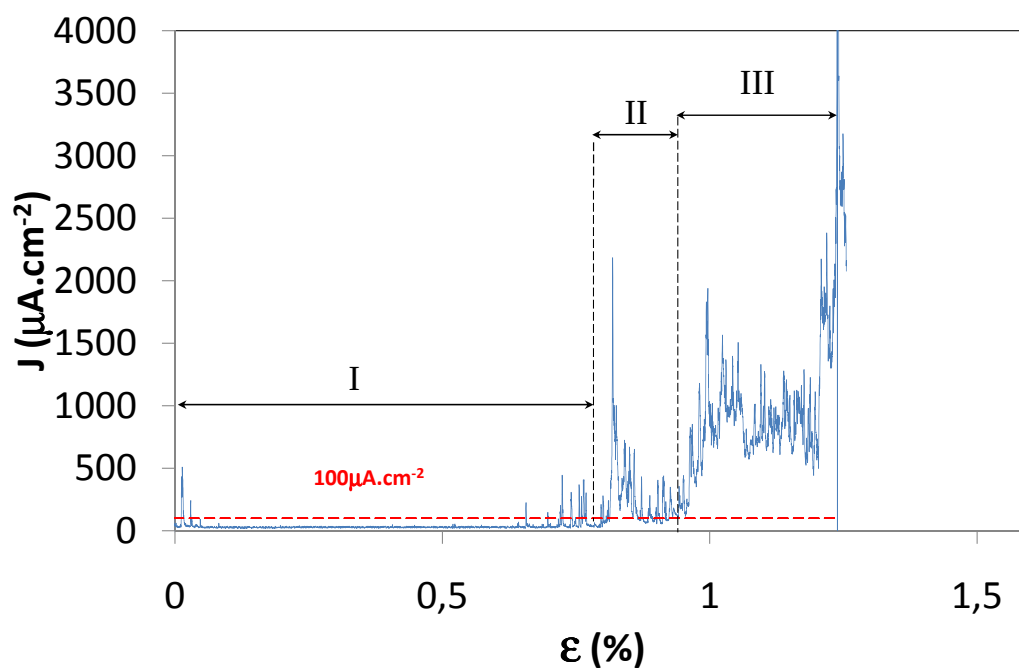
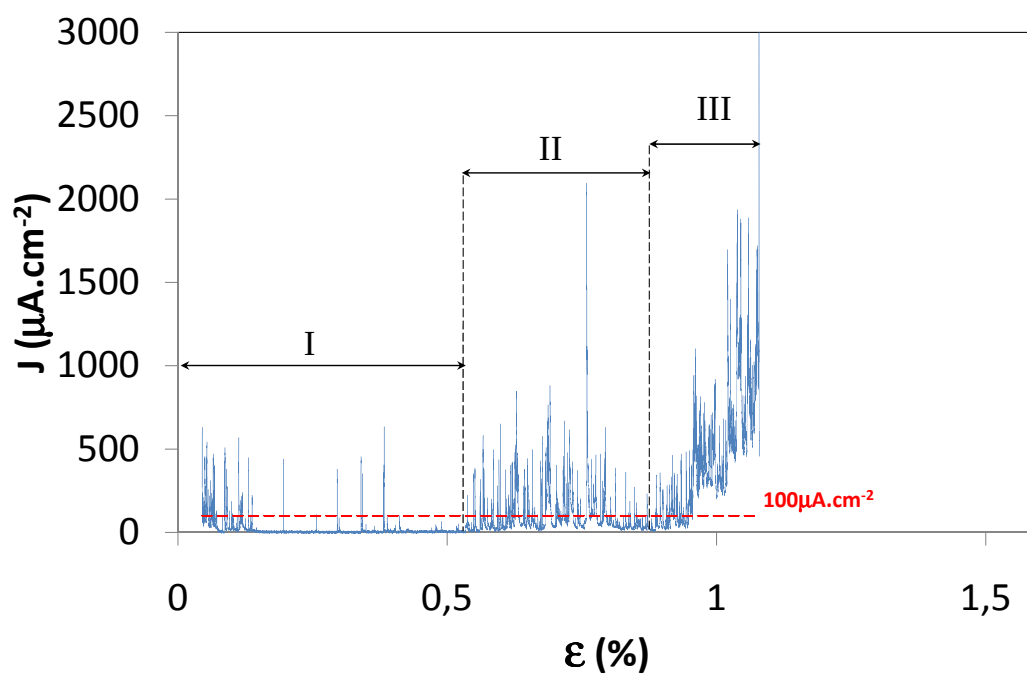


FIGURE 5.6 – Courbe $J=f(\varepsilon)$ pour $\dot{\varepsilon}=10^{-6}\text{s}^{-1}$

FIGURE 5.7 – Courbe $J=f(\varepsilon)$ pour $\dot{\varepsilon}=2.10^{-7}\text{s}^{-1}$ FIGURE 5.8 – Courbe $J=f(\varepsilon)$ pour $\dot{\varepsilon}=4.10^{-8}\text{s}^{-1}$

	$\dot{\epsilon}=10^{-6}\text{s}^{-1}$	$\dot{\epsilon}=2.10^{-7}\text{s}^{-1}$	$\dot{\epsilon}=4.10^{-8}\text{s}^{-1}$
J ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	10	10	5

TABLEAU 5.1 – Valeurs de J correspondant à la repassivation de la surface du fil dans le domaine I et pour les trois vitesses de déformations

	Zone	$\dot{\epsilon}=10^{-6}\text{s}^{-1}$	$\dot{\epsilon}=2.10^{-7}\text{s}^{-1}$	$\dot{\epsilon}=4.10^{-8}\text{s}^{-1}$
Q (C.cm ⁻²)	<i>Domaine I</i>	0,59	5,9 ± 0,3	17,1 ± 8,8
	<i>Domaine II</i>	1,68	8,9 ± 4,4	38,6 ± 8
	<i>Domaine III</i>	6,9	47,5 ± 14	140 ± 60
Q _t (C.cm ⁻² .s ⁻¹)	<i>Domaine I</i>	0,09	0,19 ± 0,06	0,13 ± 0,06
	<i>Domaine II</i>	0,83	0,76 ± 0,3	0,67 ± 0,35
	<i>Domaine III</i>	2,57	2,15 ± 0,8	2,15 ± 0,2

TABLEAU 5.2 – Valeurs de Q et Q_t pour les différents domaines observés et vitesses de déformations imposées

Généralement, la valeur de paramètres électrochimiques, comme la densité de courant, ou le potentiel d'abandon, reste inchangée pendant un chargement dans le domaine d'élasticité du matériau. J reste notamment à une valeur proche de 0 dans ce domaine. En revanche, dès que le matériau se déforme plastiquement, le potentiel d'abandon chute [49] et la densité de courant augmente [139]. Ceci peut provenir de la rupture locale de la couche passive par émergence de lignes de glissement dues à la déformation plastique. Miroud [139] montre que la densité de courant J diminue ensuite par formation de produits de corrosion.

Ainsi, selon la littérature [49, 139], le domaine I observé pour nos essais pourrait ainsi correspondre à la déformation du fil dans le domaine d'élasticité. L'activité (formation de piqûres) rencontrée dans ce domaine est due au potentiel imposé proche de $E_{\text{piqûre}}$, c'est-à-dire situé dans la zone de transition piqûres métastables/piqûres stables. Pour ce domaine, l'augmentation de Q lorsque la vitesse de déformation diminue est probablement dû à un temps de maintien plus important, qui engendre la formation d'un nombre plus important de piqûres.

Dans le domaine II, l'augmentation de J pourrait être due à la formation d'une quantité plus importante de produit de corrosion par une dép passivation mécanique de la surface du fil (déformation plastique). La diminution de J est ensuite probablement due au caractère protecteur de la couche formée. En revanche, lorsque la déformation est trop importante, il est possible que cette barrière disparaisse. J augmente alors jusqu'à rupture (domaine III).

En considérant uniquement l'évolution de la densité de courant, J, ou de la charge échangée au cours de l'essai (relative ou non au temps de l'essai), nous avons pu observer que l'effet de la vitesse de déformation est difficile à mettre en évidence. Ceci est probablement due au potentiel métal/solution imposé au cours de l'essai. Cependant, comme

nous l'avons décrit précédemment, la vitesse de déformation engendre une baisse significative de l'allongement à rupture du matériau. De manière à vérifier si cela n'est pas dû uniquement à une perte de section engendrée par la corrosion, nous avons réalisé, après chaque essai, une observation microscopique du faciès de rupture du fil.

5.2.3 Mise en évidence de la microfissuration

La mise en évidence de la microfissuration a été réalisée à deux échelles différentes : (i) en microscopie optique sur des coupes longitudinales des faciès de rupture obtenus après les essais de traction lente, (ii) en microscopie électronique à balayage pour l'observation plus fine des faciès de rupture.

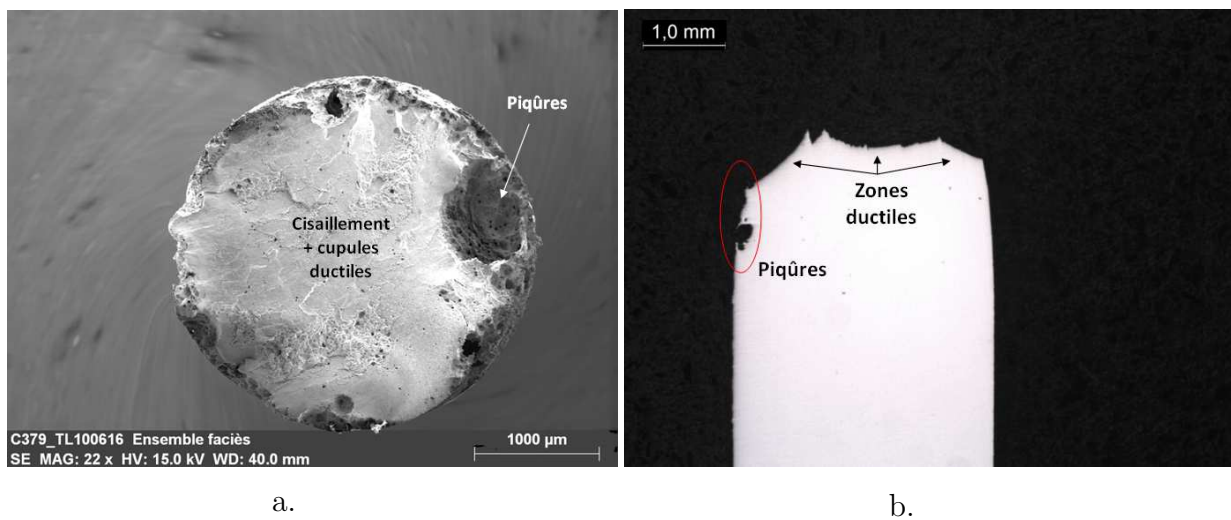
Comme vu précédemment, lorsque la vitesse de déformation est proche de 10^{-6}s^{-1} , le faciès de rupture obtenu dans la solution corrosive est similaire à celui observé dans le cas d'une rupture à l'air. La corrosion à la surface du fil est, de plus, très faible (Figure 5.4), en lien avec la faible valeur de Q calculée dans la partie précédente. Cela suggère qu'à cette vitesse, l'environnement corrosif a peu d'influence sur la rupture du fil. Les différentes observations réalisées confirment ce point. La coupe longitudinale ne révèle ainsi aucune microfissure mais confirme la présence d'une striction importante (Figure 5.9). Les observations au MEB, du faciès de rupture, ne montrent que la présence de zones de ruptures ductiles.

Pour des vitesses de déformation inférieures ou égale à $2 \cdot 10^{-7}\text{s}^{-1}$, l'effet de la corrosion est observable à la surface des fils (Figure 5.4) :

- $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-7}\text{s}^{-1}$: la rupture est amorcée par une piqure et la rupture finale est produite par cisaillement avec cupules ductiles (Figure 5.10.a.). L'observation de la coupe longitudinale ne semble montrer la présence d'aucune microfissuration (Figure 5.10.b.),
- $\dot{\epsilon} = 4 \cdot 10^{-8}\text{s}^{-1}$: en plus d'une amorce de la rupture sur une piqure, le faciès de rupture présente une zone intermédiaire de propagation en mode mixte I et II (Figure 5.11). La rupture finale se fait par cisaillement. L'observation de la coupe longitudinale associée à ce faciès montre de nombreuses microfissures secondaires (Figure 5.12). Ce comportement semi-fragile est typique d'acier de précontrainte au carbone, atteint par le phénomène de CSC [140, 141, 142].



FIGURE 5.9 – Observation du faciès de rupture pour $\dot{\epsilon}=10^{-6}\text{s}^{-1}$



a.

b.

FIGURE 5.10 – Observation du faciès de rupture pour $\dot{\epsilon}=2.10^{-7}\text{s}^{-1}$, a. observation au MEB, b. observation au microscope optique

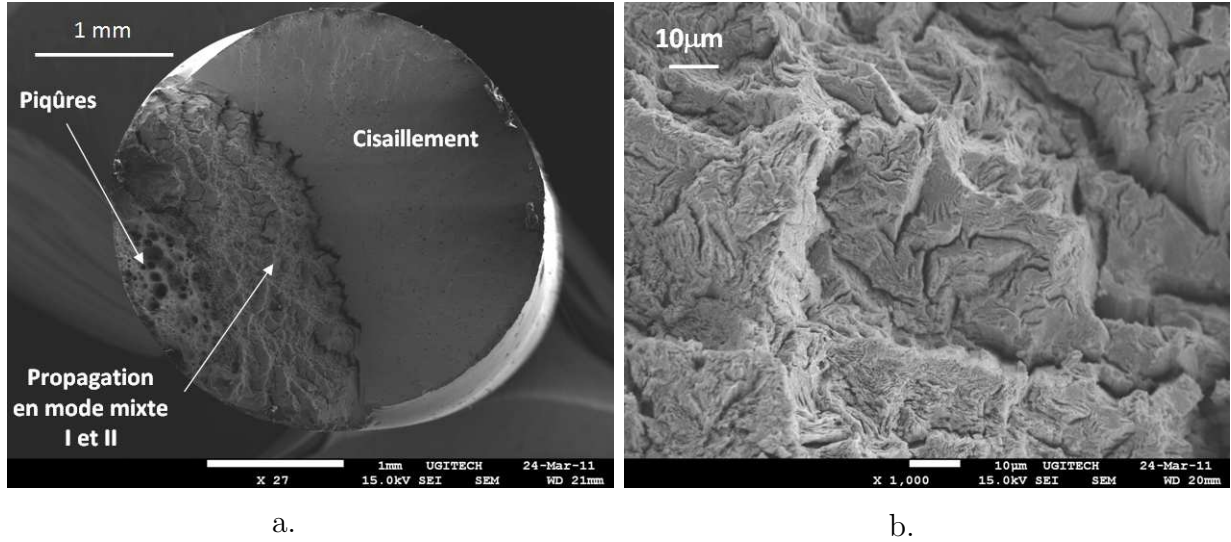


FIGURE 5.11 – Observation au MEB du faciès de rupture pour $\dot{\epsilon}=4.10^{-8}\text{s}^{-1}$, a. forme générale du faciès, b. agrandissement de la zone de propagation en mode mixte

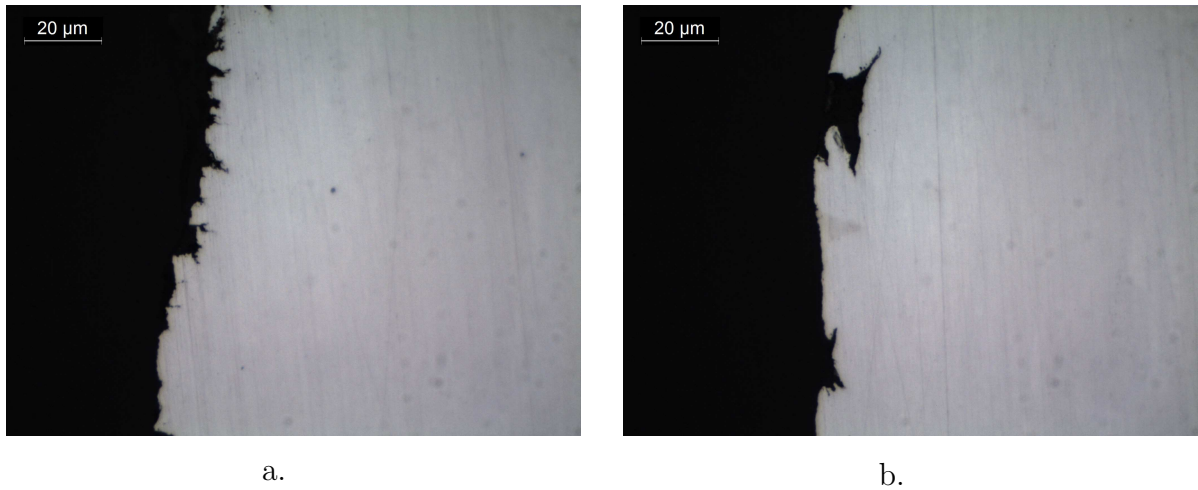


FIGURE 5.12 – Observation au microscope optique du faciès de rupture pour $\dot{\epsilon}=4.10^{-8}\text{s}^{-1}$

Ainsi, bien que les paramètres électrochimiques J , Q et Q_t n'aient pas permis de mettre en évidence l'influence de la vitesse de déformation sur le mode d'endommagement, l'apparition de la microfissuration semble bien influencée par ce paramètre. Le temps d'immersion du fil dans la solution corrosive semble ainsi être un paramètre déterminant, comme le suggèrent d'autres auteurs [113]. On peut également prendre comme hypothèse que le développement de la microfissuration à une vitesse de déformation proche de 4.10^{-8}s^{-1} est lié à la forte localisation de la corrosion. En effet, pour des vitesses de déformation élevées ($\dot{\epsilon}=10^{-6}\text{s}^{-1}$) et intermédiaires ($\dot{\epsilon}=2.10^{-7}\text{s}^{-1}$), il est probable que le nombre de sites où le métal est mis à nu (par l'effet de la déformation) soit plus important car la repassivation est un processus trop lent par rapport à la déformation mécanique. Dans

ce cas, la perte de matière, calculée dans le paragraphe précédent, n'engendre pas une perte de section importante car elle est relative à une densité de piqûres importante. A l'opposé, une vitesse plus lente peut favoriser la formation de piqûres plus profondes mais moins nombreuses. Ce qui augmente localement la contrainte subie par le matériau et le risque de CSC.

Dans le cas des aciers inoxydables, les valeurs de vitesses de déformation rencontrées dans la littérature sont généralement supérieures à 10^{-7}s^{-1} [111, 113, 134]. La faible valeur déterminée dans notre cas peut être reliée à la durée d'exposition de l'acier dans la solution corrosive. Celle-ci est probablement trop faible, dans le cas des vitesses de déformation de 10^{-6}s^{-1} et 2.10^{-7}s^{-1} , pour engendrer l'apparition du phénomène de CSC. En effet, pour une déformation à rupture proche de 2% (cas de la nuance austénitique étudiée), une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ supérieure à 10^{-7}s^{-1} engendre un temps d'essai inférieur à 55 heures. De plus, en prenant en compte le temps de chargement du fil dans le domaine élastique, où la CSC se développe très peu, le temps de maintien du matériau dans des conditions favorisant la CSC semble faible lorsque $\dot{\epsilon} > 10^{-7}\text{s}^{-1}$.

Ainsi, sur la base de ce qui précède, nous avons fixé une vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 4.10^{-8}\text{s}^{-1}$ pour la comparaison des deux nuances étudiées.

5.3 Comparaison des deux nuances

5.3.1 Effet de la température

La corrosion sous contrainte est un phénomène qui est fortement dépendant de la température. Les stades d'amorçage et de propagation de la fissuration sont ainsi connus pour être tous les deux accélérés lorsque la température augmente [22, 113, 46]. L'évolution du paramètre R_ϵ en fonction de la température est présentée sur les Figures 5.13.a. et b. Dans le cas de la nuance duplex, nous pouvons observer que ce paramètre varie peu avec la température. En revanche, pour la nuance austénitique 1.4310, R_ϵ baisse sensiblement lorsque la température augmente.

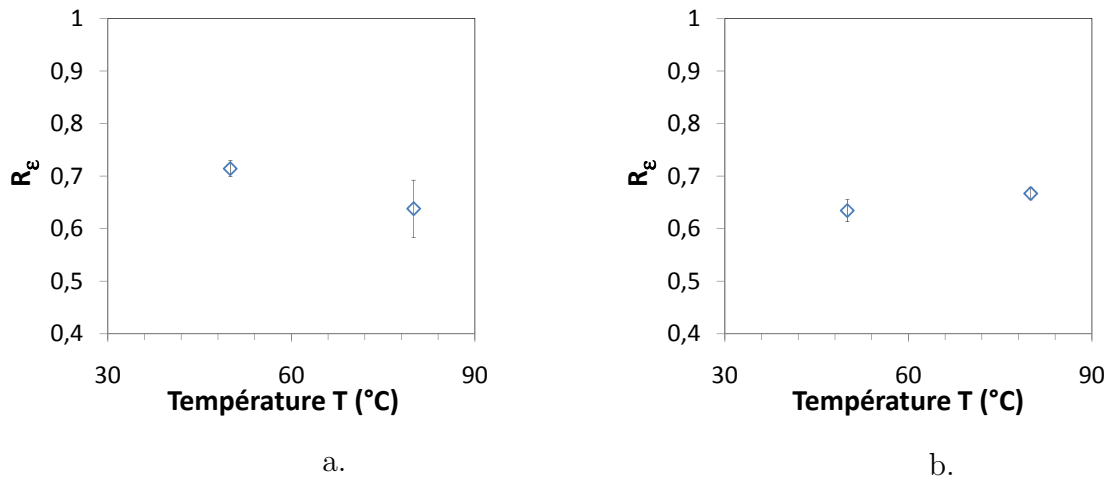


FIGURE 5.13 – Effet de la température sur la valeur de R_ϵ , a. nuance austénitique 1.4310, b. nuance duplex 1.4362

L'effet de la température est donc peu visible en considérant le paramètre R_ϵ . En faisant l'hypothèse que, dans le cas de la traction lente, la corrosion sous contrainte se développe principalement lorsque le matériau se déforme plastiquement [49, 139], ce résultat peut être interprété par la faible étendue du domaine de plasticité observé pour les deux nuances étudiées.

Nous pouvons, cependant, observer que les valeurs de R_ϵ associées à la nuance duplex sont plus faibles ($T=50^\circ\text{C}$) ou du même ordre de grandeur ($T=80^\circ\text{C}$) que celles de la nuance austénitique. Ce qui va à l'encontre d'une meilleure résistance de la nuance duplex vis-à-vis de la corrosion sous contrainte induite par les chlorures [42, 46]. Ces résultats peuvent être expliqués en revenant au principe même de l'essai de traction lente. En effet, cet essai consiste à déformer le matériau jusqu'à sa rupture. Les contraintes subies par le matériau sont ainsi généralement non rencontrées dans des cas réels car dépassant la limite d'élasticité. La sévérité de l'essai réside en partie dans ce point. Or, la grande résistance de la nuance duplex vis-à-vis de la CSC est souvent expliquée par la protection cathodique de l'austénite par la ferrite ; protection cependant efficace jusqu'à la limite d'élasticité [44]. Aussi, l'effet de synergie entre les deux phases de la nuance duplex ne peut être qu'en partie mis en avant avec cet essai. D'autre part, une interprétation des résultats peut aussi être réalisée en considérant l'état de contrainte des deux nuances au cours de la traction. En effet, en comparant les deux courbes de traction lente dans l'air ($\dot{\epsilon}=4.10^{-8}\text{s}^{-1}$) des deux nuances (Figure 5.14), on peut s'apercevoir que pour une déformation ϵ donnée, la contrainte subie par la nuance duplex ($\sigma_{1.4362}$) est supérieure à celle de la nuance austénitique ($\sigma_{1.4310}$). Ceci suggère que le couple (contrainte, environnement corrosif) associé à la nuance duplex est plus apte au développement de la corrosion sous contrainte. La prise en compte du paramètre "contrainte" est donc nécessaire pour la comparaison des deux nuances.

Comme dans le cas de la déformation, la contrainte peut être introduite à l'aide du paramètre :

$$R_\sigma = \frac{\sigma_m^{\text{Cl}^-}}{\sigma_m^{\text{air}}} \quad (5.5)$$

où $\sigma_m^{\text{Cl}^-}$ est la contrainte à rupture dans le milieu d'étude et σ_m^{air} la contrainte à rupture dans le milieu de référence (l'air).

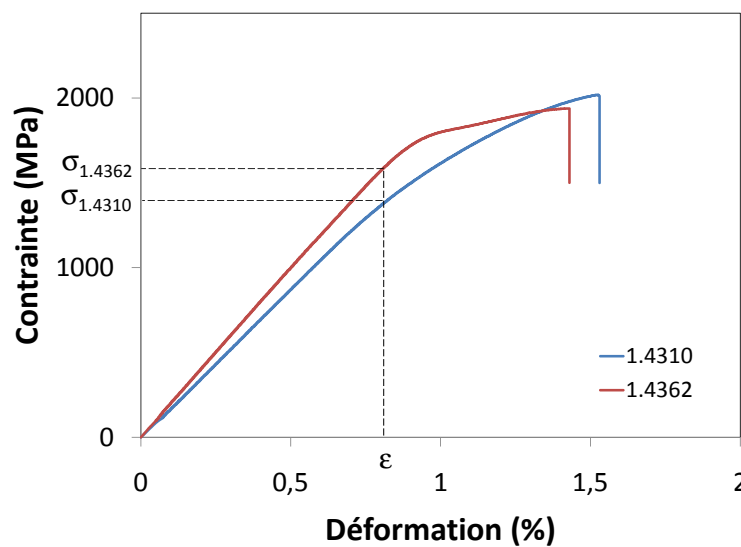


FIGURE 5.14 – Courbes de traction lente dans l'air des deux nuances ($\dot{\epsilon}=4.10^{-8}\text{s}^{-1}$)

L'évolution de R_σ avec la température et pour les deux nuances est donnée sur la Figure 5.15. L'effet de la température T sur la résistance mécanique de la nuance austénitique est toujours observé avec une baisse de R_σ lorsque T augmente. De même que pour R_ϵ , le paramètre R_σ , associé à la rupture de la nuance duplex, présente peu d'évolution avec la température. En revanche, pour les deux températures, la contrainte avant rupture de la nuance duplex est supérieure à celle de la nuance austénitique. Ceci montre que, pour un milieu corrosif donné, la nuance duplex 1.4362 supporte des charges plus importantes que la nuance austénitique.

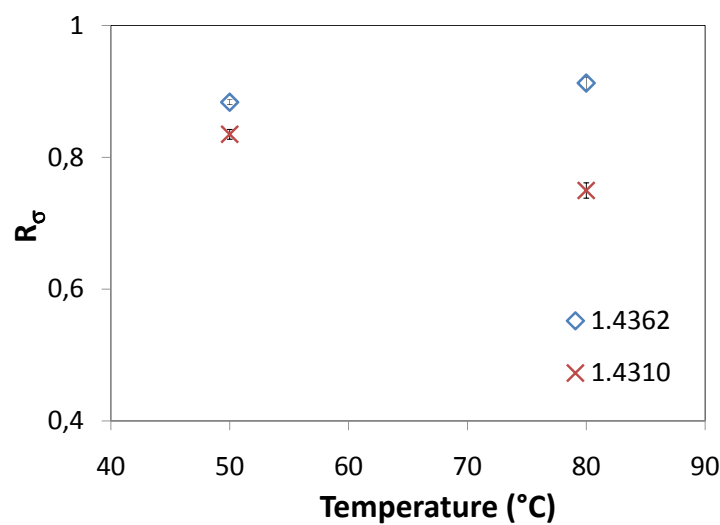


FIGURE 5.15 – Evolution de R_σ en fonction de la température et pour les deux nuances 1.4362 et 1.4310

Les observations au microscope optique ou électronique à balayage nous donnent des informations supplémentaires sur la quantité et le développement des microfissures. Ainsi, dans le cas de la nuance austénitique, nous pouvons observer, sur la Figure 5.16, que le développement du réseau de microfissures augmente avec la température. Dans le cas de la nuance duplex, la microfissuration semble se manifester par la dissolution de l'une des deux phases (Figure 5.17). La température semble accentuer cette dissolution. Dans les deux cas, une grande partie de la microfissuration se développe dans le sens longitudinal, c'est-à-dire sans engendrer une perte de section du fil. Ceci peut expliquer pourquoi les paramètres mécaniques R_ϵ et R_σ évoluent peu avec la température, bien que la microfissuration soit plus abondante à 80°C.

Nous pouvons remarquer à l'aide de ces figures que la morphologie de la microfissuration due à l'environnement semble dépendre de la microstructure. La microfissuration de la nuance duplex semble ainsi être due à la dissolution préférentielle de l'une des deux phases. D'autre part, la microfissuration observée sur la nuance austénitique est très ramifiée et fine. L'objectif du prochain paragraphe est l'étude plus détaillée de ces microfissures de manière à comprendre quel rôle joue la microstructure.

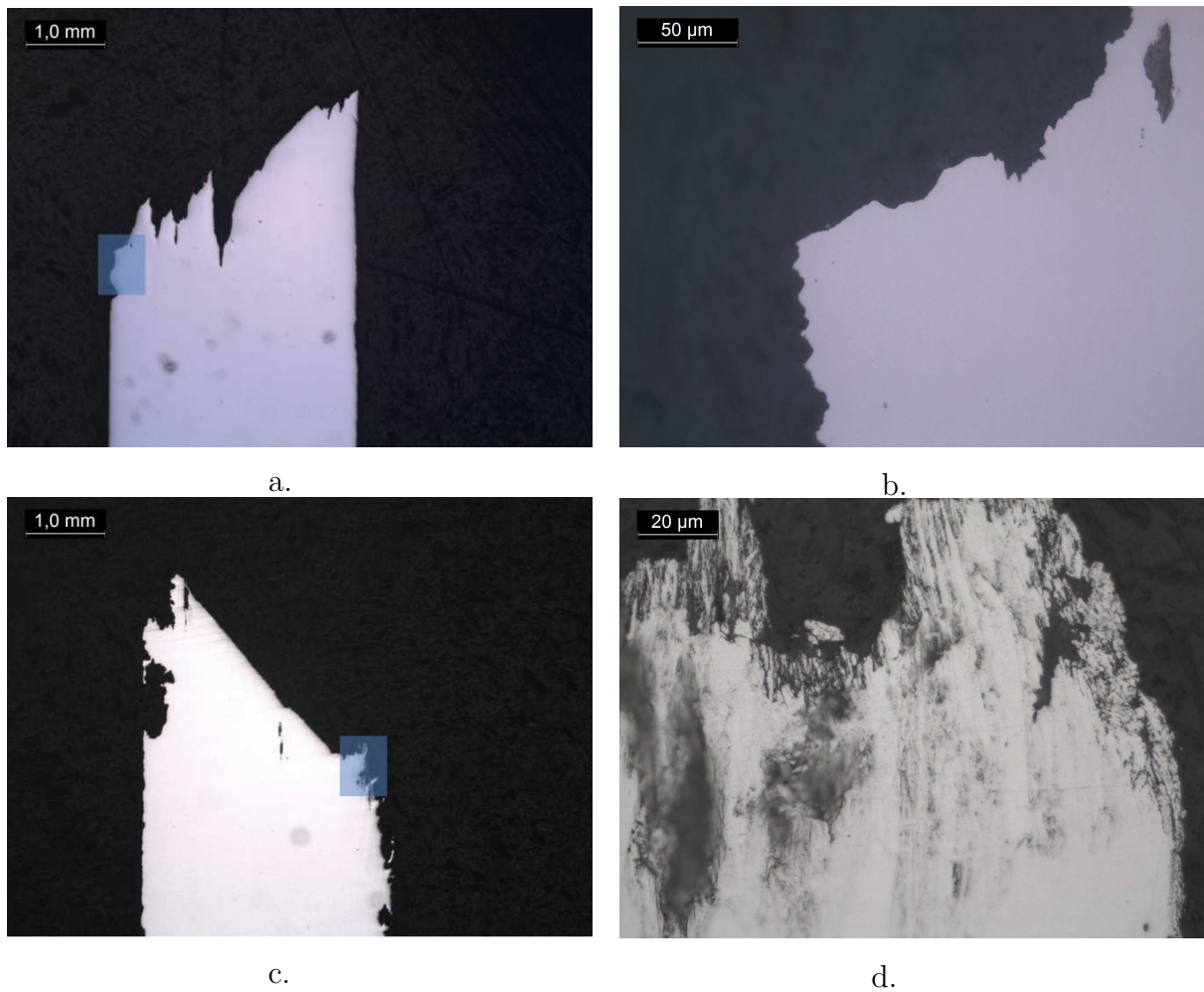


FIGURE 5.16 – Effet de la température sur le développement des microfissures de CSC dans le cas de la nuance austénitique 1.4310, a. faciès de rupture pour $T=50^{\circ}\text{C}$, b. agrandissement de la zone encadrée ($T=50^{\circ}\text{C}$), c. faciès de rupture pour $T=80^{\circ}\text{C}$, d. agrandissement de la zone encadrée ($T=80^{\circ}\text{C}$)

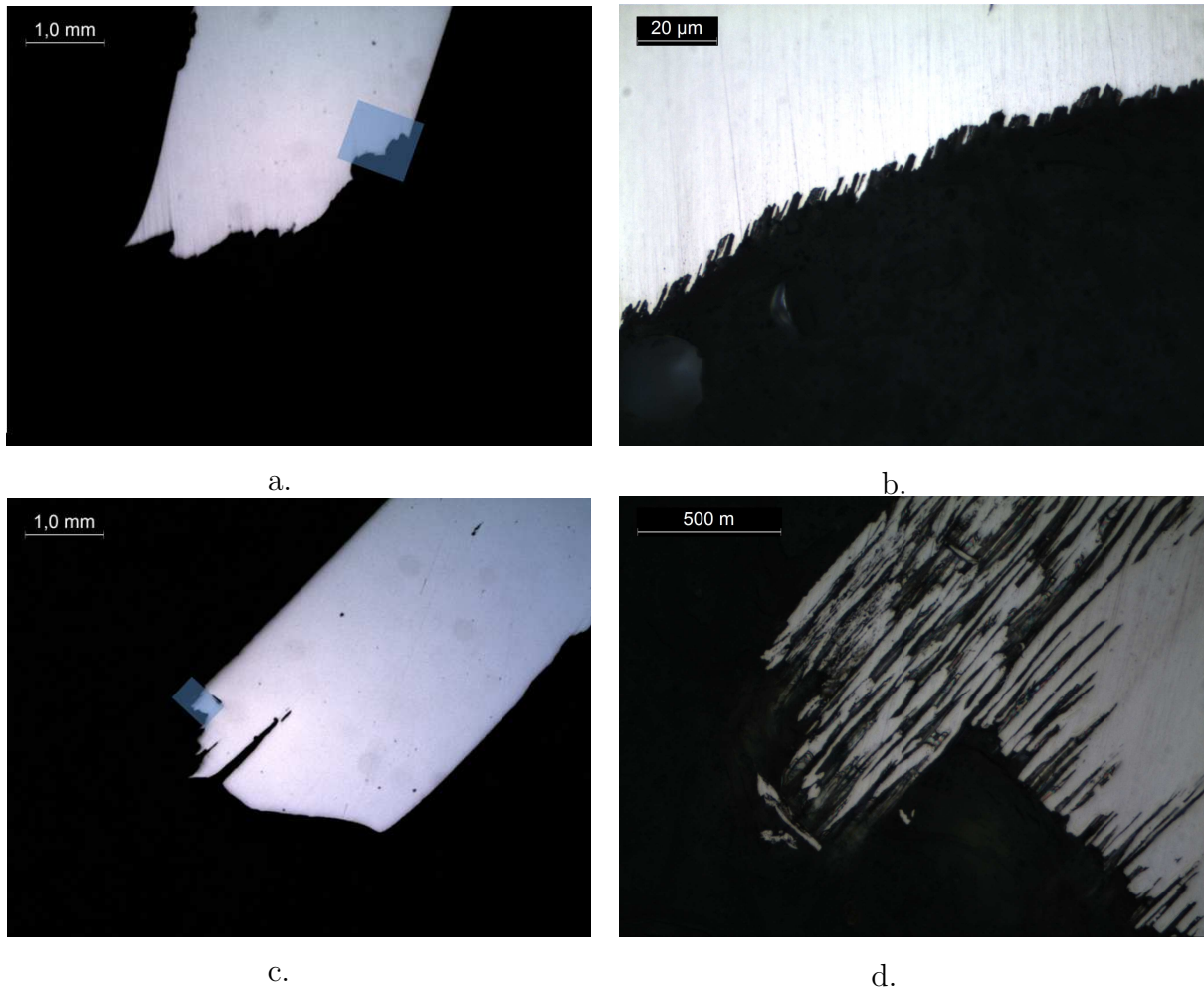


FIGURE 5.17 – Effet de la température sur le développement des microfissures de CSC dans le cas de la nuance duplex 1.4362, a. faciès de rupture pour $T=50^{\circ}\text{C}$, b. agrandissement de la zone encadrée ($T=50^{\circ}\text{C}$), c. faciès de rupture pour $T=80^{\circ}\text{C}$, d. agrandissement de la zone encadrée ($T=80^{\circ}\text{C}$)

5.3.2 Morphologie de la fissuration observée

Nuance austénitique 1.4310

La corrosion sous contrainte de nuances austénitiques écrouies instables est souvent interprétée sous deux angles de vue différents : (i) effet de la présence de martensite d'écrouissage, (ii) effet de la structure des dislocations. En étudiant la nuance 304L écrouie à 10% en milieu HCl à 1mol.L^{-1} , Ghosh et Kain. [60] montrent que l'amorçage et la propagation de la corrosion sous contrainte sont favorisés par la présence de bandes de glissement. Leurs observations indiquent que la fissuration suit ces bandes de glissement où la densité de dislocations est importante (cf. Figure 1.24 de la partie bibliographie). Dans le cas de la nuance 304L fortement écrouie en surface, ces mêmes auteurs [143] montrent le lien entre la présence de martensite d'écrouissage et l'augmentation de la sensibilité de la nuance à la CSC induite par les chlorures. La haute densité de dislocations associée à la formation de la martensite d'écrouissage est, selon ces auteurs, responsable de la

dissolution préférentielle des lattes de martensite.

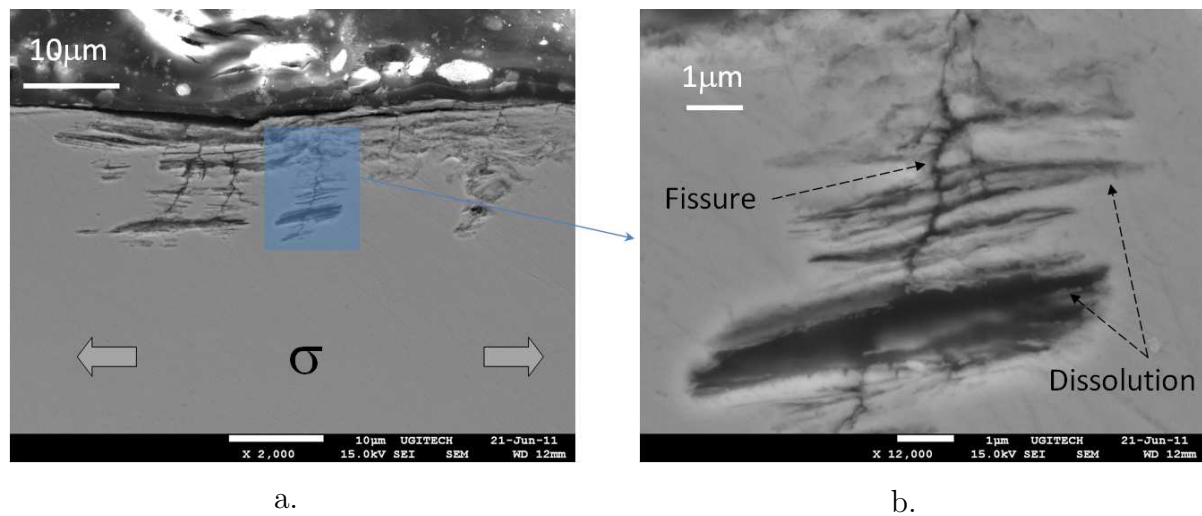


FIGURE 5.18 – Morphologie de la microfissuration apparue sur la nuance austénitique 1.4310 ($T=50^{\circ}\text{C}$)

La morphologie de la microfissuration observée sur la nuance austénitique 1.4310 étudiée est présentée sur la Figure 5.18. Nous pouvons remarquer que la microfissure principale, se propageant en mode I, est accompagnée par une déviation de la fissuration dans une direction perpendiculaire. L'émoussement observé le long de ces "lattes" suggère une propagation par dissolution [144]. En lien avec les remarques de Ghosh et Kain, cette dissolution pourrait être engendrée par une densité locale de dislocation importante. En observant le faciès de rupture associé à la microfissuration (Figure 5.19) et en le comparant à la microstructure du fil (cf. Figure 3.7), nous pouvons observer que la dissolution semble suivre les lattes de martensite d'écrouissage. Ceci suggère que dans le cas de la nuance austénitique, la martensite d'écrouissage constitue un chemin préférentielle de dissolution, permettant une propagation plus rapide de la microfissure en corrosion sous contrainte.

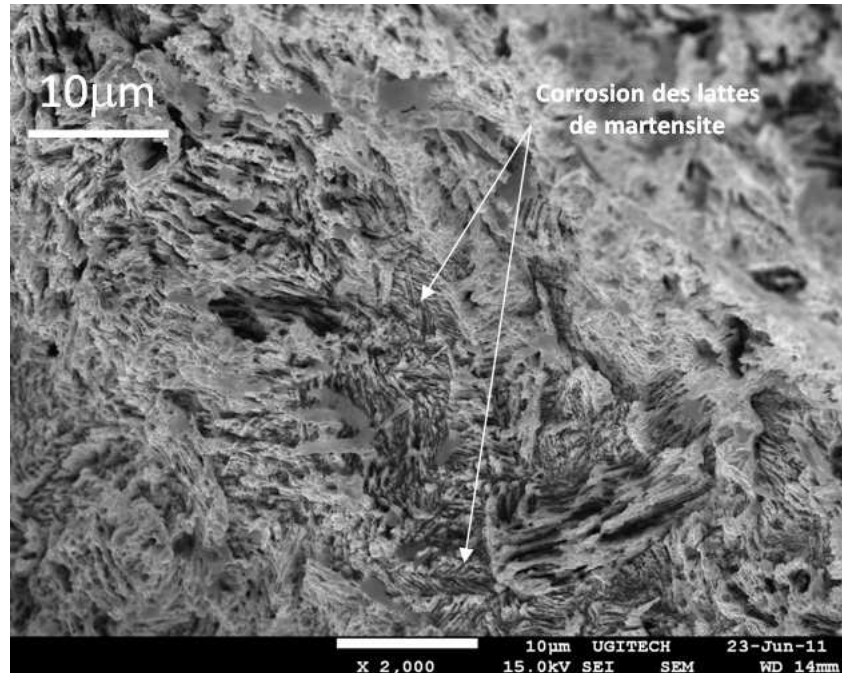


FIGURE 5.19 – Observation au MEB de la corrosion préférentielle des lattes de martensite d'écroissage. Cas de la nuance austénitique 1.4310 pour $T=50^{\circ}\text{C}$

Nuance duplex 1.4362

La littérature portant sur la corrosion sous contrainte en milieu chloruré des aciers inoxydables duplex écrouis est peu abondante. En milieu MgCl_2 à 145°C , Takisawa et al. [61] ont montré qu'un écroissage supérieur à 30% engendre une baisse de la résistance à la CSC de la nuance duplex 22Cr6Ni2Mo. La déformation plastique de la phase ferritique semble être responsable de cette diminution. Cottis and Newman [46] indiquent que la déformation à froid pourrait engendrer une homogénéisation de la déformation plastique au sein des deux phases (austénite et ferrite). Ce qui augmenterait leur risque de fissuration simultanée. L'écroissage à froid semble ainsi minimiser la protection initiale de l'austénite par la ferrite. D'autre part, pour les nuances duplex présentant une phase austénitique instable (cas de la nuance "lean duplex" 1.4362 étudiée), l'écroissage engendre la formation de martensite d'écroissage qui, comme vu précédemment, semble favoriser le développement de la corrosion sous contrainte.

La microfissuration observée sur la nuance duplex étudiée est présentée sur la Figure 5.20. La détermination des phases a été réalisée par observation au MEB en mode électrons rétrodiffusés. La phase sombre correspond à la ferrite. La phase présentée en clair est constituée d'austénite et de martensite d'écroissage. Nous pouvons observer sur cette figure que la propagation de la microfissure est accompagnée de la dissolution préférentielle de la phase ferritique, comme Tseng et al. [134] l'ont observé sur la nuance duplex 2205 en milieu chloruré. La Figure 5.20.b. montre que la dissolution de la ferrite favorise la microfissuration en mode II. En revanche, bien que cela soit probable, son rôle dans la propagation de la microfissure en mode I n'a pas pu être déterminé. Au niveau du faciès de rupture (Figure 5.21), la distinction entre les deux phases a été réalisée par analyse EDX

(energy dispersive X-Ray). Nous pouvons observer que la propagation de la microfissure au sein de la ferrite est réalisée par clivage. La morphologie du faciès de rupture au sein de la phase austénite/martensite semble indiquer une dissolution préférentielle des lattes de martensite. Ceci indique un effet probable de cette phase dans la propagation de la microfissure au sein de la phase austénitique.

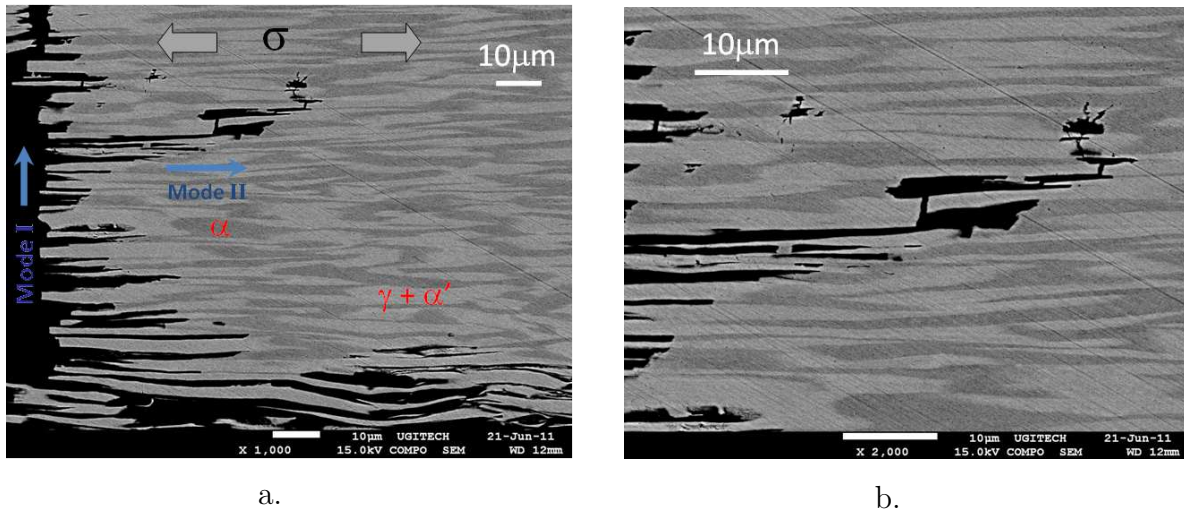


FIGURE 5.20 – Morphologie de la microfissuration apparue sur la nuance duplex 1.4362 ($T=80^{\circ}\text{C}$), a. propagation en mode I et II, b. détail de la fissuration se propageant en mode II

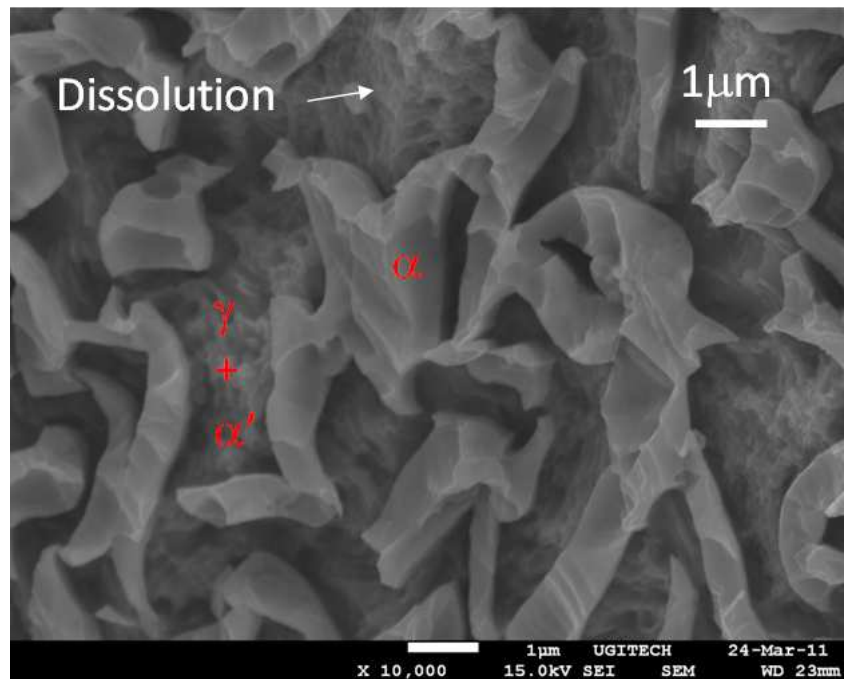


FIGURE 5.21 – Morphologie de la microfissuration de la nuance duplex 1.4362 observée au MEB.

5.4 Conclusion

L'utilisation de l'essai de traction nous a permis d'aborder l'étude du comportement, vis-à-vis de la corrosion sous contrainte induite par les chlorures, des deux nuances d'aciers inoxydables 1.4362 et 1.4310. De part la sévérité de l'essai, le développement de la microfissuration a pu être réalisé dans des temps inférieurs à 4 jours.

L'effet de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ sur l'évolution des caractéristiques mécaniques ainsi que sur le développement de la fissuration a pu être mise en évidence sur la nuance austénitique. Ainsi, lorsque $\dot{\epsilon} > 10^{-6} \text{s}^{-1}$, la rupture du fil est similaire dans le milieu corrosif et dans le milieu de référence, l'air. Dans ces conditions, la corrosion est un processus trop lent par rapport à la déformation. Ce qui engendre une rupture quasi-mécanique de type ductile. Pour $\dot{\epsilon} \leq 2.10^{-7} \text{s}^{-1}$, l'effet de la solution corrosive est observé et le faciès de rupture est modifié par rapport à celui associé à l'air. L'étude de la dissolution anodique au cours de l'essai, réalisée à l'aide des paramètres J , Q et Q_t définis précédemment, a permis de mettre en évidence trois domaines distincts correspondant à différentes réactivités de surface. Cependant, cette étude n'a pas permis de mettre en relief un effet notable de $\dot{\epsilon}$. Au contraire, les observations métallographiques réalisées indiquent un développement de la microfissuration uniquement pour une vitesse de déformation proche de 4.10^{-8}s^{-1} . Ceci suggère que la durée d'exposition de l'acier inoxydable 1.4310, notamment dans les domaines II et III liés à des taux de déformation élevés, joue un rôle important dans l'amorçage et le développement de la corrosion sous contrainte induite par les chlorures.

En considérant l'évolution des paramètres mécaniques, l'effet de la température sur le comportement des deux nuances vis-à-vis de la CSC induite par les chlorures n'est pas observé simplement. L'étude révèle par ailleurs que le choix du paramètre mécanique est important dans la comparaison des deux nuances. Ainsi, si l'on considère l'évolution de la déformation à rupture, la nuance austénitique semble avoir une résistance similaire à la nuance duplex. En revanche, le classement observé dans la littérature, indiquant une meilleure résistance de la nuance duplex, est respecté lorsque l'on considère l'évolution de la contrainte à rupture. La comparaison de deux nuances présentant des caractéristiques mécaniques différentes semble constituer une des limites de l'essai de traction lente. Les observations métallographiques réalisées permettent, néanmoins, de montrer clairement l'effet de la température. Le développement de la microfissuration est ainsi plus important à 80°C qu'à 50°C. La forte tendance de la fissure à se propager dans le sens longitudinal (ie. sans perte de section) peut expliquer pourquoi l'évolution des caractéristiques mécaniques est faible avec la température.

La morphologie de la microfissuration est dépendante de la microstructure de l'acier inoxydable. Cependant, un effet de la martensite d'écrouissage peut être observé dans les deux cas. Ainsi, la nuance austénitique présente une microfissuration abondante, notamment à 80°C, fine et très ramifiée. Les observations au MEB ont révélé que la présence de martensite d'écrouissage semble être responsable du chemin de microfissuration observé. La sensibilité de la nuance duplex à la CSC se traduit par la dissolution préférentielle de la phase ferritique. La martensite d'écrouissage, principale phase présente en dehors de la ferrite, facilite la propagation de la microfissuration au sein de l'austénite.

Chapitre 6

Comportement vis-à-vis du phénomène de fragilisation par hydrogène

6.1 Introduction

Les aciers de précontrainte, et de manière générale les aciers à hautes caractéristiques mécaniques, sont particulièrement sensibles au phénomène de fragilisation par hydrogène. La diffusion et le piégeage de l'hydrogène sont en effet, pour ce type d'acier, favorables à une fragilisation rapide. Sur site, ce phénomène peut être actif et est susceptible d'engendrer la rupture des armatures. L'objectif de ce chapitre est de présenter le comportement des deux nuances d'aciers inoxydables étudiées vis-à-vis du phénomène de fragilisation par hydrogène. Pour cela, nous avons considéré dans un premier temps l'essai normalisé au thiocyanate d'ammonium ; essai qui est déjà utilisé pour évaluer la résistance des aciers de précontrainte au carbone dans le cadre de la certification. Les résultats obtenus à l'issue de ces essais nous ont amené à considérer dans un deuxième temps l'effet d'un chargement en hydrogène sur le faciès de rupture des deux nuances d'aciers inoxydables étudiées.

6.2 Essai normalisé au thiocyanate d'ammonium

6.2.1 Effet de la microstructure sur le temps à rupture mesuré

Une première série d'essais a été réalisée avec une durée maximale fixée à un mois. Les valeurs obtenues du temps à rupture sont très différentes en fonction de la microstructure considérée (tableau 6.1). La nuance austénitique 1.4310 présente ainsi un temps à rupture proche de 130h. Ce temps, bien que nettement supérieur aux recommandations de la norme ISO15630-3, montre que cette nuance présente une sensibilité au milieu d'étude. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Wu [105] sur la nuance 1.4301 (AISI304) tréfilée ($R_m=1850\text{MPa}$ et $R_{p0,2\%}=1650\text{MPa}$) dans les mêmes conditions ($t_{\text{rupt}}=131\text{h}$).

Malgré la sévérité de l'essai et bien que des zones de corrosion soient observées à la surface du fil, aucune rupture de la nuance duplex 1.4362 n'est survenue pendant la durée de l'essai, ce qui montre une meilleure résistance de cette nuance vis-à-vis du couple milieu/contrainte utilisé. L'effet bénéfique de la microstructure biphasée austénite-ferrite est donc clairement observé à l'aide de cet essai. En revanche, la comparaison directe de l'étendue et du mode de fissuration des deux nuances est difficile à réaliser car les temps d'essais sont très différents.

	1.4362	1.4310	Acier au carbone de précontrainte
Temps à rupture t_{rupt}	>650h	128h±30	17h±7

TABLEAU 6.1 – Valeurs du temps à rupture pour les deux nuances d'aciers inoxydables étudiées. Pour comparaison, les résultats obtenus dans le cas d'un acier au carbone pour la précontrainte (fil de diamètre 5,5mm) sont donnés [1]

Ainsi, dans le cas de la nuance duplex, nous avons réalisé des essais complémentaires dont la durée est fixée à une semaine, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la plage de temps à rupture observée sur la nuance austénitique. L'observation de la fissuration apparue fait l'objet du paragraphe suivant.

6.2.2 Observation de la microfissuration apparue au bout d'une semaine

Après essai, la surface (cas de la nuance 1.4362) ou le faciès de rupture (cas de la nuance 1.4310), sont analysés de manière à observer la fissuration apparue pendant l'essai. Cette analyse métallographique apporte de nombreuses informations.

Nuance austénitique 1.4310

On observe sur le faciès de rupture de la nuance austénitique (cf. Figure 6.1) trois grandes zones, correspondant chacune à une phase de propagation de la fissure : (i) **Zone I** : amorçage et propagation de la fissuration en mode I, (ii) **Zone II** : déviation de la fissuration et propagation en mode mixte I et II, (iii) **Zone III** : rupture finale par cisaillement ductile. Ce type de faciès de rupture est similaire à celui rencontré sur les aciers de précontrainte [1, 142].

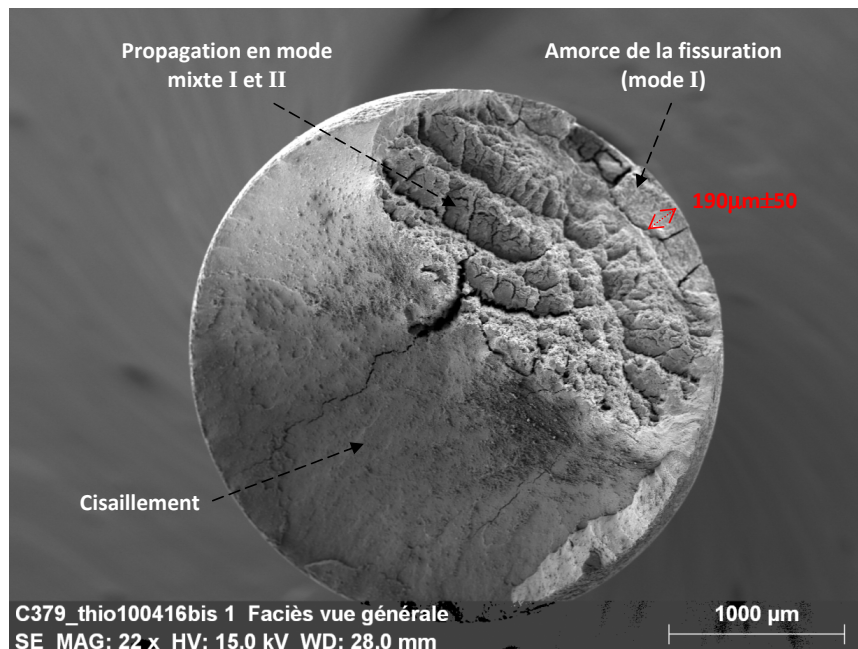


FIGURE 6.1 – Faciès de rupture obtenu après essai au thiocyanate d'ammonium dans le cas de la nuance austénitique 1.4310 ($t_{rupt}=100h$)

La taille moyenne de la fissuration en mode I, calculée à partir des essais réalisés, est de $190\mu m \pm 50$. L'observation détaillée de cette zone (figure 6.2.a.) montre une dissolution préférentielle, probablement associée aux lattes de martensite d'écrouissage [105]. La déviation de la fissuration est ensuite due à la microstructure orientée du matériau (figure 6.2.b.). Dans le cas d'un acier au carbone, Toribio et al. [141] ont montré que l'angle de cette déviation augmente avec le taux de tréfilage. Pour un taux de tréfilage correspondant à celui d'un acier de précontrainte, l'angle de déviation est proche de 80° [142], ce qui démontre que la propagation est quasiment réalisée dans le sens longitudinal (qui correspondrait à un angle de déviation de 90°). Cette forte modification du chemin de fissuration est observée figure 6.2.b. dans le cas de la nuance austénitique étudiée. Dans

des conditions similaires et pour un acier au carbone utilisé en précontrainte, Perrin [1] a déterminé que la vitesse de fissuration moyenne calculée dans cette zone II est 10 fois supérieure à celle de la zone I. Ainsi, la résistance du matériau à la fissuration est en grande partie conditionnée par la taille de la zone I sachant qu'elle diminue lorsque le phénomène de fragilisation augmente. L'effet fragilisant de l'hydrogène peut alors être caractérisé par le facteur d'intensité de contrainte critique K_{IC} correspondant à la transition entre la fissuration en zone I et en zone II. Dans notre cas, on notera ce facteur K_{IC-FpH} car la fissuration est assistée par un environnement corrosif.

Plusieurs méthodes sont décrites dans la littérature pour estimer ce coefficient dans le cas d'une géométrie cylindrique. Pour notre étude, nous avons choisi de considérer la formule proposée par Valiente [145] :

$$K_{IC} = M\left(\frac{a}{D}\right)\sigma\sqrt{\pi a} \quad (6.1)$$

avec a la longueur de la fissure de la zone I, D le diamètre du fil et $M(\frac{a}{D})$ un facteur de correction géométrique, sans dimension, donné par la relation :

$$M\left(\frac{a}{D}\right) = [0,473 - 3,286\left(\frac{a}{D}\right) + 14,797\left(\frac{a}{D}\right)^2]^{1/2}[\left(\frac{a}{D}\right) - \left(\frac{a}{D}\right)^2]^{-1/4} \quad (6.2)$$

Les valeurs de K_{IC-FpH} obtenues pour les différents essais réalisés sont regroupées dans le tableau 6.2 (avec $D=3,25\text{mm}$ et $\sigma=0,8\sigma_m=1500\text{MPa}$). La moyenne obtenue est de $43,4\text{MPa}\sqrt{m} \pm 1,5$.

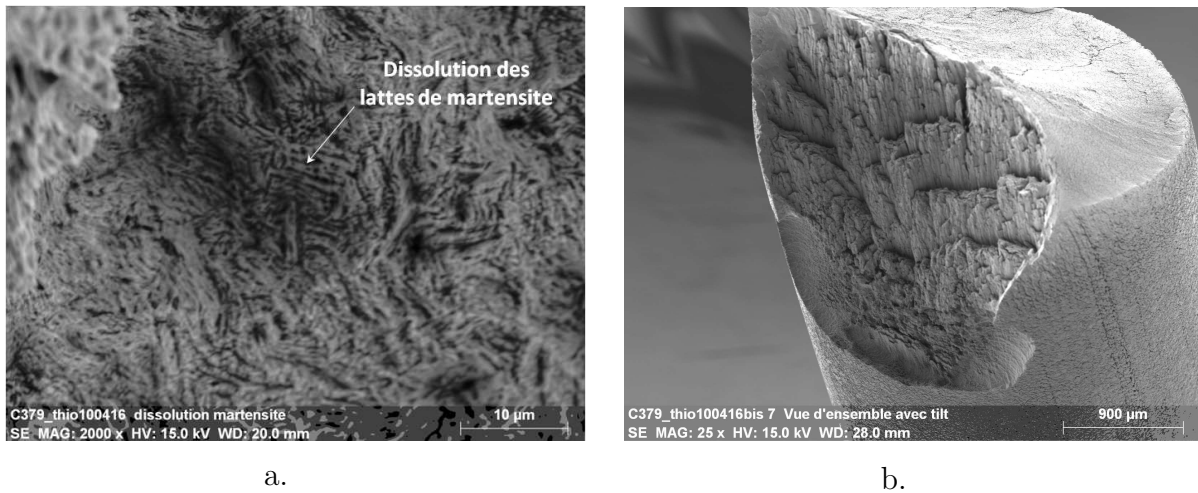


FIGURE 6.2 – Observation de la morphologie de la fissuration, a. cas de la zone I, b. déviation en mode mixte I et II

	a (μm)	K_{I-FpH} ($\text{MPa}\sqrt{m}$)
Essai n° 1	140	42
Essai n° 2	260	45
Essai n° 3	170	43

TABLEAU 6.2 – Valeur du facteur d'intensité de contrainte K_{I-FpH} calculé pour les trois essais réalisés sur la nuance austénitique 1.4310

Nuance duplex 1.4362

Comme indiqué précédemment, aucune rupture n'est survenue dans le cas de la nuance duplex. Cependant, après une semaine, on observe à la surface des fils des zones présentant une corrosion locale (piqûres) ou générale (Figure 6.3.a et b.). Une microfissuration semble se développer à partir de ces zones de corrosion¹. La réalisation de coupes longitudinales et transversales sur ces zones a permis de lever ce doute et nous indique effectivement la présence de microfissures au sein du fil. On notera la présence de nombreuses microfissures dont la taille ne dépasse pas $50\mu\text{m}$ (Figure 6.4.a.). Cependant, un nombre de microfissures plus restreint peut atteindre une longueur comprise entre 100 et $200\mu\text{m}$. Ces microfissures présentent une déviation rapide vers le sens longitudinal du fil (Figure 6.4.b.).

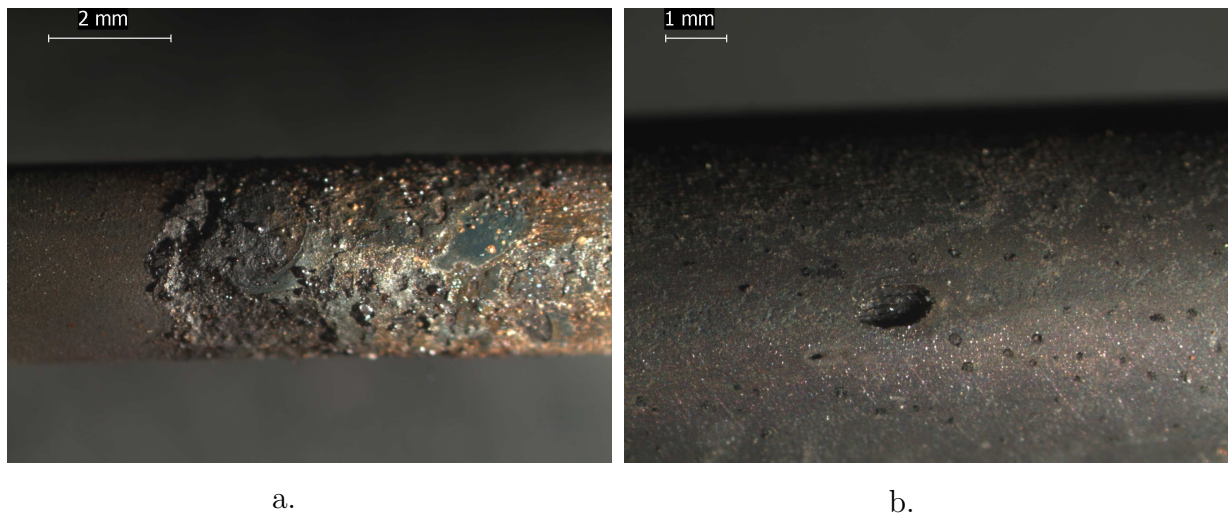


FIGURE 6.3 – Zones de corrosion observées à la surface du fil de nuance 1.4362 après 1 semaine d'essai, a. corrosion par plaques de dissolution générale, b. corrosion par piquê

1. Les observations présentées sont caractéristiques des deux essais réalisés

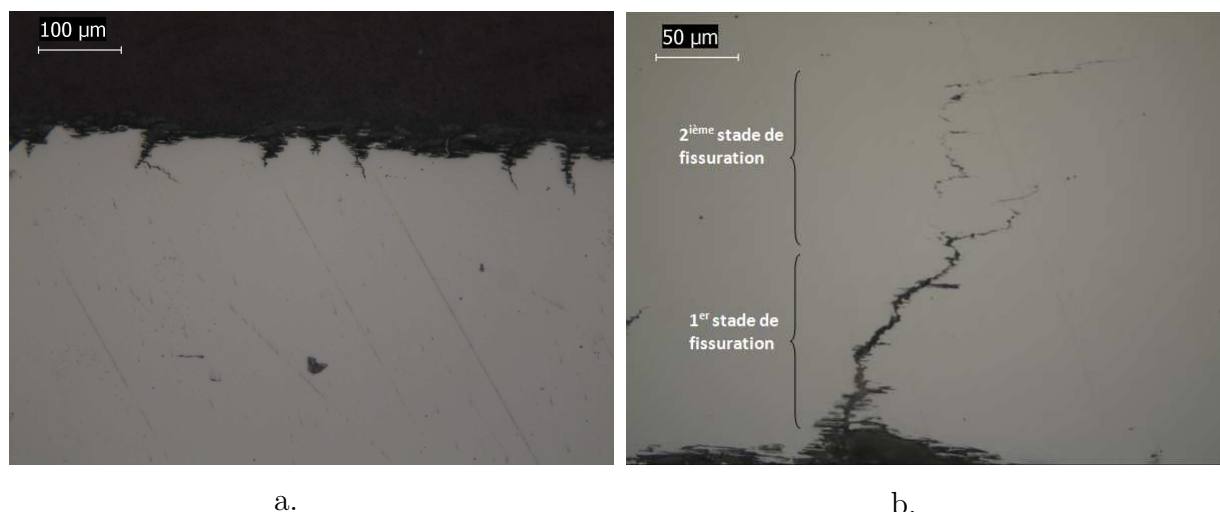


FIGURE 6.4 – Observation de la microfissuration obtenue sur la nuance duplex 1.4362 après une semaine d'essai, a. microfissuration de faible taille, b. microfissuration plus développée

L'effet de l'orientation de la microstructure sur le chemin de la microfissure est donc, comme dans le cas de la nuance austénitique, visible sur la nuance duplex. L'observation au MEB de ces microfissures nous renseigne sur leur morphologie. On remarque ainsi deux tendances :

- la microfissuration se propage dans un premier temps dans les deux phases ($\gamma + \alpha'$ en clair et ferrite α en sombre). Lors de cette phase de propagation, la phase ferritique semble être plus atteinte par la corrosion. Ceci engendre la formation de "lattes" perpendiculaires au sens de propagation de la microfissure (Figure 6.5),
- lorsque la taille de la microfissure augmente, la microfissuration semble se propager préférentiellement aux joints de grains α/γ ou dans la phase $\gamma + \alpha'$ (Figure 6.6).

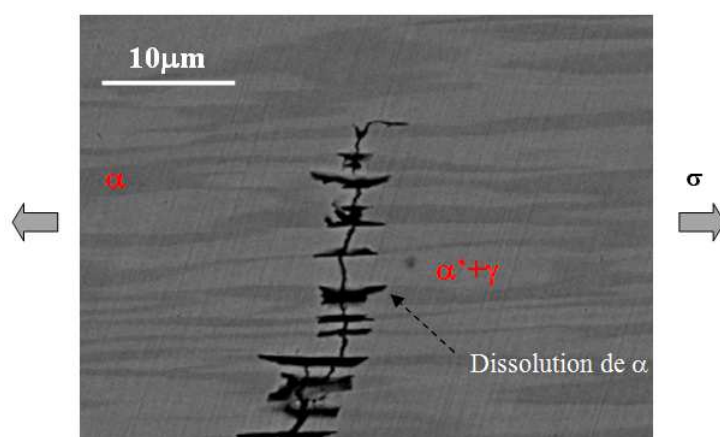


FIGURE 6.5 – Observation au MEB en mode électron rétrodiffusés du premier stade de microfissuration pour la nuance duplex 1.4362

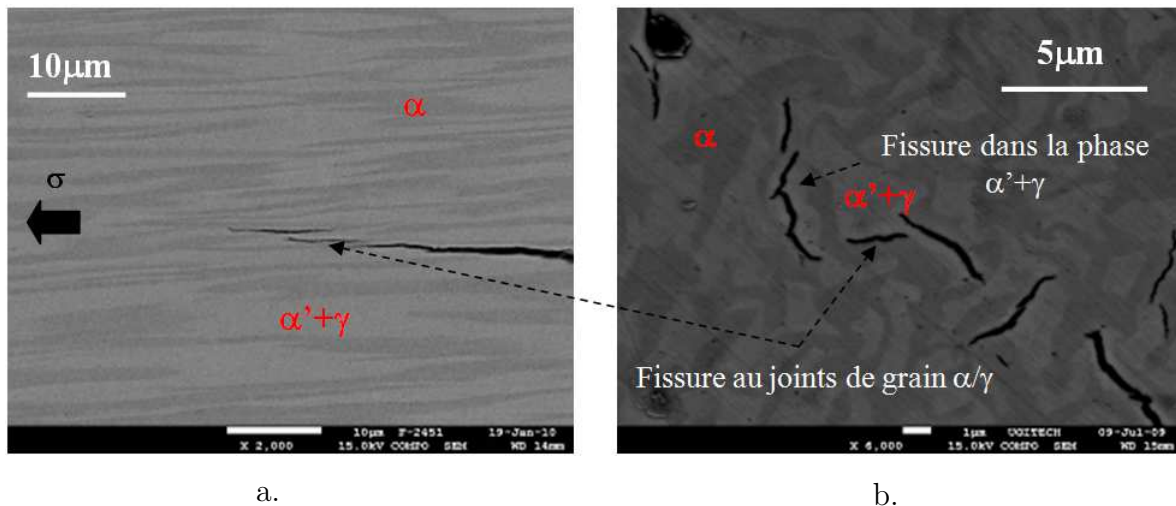


FIGURE 6.6 – Microfissuration observée loin de la surface du fil, a. sens longitudinal, b. sens transversal

Pour expliquer la morphologie du premier stade de la fissuration, nous avons fait comme hypothèse que la phase ferritique est dissoute préférentiellement, ce qui peut être justifié par les points suivants : (i) la morphologie de la fissuration est proche de celle rencontrée après les essais de traction lente, dont les conditions favorisent le phénomène de corrosion sous contrainte, (ii) lorsque, comme pour notre essai, la contrainte appliquée ne dépasse pas la limite d'élasticité du matériau, la phase ferritique protège cathodiquement la phase austénitique [44] et est donc susceptible de se corroder préférentiellement, (iii) plus les lèvres de la fissures sont proches de la surface du fil, plus leur temps d'exposition à la solution corrosive est important car elle correspondent au premier instant de la fissuration. Ceci pourrait expliquer la baisse progressive de l'amplitude de la dissolution de la phase ferritique au cours de l'avancée de la fissure (figure 6.4).

Lorsque la taille de la fissure augmente, la contrainte subie localement par le matériau est susceptible de dépasser la limite d'élasticité. Aussi, la protection de l'austénite par la ferrite n'existe probablement plus. D'autre part, la diffusion des espèces corrosives (O_2 , SCN^-) en fond de fissure étant de plus en plus difficile [146], il est probable qu'à ce stade, l'avancée de la fissure soit majoritairement due à l'effet fragilisant de l'hydrogène. La Figure 6.6 illustre le fait que cette dernière se propage préférentiellement dans la phase claire, c'est-à-dire la phase austénite/martensite, et aux joints de grains α/γ . La propagation aux joints de grains α/γ pourrait être reliée au phénomène de piégeage de l'hydrogène. En effet, Turnbull et Hutchings [47] ont observé que les joints de grains α/γ constituent des sites de piégeages responsables en grande partie de la faible diffusion de l'hydrogène au sein d'une nuance duplex. L'accumulation locale de l'hydrogène au niveau de ces pièges favorise alors la fragilisation du métal. La présence de martensite d'écrouissage au sein de la phase austénitique est également probablement responsable de sa fissuration. La diffusion élevée et la faible solubilité de l'hydrogène au sein de la martensite est en effet en faveur du développement de la fragilisation par hydrogène. De nombreux auteurs [63, 104, 64] considèrent ainsi que l'augmentation de la sensibilité des nuances austénitiques écrouies instables est due à la formation de la martensite d'écrouissage. En revanche, il est étonnant de ne pas observer de fissuration dans la phase ferritique qui, de part sa structure cubique centrée, présente les mêmes coefficients de diffusion et de solubilité de l'hydrogène

que la phase martensitique. Ce point reste encore à expliquer à l'issue de ce travail.

Lors de l'essai au thiocyanate d'ammonium, nous venons de voir qu'il est probable que deux mécanismes influent sur la fissuration des deux nuances d'aciers inoxydables : (i) un mécanisme de corrosion sous contrainte incluant une étape de dissolution, (ii) la fragilisation du matériau par l'hydrogène. Ainsi, de manière à observer uniquement l'effet de l'hydrogène sur le type de fissuration des deux nuances étudiées, nous avons choisis de réaliser une série d'essais complémentaires présentant les deux étapes suivantes : (1) *chargement en hydrogène* ($\sigma=0$) dans le milieu simulant le béton présenté précédemment (cf. chapitre 2) : dans cette configuration, le matériau est protégé cathodiquement donc ne se corrode pas, (2) *traction à vitesse rapide* : la vitesse de traction a été choisie pour éviter une perte trop importante de la partie diffusible de l'hydrogène pendant le chargement mécanique [147].

6.3 Effet d'un chargement cathodique en hydrogène

6.3.1 Influence du temps de chargement et de la concentration en thiocyanate d'ammonium

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des paramètres temps et concentration en thiocyanate d'ammonium $[\text{NH}_4\text{SCN}]$ sur la quantité d'hydrogène absorbée au sein des deux nuances. La concentration en thiocyanate d'ammonium ($[\text{NH}_4\text{SCN}]=5\text{g.L}^{-1}$) a été choisie après analyse de la littérature [148, 149] et dans l'optique de se démarquer de la concentration importante (250g.L^{-1}) rencontrée dans l'essai normalisé au thiocyanate d'ammonium, qui est peu réaliste. Cette première étape a pour but de déterminer des conditions d'essai susceptibles d'engendrer la fragilisation par hydrogène des aciers inoxydables étudiés. Différents chargements ont ainsi été réalisés sans contrainte puis un dosage de l'hydrogène absorbé est ensuite réalisé. Pour référence, des dosages d'hydrogène ont été réalisés sur des échantillons n'ayant pas subis de chargement. Les résultats obtenus montrent que la nuance duplex présente 0,8ppm² d'hydrogène contre 2,6ppm pour la nuance austénitique.

Pour caractériser l'effet de ces différentes conditions sur la quantité d'hydrogène absorbé, nous avons choisis deux représentations différentes basée sur : (i) la quantité totale d'hydrogène absorbée, notée $[\text{H}]_{\text{absorbé}}$ et s'exprimant en ppm, et (ii) le ratio $\frac{m_{\text{H absorbée}}}{m_{\text{H formé}}}$, avec $m_{\text{H absorbée}}$ la quantité en g d'hydrogène pénétrant de la métal et $m_{\text{H formé}}$ la quantité d'hydrogène formée par réduction de l'eau. Pour calculer la **masse de dihydrogène formée**, nous avons utilisé la loi de Faraday³ qui s'exprime sous la forme :

$$m_{\text{H}_2} = \frac{M_{\text{H}_2} \times Q_{\text{H}_2}}{nF} \quad \xrightarrow{Q_{\text{H}_2} = \int_0^{t_c} i_c dt = i_c \times t_c} \quad m_{\text{H}_2} = \frac{M_{\text{H}_2} \times i_c \times t_c}{nF} \quad (6.3)$$

avec M_{H_2} la masse molaire du dihydrogène ($=2\text{g.mol}^{-1}$), i_c l'intensité du courant appliqué en A, t_c le temps du chargement en seconde, n le nombre d'électrons échangés pour

2. Toutes les concentrations de ce paragraphe données en ppm sont relative à des ppm massique et non atomique. On a alors l'équivalence : 1ppm d'hydrogène $\Leftrightarrow$ 1g d'hydrogène pour 10^6g d'acier

3. Nous avons considéré un rendement de 100% pour la réaction de réduction de l'eau : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

produire une mole de dihydrogène ($n=2$) et F le nombre de Faraday ($=96485\text{C.mol}^{-1}$).

La **masse d'hydrogène pénétrant au sein du matériau** est déduite de la valeur $[H]_{\text{absorbé}}$ donnée en ppm et en considérant la masse totale de l'échantillon utilisé pour le dosage de l'hydrogène. La conversion se fait en utilisant la formule :

$$[H]_{\text{absorbé}}^g = 10^{-6} \times m_{\text{échantillon dosé}} \times [H]_{\text{absorbé}}^{\text{ppm}} \quad (6.4)$$

avec $[H]_{\text{absorbé}}^g$ la quantité d'hydrogène absorbée en g, $m_{\text{échantillon dosé}}$ la masse de l'échantillon utilisé pour le dosage d'hydrogène et $[H]_{\text{absorbé}}^{\text{ppm}}$ la quantité d'hydrogène absorbée en ppm.

Les figures 6.7.a et b. présentent les courbes $[H]_{\text{absorbé}}=f(t_c)$ pour les deux concentrations en thiocyanate d'ammonium NH_4SCN . Ces deux figures montrent que pour les deux nuances, la quantité d'hydrogène pénétrant dans le matériau augmente avec le temps de chargement. Une fragilisation plus importante est donc attendue lorsque le temps augmente, comme l'observent Chou et al. [67] pour la nuance duplex 1.4462 en milieu 26wt% NaCl (pH=2). Cependant, bien que non testé dans le cadre de notre étude, l'augmentation de la quantité d'hydrogène avec le temps devient généralement plus faible au bout d'un temps t donné. Wang et al. [148] observent ainsi, sur une nuance d'acier au carbone AISI4135 à hautes caractéristiques mécaniques ($R_m=1450\text{MPa}$), qu'au bout de 72 heures, l'augmentation de la quantité d'hydrogène diffusible augmente plus lentement avec le temps (milieu utilisé : 0,1N NaOH avec $i_c=0,03\text{mA.cm}^{-2}$). Ce comportement peut être dû à une homogénéisation progressive de la concentration en hydrogène au sein du matériau. Un phénomène de saturation du matériau en hydrogène (diffusible et piégé) est probablement à prévoir pour des temps plus longs.

Les Figure 6.7.a et b. montrent que l'ajout d'une concentration en thiocyanate d'ammonium de 5g.L^{-1} n'engendre pas d'effet sur la quantité d'hydrogène absorbée au sein du matériau. Ce point se retrouve en considérant l'évolution du rapport $\frac{m_{H \text{ absorbée}}}{m_{H \text{ formé}}}$ en fonction de $[\text{NH}_4\text{SCN}]$ (cf. Figure 6.8). Quelque soit la concentration en thiocyanate d'ammonium, sa valeur reste proche de $3,5 \cdot 10^{-2}\%$ dans le cas de la nuance duplex contre $5 \cdot 10^{-3}\%$ pour la nuance austénitique. Il est probable que dans notre cas, l'effet du thiocyanate d'ammonium soit masqué par l'important courant cathodique imposé ($i_c=20\text{mA.cm}^{-2}$) qui est équivalent à une pression en dihydrogène élevée. Cette pression peut être calculée à l'aide de la fugacité f_{H_2} [33] (cf. équation 1.14). Brass et al. [150] montrent ainsi qu'un chargement cathodique ($i=50\text{mA.cm}^{-2}$) dans une solution contenant $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de NaOH à 95°C correspond à une pression équivalente en dihydrogène de 10000bars. Cette valeur de pression est bien supérieure à celles rencontrées dans le cas de chargement gazeux.

La forte pression équivalente en dihydrogène peut aussi expliquer la quantité importante d'hydrogène pénétrant au sein des deux nuances étudiées en seulement 24 ou 48 heures. Sur ce point, les résultats montrent une forte dépendance de la quantité d'hydrogène absorbée avec la microstructure. Ainsi, après 48 heures de chargement, la nuance austénitique présente une concentration en hydrogène absorbé proche de 5ppm massique contre 35ppm massique pour la nuance duplex. Ceci est probablement dû à une diffusion de l'hydrogène plus élevée au sein de la nuance duplex. En effet, le coefficient de diffusion de l'hydrogène est plus important dans une structure cubique centrée (ferrite et martensite) que dans une structure cubique à face centrée (austénite) [33, 35]. Aussi, avec

respectivement 85% (50% α + 35% α') et 30% de phase cubique centrée au sein de la nuance duplex et de la nuance austénitique, le coefficient de diffusion de l'hydrogène sera probablement plus élevé pour la nuance duplex que pour la nuance austénitique.

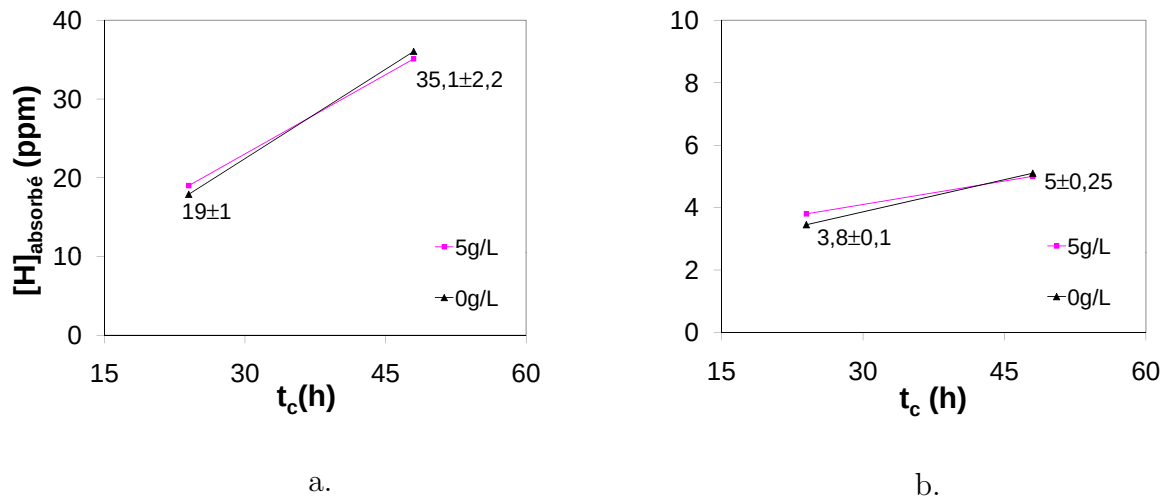


FIGURE 6.7 – Evolution de la quantité d'hydrogène absorbé en fonction du temps d'essai et de la concentration en thiocyanate d'ammonium NH_4SCN , a. cas de la nuance duplex 1.4362, b. cas de la nuance austénitique 1.4310

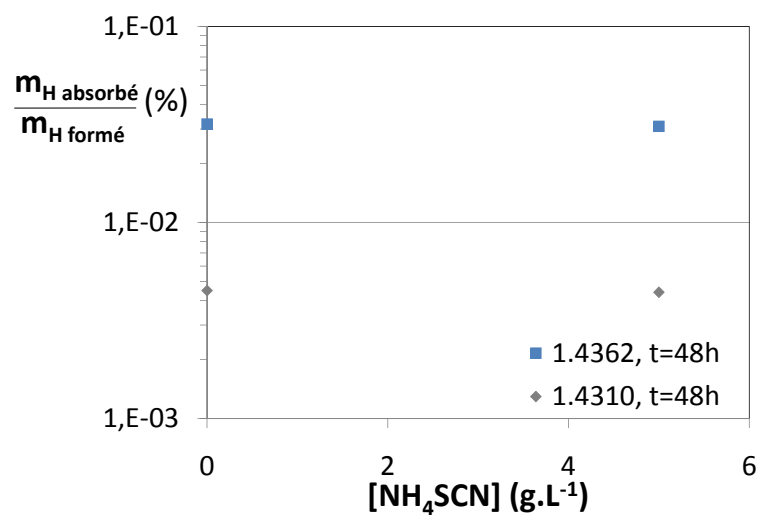


FIGURE 6.8 – Evolution du ratio $\frac{m_{\text{H absorbé}}}{m_{\text{H formé}}}$ en fonction de $[\text{NH}_4\text{SCN}]$ ($t=48$ h)

Pour étudier l'effet de l'hydrogène sur le faciès de rupture des deux nuances, nous avons alors considéré une concentration nulle en thiocyanate d'ammonium. D'autre part,

un temps de chargement de 48h a été choisi de manière à faire pénétrer une quantité importante d'hydrogène dans le matériau, notamment dans le cas de la nuance austénitique qui, dans les mêmes conditions de chargement, présente un taux d'hydrogène 5 à 7 fois inférieur à celui de la nuance duplex. Selon les données de la littérature, ces taux sont susceptibles d'engendrer la fragilisation par hydrogène des aciers étudiés. Dans le cas de la nuance duplex 1.4462 non écrouie, Zakroczymski et al. [118], observent une baisse de la ductilité du matériau dès une concentration en hydrogène de 5ppm. Cette valeur est à nuancer, étant donné l'écrouissage des deux nuances étudiées, qui est susceptible de diminuer ce seuil [63, 117].

6.3.2 Effet de l'hydrogène sur la rupture des deux nuances

Après 48h de chargement dans un milieu simulant le béton carbonaté ($\text{pH}=8$) sans thiocyanate d'ammonium ($i_c=20\text{mA.cm}^{-2}$), nous avons réalisé des essais de traction à une vitesse de 10mm.min^{-1} . La comparaison des courbes de traction obtenues pour des échantillons chargés et non chargés est présentée figures 6.9.a et b. Bien que le chargement cathodique appliqué induit une grande quantité d'hydrogène absorbée ($[\text{H}]_{\text{absorbé}}^{1.4362}=35\text{ppm}$ et $[\text{H}]_{\text{absorbé}}^{1.4310}=5\text{ppm}$), on peut observer dans les deux cas que la perte de propriétés mécaniques est très faible voire inexistante pour les deux nuances étudiées (voir aussi tableau 6.3). Ceci peut être en parti expliqué en observant les faciès de rupture obtenus après chargement en hydrogène.

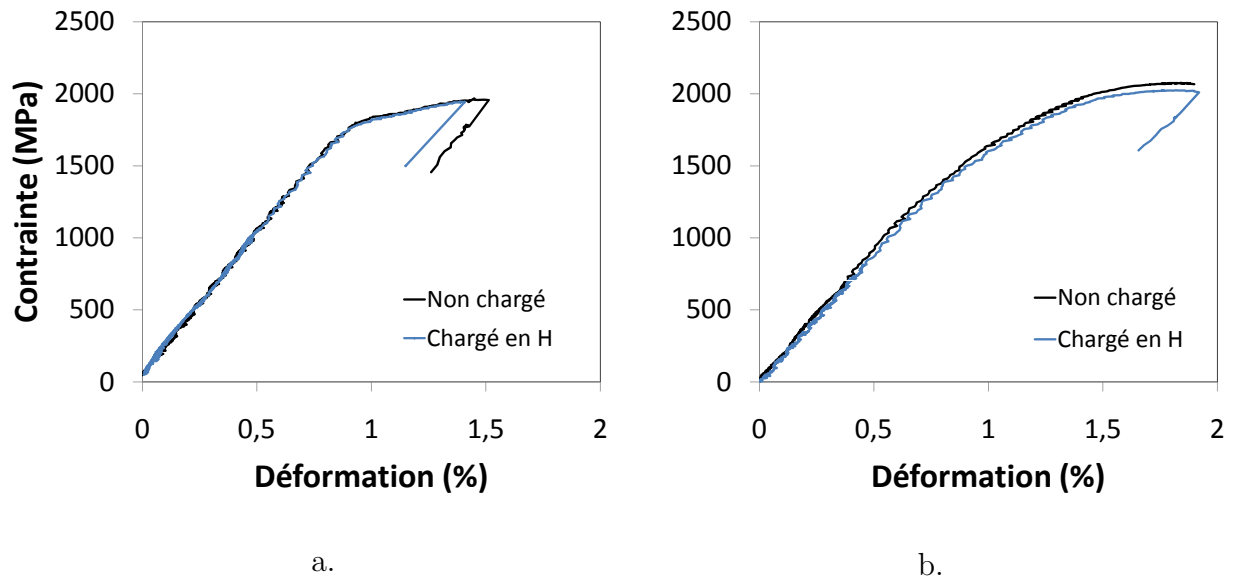


FIGURE 6.9 – Effet du chargement en hydrogène sur les courbes de traction obtenues, a. cas de la nuance duplex 1.4362, b. cas de la nuance austénitique 1.4310

Nuance	État	R_m (MPa)	$R_{p0,1}$ (MPa)	A% (%)
1.4362	Non chargé	1960	1850	1,51
	Chargé en H ($[H]_{\text{absorbé}}=35\text{ppm}$)	1940	1850	1,4
1.4310	Non chargé	2075	1650	1,9
	Chargé en H ($[H]_{\text{absorbé}}=5\text{ppm}$)	2020	1650	1,9

TABLEAU 6.3 – Evolution des caractéristiques mécaniques avant et après chargement en hydrogène

Les Figures 6.10 et 6.11 présentent les faciès de rupture obtenus pour les deux nuances chargées ou non chargées en hydrogène. On peut observer, dans le cas des deux nuances, qu’une grande partie du faciès de rupture présente un aspect ductile (zone B), ce qui suggère qu’au niveau de ces zones : (i) l’hydrogène n’a pas eu le temps de diffuser ou, (ii) la quantité d’hydrogène présente est trop faible pour induire une fragilisation. En revanche, une zone, en périphérique, et dont la taille dépend de la nuance considérée, présente un aspect fragile indiquant un effet probable de l’hydrogène (zone A sur les figures 6.10.b. et 6.11.b.). La taille de cette zone est proche de $50\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$ pour, respectivement, la nuance duplex et la nuance austénitique (figures 6.10.c. et 6.11.c.). Des observations de la surface des fils illustrent le fait que cette microfissuration est uniquement présente dans la zone de rupture du fil, c’est-à-dire là où la contrainte a été la plus importante par apparition du phénomène de striction. Cependant, malgré la présence de nombreuses microfissures, leur taille semble trop faible pour induire une modification macroscopique des caractéristiques mécaniques. Ces résultats et ceux décrits au paragraphe précédent suggèrent qu’une grande quantité d’hydrogène est présente en proche surface.

En étudiant le chargement par voie gazeuse ou cathodique d’un acier inoxydable AISI316L, Brass et al. [150] ont observé une influence du mode de chargement sur la répartition de l’hydrogène. Ainsi, les auteurs montrent qu’un chargement par voie cathodique engendre une répartition hétérogène de l’hydrogène avec une concentration plus importante en surface. De plus, la diffusion de l’hydrogène au sein de nuances écrouies est rendue difficile par la présence de nombreux sites de piégeage comme les dislocations [65, 66] ou les microvides [68] créés par le tréfilage. Pour avoir une estimation de la quantité d’hydrogène piégé, nous avons réalisé le même chargement ($i_c=20\text{mA.cm}^{-2}$, $t=48\text{h}$), dans le même milieu mais le dosage a été effectué 2 semaines après⁴. Les résultats obtenus (cf. Tableau 6.4) montrent qu’une grande quantité d’hydrogène est piégée au sein des deux nuances, comme le prévoit la littérature. Il est donc probable que dans notre cas, une combinaison des deux phénomènes décrits précédemment (mode de chargement et piégeage) ralentissent la propagation à coeur de l’hydrogène.

4. L’hydrogène dosé est alors l’hydrogène piégé de façon irréversible

Nuance	$[H]_{\text{référence}}$ (ppm)	Chargement en hydrogène	
		$[H]_{\text{total}}$ (ppm)	$[H]_{\text{piégé}}$ (ppm)
1.4362	0,8	35	16
1.4310	2,6	5	3,5

TABLEAU 6.4 – Concentration en hydrogène piégé au sein des deux nuances

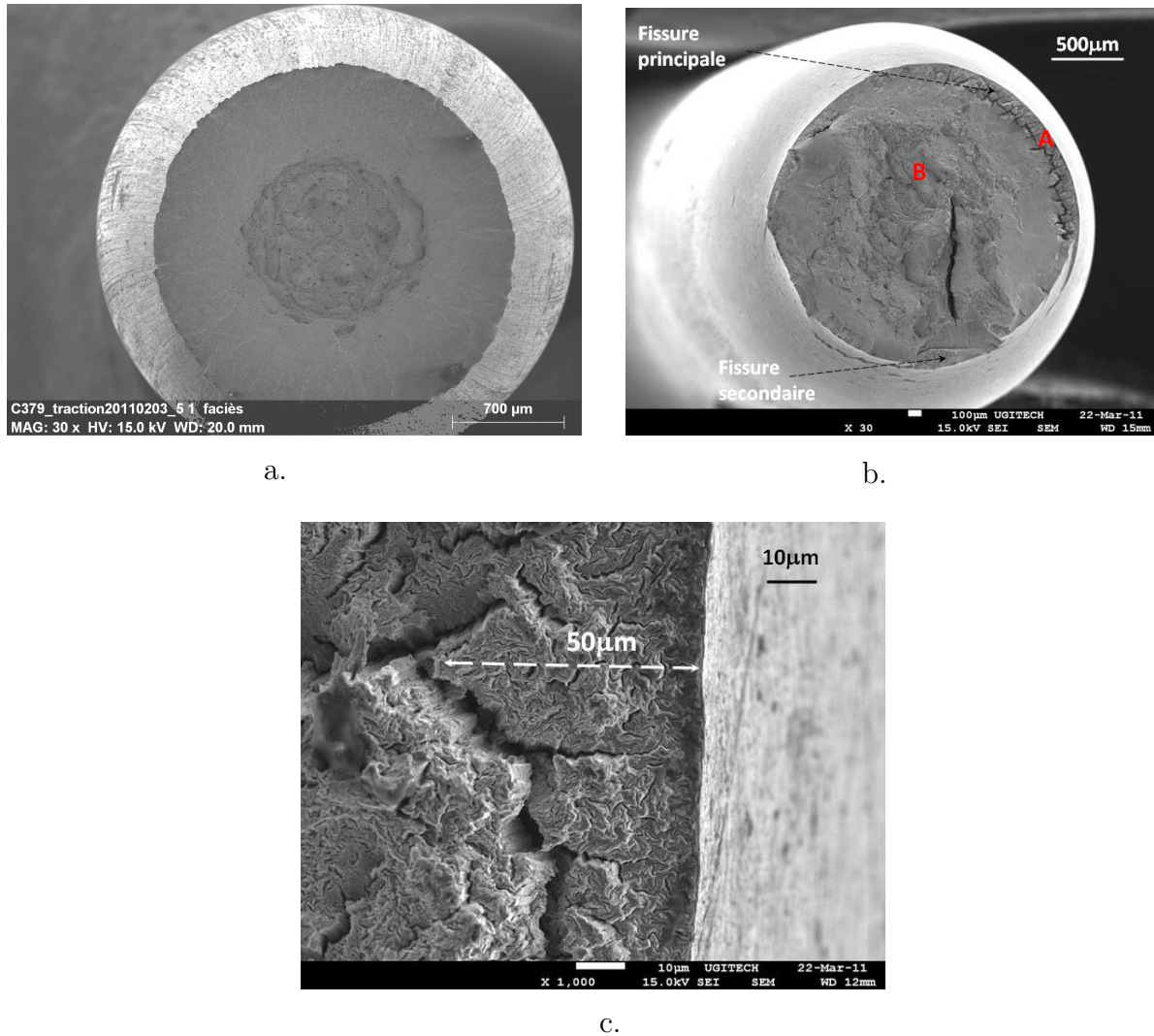


FIGURE 6.10 – Faciès de rupture obtenu dans le cas de la nuance duplex 1.4362, a . avant chargement en H, b. après chargement en hydrogène, c. zoom de la zone A présentant un aspect fragile

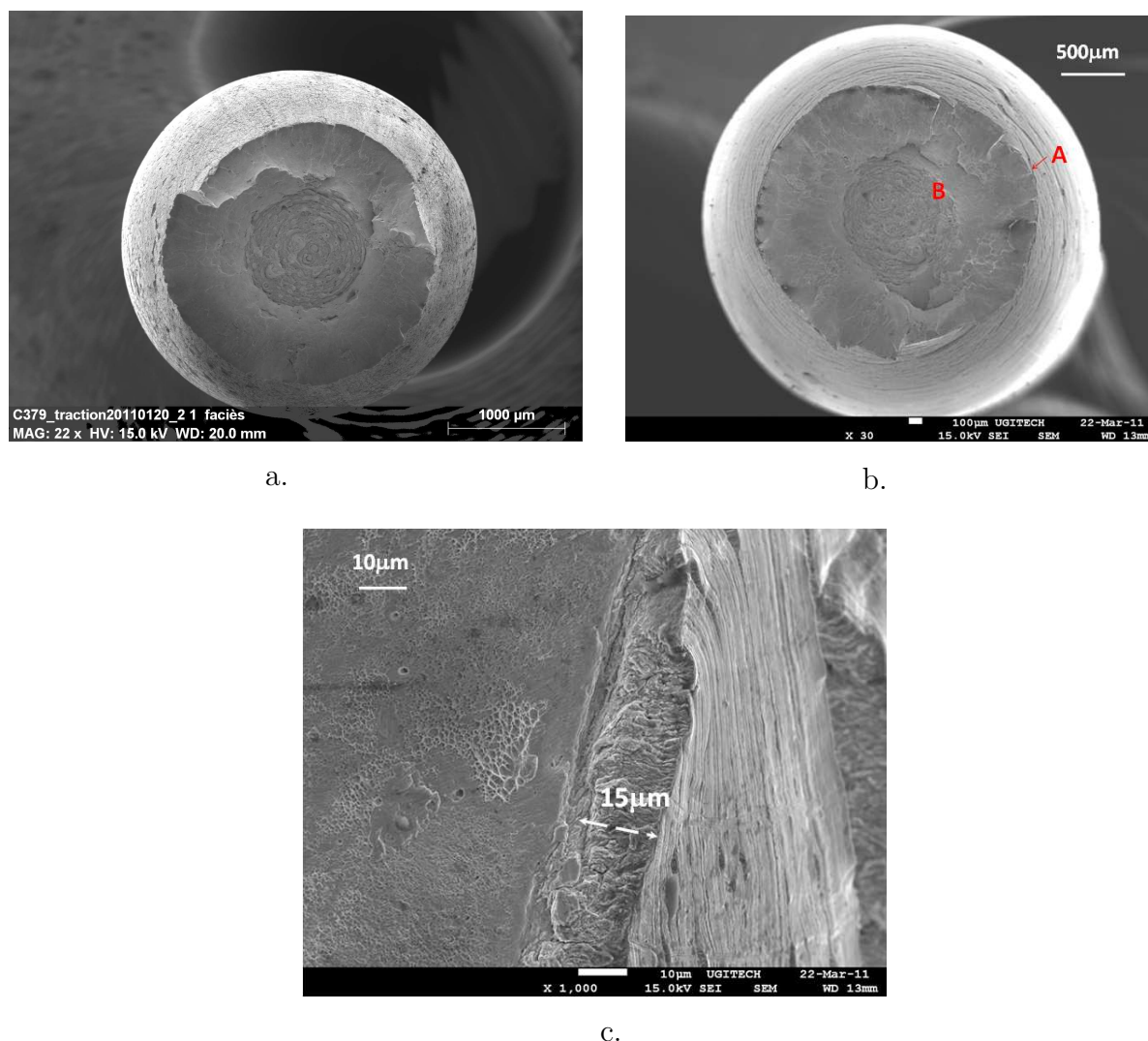
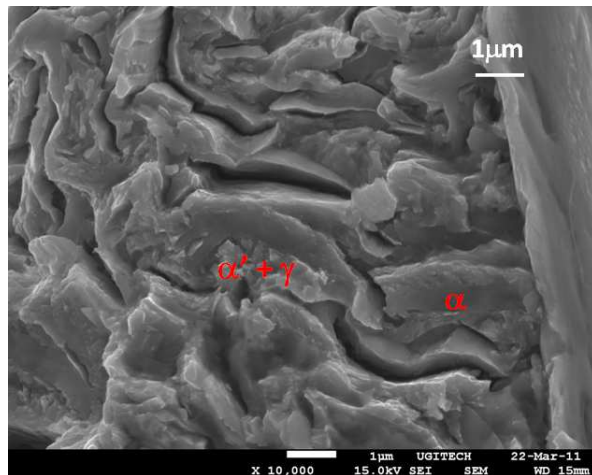


FIGURE 6.11 – Faciès de rupture obtenu dans le cas de la nuance austénitique 1.4310, a . avant chargement en H, b. après chargement en hydrogène, c. zoom de la zone A présentant un aspect fragile

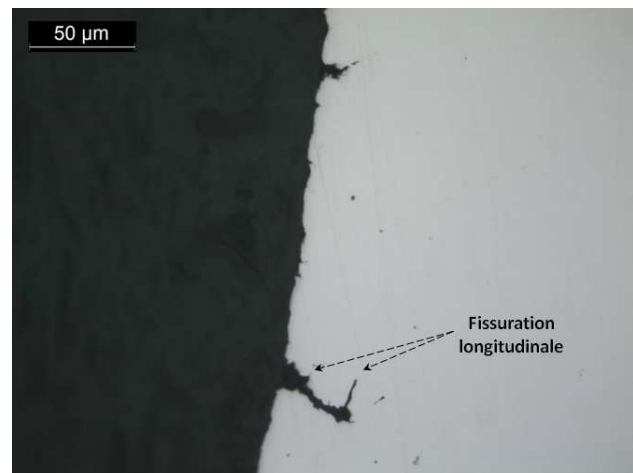
Le détail de l'effet fragilisant de l'hydrogène sur la nuance duplex est présenté figure 6.12.a. En plus de la microfissuration transversale, on notera la présence d'une microfissuration longitudinale (décohésion entre les grains) apparaissant entre certains grains (figures 6.12.a et b.). Ceci suggère, comme dans le cas de la microfissuration observée après les essais au thiocyanate d'ammonium, la présence d'une concentration plus importante en hydrogène à ces endroits. Dans la phase ferritique, la microfissuration se fait par clivage, ce qui est en accord avec la littérature [36, 49, 144]. Au sein des grains d'austénite, la morphologie de la microfissure est rugueuse. Une observation plus fine de cette microfissuration montre qu'elle semble adopter la forme des lattes de martensite (cf. Figure 6.12.c.), ce qui indique un effet probable de cette dernière dans le processus de fragilisation par hydrogène.

Dans le cas de la nuance austénitique, la fragilisation par l'hydrogène se manifeste par une microfissuration de type transgranulaire (cf. Figure 6.13). On observe ainsi la

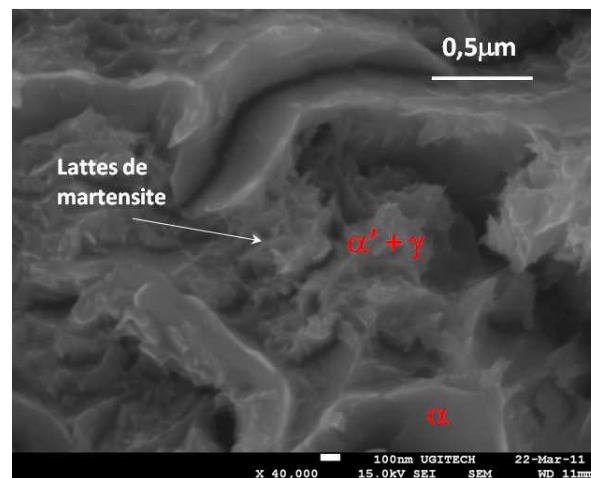
présence d'une morphologie à facette de clivage dont la taille est variable. La présence de lattes de martensite d'écrouissage, qui constituent des chemins de diffusion préférentiels pour l'hydrogène, engendre la formation de zones présentant des facettes de clivage plus fines. La déformation de la phase austénitique est aussi susceptible d'engendrer ce type de relief plus accidenté [151].



a.



b.



c.

FIGURE 6.12 – Observation de la microfissuration due à l'hydrogène pour la nuance duplex 1.4362, a. détail de la zone A, b. observation en coupe longitudinale de la microfissuration, c. détail de la microfissuration au sein de la phase $\gamma + \alpha'$

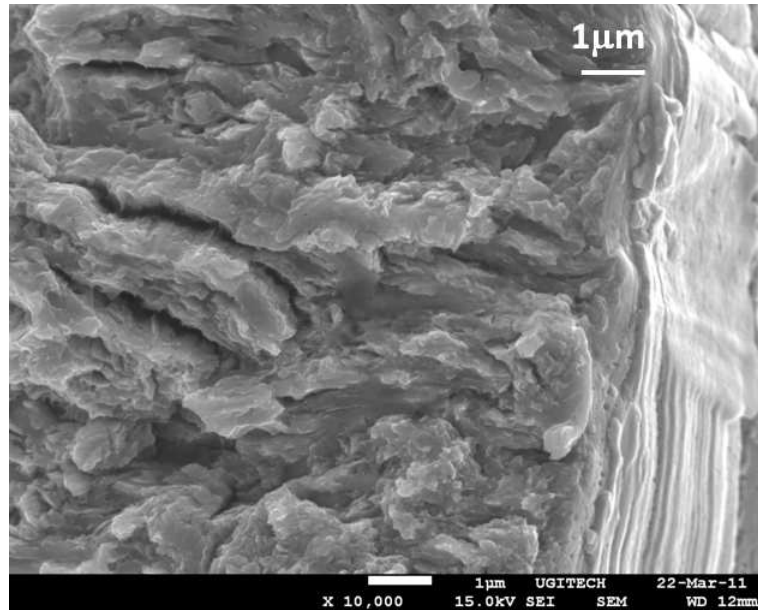


FIGURE 6.13 – Détail à fort grandissement de la zone A dans le cas de la nuance austénitique

6.4 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier la résistance à la fragilisation par hydrogène des deux nuances d'aciers inoxydables étudiées. On a ainsi pu observer que dans le cas de l'essai au thiocyanate d'ammonium, la nuance austéno-ferritique présente une résistance (caractérisée par un temps avant rupture t_{rupture}) plus importante que la nuance austénitique. Cependant, cette résistance semble associée à deux mécanismes, agissant lors de l'essai au thiocyanate d'ammonium : (i) un mécanisme incluant une phase de dissolution (CSC forme anodique), (ii) un mécanisme de fragilisation par hydrogène. Ceci est confirmé par les essais de traction après chargement dans le domaine cathodique. Pour ces essais, les zones fragilisées par l'hydrogène présentent des faciès différents, ne montrant pas de dissolution de la martensite d'écrouissage (cas de la nuance 1.4310), ou de la phase ferritique (cas de la nuance 1.4362).

Après chargement cathodique, l'observation des zones les plus atteintes par l'hydrogène a aussi permis une première compréhension de son cheminement au sein des deux nuances. Ainsi, il semble que les lattes de martensite constituent des chemins préférentiels de diffusion de l'hydrogène. La fragilisation de la nuance austénitique, famille de nuances reconnues comme très résistantes à la FpH. [34], serait ainsi associée à la formation de la martensite d'écrouissage pendant le tréfilage. Dans le cas de la nuance duplex, la fissuration semble aussi favorisée par la martensite. Dans les deux cas, une grande quantité d'hydrogène peut être localisée dans une faible épaisseur, traduisant la présence de nombreux pièges caractéristiques des fils tréfilés (dislocations, vides) [65, 66, 68]. Cependant, notre étude n'a pas permis de déterminer leur nature.

Conclusions générales

L'utilisation des aciers inoxydables dans le domaine du génie civil constitue un nouvel axe de développement dans l'optique d'augmenter la durée de vie des ouvrages. Leur intérêt en tant qu'armature de béton armé (armatures dites "passives") a déjà pu être observé dans des applications réelles. On citera par exemple la réhabilitation de la digue de la mosquée de Casablanca à l'aide d'armatures de béton armé de nuance duplex 1.4462 (%Mo=3%). Dans le cas du pont *Stonecutters* en Chine, cette même nuance est utilisée en tant qu'enveloppe de protection contre la corrosion de la partie supérieure des pylônes [96]. En revanche, bien que les opérations de maintenances associées à une éventuelle pathologie soient plus pointues et plus coûteuses, aucune utilisation en précontrainte n'existe à ce jour. Certaines études récentes sur ce sujet montrent cependant que cette idée suscite un intérêt croissant.

Ce travail a pour objectif de caractériser une nuance d'acier inoxydable duplex faiblement alliée et présentant de hautes caractéristiques mécaniques, compatibles avec une utilisation dans le domaine de la précontrainte. Cette caractérisation est centrée sur les trois grands phénomènes de corrosion qui peuvent être rencontrés sur ouvrages : (i) la corrosion par piqûres, (ii) la corrosion sous contrainte induite par les chlorures et, (iii) la fragilisation par hydrogène. Pour comparaison, une nuance d'acier inoxydable austénitique est aussi étudiée dans le cadre de cette étude.

Les deux nuances d'aciers inoxydables étudiées ont été tréfilées puis détensionnées thermo-mécaniquement. Le suivi des caractéristiques mécaniques au cours de ces deux étapes indique qu'elles sont nécessaires au respect du cahier des charges de la norme ISO15630-3, relative aux aciers de précontrainte. Le tréfilage, et notamment la transformation $\gamma \rightarrow \alpha'$ associée, n'engendre pas de modifications de la résistance de la nuance duplex en corrosion par piqûres. En revanche, le traitement thermique de détensionnement thermo-mécanique induit, notamment dans le cas de la nuance duplex 1.4362, une baisse significative de cette résistance. Ceci est probablement dû, d'une part, à la formation d'une couche d'oxyde riche en fer lors du traitement thermique de détensionnement (nuances 1.4362 et 1.4310), et, d'autre part, à la formation d'une fine précipitation de nitrure de chrome Cr_2N (nuance 1.4362). L'étude montre que la résistance à la corrosion par piqûres de la nuance austénitique, dont la température de détensionnement est plus faible, est moins affectée par cette étape. Deux voies de "restauration" de la résistance à la corrosion par piqûres ont été testées sur la nuance duplex. Ainsi, l'association d'un décapage chimique et d'un temps de détensionnement plus faible, semblent permettre une restauration complète. Néanmoins, hormis le tréfilage des fils, les différentes étapes de préparation ont été réalisées à l'échelle du laboratoire. Ce qui restreint la validité des résultats obtenus. Aussi, une étude similaire, associée à un détensionnement réalisé à l'échelle industrielle, pourrait constituer une extension intéressante. D'autre part, comme le suggère Moser et al. [86], la géométrie des câbles (toron) doit aussi être prise en considération car elle peut induire une baisse de la résistance à la corrosion par piqûre proche de 67%.

Les essais de traction lente réalisés ont un double objectif. Le premier, concerne la mise en évidence du phénomène de corrosion sous contrainte induite par les chlorures dans un

milieu simulant le béton. Le second est lié à la comparaison du comportement des deux nuances vis-à-vis de ce phénomène. La première partie de l'étude révèle que, dans le cas de la nuance austénitique 1.4310, l'apparition de la microfissuration correspond à une vitesse de déformation proche de 4.10^{-8}s^{-1} . Une comparaison avec la littérature existante indique que cette valeur de vitesse de déformation est plus faible, d'un ou deux ordres de grandeur, que celles rencontrées sur des nuances moins fortement tréfilées ou non tréfilées [134, 112, 152]. L'étude réalisée suggère que, pour les aciers étudiés, le temps d'immersion dans la solution corrosive constitue un facteur important dans le développement de la corrosion sous contrainte. Pour les deux nuances, les observations réalisées montrent que le développement de la microfissuration semble favorisé, au moins en partie, par la présence de la martensite d'écrouissage. L'étude de l'effet de la température sur le développement de la CSC suggère que le choix du paramètre caractérisant l'endommagement est important. De même, le classement des deux nuances étudiées en fonction de leur résistance à la CSC est fortement influencé par ce choix. La comparaison de deux nuances présentant une microstructure et des caractéristiques mécaniques différentes semble constituer une des limites de l'essai de traction lente. Pour compléter cette étude, et de manière à vérifier le classement des nuances obtenu à l'aide de l'essai de traction lente, une série d'essais à charge constante pourrait être envisagée.

De part leur microstructure différente, les deux nuances étudiées ne présentent pas la même résistance à la fragilisation par hydrogène. Les observations réalisées semblent indiquer que l'essai au thiocyanate d'ammonium de la norme ISO15630-3 engendre l'apparition de deux mécanismes différents : (i) un mécanisme incluant une phase de dissolution (CSC forme anodique), (ii) un mécanisme de fragilisation par hydrogène. La comparaison des deux nuances vis-à-vis du phénomène de fragilisation par hydrogène est donc délicate à l'aide de cet essai. Ceci d'autant plus que ce milieu est très éloigné des conditions réelles rencontrées sur ouvrages. En revanche, un chargement en hydrogène important peut être réalisé par maintien des échantillons dans le domaine cathodique, où la réduction de l'eau engendre la formation de dihydrogène. Cette étude semble indiquer un effet de la martensite d'écrouissage sur le développement de la fragilisation due à l'hydrogène. Bien que l'étude n'ait pas permis de le mettre en évidence, cette fragilisation est aussi probablement liée à la présence importante de pièges pour l'hydrogène qui, dans le cas de nuances écrouies, peuvent être associée à des micro-vides [68]. En revanche, malgré la présence de microfissures dues à l'hydrogène, une très faible modification des caractéristiques mécaniques est observée. Ce qui peut être lié à une faible pénétration de l'hydrogène durant le temps de chargement choisi, réalisé à contrainte nulle. Un complément de cette étude pourrait ainsi être réalisé à l'aide de l'essai de traction lente, qui, en combinant chargement en hydrogène et chargement mécanique, est susceptible d'engendrer une pénétration de l'hydrogène plus importante. D'autre part, l'observation du piégeage de l'hydrogène au sein des deux nuances pourrait constituer une aide dans l'interprétation des faciès de rupture obtenus.

L'ensemble de la démarche adoptée nous a permis d'avoir un premier aperçu du comportement, vis-à-vis de la corrosion sous contrainte et de la fragilisation par hydrogène, de nuances d'aciers inoxydables à hautes caractéristiques mécaniques. Pour une application en précontrainte, ces données constituent une base importante pour justifier l'intérêt, dans certains cas, de l'utilisation des aciers inoxydables. Cependant, ces données restent à valider à l'échelle industrielle.

Annexes

Annexe A

Comportement en relaxation de contrainte des deux nuances

A.1 Montage expérimental

Lorsqu'un acier est fortement tendu sous une déformation constante, comme c'est le cas pour une armature de précontrainte [72], sa tension diminue progressivement avec le temps : on parle de relaxation de contrainte. De manière à assurer une compression suffisante du béton dans le temps, il est nécessaire que cette relaxation ne soit pas trop importante. La connaissance du comportement des deux nuances d'acier inoxydable étudiées vis-à-vis de ce phénomène est donc essentielle. Les recommandations de la norme ISO15630-3 [80] indiquent que le pourcentage de relaxation de contrainte¹ noté ρ ne doit pas dépasser 4,5% pour un temps d'essai de 1000 heures et lorsque la contrainte initiale est égale à $0,8\sigma_m$.

Dans le cadre de notre étude, les essais de relaxation de contrainte ont été réalisés à $20^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$, comme le préconise la norme. Le contrôle de la température d'essai est particulièrement important car celle-ci influence fortement le phénomène de relaxation de contrainte [72]. Le montage utilisé est présenté schématiquement sur la Figure A.1. La contrainte subie par le matériau est imposée à l'aide de masselottes et d'un bac de billes de verre. Le poids total étant multiplié par 50 par effet levier de manière à atteindre les charges importantes souhaitées. Lors de l'essai, la déformation du fil doit rester constante. Pour cela, elle est mesurée à l'aide d'un extensomètre relié à un capteur dont la précision est de l'ordre du micromètre. Ainsi, tout écart d'allongement engendré par la relaxation du fil sera compensé par une diminution du poids imposé par ouverture de la micro-vanne. La mesure au cours de l'essai du poids délesté permet de remonter à la baisse de contrainte associée.

1. Le pourcentage de relaxation ρ est donné par la relation :

$$\rho = \frac{\sigma_0 - \sigma(t)}{\sigma_0} \times 100 \quad (\text{A.1})$$

avec σ_0 la contrainte initiale (soit $0,8\sigma_m$) et $\sigma(t)$ la contrainte au temps t

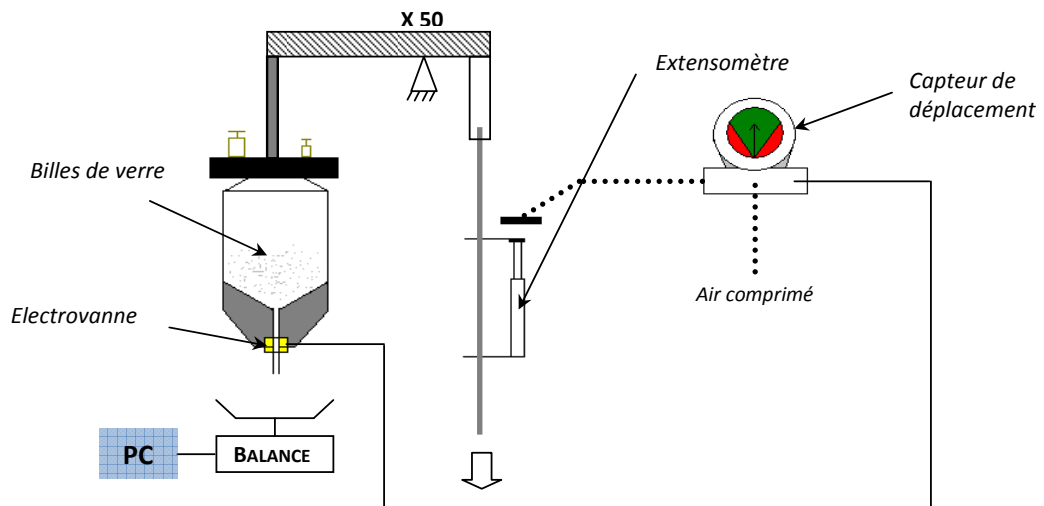


FIGURE A.1 – Présentation sous forme de schéma du montage expérimental utilisé pour les essais de relaxation de contrainte

A.2 Résultats obtenus

Dans un premier temps, de manière à modéliser les courbes obtenues, les résultats ont été présentés sous la forme de courbes $\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = f(t)$ avec $\sigma(t)$ la contrainte au temps t et σ_0 la contrainte initiale. La Figure A.2 présente ces courbes pour les deux nuances étudiées dans le cadre de la thèse. On peut observer que dans les deux cas, la contrainte diminue très peu pendant les 500 heures d'essai. Ce qui suggère une très bonne résistance des deux nuances vis-à-vis de la relaxation de contrainte.

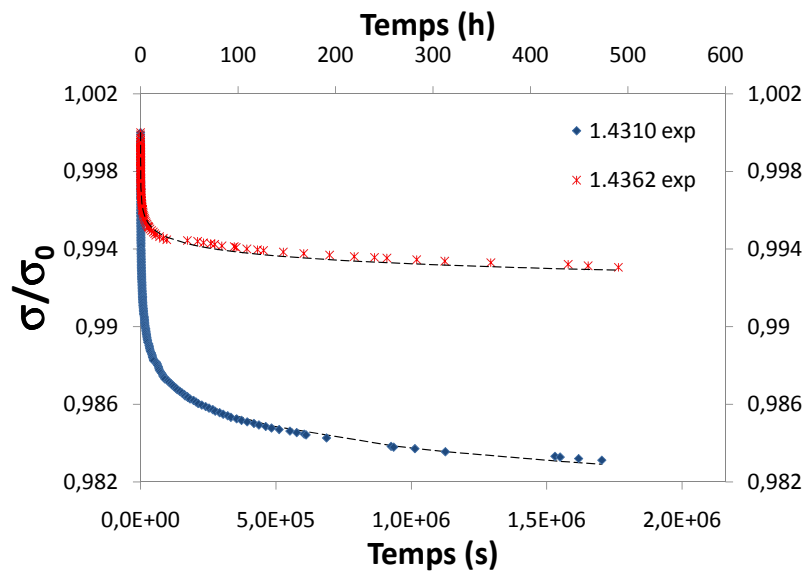


FIGURE A.2 – Evolution du paramètre $\frac{\sigma(t)}{\sigma_0}$ en fonction du temps

L'estimation du pourcentage de relaxation à 1000h a été réalisée en déterminant dans un premier temps la loi d'évolution de la contrainte au cours du temps. Les deux lois de relaxation rencontrées à 20°C sont essentiellement de deux types :

$$\textbf{Loi logarithmique : } \sigma(t) = \sigma_0 - a \cdot \ln(bt + 1) \quad (\text{A.2})$$

$$\textbf{Loi hyperbolique : } \sigma(t) = \sigma_i + K(t + a)^{-n} \quad (\text{A.3})$$

avec σ_0 la contrainte au temps $t=0$, t le temps, σ_i une contrainte limite, a , b , K et n des constantes à déterminer.

Pour vérifier si l'évolution expérimentale correspond à l'une ou l'autre de ces lois, Baur et Lehr [138] proposent la démarche suivante que nous avons adoptée pour notre étude. Pour un temps t suffisamment grand, les deux equations A.2 et A.3 peuvent s'écrire :

$$\sigma(t) \simeq \sigma_0 - a \cdot \ln(bt) \quad (\text{A.4})$$

$$\sigma(t) \simeq \sigma_i + K(t)^{-n} \quad (\text{A.5})$$

Ce qui donne, en dérivant ces deux équations et en passant au logarithmes :

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = -\frac{a}{t} \implies \log\left(-\frac{d\sigma(t)}{dt}\right) = A - \log(t) \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = -nKt^{-(n+1)} \implies \log\left(-\frac{d\sigma(t)}{dt}\right) = B - (n+1)\log(t) \quad (\text{A.7})$$

avec A et B des constantes. Ainsi, si la pente de la courbe $\left(-\frac{d\sigma(t)}{dt}\right)=F(\log(t))$ est égale ou proche de 1, la relaxation obéit à une loi logarithmique. Dans le cas contraire, la loi est probablement de type hyperbolique.

Dans le cas des deux aciers étudiés, l'évolution des courbes $\left(-\frac{d\sigma(t)}{dt}\right)=F(\log(t))$ indiquent que la loi est de type logarithmique, contrairement à ce qui est observé pour les aciers de précontrainte [72, 153] ou inoxydables tréfilés [105]. La détermination des paramètres a et b de l'équation A.2 est réalisée en traçant $\Delta\sigma=\sigma_0-\sigma(t)$ en fonction du logarithme du temps. En effet, lorsque t est suffisamment grand :

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma(t) \simeq a \ln(bt) = a \ln(b) + a \ln(t) \quad (\text{A.8})$$

Les paramètres a et b calculés pour les deux nuances étudiées sont regroupés dans le Tableau A.1. Les courbes théoriques associées sont présentées en pointillés noirs sur la Figure A.2 En utilisant ces paramètres, nous avons pu estimer le taux de relaxation à 1000h que nous avons reporté sur les courbes $\rho=f(t)$ (cf Figure A.3). Celui-ci est égal à 0,75% et 1,75% pour respectivement la nuance duplex 1.4362 et la nuance austénitique

1.4310. Ces valeurs sont bien en-dessous de 4,5%. Cependant, bien que la loi théorique soit très proche du résultat expérimental, il est nécessaire de vérifier le calcul réalisé par des essais de relaxation de contrainte d'une durée de 1000h.

Nuance	a	b
1.4362	0,9095	0,098
1.4310	2,4225	0,0322

TABEAU A.1 – Paramètres a et b associés aux deux nuances étudiées

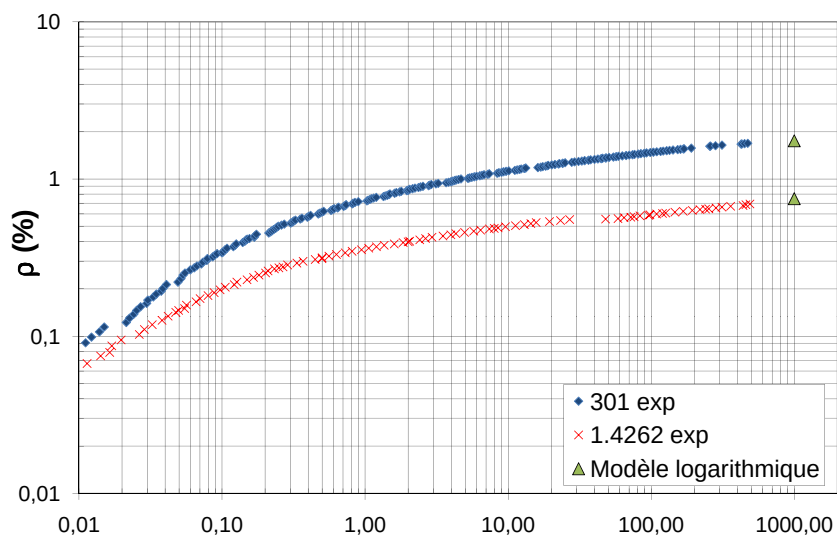


FIGURE A.3 – Evolution du pourcentage de relaxation ρ en fonction du temps

Annexe B

Attaques chimiques réalisées

Les deux attaques chimiques réalisées pour observer la microstructure des deux nuances sont basées sur le principe de l'électrolyse (cf. Figure B.1). Les milieux utilisés ainsi que les conditions imposées sont présentées dans le Tableau B.1. L'attaque électrochimique permet de mettre en évidence les joints de grains dans les aciers inoxydables austénitiques. L'attaque à la soude colore la ferrite en bleu ou brun tout en laissant l'austénite incolore

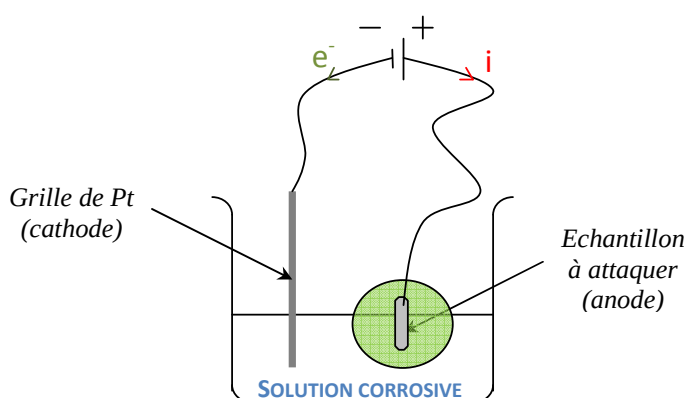


FIGURE B.1 – Principe des attaques chimiques par électrolyse

	Attaque électronitrique	Attaque à la soude
Solution	- 97mL H ₂ O - 533mL HNO ₃	- 100mL H ₂ O - 20g NaOH
Conditions imposées	$i=20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$V=3\text{V}$
Temps d'attaque (s)	10-30	10

TABEAU B.1 – Présentation des attaques chimiques réalisées pour révéler la microstructure des deux nuances étudiées

Table des figures

1.1	Diagramme de Pryce et Andrews donnant la structure des aciers inoxydables laminés en fonction de leur composition [6]	5
1.2	Courbes de traction correspondantes aux différentes familles d'acier inoxydable [9]	6
1.3	Classement des grandes familles d'aciers inoxydables en fonction de leur résistance mécanique et en corrosion [8]	7
1.4	Représentation schématique de la configuration d'une piqure	8
1.5	Paramètres intervenants dans l'apparition de la CSC	10
1.6	Étapes du mécanisme de CSC par dissolution anodique	11
1.7	Corrélation entre la vitesse de fissuration mesurée lors d'essais de CSC et (a) le courant de dissolution anodique [26], (b) la déformation en pointe de fissure $\dot{\epsilon}_{ct}$ [25]	11
1.8	Étapes du mécanisme de clivage induit par un film [28]	12
1.9	Principe du mécanisme proposé par Galvele [29]	13
1.10	Type de faciès observé sur la nuance 316 après rupture dans une solution de $MgCl_2$ à 153°C [32]; a.avance de la fissure par clivage discontinu, b.propagation réalisée par micro cisaillement (formation de chevrons).	14
1.11	Schématisation de la propagation de la fissuration selon le modèle d'interaction corrosion plasticité [32]; a.configuration de la pointe de fissure sans corrosion, b.effet de la corrosion sur la plasticité	14
1.12	Influence de la température sur : (a)le coefficient de diffusion [34], (b) le coefficient de solubilité de l'hydrogène [35] dans le fer α et γ	16
1.13	Schématisation des différents mécanismes de fragilisation par hydrogène [38]; (a) cas où il n'y a pas fissuration, (b) cas où il y a pénétration d'hydrogène et fissuration	17
1.14	Effet de la teneur en nickel sur la résistance à la CSC de nuances d'aciers inoxydables, (a) en milieu $MgCl_2$ à 150°C [40], (b) en milieu 22% NaCl à 105°C [41]	18
1.15	Effet du Mo sur la résistance de nuances austénitiques et duplex en milieu $MgCl_2$ [42]	19
1.16	Comparaison de la résistance à la CSC d'une nuance duplex 21Cr8Ni2.5Mo et de nuances de compositions correspondant aux phase ferritiques et austénitiques. Essais réalisés à charge constante en milieu 44% $MgCl_2$ à 153°C	20
1.17	Fissuration observée sur une nuance duplex (éprouvette type "U-Bend") en milieu LiCl à 150°C [39]	21
1.18	Facteurs contribuant à la grande résistance des nuances duplex vis à vis de la CSC [45]	21
1.19	Propagation de la fissuration due à l'hydrogène, a. fissuration "classique" après traction lente en milieu 26% NaCl (pH=2) et $E_{imposé}=-1500mV_{ECS}$ [49], b. zoom sur la fissuration à l'interface α/γ après traction lente sous $p_{H_2}=30bar$ [36] . . .	23
1.20	Approche thermodynamique de la formation de la martensite au dessus et en dessous de M_s [51]	24
1.21	Effet de la stabilité de l'austénite sur l'augmentation de $Rp_{0,2\%}$ par écrouissage. Schéma modifié provenant de [52]	24

1.22	Evolution du potentiel de piquûre en fonction du taux d'écrouissage à froid pour les nuances (a) 304L et (b) 316L [54]. Les nombres en couleur représentent le taux de martensite d'écrouissage associé à l'état considéré.	25
1.23	Evolution du nombre de piquûres en fonction du taux de déformation dans le cas de la nuance 304 [57]	26
1.24	Déviation de la fissuration sur une ligne de glissement. Cas de la nuance 304L en milieu HCL à 1mol.L^{-1}	27
1.25	Comportement en corrosion sous contrainte de la nuance duplex 25Cr6Ni2Mo : effet du taux d'écrouissage [62]	28
1.26	Diffusion de l'hydrogène au sein du matériau pour deux tailles de grain différentes [66]	29
1.27	Effet de la vitesse de déformation sur l'allongement à rupture (UEL) des deux nuances étudiées [67]	29
1.28	Effet de la répartition de l'hydrogène au sein de la nuance duplex 2205 sur la fissuration observée, a. répartition de l'hydrogène après 40% de déformation [68], b. type de fissuration observée sur la nuance duplex 2205 [67]	30
1.29	Système de pont en fonction de la portée [71]	31
1.30	Principe de la précontrainte	32
1.31	Microstructure des fils de précontrainte	33
1.32	Mauvaise injection des gaines de précontrainte : manifestation sur site	34
1.33	Diagramme E-pH du fer en milieu aqueux : effet de la carbonatation sur la stabilité des armatures	35
1.34	Amorçage et propagation de la fissuration sous contrainte des aciers de précontrainte	37
1.35	Domaine d'utilisation des aciers inoxydables [98]	38
1.36	Etude de nuances d'aciers inoxydables en milieu béton (C35/45) présentant un taux de chlorure de 2%	39
1.37	Mécanismes proposés par Wu et al. [105][104] pour expliquer les ruptures observées. a. cas de la CSC induite par les Cl^- , b. cas de la fragilisation par hydrogène	41
1.38	Observation de l'effet de l'hydrogène sur la nuance 1.4436 après 500h de test FIP puis traction ($\dot{\epsilon} = 10^{-7} \text{s}^{-1}$)	42
2.1	Microstructure dans le sens longitudinal des deux nuances avant tréfilage; a. cas de la nuance duplex 1.4362, b. cas de la nuance austénitique 1.4310	47
2.2	Principe d'une tréfileuse multi-passes [79]	48
2.3	Conditions appliquées lors du traitement thermique des deux nuances, a. évolution de la température (cas du duplex), b. paramètres du traitement thermique pour les deux nuances	49
2.4	Evolution de la contrainte au cours du détensionnement thermomécanique dans les zones du fil initialement en traction et en compression	49
2.5	Courbe de polarisation pour la solution d'étude réalisée sur électrode de Pt à 23°C	51
2.6	Effet du potentiel sur la susceptibilité à la CSC d'un acier inoxydable en milieu acide	52
2.7	Principe du montage trois électrodes	53
2.8	Exemple de courbe de polarisation obtenue en milieu chloruré	54
2.9	Présentation de l'échantillon utilisé pour les essais de corrosion par piquûres	54
2.10	Evolution de la contrainte au cours du temps pour les différents types d'essais de corrosion sous contrainte existants, schéma modifié provenant de [114]	55
2.11	Effet de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ sur la longueur moyenne $\bar{a}$ des fissures secondaires observées sur un acier au carbone ($\text{pH}=9$ et $E_{\text{imposé}}=-100\text{mV}_{\text{ECS}}$) [116]	56
2.12	Effet du potentiel sur le comportement de la nuance 1.4310 en traction lente	57
2.13	Présentation du montage expérimental utilisé pour les essais de traction lente, a. bâti de traction complet, b. cellule de corrosion ¹	58

2.14	Présentation de l'échantillon utilisé pour les essais de corrosion sous contrainte	59
2.15	Polissage grossier de l'enrobage pour atteindre la zone d'observation souhaitée	61
2.16	Rayonnement et signaux produits par la sonde électronique	62
2.17	Principe de l'analyse XPS	63
3.1	Étapes de préparation des deux nuances étudiées	67
3.2	Courbes d'écrouissage de la nuance duplex 1.4362	68
3.3	Courbes d'écrouissage de la nuance austénitique 1.4310	68
3.4	Courbes de traction nominale et rationnelle pour les deux nuances étudiées, a. nuance duplex 1.4362, b. nuance austénitique 1.4310	69
3.5	Evolution du taux de martensite d'écrouissage en fonction de la déformation imposée	70
3.6	Microstructure, dans le sens longitudinal, de la nuance austénitique 1.4310 tréfilée	72
3.7	Microstructure, dans le sens transversal, de la nuance austénitique 1.4310 tréfilée	72
3.8	Microstructure, dans le sens longitudinal, de la nuance duplex 1.4362 obtenue après tréfilage	73
3.9	Microstructure de la nuance duplex 1.4362 obtenue par attaque à la soude, a. sens longitudinal, b. sens transversal	73
3.10	Courbes de traction nominale avant et après le traitement thermique de détensionnement, a. nuance duplex 1.4362, b. nuance austénitique 1.4310	74
3.11	Spectre XPS correspondant à la surface du fil de nuance 1.4310 non détensionnée	75
3.12	Evolution des caractéristiques mécaniques des deux nuances en fonction des étapes de préparation	76
4.1	Présentation de la démarche choisie pour l'étude électrochimique des deux nuances étudiées	79
4.2	Effet du tréfilage sur l'évolution de la courbe de polarisation de la nuance duplex 1.4362	80
4.3	Courbes de polarisation pour les deux nuances tréfilées présentant un état de surface poli	81
4.4	Bilan des données extraites des courbes de polarisation pour les deux nuances	82
4.5	Effet de l'état de surface des deux nuances tréfilées, a. cas de la nuance duplex 1.4362, b. cas de la nuance austénitique 1.4310	83
4.6	Rugosités R_a et R_z associées aux états de surface brut et poli des nuances tréfilées, a. valeurs mesurées, b. paramètres pour la mesure de R_a	84
4.7	Courbes de polarisation des deux nuances après le traitement thermique et présentant un état de surface poli. On remarque que la résistance de la nuance 1.4362 est plus faible que celle de la nuance 1.4310.	85
4.8	Effet du traitement thermique dans le cas des nuances présentant un état de surface poli, a. cas de la nuance duplex 1.4362, b. cas de la nuance austénitique 1.4310	86
4.9	Etude de la précipitation apparue au sein de la nuance duplex lors du traitement thermique de détensionnement, a. observation au MET au grandissement $\times 150000$, b. cliché de diffraction des rayons X associée à la précipitation observée	86
4.10	Effet de l'état de surface des deux nuances traitées thermiquement, a. cas de la nuance duplex 1.4362, b. cas de la nuance austénitique 1.4310	88
4.11	Effet du traitement thermique en surface, a. cas de la nuance duplex 1.4362, b. cas de la nuance austénitique 1.4310	89
4.12	Effet du décapage sur la forme de la courbes de polarisation	90
4.13	Effet du temps de détensionnement sur la forme de la courbe de polarisation de la nuance duplex 1.4362	92
4.14	Comparaison des courbes de polarisation des deux nuances d'aciers inoxydables avec celle d'un acier de précontrainte au carbone	93

5.1	Faciès de rupture observé pour les trois vitesses de déformations étudiées	98
5.2	Effet de la vitesse de déformation imposée sur la valeur de R_m et de ε_{rupt}	99
5.3	Effet du milieu corrosif l'allure de la courbe de traction, a. $\dot{\varepsilon}=10^{-6}s^{-1}$, b. $\dot{\varepsilon}=2.10^{-7}s^{-1}$, c. $\dot{\varepsilon}=4.10^{-8}s^{-1}$	101
5.4	Evolution du paramètres R_ε en fonction de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ et formes des faciès de rupture associées	102
5.5	Evolution des paramètres Q et Q_t en fonction de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$. La valeur du paramètre Q_t ne semble pas dépendre de la vitesse de déformation imposée	104
5.6	Courbe $J=f(\varepsilon)$ pour $\dot{\varepsilon}=10^{-6}s^{-1}$	105
5.7	Courbe $J=f(\varepsilon)$ pour $\dot{\varepsilon}=2.10^{-7}s^{-1}$	106
5.8	Courbe $J=f(\varepsilon)$ pour $\dot{\varepsilon}=4.10^{-8}s^{-1}$	106
5.9	Observation du faciès de rupture pour $\dot{\varepsilon}=10^{-6}s^{-1}$	109
5.10	Observation du faciès de rupture pour $\dot{\varepsilon}=2.10^{-7}s^{-1}$, a. observation au MEB, b. observation au microscope optique	109
5.11	Observation au MEB du faciès de rupture pour $\dot{\varepsilon}=4.10^{-8}s^{-1}$, a. forme générale du faciès, b. agrandissement de la zone de propagation en mode mixte	110
5.12	Observation au microscope optique du faciès de rupture pour $\dot{\varepsilon}=4.10^{-8}s^{-1}$	110
5.13	Effet de la température sur la valeur de R_ε , a. nuance austénitique 1.4310, b. nuance duplex 1.4362	111
5.14	Courbes de traction lente dans l'air des deux nuances ($\dot{\varepsilon}=4.10^{-8}s^{-1}$)	113
5.15	Evolution de R_σ en fonction de la température et pour les deux nuances 1.4362 et 1.4310	113
5.16	Effet de la température sur le développement des microfissures de CSC dans le cas de la nuance austénitique 1.4310, a. faciès de rupture pour $T=50^\circ C$, b. agrandissement de la zone encadrée ($T=50^\circ C$), c. faciès de rupture pour $T=80^\circ C$, d. agrandissement de la zone encadrée ($T=80^\circ C$)	115
5.17	Effet de la température sur le développement des microfissures de CSC dans le cas de la nuance duplex 1.4362, a. faciès de rupture pour $T=50^\circ C$, b. agran- dissement de la zone encadrée ($T=50^\circ C$), c. faciès de rupture pour $T=80^\circ C$, d. agrandissement de la zone encadrée ($T=80^\circ C$)	116
5.18	Morphologie de la microfissuration apparue sur la nuance austénitique 1.4310 ($T=50^\circ C$)	117
5.19	Observation au MEB de la corrosion préférentielle des lattes de martensite d'écrouis- sage. Cas de la nuance austénitique 1.4310 pour $T=50^\circ C$	118
5.20	Morphologie de la microfissuration apparue sur la nuance duplex 1.4362 ($T=80^\circ C$), a. propagation en mode I et II, b. détail de la fissuration se propageant en mode II	119
5.21	Morphologie de la microfissuration de la nuance duplex 1.4362 observée au MEB.	119
6.1	Faciès de rupture obtenu après essai au thiocyanate d'ammonium dans le cas de la nuance austénitique 1.4310 ($t_{rupt}=100h$)	124
6.2	Observation de la morphologie de la fissuration, a. cas de la zone I, b. déviation en mode mixte I et II	125
6.3	Zones de corrosion observées à la surface du fil de nuance 1.4362 après 1 semaine d'essai, a. corrosion par plaques de dissolution générale, b. corrosion par piquûre .	126
6.4	Observation de la microfissuration obtenue sur la nuance duplex 1.4362 après une semaine d'essai, a. microfissuration de faible taille, b. microfissuration plus développée	127
6.5	Observation au MEB en mode électron rétrodiffusés du premier stade de micro- fissuration pour la nuance duplex 1.4362	127
6.6	Microfissuration observée loin de la surface du fil, a. sens longitudinal, b. sens transversal	128

6.7	Evolution de la quantité d'hydrogène absorbé en fonction du temps d'essai et de la concentration en thiocyanate d'ammonium NH_4SCN , a. cas de la nuance duplex 1.4362, b. cas de la nuance austénitique 1.4310	131
6.8	Evolution du ratio $\frac{m_{\text{H absorbée}}}{m_{\text{H formé}}}$ en fonction de $[\text{NH}_4\text{SCN}]$ (t=48h)	131
6.9	Effet du chargement en hydrogène sur les courbes de traction obtenues, a. cas de la nuance duplex 1.4362, b. cas de la nuance austénitique 1.4310	132
6.10	Faciès de rupture obtenu dans le cas de la nuance duplex 1.4362, a . avant chargement en H, b. après chargement en hydrogène, c. zoom de la zone A présentant un aspect fragile	134
6.11	Faciès de rupture obtenu dans le cas de la nuance austénitique 1.4310, a . avant chargement en H, b. après chargement en hydrogène, c. zoom de la zone A présentant un aspect fragile	135
6.12	Observation de la microfissuration due à l'hydrogène pour la nuance duplex 1.4362, a. détail de la zone A, b. observation en coupe longitudinale de la microfissuration, c. détail de la microfissuration au sein de la phase $\gamma+\alpha'$	136
6.13	Détail à fort grandissement de la zone A dans le cas de la nuance austénitique	137
A.1	Présentation sous forme de schéma du montage expérimental utilisé pour les essais de relaxation de contrainte	143
A.2	Evolution du paramètre $\frac{\sigma(t)}{\sigma_0}$ en fonction du temps	143
A.3	Evolution du pourcentage de relaxation ρ en fonction du temps	145
B.1	Principe des attaques chimiques par électrolyse	146

Liste des tableaux

1.1	Cahier des charges pour les aciers de précontrainte	34
1.2	Nuances étudiées par Wu [104]	40
1.3	Evolution de la valeur de $T^{\circ}C_{critique}$ en fonction du pH et de la nuance d'acier considérée [104]	41
2.1	Composition des deux nuances étudiées	46
2.2	Étapes de réductions lors du tréfilage des deux nuances 1.4362 et 1.4310	48
2.3	Potentiel thermodynamique de dégagement d'oxygène pour les trois températures étudiées	50
2.4	Paramètres à prendre en compte dans l'essai de traction lente	56
3.1	Caractéristiques mécaniques des nuances 1.4362 et 1.4310 avant et après tréfilage	69
3.2	Evolution du taux de martensite au cours du tréfilage	71
3.3	Caractéristiques mécaniques des nuance 1.4362 et 1.4310 avant et après le traitement thermique de détensionnement	74
3.4	Valeurs des ratios $\frac{Cr_{ox}}{Fe_{ox}}$ et $\frac{OH}{O}$ pour les différents états de surface des fils étudiés .	76
4.1	Paramètres déduits des courbes de polarisation pour les nuances austénitique et duplex à l'état tréfilé	84
4.2	Paramètres déduits des courbes de polarisation pour les nuances austénitique et duplex à l'état tréfilé et détensionné (état de surface poli)	87
4.3	Rugosités associées aux états de surface des nuances traitées thermiquement. On remarque qu'elles sont similaires à celles associées à l'état de surface des fils non détensionnés	88
4.4	Paramètres déduits des courbes de polarisation pour les nuances austénitique et duplex à l'état tréfilé et détensionné (état de surface brut)	89
4.5	Paramètres déduits des courbes de polarisation pour les nuances austénitique et duplex à l'état tréfilé	91
4.6	Composition chimique élémentaire, en % massique, de l'acier de précontrainte au carbone	92
4.7	Comparaison entre les deux nuances d'aciers inoxydable 1.4362 et 1.4310 et une nuance d'acier de précontrainte au carbone	93
5.1	Valeurs de J correspondant à la repassivation de la surface du fil dans le domaine I et pour les trois vitesses de déformations	107
5.2	Valeurs de Q et Q_t pour les différents domaines observés et vitesses de déformations imposées	107
6.1	Valeurs du temps à rupture pour les deux nuances d'aciers inoxydables étudiées. Pour comparaison, les résultats obtenus dans le cas d'un acier au carbone pour la précontrainte (fil de diamètre 5,5mm) sont donnés [1]	123

6.2	Valeur du facteur d'intensité de contrainte K_{IC-FpH} calculé pour les trois essais réalisés sur la nuance austénitique 1.4310	126
6.3	Evolution des caractéristiques mécaniques avant et après chargement en hydrogène	133
6.4	Concentration en hydrogène piégé au sein des deux nuances	134
A.1	Paramètres a et b associés aux deux nuances étudiées	145
B.1	Présentation des attaques chimiques réalisées pour révéler la microstructure des deux nuances étudiées	146

Références bibliographiques

- [1] M. Perrin. Etude et caractérisation par émission acoustique et mesures électrochimiques de la fragilisation par l'hydrogène des câbles de précontrainte. Application aux ouvrages d'art. Master's thesis, 2009.
- [2] V. Bouteiller. *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*, chapter Réhabilitation du béton armé dégradé. Traitements électrochimiques, pages 309–316. Presse polytechniques et universitaires romandes, 2007.
- [3] COST534. *New materials, systems, methods and concepts for prestressed concrete structures. Final report*, chapter Electrochemical maintenance and repair methods, pages 241–274. 2009.
- [4] V. Bouteiller. Traitement électrochimique de réalcanisation pour la réparation du béton armé dégradé par carbonatation. In *Les journées chimie du réseau des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, CETE de Lyon, 2009.
- [5] COST534. *New materials, systems, methods and concepts for prestressed concrete structures. Final report.*, chapter New methods for assessment and monitoring of prestressed concrete structures, pages 117–240. 2009.
- [6] P.-J. Cunat. Aciers inoxydables. critères de choix et structure. *Techniques de l'ingénieur*, C2254(M4540), 2000.
- [7] H. Sassoulas. Traitements thermiques des aciers inoxydables. *Techniques de l'ingénieur*, M1155(M1155), 1997.
- [8] M. Mantel. Différentes familles d'aciers inoxydables. lesquelles choisir ? In *Symposium. L'inox partenaire de l'eau*, 2007.
- [9] B. Van Hecke. The forming potential of stainless steel. Technical report, EuroInox, 2006.
- [10] M. Rouby et P. Blanchard. *Les aciers inoxydables*, chapter Propriétés physiques et mécaniques des aciers et alliages inoxydables, pages 109–138. Les éditions de physique, 1990.
- [11] C. Lemaitre et F. Dabosi B. Baroux. *Les aciers inoxydables*, chapter Corrosion par piqûres et corrosion caverneuse, pages 305–332. Les éditions de physique, 1990.
- [12] N.J. Laycock and R.C. Newman. Localised dissolution kinetics salt films and pitting potential. *Corrosion science*, 39(10-11) :1771–1790, 1997.
- [13] M. Mantel N. Kinsman R.P.Nogueira T.J. Mesquita, E. Chauveau. Anomalous corrosion resistance behavior of Mo-containing SS in alkaline media : the role of microstructure. *Materials chemistry and physics*, 126(3) :602–606, 2011.
- [14] I.-S. Lee S.-H.J. Jeon, S.-T. Kim and Y.-S. Park. Effects of sulfur addition on pitting corrosion and machinability behavior of super duplex stainless steels containing rare earth metals : Part 2. *Corrosion science*, 52(10) :3537–3547, 2010.

- [15] S. Bernhardsson. The corrosion resistance of stainless steels. In *Duplex stainless steels*, Beaune, 1991.
- [16] P.J. Uggowitzer L. Weber R. Magdowski H. Böhni R.A. Perren, T.A. Suter and M.O. Spiedel. Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments : investigations by means of a new microelectrochemical method. i. precipitation-free states. *Corrosion science*, 43(4) :707–726, 2001.
- [17] R.J. Chater B.M. Hutton M.P. Ryan, D.E. Williams and D.S. McPhall. Why stainless steel corrodes. *Nature*, 415 :770–774, 2002.
- [18] J. Cliff D.E. Williams, M.R. Kilburn and G.I.N. Waterhouse. Composition changes around sulphide inclusions in stainless steels, and implications for the initiation of pitting corrosion. *Corrosion science*, 52(11) :3702–3716, 2010.
- [19] S. Wessman U. Kivisäkk N. Sathirachinda, R. Pettersson and J. Pan. Scanning kelvin probe force microscopy study of chromium nitrides in 2597 super duplex stainless steel- implications and limitations. *Electrochimica Acta*, 56(4) :1792–1798, 2011.
- [20] A. Turnbull. Modelling of environment assisted cracking. *Corrosion science*, 36(6) :921–960, 1993.
- [21] D. Desjardins et R. Oltra, editor. *Corrosion sous contrainte : phénoménologie et mécanismes*. Les éditions de physiques, Bombannes, 1990.
- [22] P. Combrade. *Les aciers inoxydables*, chapter Corrosion sous contrainte et fatigue corrosion, pages 335–410. Les éditions de physique, 1990.
- [23] H.L. Logan. Film rupture mechanism of stress corrosion. *Journal of research of the national bureau of standard*, 48(2) :99–105, 1952.
- [24] F.P. Ford. *Corrosion sous contrainte : phénoménologie et mécanismes*, chapter Slip dissolution model, pages 307–344. Les éditions de physique, Bombannes, 1990.
- [25] F.P. Ford. Quantitative prediction of environmentally assisted cracking. *Corrosion*, 52(5) :375–395, 1996.
- [26] R. Kieselbach and J. Woodtli. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. *Engineering failure analysis*, 7(6) :427–450, 2000.
- [27] K. Sieradski and R. Newman. Brittle behavior of ductile metals during stress-corrosion cracking. *Philosophical magazine A*, 51(1) :95–132, 1985.
- [28] T. Cassagne. *Corrosion sous contrainte : phénoménologie et mécanismes*, chapter Le modèle de clivage induit par un film, pages 373–396. Les éditions de physique, Bombannes, 1990.
- [29] J.-R. Galvele. A stress corrosion cracking mechanism based on surface mobility. *Corrosion science*, 27(1) :1–33, 1987.
- [30] D.A. Jones. A unified mechanism of stress corrosion and corrosion fatigue cracking. *Metallurgical transactions A*, 16(6) :1133–1141, 1985.
- [31] T. Magnin. Rupture fragile des matériaux ductiles. *Matériaux et techniques*, 77(11-12) :41–43, 1989.
- [32] R. Chieragatti T. Magnin and R. Oltra. Mechanism of brittle fracture in a ductile 316 alloy during stress corrosion. *Acta metallurgica and materialia*, 38(7) :1313–1319, 1990.
- [33] J. Chêne. L'hydrogène dans les matériaux métalliques en relation avec les interactions plasticité-environnement. In *Plastox*, pages 131–145, 2007.

- [34] M. Habashi et J. Galland. Considérations sur la fragilisation par l'hydrogène des aciers inoxydables austénitiques. *Mémoires et études scientifiques, Revue de métallurgie*, pages 311–323, juin 1982.
- [35] J. Chêne et L. Coudreuse A.-M. Brass. Fragilisation des aciers par l'hydrogène. *Techniques de l'ingénieur*, M176, 2000.
- [36] C. Bouillot R. Oltra and T. Magnin. Localized hydrogen cracking in the austenitic phase of a duplex stainless steel. *Scripta materialia*, 35(9) :1101–1105, 1996.
- [37] D. Delafosse and T. Magnin. Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems. *Engineering fracture mechanics*, 68 :693–729, 2001.
- [38] L. Coudreuse. *Corrosion sous contrainte : phénoménologie et mécanismes*, chapitre Fragilisation par l'hydrogène et corrosion sous contrainte, pages 397–424. Les éditions de physique, Bombannes, 1990.
- [39] S. Hertzman R.F.A. Jargelius, R. Blom and J. Linder. Chloride induced stress corrosion cracking of duplex stainless steels in concentrated chloride environments. In *Duplex stainless steels*, pages 211–220, 1991.
- [40] H.R. Copson. In *Physical Metallurgy of stress corrosion fracture*, page 247, 1959.
- [41] M.O. Spiedel. Stress corrosion cracking of stainless steels in NaCl solutions. *Metallurgical transactions A*, 12(5) :779–789, 1981.
- [42] R.F.A. Pettersson and E. Johansson. Stress corrosion resistance of duplex grades. In *Duplex world*, Beaune, 2010.
- [43] R. Jolly J. Hochman, A. Desestret and R. Mayoud. *Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloys*, page 956. NACE, 1977.
- [44] V. Cihal. On the resistance of duplex steel to stress corrosion cracking. *Werkstoffe und korrosion*, 43(11) :532–537, 1992.
- [45] T. Kudo M. Kowaka, H. Nagano and K. Yamanaka. High stress corrosion cracking resistance of duplex stainless steels in boiling mgcl2 solution. *Boshoku Gijutsu*, 30(4) :218–226, 1981.
- [46] R.A. Cottis and R.C. Newman. Stress corrosion cracking resistance of duplex stainless steel. Technical report, Review for Health and safety executive, 1993.
- [47] A. Turnbull and R.B. Hutchings. Analysis of hydrogen transport in a two-phase alloy. *Material science and engineering A*, 177(1-2) :161–171, 1994.
- [48] S.Y. Tsai J.W. Hsu and H.C. Shih. Hydrogen embrittlement of SAF2205 duplex stainless steel. *Corrosion*, 58(10) :858–862, 2002.
- [49] W.-T. Tsai and S.-L. Chou. Environmentally assisted cracking behaviour of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution. *Corrosion science*, 42(10) :1741–1762, 2000.
- [50] J.C. Bavay. *Les aciers inoxydables*, chapitre Aciers inoxydables austénitiques, pages 565–610. Les éditions de physiques, 1990.
- [51] H.C. Shin T.K. Ha and Y.W. Chang. Kinetics of deformation induced martensitic transformation in a 304 stainless steel. *scripta materialia*, 45 :823–829, 2001.
- [52] Ulf Nürnberger. High strength stainless steel-alternative materials for tension members in civil engineering. *Otto-Graf-Journal*, 14 :45–66, 2003.

- [53] J. Drahokoupil M. Landa P. Hausild, V. Davydoc and P. Pilvin. Characterization of strain-induced martensitic transformation in a metastable austenitic stainless steel. *Materials and design*, 31(4) :1821–1827, 2010.
- [54] B. Ravi Kumar B. Mahato and R. Singh. Influence of cold-worked structure on electrochemical properties of austenitic stainless steel. *Metallurgical and materials transaction A*, 38(9) :2085–2094, 2007.
- [55] K.P. Muthe J.C. Vyas S.V. Phadnis, A.K. Satpati and R.I. Sundaresan. Comparison of rolled and heat treated SS304 in chloride solution using electrochemical and XPS techniques. *Corrosion science*, 45(11) :2467–2483, 2003.
- [56] K. Yang Y. Fu X. Wu E.-H. Han, W. Ke and Z. Jiang. Effect of cold work and sensitization treatment on the corrosion resistance of high nitrogen stainless steel in chloride solution. *Electrochimica acta*, 54(5) :1618–1629, 2009.
- [57] B. Malki L. Peguet and B. Baroux. Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steel. *Corrosion science*, 49(4) :1933–1948, 2007.
- [58] G. Solovioff E.M. Gutman and E. Eliezer. The mechanochemical behavior of type 316L stainless steel. *Corrosion science*, 38(7) :1141–1145, 1996.
- [59] B. Malki L. Peguet and B. Baroux. Effect of austenite instability on the pitting corrosion resistance of cold worked stainless steel. *Corrosion science*, 51(3) :493–498, 2009.
- [60] S. Ghosh and V. Kain. Effect of surface machining and cold working on the ambient temperature chloride stress corrosion cracking susceptibility of AISI304L stainless steel. *Material science and engineering A*, 527(3) :679–683, 2009.
- [61] E. Yoneda S. Hokoto K. Takisawa, Y. Shimizu and I. Tamura. Effect of cold work and heat treatment on stress corrosion cracking behavior of duplex stainless steel. *Transaction of the iron and steel institute of Japan*, 20 :583–591, 1980.
- [62] B. Thomas et J.-H. Schmitt. Durcissement des aciers. *Techniques de l'ingénieur*, M4340(M4340), 2002.
- [63] S. Fukuyama G. Han, J. He and K. Yokogawa. Effect of strain-induced martensite on hydrogen environment embrittlement of sensitized austenitic stainless steels at low temperature. *Acta materialia*, 46(13) :4559–4570, 1998.
- [64] D.G. Chakrapani C.J. Altstetter, D. Eliezer and E.N. Pugh. The influence of austenite stability on the hydrogen embrittlement and stress-corrosion-cracking of stainless steel. *Metallurgical transaction A*, 10(7) :935–941, 1979.
- [65] A.M. Brass and J. Chêne. Influence of deformation on the hydrogen behaviour in iron and nickel base alloy : a review of experimental data. *Material science and engineering A*, 242(1-2) :210–221, 1998.
- [66] A.M. Brass and A. Chanfreau. Accelerated diffusion of hydrogen along grain boundaries in nickel. *Acta materialia*, 44(9) :3823–3831, 1996.
- [67] S.-L. Chou and W.-T. Tsai. Effect of grain size on the hydrogen-assisted cracking in duplex stainless steels. *Material science and engineering A*, 270(2) :219–224, 1999.
- [68] T.I. Wu S.S. Chen and J.K. Wu. Effects of deformation on hydrogen degradation in a duplex stainless steel. *Journal of material science*, 39(1) :67–71, 2004.
- [69] M. Zanellato and I. Mészáros I. Calliari. Phase transformation in 2101 dss after cold rolling. In *Duplex stainless steel*, Beaune, 2010.

- [70] A.H.M. Krom and A.D. Bakker. Hydrogen trapping models in steel. *Metallurgical and materials transaction B*, 31 :1475–1482, 2000.
- [71] J.-P. Ducout. Ponts métalliques. conception générale. *Techniques de l'ingénieur*, C2675(C2675), 1997.
- [72] R. Chaussin. Béton précontraint. *Techniques de l'ingénieur*, C2360 :1–77, 1990.
- [73] CimBéton. Ponts à poutres préfabriquées précontraintes par adhérence : Prad. Technical report, CimBéton, 2003.
- [74] CimBéton. Bétons et ouvrages d'art (tome 2) : les ponts courants en béton. Technical report, CimBéton, 2006.
- [75] L. Divet et B. Godart. Réaction sulfatique interne dans les structures en béton. mécanisme, pathologie et prévention. *Techniques de l'ingénieur*, C2254(C2254), 2009.
- [76] R.-P. Martin. Caractérisation expérimentale de la réaction sulfatique interne : Couplage saturation/gonflement. In *Journées Ouvrage d'Art du LCPC et du SETRA*, 2009.
- [77] A. Le Roux et B. Godart. Alkali-réaction dans les structures en béton- mécanismes, pathologie et prévention. *Techniques de l'ingénieur*, C2252, 2008.
- [78] J.-P. Guilbaud et A. Raharinaivo P. Brevet, F. Olivié. Microstructure et propriétés mécaniques des aciers pour câbles. synthèse des travaux du lcpc (1970-2000) : I. plasticité et endommagement. *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, 249 :35–48, 2000.
- [79] G. Simmonet. Tréfilage de l'acier. *Techniques de l'ingénieur*, M645, 1996.
- [80] NF EN ISO 15630-3.
- [81] ASQPE récapitulatif des caractéristiques spécifiées des armatures de précontrainte.
- [82] NF A 05 302 : Armatures de précontrainte : essai de corrosion sous contrainte à l'eau distillée.
- [83] F. Farcas L. Gaillet T. Chaussadent E. Blactot, C. Brunet-Vogel and E. Sutter. Electrochemical behaviour and corrosion sensitivity of prestressed steel in cement grout. *WIT Transactions on engineering sciences*, 54 :267–276, 2007.
- [84] L. Gaillet. *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*, chapter Le comportement des armatures de précontrainte, pages 381–388. Presse polytechniques et universitaires romandes, 2007.
- [85] M.F. Hurley and J.R. Scully. Threshold chloride concentration of selected corrosion-resistant rebar materials compared to carbon steel. *Corrosion*, 62(10) :892–904, October 2006.
- [86] L.F. Kahn R.D. Moser, P.M. Singh and K.E. Kurtis. Chloride-induced corrosion of prestressing steels considering crevice effects and surface imperfections. *Corrosion*, 67(6), 2011.
- [87] X.R. Nóvoa B. Díaz, L. Freire and M.C. Pérez. Electrochemical behavior of high strength steel wires in the presence of chlorides. *Electrochimica acta*, 54(22) :5190–5198, 2009.
- [88] C. Andrade M.C. Alonso, R.P.M. Procter and M. Sáenz de Santa María. Susceptibility to stress corrosion cracking of a prestressing steel in NaHCO₃ solutions. *Corrosion science*, 34(6) :961–973, 1993.

- [89] R.N. Parkins and S. Zhou. The stress corrosion cracking of C-Mn steel in CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} solutions. i. Stress corrosion data. *Corrosion science*, 39(1) :159–173, 1997.
- [90] R.N. Parkins and S. Zhou. The stress corrosion cracking of C-Mn steel in CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} solutions. ii. Electrochemical and other data. *Corrosion science*, 39(1) :175–191, 1997.
- [91] E. Proverbio and P. Longo. Failure mechanisms of high strength steels in bicarbonate solutions under anodic polarisation. *Corrosion science*, 45(9) :2017–2030, 2003.
- [92] C. Andrade J. Sanchez, J. Fullea and C. Alonso. Stress corrosion cracking mechanism of prestressing steels in bicarbonate solutions. *Corrosion science*, 49(11) :4069–4080, 2003.
- [93] R. Lacroix et J.-A. Calgaro. Pathologie et évaluation des ponts existants. *Techniques de l'ingénieur*, C4502, 1999.
- [94] C. Tessier M. Perrin, L. Gaillet and H. Idrissi. Hydrogen embrittlement of prestressing cables. *Corrosion science*, 52(6) :1915–1926, 2010.
- [95] G. Gedge. Structural uses of stainless steel - buildings and civil engineering. *Journal of constructional steel research*, 64 :1194–1198, 2008.
- [96] G. Gedge. Duplex stainless steels for durable bridge construction. In *IABSE Conference*, 2007.
- [97] N.R. Baddoo and A. Kosmac. Sustainable duplex stainless steel bridges. In *Duplex 2010*, Beaune, 2010.
- [98] T. Pastore L. Bertolini, F. Bolzoni and P. Pedferri. Behavior of stainless steel in simulated concrete pore solution. *British corrosion journal*, 31(3) :218–222, 1996.
- [99] M.F. Hurley and J.R. Scully. Chloride threshold levels in clad 316L and solid 316LN stainless steel rebar. In *Corrosion*, number 2224, Denver, 2002.
- [100] G.N. Flint and R.N Cox. The resistance of stainless steel partly embedded in concrete to corrosion by seawater. *Magazine of concrete research*, 40(142) :13–27, March 1988.
- [101] R.N. Cox K.W.J. Treadaway and B.L. Brown. Durability of corrosion resisting steels in concrete. *Proceedings institution civil engineers*, 86 :305–331, 1989.
- [102] J.M. Miranda M.I. Vega F. Capilla M.J. Correia M. Salta A. Bennani M.C. García, M.L. Escudero and J.A. González. Corrosion behavior of new stainless steels reinforcing bars embedded in concrete. *Cement and concrete research*, 37(10) :1463–1471, 2007.
- [103] L. Bertolini F. Bolzoni T. Pastore, P. Pedferri and A. Cigala. Electrochemical study on the use of duplex stainless steel in concrete. In *Duplex stainless steel*, 1991.
- [104] Y. Wu and U. Nürnberger. Corrosion-technical properties of high strength stainless steel for the application in prestressed concrete structures. *Materials and corrosion*, 60(10) :771–780, 2009.
- [105] Yuan Wu. *Korrosionstechnische Eignung hochfester nichtrostender Stähle für den Spannbetonbau*. PhD thesis, Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, 2008.
- [106] M.C. Alonso y F.J. Recio. Aceros inoxidables de alta resistencia mecánica en medios alcalinos con cloruros. *Anales de la mecánica de fractura*, 2 :649–654, 2007.

- [107] Z. Fang R. Zhu, B. Cao and F. Xiao. Stress corrosion cracking of austenitic type 304 stainless steel in solutions of hydrochloric acid + sodium chloride at ambient temperature. *Corrosion*, 50(11) :873–878, 1994.
- [108] L. Castex et G. Maeder J. Barralis. Précontrainte et traitements superficiels. *Techniques de l'ingénieur*, M1180, 1999.
- [109] B. Fargeot et C. Tourneur J. Jartoux. Béton précontraint : Techniques de mise en oeuvre. *Techniques de l'ingénieur*, M2372, 1999.
- [110] National Physical Laboratory. Guides to good practice in corrosion control : Stress corrosion cracking. Technical report, 2000.
- [111] W.-T. Tsai and M.-S. Chen. Stress corrosion cracking behaviour of 2205 duplex stainless steel in concentrated nacl solution. *Corrosion science*, 42(3) :545–559, 2000.
- [112] P. De Tiedra S. Alonso C. García, F. Martin and M.L. Aparicio. Stress corrosion cracking behaviour of cold-worked and sensitized type 304 stainless steel using the slow strain rate test. *Corrosion*, 58(10) :849–857, 2002.
- [113] P. Kangas and J.M. Nicholls. Chloride induced stress corrosion cracking of duplex stainless steels. models test method and experience. *Material and corrosion*, 46(6) :354–365, 1995.
- [114] G. Vogt. Vergleichende betrachtung von belastungsart und probenform bei spannungsrissskorrosionspruefungen. *Werkstoffe und korrosion*, 29(11) :721–725, 1978.
- [115] C. Lemaître. *Corrosion sous contrainte : phénoménologie et mécanismes*, chapter Corrosion sous contrainte : méthodes d'essais, pages 467–487. Les éditions de physique, Bombannes, 1990.
- [116] C. Lemaître et G. Béranger L. Miroud. Détermination de vitesse de fissuration en CSC par traction lente : application à l'inhibition. *La revue de métallurgie*, 90(2) :281–290, 1993.
- [117] N.C. Renton A.M. Elhoud and W.F. Deans. Hydrogen embrittlement of super duplex stainless steel in acid solution. *Hydrogen energy*, 35(12) :6455–6464, 2010.
- [118] A. Glowacka T. Zakroczymski and W. Swiatnicki. Effect of hydrogen concentration on the embrittlement of a duplex stainless steel. *Corrosion science*, 47(6) :1403–1414, 2005.
- [119] J.-C. Bosson. Analyse de l'hydrogène dans les aciers. *Techniques de l'ingénieur*, M262, 1993.
- [120] C. Levrau. *Compréhension et modélisation des mécanismes de lubrification lors du tréfilage des aciers inoxydables avec les savons secs*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [121] Institut de développement de l'inox (IDINOX). Ecrouissage. Technical report, IDINOX.
- [122] J.-O. Nilsson and G. Chai. The physical metallurgy of duplex stainless steels. In *Duplex2010*, Beaune, 2010.
- [123] A. Zeren and M. Zeren. Stress relaxation properties of prestressed steel wires. *Journal of materials processing technology*, 141(1) :86–92, 2003.
- [124] J. Besson. *Corrosion des matériaux à haute température*, chapter Cinétique de corrosion à haute température- Mécanismes et modèles, pages 135–164. Les éditions de physique, 1985.

- [125] P. Rombeaux et S. Riondet J.M. Herbelin. Traitements d'oxydation à basse température sur aciers inoxydables : nature des couches formées et influence sur la tenue à la corrosion par piqûre. Technical report, CRU UGINE, 1992.
- [126] C. Vachey P. Mauger V. Farys et G. Berthome M. Mantel, E. Chauveau. Obtention et caractérisations des couches d'oxydes interférométriques à la surface d'aciers inoxydables. In *Matériaux 2006*, Dijon, 2006.
- [127] U. Nürnberger Y. Wu, F.J. Recio and M.C. Alonso. *COST 534. New materials, systems, methods and concepts for prestressed concrete structures. Final report*, chapter New materials :, pages 22–36. R.B. Polder et al., 2009.
- [128] T. Hong and M. Nagumo. Effect of surface roughness on early stages of pitting corrosion of type 301 stainless steel. *Corrosion science*, 39(9) :1665–1672, 1997.
- [129] S. Hertzman and J. Charles. On the effect of nitrogen on duplex stainless steels. In *Duplex2010*, Beaune, 2010.
- [130] C.H. Shek K.H. Lo and J.K.L. Lai. Recent developments in stainless steels. *Materials science and engineering*, 65(4-6) :39–104, 2009.
- [131] H.S. Kwon H.Y. Ha. Effects of Cr₂N on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels. *Electrochimica acta*, 52 :2175–2180, 2007.
- [132] M. Lambertin et F. Nardou. *Corrosion des matériaux à haute température*, chapter Cinétique de la corrosion. Facteurs d'influence : paramètres physiques et géométriques, pages 641–652. Les éditions de physique, 1985.
- [133] L.F. Kahn R.D. Moser, P.M. Singh and K.E. Kurtis. Corrosion mitigation using high-strength stainless steels in prestressed concrete structures. In *Corrosion 2011*, Houston, 2011.
- [134] C.-M. Tseng and W.-T. Tsai. Environmentally assisted behavior of single and dual phase stainless steel in hot chloride solution. *Materials chemistry and physics*, 84(1) :162–170, 2004.
- [135] D. François. Lois de comportement des métaux. Elastoplasticité. Viscoplasticité. *Techniques de l'ingénieur*, M4152, 2005.
- [136] D. François. Loi de comportement des métaux. Elastoplasticité. Viscoplasticité. *Techniques de l'ingénieur*, M4152, 2005.
- [137] F. Saint-Antonin. Essais de relaxation isotherme. *Techniques de l'ingénieur*, M141, 1997.
- [138] G. Baur et P. Lehr. Analyse des lois de relaxation de la contrainte d'écoulement dans les métaux. *La revue de métallurgie*, juillet-août :551–566, 1975.
- [139] L. Miroud. *Etude par traction lente de la corrosion sous contrainte des aciers au carbone en milieu alcalin. Role des inhibiteurs passivants*. PhD thesis, Université de Technologie de Compiègne, 1991.
- [140] A. Raharinaivo et D. Siegert P. Brevet. Microstructure et propriétés mécaniques des aciers pour câbles. synthèse des travaux du lcpc (1970-2000) : Ii. ténacité, fissuration sous contrainte et fatigue. *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, 250-251 :75–92, 2004.
- [141] J. Toribio and E. Ovejero. Failure analysis of cold drawn prestressing steel wires subjected to stress corrosion cracking. *Engineering failure analysis*, 12(5) :654–661, 2005.

- [142] J. Toribio. Delamination fracture of prestressing steel : an engineering approach. *Engineering failure analysis*, 75(9) :2683–2694, 2008.
- [143] S. Ghosh and V. Kain. Microstructural changes in AISI304L stainless steel due to surface machining : Effect on its susceptibility to chloride stress corrosion cracking. *Journal of nuclear materials*, 403(1-3) :62–67, 2010.
- [144] K.R. Chasse and P.M. Singh. Hydrogen embrittlement of a duplex stainless steel in alkaline sulphide solution. *Corrosion*, 67(1), 2011.
- [145] A. Valiente. *Criterios de fractura para alambres*. PhD thesis, Polytechnic University of Madrid, 1980.
- [146] A. Turnbull. 2009 w.r. whitney award lecture : Local hydrogen generation and its impact on environment-assisted cracking and crevice corrosion. *Corrosion*, 66(5), 2010.
- [147] J. Chêne et L. Coudreuse A.-M. Brass. Fragilisation des aciers par l’hydrogène : étude et prévention. *Techniques de l’ingénieur*, M175, 2000.
- [148] E. Akiyama M. Wang and K. Tsuzaki. Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test. *Corrosion science*, 49 :4081–4097, 2007.
- [149] P.M. Perillo and G.S. Duffo. Stress corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel in thiocyanate solutions. *Corrosion*, 46(7) :545–546, 1990.
- [150] A.-M. Brass and J. Chêne. Hydrogen uptake in 316l stainless steel : consequences on the tensile properties. *Corrosion science*, 48 :3222–3242, 2006.
- [151] L. Rytirova. *Etude de la dégradation par l’hydrogène des aciers microalliés et duplex. Influence de la microstructure*. PhD thesis, Ecole centrale Paris, 2006.
- [152] C. Andrade J. Sanchez, J. Fulla and C. Alonso. Stress corrosion cracking behavior of duplex stainless steel by slow strain rate test. *Corrosion*, 65(2) :154–159, 2009.
- [153] F. Olivie. Relaxation des aciers de précontrainte. Analyse de résultats. In *Journées Ouvrages d’Art*, 2002.

Evaluation vis-à-vis de la corrosion sous contrainte et de la fragilisation par hydrogène de l'utilisation des aciers inoxydables en précontrainte

Résumé :

Dès l'étape de conception, l'augmentation de la durée de vie d'un ouvrage tout en diminuant le coût et les délais associés à sa maintenance est une idée prioritaire. Dans le cas d'un ouvrage en béton précontraint, la durée de vie est conditionnée par la résistance dans le temps des deux matériaux utilisés, le béton et l'acier. Cependant, le retour d'expérience montre que la principale cause de dégradation des ouvrages est liée à la corrosion des armatures en acier. Celle-ci se manifeste par deux grands phénomènes, la corrosion sous contrainte induite par les chlorures (CSC) et la fragilisation par hydrogène (FpH.). Pour y faire face, l'utilisation de matériaux plus résistants à la corrosion, comme les aciers inoxydables est envisagée.

L'objectif de ce travail est de caractériser et de comparer la résistance à la CSC et à la FpH. de deux nuances d'aciers inoxydables à hautes caractéristiques mécaniques. La nuance duplex 1.4362 et la nuance austénitique 1.4310 ont été choisies pour leur faible taux en éléments d'alliage, qui leur confère un coût relativement bas, en comparaison aux autres nuances d'aciers inoxydables. Pour l'étude de ces nuances, la mise au point de tests adaptés, constitue la première phase de ce travail.

Pour étudier le comportement des deux nuances vis-à-vis de la corrosion sous contrainte, le choix s'est porté sur un essai à vitesse de déformation constante (traction lente). La sévérité de ce type d'essai nous a permis d'observer l'apparition d'une microfissuration pour des temps d'essais inférieurs à 1 semaine. Bien que la morphologie de la microfissuration observée soit différente pour les deux nuances, celle-ci semble induite, au moins en partie, par la martensite d'écrouissage. Cette dernière semble aussi influencer la résistance des deux nuances à la fragilisation par hydrogène. D'autre part, la comparaison des deux nuances semble indiquer que la microstructure de type duplex confère à la nuance 1.4362 une très bonne résistance à la corrosion sous contrainte et à la fragilisation par hydrogène. Ce qui la rend intéressante pour une application en précontrainte.

Mots-clés : Aciers à hautes caractéristiques mécaniques, aciers inoxydables austéno-ferritiques, aciers inoxydables austénitiques, corrosion sous contrainte, fragilisation par hydrogène, martensite d'écrouissage, traction lente.

Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement study of stainless steel for an application in prestressing

Abstract :

From the design stage, increasing the life expectancy of a structure while reducing its maintenance is critical. In the case of a prestressed concrete, the life expectancy is determined by the resistance of both concrete and steel. However, the feedback shows that one of the main degradations forms is related to the corrosion of reinforcing steel. This corrosion occurs by two major phenomena, chloride induced stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen embrittlement (HE). In this way, the use of corrosion resistant materials, such as stainless steels, becomes relevant. The goal of this work is to characterize and compare the resistance to SCC and HE of two high strength stainless steel grades. Duplex and austenitic grades, 1.4362 and 1.4310, were chosen for their low level of alloying elements, which gives them a relatively low cost compared to other stainless steel grades. In order to start the study, the development of suitable tests was necessary. Thus, the behavior of the two grades from the stress-corrosion cracking point of view was carried out thanks to the slow strain rate test. The severity of this test enabled us to observe the onset of microcracking for less than 1 week test time. Although the morphology of microcracking is depending on the grade, it seems that for both 1.4362 and 1.4310, strain induced martensite boosts the development of cracks. A similar conclusion could be withdrawn for the hydrogen embrittlement microcracks. On the other hand, the comparison of the two grades suggests that the duplex microstructure enable the lean duplex 1.4362 to have an excellent resistance to stress corrosion and hydrogen embrittlement. This point makes it attractive for application as prestressing concrete reinforcement.

Keywords : High strength steels, duplex stainless steel, austenitic stainless steel, chloride induced stress corrosion cracking, hydrogen embrittlement, strain induced martensite, slow strain rate test.