

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Mémoire de Magister

Présenté par

NOURI AHMED

Ingénieur d'état en Métallurgie

Pour l'obtention du diplôme de Magister en Métallurgie

THEME

**Étude microstructurale d'un acier inoxydable
Supermartensitique et caractérisation d'un cas de
soudure sur cet Acier**

Jury :

Président :	Merzak LARIBI	Professeur (ENP)
Directeur de thèse	Mabrouk BOUABDALLAH	Professeur (ENP)
Examineur	Mohammed CHITROUB	Professeur (ENP)
Examineur	Abderahmane DAIMELLAH	Chargé de Cours (ENP)
Examineur	Kamel ABADLI	Chargé de Cours (ENP)

2010

Dédicace

Je dédie ce travail aux membres de ma famille en témoignage de ma gratitude pour leur amour et soutien inconditionnés.

Que le Bon Dieu nous exauce

Remerciements

L'accomplissement de ce modeste travail n'aurait pas été possible sans le sincère engagement et la serviabilité de plusieurs personnes.

*Je remercie vivement mon encadreur **Pr. Mabrouk Bouabdallah** pour son soutien, sa disponibilité et ses valeureuses directives. Je remercie très chaleureusement monsieur le chef de département de Métallurgie **Dr. Mohammed Elamine Djeghlal** pour son soutien généreux et dévoué spécialement dans les moments difficiles. Je remercie chaleureusement le président de Jury **Pr. Merzak Laribi** pour m'avoir fait l'honneur de présider la soutenance. Je remercie chaleureusement les membres de Jury **Dr. Abderahmane Daimellah, Dr. Kamel abadli et Pr. Mohamed Chitroub** pour avoir accepté d'examiner notre thèse et participer au jury.*

*Je salue profondément Professeur **Mourad Haddadi** pour sa générosité inestimable. Je remercie très chaleureusement **M. Albert Thibaulti** d'avoir offert généreusement les échantillons d'acier inoxydable supermartensitique. Je remercie **M. Abdallah Nouri** (EPM-Grenoble) pour son aide et son engagement. Je remercie **M. Ali Nouri** (Bodycote Hot-Isostatic-Pressing-Andover-Corporate Office, Massachusetts) pour son aide durant la recherche d'échantillons en inoxydable supermartensitique. Je remercie **M. Kaled Ameer** pour son aide bien estimée durant la recherche d'échantillons en inoxydable supermartensitique. Je remercie **M. Ali Addi** et également **M. Kaled Kradra** pour leur aide fortement appréciée durant notre recherche d'échantillons en inoxydable supermartensitique. Je remercie le Directeur de la Direction de Maintenance Laghouat, SONATRACH, et le Chef de Département mécanique **M. M. Hamouda** de m'avoir ouvrir les portes de leurs établissements dans le cadre de réalisation de ce projet. Je remercie aussi chaleureusement l'ensemble du personnel du département mécanique, soudage, et laboratoire à la Direction de Maintenance Laghouat pour leurs valeureux engagements envers mon besoin durant la réalisation de ce projet. Je remercie le Directeur de l'Université de Laghouat et l'Operateur Responsable du laboratoire de caractérisation par diffraction aux rayons X pour leurs engagements durant la caractérisation de nos échantillons. Je remercie le Directeur de*

Remerciements

*l'Unité tubulaire à Gardaya de m'avoir donné accès à son laboratoire d'analyse chimique. Je remercie **M. A.Mehaboubi** pour sa disponibilité et son engagement durant ma visite à Hassi Remel. Je remercie chaleureusement **M. Samir Bel-Amari** à la Direction de la Division Production SONATRACH, Hassi R'mel, pour son aide généreuse et sérieuse durant ma visite aux ateliers de la division de production Hassi R'mel. Je remercie le Directeur de l'Entreprise Nationale des Travaux au Puits et le Directeur du Département Tubulaire, entreprise Nationale des Travaux aux Puits, **M S.Naouri** à Hassi Messaoud pour m'avoir ouvrir les portes de leurs établissements dans le cadre de réalisation de ce projet. Je remercie **M. Bakar** ainsi que tous les membres du service tubulaire de m'avoir reçu chaleureusement dans leurs ateliers. Je remercie chaleureusement **M. M. Ben-Hourma** pour son aide frottement appréciée.*

Je ne manque pas d'exprimer ma gratitude pour tous ceux qui ont contribué de près où de loin dans la réalisation de ce projet et que je n'ai pas cité.

Sommaire

Table des Matières.....	(iii)
Remerciements.....	(vi)
Nomenclature.....	(viii)
Liste des Tableaux.....	(x)
Liste des Figures.....	(xi)
Chapitre I :	
Introduction aux Aciers Inoxydables supermartensitiques.....	1
Chapitre II :	
Soudage des Inoxydables supermartensitiques.....	21
Chapitre III :	
Travail expérimental.....	42
Chapitre VI :	
Résultat et discussions.....	54
Conclusion et recommandation.....	85
Annexe1	
Brevet d'invention d'acier inoxydable Supermartensitique.....	87
Références bibliographiques.....	88

ملخص

الحديد الغير قابل للتأكسد « Supermartensitique » هو نوع جديد من الحديد الغير قابل للتأكسد تم تطويره مؤخرا للعمل خصيصا فى تطبيقات تستلزم مقاومة عالية للإجهاد الميكانيكي مع مقاومة جيدة للأكسدة. الدراسة الحالية تبدأ بطرح مقدمة عن هذا النوع الجديد من الحديد. الدراسة تتضمن أيضا بحثا تطبيقيا حول حديد مضاد للأكسدة « Supermartensitique » X1.5 CrNiMo12-4-1 بتحديد خصائص بنيته المجهرية . تمت دراسة الحديد باستعمال الملاحظة بالمجهر الضوئي و انعكاس الأشعة السينية و قياس الصلابة و قياس الصلادة . العمل يتضمن أيضا دراسة تطبيقية لتلحيم هذا الحديد باستعمال حديد غير قابل للتأكسد اوستينييتى كمادة منصهرة فى عملية اللحام و الثانية بدون استعمال مادة إضافية عند اللحام لمحاكاة استعمال مادة لحام مطابقة للمعدن الاصلى . تم تقييم نوعية اللحامات المطبقة. وتمت دراسة المنطقة المتأثرة بالحرارة عند اللحام و ذلك بتعيين العلاقة بين تشكل مركب الحديد δ فى المنطقة المتأثرة بالحرارة و بين قيمة التيار الكهربائي المستعمل عند اللحام.

كلمات مفتاحية حديد غير قابل للتأكسد *Supermartensitique*, تعيين الخصائص, تلحيم, المنطقة المتأثرة بالحرارة, حديد δ

Résumé : les Aciers Inoxydables Supermartensitiques sont une nouvelle classe d'aciers inoxydables développée dernièrement pour des applications sollicitant une bonne limite élastique associée à une convenable résistance à la corrosion. Le présent travail expose une introduction à cette nouvelle classe d'aciers inoxydables. Nous avons également entamé une investigation sur un acier inoxydable Supermartensitique X1.5 CrNiMo12-4-1 par une étude expérimentale de la microstructure de l'acier. L'acier a été caractérisé par microscopie optique, par diffraction aux rayons X, par essai de microdureté, et par essai de Charpy. Le travail expose également une expertise expérimentale de la soudabilité de ces aciers par métal d'apport inoxydable austénitique et sans usage de métal d'apport pour simulation de métal d'apport à composition chimique semblable à celle du métal de base. Nous avons évalué la qualité des soudages effectués. Nous avons également étudié la zone affectée thermiquement durant le soudage de ces aciers. Nous avons établi une corrélation permettant la quantification de la phase ferrite δ dans la ZAT en fonction de l'intensité du courant de soudage.

Mots clés : acier inoxydable supermartensitique, caractérisation, soudage, ZAT, ferrite δ

Abstract: supermartensitic stainless steels are a new emergent class of stainless steels developed recently for applications requiring a combination of good yield strength and good corrosion resistance. In the present work, we presented first an introduction to this new class of stainless steel. We studied the supermartensitic stainless steel X1.5 CrNiMo12-4-1 by mean of an experimental investigation including optical microscopy, X-ray diffraction, micro hardness measure, Charpy testing. We also dedicated a part of the present work for the study of the weldability of such steels. We investigated the use of match welding consumable as well as the use of an austenitic stainless steel as welding consumable. The study includes the consideration of the heat affected zone by welding in this supermartensitic stainless steel. The precipitated ferrite δ in the HAZ was investigated and a correlation has been established between the welding current intensity and the fraction of ferrite δ precipitated in the HAZ.

Key words: *supermartensitic stainless steel, characterization, welding, HAZ, ferrite δ*

Table des Matières

Introduction générale.....	1
I. Propriétés des Aciers Inoxydables Supermartensitiques.....	4
1.1. Introduction et définition.....	4
1.2. Historique des Aciers inoxydables supermartensitiques et mises en service.....	8
1.3. Propriétés mécaniques.....	12
1.4. Aspect microstructural.....	13
1.5. Mise au point des supermartensitiques.....	13
1.6. Principaux éléments d’alliages dans les aciers inoxydables supermartensitiques.....	15
1.7. Les phases présentes dans les aciers inoxydables supermartensitiques.....	22
1.7.1. La martensite.....	22
1.7.2. Austénite (résiduelle).....	24
1.7.3. Ferrite.....	25
1.8. Les traitements thermiques.....	25
1.9. La corrosion dans les aciers inoxydables supermartensitiques.....	27
1.10. Les principaux types de corrosion à considérer.....	29
1.10.1. Corrosion générale (uniforme).....	29
1.10.2. Corrosion par piqure.....	29
1.10.3. Corrosion sous contrainte.....	30
1.10.4. Fissuration sous l’effet d’hydrogène.....	30
1.10.5. Corrosion intergranulaire.....	31
II. Le soudage des aciers inoxydables supermartensitiques.....	34
2.1. Introduction.....	34
2.2. Transformations de phases relatives au soudage des aciers inoxydables supermartensitiques	36
2.2.1. La martensite.....	36
2.2.2. L’austénite.....	37

Table des Matières

2.2.3.	Ferrite δ	38
2.3.	Effet de composition chimique sur la nature des phases	39
2.4.	Procédés de soudage des aciers inoxydables supermartensitiques	41
III.	Travail Expérimental	43
3.1.	Préparation métallographique	43
3.2.	Conduite de l'opération de soudage	44
3.3.	Étapes d'investigation des soudures	46
3.4.	Établissement du profil de dureté	48
3.5.	Mesure de la résilience par Essai de Charpy	48
3.6.	Préparation des échantillons pour la diffraction des rayons X	48
3.7.	Analyse de phase par diffraction des RX	50
IV.	Résultats et discussions	56
4.1.	Analyse chimique	56
4.2.	Prédiction de la microstructure de l'acier inoxydable étudié	57
4.3.	Estimation des températures M_s , M_f , A_c1 relatives aux transformations de phases dans l'acier inoxydable étudié	58
4.4.	Phases présentes dans l'acier inoxydable supermartensitique étudié	59
4.5.	Étude des Phases dans le Métal de base	59
4.6.	Estimation des fractions de phases (martensite et austénite) dans l'acier à l'état reçu	68
4.7.	Échantillon soudé par TIG sans métal d'apport	69
4.8.	Investigation sur la formation de la ferrite δ dans la Zone affectée thermiquement	74
4.9.	Soudage par métal d'apport austénitique	81
4.10.	Mesure de dureté (microdureté)	84
4.11.	Mesure de résilience	86
	Conclusion et recommandation	87
	Annexe 1	89
	Références bibliographiques	90

Nomenclature

A	Section du faisceau incident diffracté
a, b, c	Paramètres de la maille cristalline suivant x,y,z
Ac ₁	Température de début de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ en chauffage
Ac ₃	Température de fin de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ en chauffage
Cr _{eq}	Pourcentage équivalent du Cr
C α	Fraction volumique de martensite
C γ	Fraction volumique d'austénite
d _{hkl}	Distance réticulaire du plan hkl
e	Charge de l'électron
e ^{-2M}	Facteur de température
F	Facteur de structure
F _{hkl}	Facteur de structure au pic hkl
f _n	Facteur de réflexion atomique de l'atome n
h,k,l	Indices de Miller
I	Intensité intégrale du pic de diffraction
I ₀	Intensité du faisceau primaire
I γ	Intensité intégrale pour un pic donné de l'austénite
I α	Intensité intégrale pour un pic donné de la martensite
m _e	Masse de l'électron
M _f	Température de fin de transformation martensitique
M _s	Température de début de transformation martensitique
Ni _{eq}	Pourcentage équivalent du Nickel
p	Facteur de multiplicité
R	Rayon du cercle du diffractomètre
R α '	Constantes relatives à la martensite
R γ	Constantes relatives à l'austénite

Nomenclature

SDSS	Super Duplex stainless steel (inoxydable superduplex)
SMSS	Super Martensitic stainless steel (inoxydable supermartensitique)
T_q	Température de trempe (en dessous de M_s)
T_s	Température atteinte durant le soudage
T_{ts}	Température de traitement après soudure
$T_{\gamma-\delta}$	Température de début de transformation $\alpha \rightarrow \delta$ en chauffage
u, v, w	Coordonnées spatiales des atomes dans la maille suivant x, y, z
V_m	Fraction volumique de la martensite
V	Volume de la maille élémentaire
λ	Longueur d'onde du faisceau primaire
θ	Angle de Bragg
$1/2 \mu$	Coefficient d'absorption linéaire

Liste des Tableaux

Tab.1.1. Comparaison des pris en \$/tonne entre pipelines de différentes classes d'aciers.	4
Tab.1.2. Dimensions et longueurs des pipelines en aciers inoxydables supermartensitiques.....	9
Tab.1.3. Composition chimique typique de certains aciers inoxydables supermartensitiques	14
Tab.1.4. Compositions approximatives des inoxydables supermartensitiques ,Marshal et Al.Farrar....	14
Tab.1.5. Températures des transformations typiques pour aciers inoxydables supermartensitiques	23
Tab.3.1. différentes attaques chimiques utilisées.....	44
Tab. 3.2. Récapitulatif des paramètres de soudage	45
Tab.3.3. Composition chimique des métaux d'apports utilisés dans le soudage expérimental	45
Tab.3.4. Liste des piques de diffraction de la martensite utilisés dans le calcul	54
Tab.3.5. Liste des piques de diffraction de l'austénite utilisés dans le calcul	54
Tab.4.1. Composition chimique de l'acier étudié obtenue par analyse chimique	56
Tab.4.2. Comparaison des valeurs 2θ calculées et expérimentales pour l'acier étudié à l'état reçu.....	67
Tab.4.3. Valeurs cristallographiques calculées de la martensite dans notre acier à l'état reçu.....	68
Tab.4.4. Valeurs cristallographiques calculées de l'austénite dans notre acier à l'état reçu	68
Tab.4.5. Résultat de l'estimation de la fraction de la ferrite δ	79
Tab.4.6. Microdureté mesurées dans le métal de base et dans différentes zones de la ZAT	85
Tab.4.7. Valeur mesurée de résilience	86

Liste des Figures

Fig.1.1. Organigramme de l'évolution des propriétés des différentes familles d'aciers [5].	11
Fig.1.2. Influence du carbone sur la résilience [6].	16
Fig.1.3. Diagramme expérimental des plages de phases dans un acier inoxydable à 0.01% C	18
Fig.1.5. Effet du pourcentage du Mo sur la vitesse de corrosion dans un inoxydable martensitique	20
Fig.1.6. Effet du pourcentage du Molybdène sur la zone de l'austénite	20
Fig.1.7. Diagramme T.R.C de l'acier inoxydable supermartensitique R410N15	26
Fig.1.8. Comparaison de la vitesse de corrosion entre deux aciers inoxydables	27
Fig.1.9. Rupture de nature intergranulaire dans une soudure d'aciers supermartensitiques	31
Fig.1.10. Infiltration H durant le chargement cathodique dans un acier supermartensitique	32
Fig.1.11. Infiltration H durant le chargement cathodique dans un acier superduplex	32
Fig.2.1. Diagramme schématique de la ZAT dans un acier martensitique riche en Cr [14].	35
Fig.2.2. Coefficient de perméabilité à l'hydrogène en fonction du pourcentage d'austénite.	38
Fig-2-3- Diagramme constitutionnel pour aciers inoxydables	40
Fig.3.1. Préparation des échantillons pour soudage	46
Fig.3.2. Représentation schématique de la coupe transversale des joints de soudure effectués	47
Fig.3.3. Dimensions du porte-échantillon du diffractomètre aux rayons X	50
Fig.4.1. Valeurs de Ni_{eq} et Cr_{eq} relative à l'acier étudié sur le diagramme de Balmforth	57
Fig.4.2. Microstructure martensitique des échantillons à l'état reçu.	60
Fig.4.3. Martensite dans les échantillons à l'état reçu.	60
Fig.4.4. Martensite dans les échantillons à l'état reçu, vellela's	61
Fig.4.5. Diagramme de diffraction des rayons X du métal de base à l'état reçu	62
Fig.4.6. Acier inoxydable étudié à l'état reçu, (NaOH, 20V, 120S), absence de la ferrite δ .	63

Liste des Figures

Fig.4.7. Diffraction aux rayons X d'acier inoxydable supermartensitique à l'état reçu	64
Fig.4.8. Image de la liste des valeurs associées aux pics de diffraction	64
Fig.4.9. Profil calculé de la diffraction des rayons X pour la martensite de l'acier à l'état reçu	65
Fig.4.10. Profil calculé de la diffraction des rayons X pour l'austénite de l'acier à l'état reçu.....	67
Fig.4.11. Structure martensitique au joint de soudure par fusion TIG sans métal d'apport	70
Fig.4.12. Micrographie montrant l'interface entre zones de fusion et ZAT.....	71
Fig.4.13. Zone sujette de caractérisation par diffraction dans les échantillons soudés.....	71
Fig.4.14. Diffraction RX pour échantillon soudé par fusion TIG sans métal d'apport	72
Fig.4.15. Schéma du profil de répartition de la ferrite δ émergente sous effet de soudure.....	72
Fig.4.16. Formation de zone en ruban de ferrite δ parallèle au front de fusion, NaOH 20V.....	73
Fig.4.17. Ferrite δ formée dans la ZAT après soudure TIG sans métal d'apport, NaOH 20V	73
Fig.4.18. Formation de ferrite δ dans la ZAT, soudage TIG sans métal d'apport a 200A,.....	75
Fig.4.19. Formation de ferrite δ dans la ZAT, soudage TIG sans métal d'apport à 120A.	76
Fig.4.20. Formation de ferrite δ dans la ZAT, soudage TIG sans métal d'apport à 65A.....	77
Fig.4.21. fraction surfacique de la ferrite δ	78
Fig.4.22. Fraction de la ferrite δ formée dans la ZAT en fonction de l'ampérage de soudage	79
Fig.4.23. Joint de Soudure austénitique, métal de base supermartensitique.....	81
Fig.4.24. Profile complet de soudure, ZAT, Métal base, Villela's.....	82
Fig.4.25. Frontière entre 1ière et 2ième passes de soudure en métal d'apport austénitique	83
Fig.4.26. Microstructure austénitique du joint de soudure.....	83
Fig.4.27. Empreinte de microdureté dans le métal de base à l'état reçu.	84
Fig.4.28. Empreintes de microdureté dans la zone affectée thermiquement par soudage.	85

Introduction générale

Depuis quelques années, L'industrie en général et plus précisément le secteur pétrolier, est confrontée à la nécessité de mise à jour des matériaux de construction métallique. L'exploitation active des gisements à grande échelle a fait surgir des cas précaires où l'utilisation des aciers de construction n'est plus envisageable (contraintes mécaniques, physiques et chimiques) tels les gisements en profondeur à nature corrosive.

Les matériaux de remplacement doivent concorder aux critères suivants :

- ✓ Une convenable résistance à la corrosion contre des éléments tels que le CO₂, NaCl, H₂S, sous des températures de 150°C et des PH au voisinage de 3.
- ✓ une importante limite élastique (d'au moins 500 MPa) pour permettre l'utilisation de tubage à paroi plus fine pour économie de masse et de coût.
- ✓ une bonne résilience à basse température (-40°C).
- ✓ une bonne soudabilité sans nécessité de traitement thermique après soudure.
- ✓ un prix économiquement abordable.

Les aciers inoxydables martensitiques se sont présentés comme une alternative particulièrement intéressante à condition de remédier à leurs faiblesses vis-à-vis la corrosion, la soudabilité et la résilience.

Une question se pose, pourquoi ce nouvel intérêt à améliorer les aciers inoxydables martensitiques ? La réponse à cette question se résume probablement en deux facteurs importants, d'une part l'augmentation progressive du prix des métaux en général et plus précisément des éléments d'alliages associés à la production des aciers inoxydables sachant que les aciers inoxydables martensitiques présentent un bas pourcentage en éléments d'alliages comparé aux autres classes d'aciers inoxydables, et d'une autre part l'avancée phénoménale des recherches sur l'élaboration des aciers inoxydables, particulièrement en ce qui concerne le contrôle du pourcentage des inclusions interstitielles.

Il est vraisemblable que dans la majorité des cas, le principal problème qui a poussé les industriels vers de telles mises à jour des aciers est celui de la corrosion. Les matériaux de construction résistants à la corrosion déjà présents sur le marché sont, ou bien trop chers (les

aciers superduplex) ou bien non adéquats vis-à-vis du reste des qualités requises (à faible résistance mécanique). Sous ces conditions, les aciers inoxydables martensitiques, relativement moins chers, ont été améliorés pour aboutir aux aciers inoxydables supermartensitiques. Nous avons vu récemment des grandes sociétés étrangères ici même en Algérie, *British Petroleum*, *Bechtel international*, *JJC*, investir dans des installations de garniture des puits de forage en acier inoxydable austénitique et duplex. Une solution onéreuse pour des cas de figures spécifiques de plus en plus fréquents et où l'acier supermartensitique peut être une alternative considérablement plus économique.

Les aciers inoxydables martensitiques présentent des inconvénients de taille rétrécissant considérablement leurs domaines d'utilisation et ceci malgré leur résistance mécanique élevée et leur coût relativement plus bas. Parmi leurs principales faiblesses figurent leur résistance réduite à la corrosion, leur mauvaise soudabilité, et leur résilience plutôt faible. Les aciers inoxydables martensitiques sont jugés inadéquats à l'usage dans plusieurs secteurs industriels tel le domaine de transport d'hydrocarbures.

À l'issue de nouvelles recherches ciblant justement ces points de faiblesse, les aciers inoxydables martensitiques ont été améliorés pour aboutir récemment à une nouvelle gamme de matériaux plus résistants méritant l'appellation d'inoxidables supermartensitiques. Cette classe d'aciers inoxydables commence déjà et rapidement à prendre la relève dans l'industrie de transport des hydrocarbures (inshore et offshore).

L'industrie de l'acier a introduit récemment dans la liste de ses produits haut de gamme plusieurs variantes de ses aciers inoxydables supermartensitiques comme alternative plus économique. La mise au point des aciers inoxydables supermartensitiques dérive de l'amélioration des aciers inoxydables martensitiques pour aboutir à des qualités mécaniques et chimiques remarquablement supérieures avec une marge d'augmentation de coût très raisonnable. Les améliorations apportées à ces aciers sont principalement à l'issue d'innovations sur la composition chimique.

Le capital de connaissance sur cette nouvelle classe d'acier est plutôt limité. Pourtant, ceci n'a pas réduit pour autant la volonté des industriels à mettre en service plusieurs installations de pipelines en acier inoxydable supermartensitique dans différentes régions du monde ces vingt dernières années. Dans ce contexte, plusieurs essais de ces aciers inoxydables

supermartensitiques sur le terrain ont donné des résultats très encourageants, et ceci, à plus d'un titre (résistance à la corrosion, soudabilité, résilience).

L'intérêt d'investir dans l'étude et la caractérisation de cette nouvelle classe d'aciers inoxydables supermartensitiques vise à présenter une convenable base de connaissance à propos de cet alliage prometteur. Un tel début permettra également de rattraper l'évolution scientifique rapide de cette classe d'aciers inoxydables supermartensitiques afin de promouvoir et faciliter de futures investigations scientifiques sur cette nouvelle classe d'acier inoxydable et son usage dans une large gamme d'applications industrielles.

Notre présent travail a pour but de mettre une première lumière sur ces aciers supermartensitiques en exposant une investigation microscopique de la matrice de ces alliages. Cette dernière a pour but de constater les améliorations effectuées et leurs effets sur la microstructure de l'acier.

L'investigation entamée a fait appel en premier lieu à une caractérisation par métallographie en utilisant plusieurs attaques chimiques sélectionnées spécialement pour révélation des différentes phases supposées être présente dans l'alliage. Cette partie de l'investigation a été entamé en parallèle avec une caractérisation par diffraction des rayons X pour aboutir à une estimation qualitative et quantitative des phases dans l'acier.

Nous avons également investi une part de notre travail pour étudier la soudabilité de ces aciers en proposant un choix de procédure de soudage en restant dans la limite du faisable vis-à-vis des moyens et les produits déjà disponibles dans les ateliers de l'industrie pétrolière en Algérie pour un résultat acceptable.

A la suite de la réalisation des soudures, nous avons entamé une investigation sur les changements microstructuraux observés suite à l'effet de soudure spécialement dans la Zone affectée thermiquement. Nous avons investigué l'effet du courant de soudage sur la formation de la ferrite δ dans la ZAT.

Nous avons suivi notre investigation par une série d'essais mécaniques (mesure de microdureté, essai de Charpy) et de contrôles non destructifs pour qualifications des joints de soudure (contrôle visuel, contrôle par ressuage, contrôle par ultrason).

Propriétés des Aciers Inoxydables Supermartensitiques

1.1. Introduction et définition

Comme son nom l'indique, le sujet de notre présente investigation est un acier inoxydable avec une microstructure martensitique manifestant des qualités supérieures. La mise au point de cette classe d'acier est assez récente. D'après la documentation à notre disposition, les premiers aciers inoxydables supermartensitiques datent des années 90. L'investissement dans les améliorations apportées à ces aciers a pour principale raison le prix réduit de cette classe d'acier inoxydable (Tab.1.1) avec un ensemble de qualités mécaniques et chimiques plus ou moins favorables, et plus précisément une résistance mécanique élevée permettant d'économiser en masse.

Tab.1.1. Comparaison des prix en \$/tonne entre pipelines de différentes classes d'aciers utilisés dans des applications de transport d'hydrocarbures.

Type d'acier	composition chimique en % massique				Prix approximatif
	C	Cr	Ni	Mo	
Acier au carbone	0.26	0	0	0	1000 \$/tonne
Acier inoxydable Duplex	< 0.03	22	5	3	4300 \$/tonne
Acier inoxydable supermartensitique supérieur (High)	~ 0.01	13	6	2.5	3200 \$/tonne

La classe des aciers inoxydables supermartensitiques est pratiquement fondée à partir des aciers inoxydables martensitiques conventionnels. En fait, la mise au point de cette nouvelle classe d'acier peut être vue comme une mise à jour globale des aciers inoxydables martensitiques conventionnels.

La nécessité de mise à jour des aciers inoxydables martensitiques dérive directement des faiblesses que présentent ces aciers afin d'aboutir aux améliorations suivantes :

- Meilleure Résistance à la corrosion
- Meilleure soudabilité
- Meilleure résilience

Les aciers inoxydables supermartensitiques ainsi inventés présentent en effet une atténuation considérable, plus au moins importante, des points de faiblesse des aciers inoxydables martensitiques suivant le cas. D'ailleurs, les recherches pour l'amélioration de ces aciers sont toujours en cours et beaucoup reste à faire.

L'invention des aciers inoxydables supermartensitiques est à l'issue des tentatives d'amélioration de la résistance à la corrosion des aciers inoxydables martensitiques en ce basant sur l'effet des différents éléments d'alliages sur les propriétés mécaniques et chimiques des aciers. Les recherches effectuées dans ce sens ont permis de proposer certaines modifications de la composition chimique des aciers inoxydables martensitiques afin de surmonter leurs faiblesses et ceci en gardant la stabilité de la structure martensitique dans le produit final.

Il a été observé que pour des changements des plages de concentrations bien déterminées de certains éléments d'alliages, l'acier inoxydable martensitique ainsi amélioré contre la corrosion, présente également des qualités spécifiques très favorables. Ces derniers ayant une meilleure résilience et une très bonne soudabilité.

Afin d'avoir une idée sur le début de ces aciers, nous exposons dans ce qui va suivre une synthèse du brevet d'invention N° 5,944,921(1) qui nous renseigne sur l'un des premiers aciers inoxydables supermartensitiques mis au point et faisant l'objet d'intérêt relatif à notre cas d'étude . Voici des extraits pris de ce brevet d'invention d'aciers inoxydables supermartensitiques :

United state patent, number 5,944,921, date of patent august,31 1999

(Le brevet dans sa version originale peut être consulté dans l'annexe de cette thèse)

Les aciers inoxydables martensitiques avec un coût de production relativement moins cher que celui des autres aciers inoxydables est de plus en plus favorable à l'utilisation,

malheureusement son domaine d'utilisation est limité par la sensibilité au dommage sous la présence de sulfure d'hydrogène (hydrogène sulfuré).

Dans le but de surmonter cette limitation, deux solutions ont été mises à l'épreuve,

- ❖ D'une part, l'augmentation du pourcentage de Cr au dessus de 13%,
- ❖ d'une autre part l'augmentation de la combinaison du chrome et du molybdène.

Dans la mesure du nécessaire, du nickel est ajouté à un pourcentage suffisant pour assurer la transformation martensitique.

Les deux solutions ont donné des résultats encourageants.

Dans le texte du brevet, les aciers ayant les pourcentages de Cr>12% et de Mo>1%, avec addition de nickel à un pourcentage supérieur à 0.5% sont mentionnés comme étant Supermartensitiques.

L'acier en question permet d'obtenir des articles ayant d'excellentes caractéristiques de résistance mécanique et de résistance à la corrosion. Il faut signaler que le pourcentage de nitrogène dans ces aciers est critique dans la mesure où il augmente la sensibilité à la fissuration sous l'effet du H₂S

Le procédé de fabrication du produit de cet acier supermartensitique comporte les étapes suivantes :

(a)-Préparation d'un lingot ayant la composition pondérale suivante :

C=0.02, Cr= 13.29, Ni=4.75, Mo= 1.62, N= 0.08, Mn =0.73, Si= 0.27, P=0.014, S<0.002 la balance étant du fer plus des impuretés à pourcentage négligeable.

Le lingot obtenu à été travaillé à chaud par forgeage pour obtenir des barres de diamètre égal à 280 mm. La tige ainsi obtenue était chauffée jusqu'à 1280°C et laminée à chaud pour formation d'un tubage ayant un diamètre de 177.8 mm et une épaisseur égale à 10.36mm

Le tubage obtenu est refroidi à l'air libre sous température ambiante puis austénisé sous une température de 920°C avec un maintien de 80 minutes, suivi par un refroidissement à l'air puis un traitement de revenu sous un maintien de 620°C pendant 40 minutes.

L'acier ainsi obtenu a été testé vis-à-vis sa résistance à la corrosion générale et à la corrosion sous contrainte suivant les standards :

- **Astm G-31⁽¹⁾** : corrosion générale dans une solution de NaCl 200 g/l avec une pression partielle du H₂S égale à 500 mbar et une température de 150°C. après 500 heures de test on mesure une vitesse de corrosion moyenne égale à 0.056 mm/an.
- **NACE TM-01-7-90- method A⁽²⁾** : dans une solution modifiée de NaCl 50g/l et d'acide acétique 0.5% avec une pression partielle de H₂S égale à 50 mbar. la limite de la contrainte dans laquelle se produit la fissuration par corrosion est égale à 85% de la limite élastique

*Fin des extraits du brevet
(Traduit à partir du texte original)*

Le brevet expose avec beaucoup d'intérêt l'étude de l'amélioration de la résistance à la corrosion générale et localisée par la mise au point d'un acier référé comme étant supermartensitique. La résistance à la corrosion et l'un des premiers points de faiblesse ciblés par les tentatives d'amélioration en aciers inoxydables supermartensitiques. Ceci est probablement dû au fait que l'une des premières industries concernées et intéressées par ces améliorations est celle du transport d'hydrocarbures chimiquement agressifs, ou encore opérant dans un milieu extérieur chimiquement agressif (eau de mer).

Il est intéressant de remarquer les deux approches adoptées pour l'amélioration des aciers inoxydables martensitiques citées dans ce brevet. En fait, pendant une longue durée, l'attention des développeurs était focalisée sur le pourcentage du chrome dans les aciers inoxydables martensitiques et son effet sur la corrosion sans aboutir à un résultat souhaitable. Ce n'est qu'après l'introduction de l'idée de changer le pourcentage d'un ensemble d'éléments d'alliage dans un sens bien déterminé que les résultats ont commencé à être intéressants et prometteurs.

Ce brevet est cité à titre d'exemple, plusieurs autres brevets ont été déposés, pratiquement durant la même période, concernant différentes variantes d'aciers inoxydables supermartensitiques.

Nécessaire, mais pas suffisante, l'augmentation de la résistance à la corrosion de ces aciers n'était qu'un début déclenchant parallèlement une série d'améliorations des propriétés mécaniques et de la soudabilité.

(1) ASTM G-31 : standards d'essais de laboratoire de corrosion par immersion des métaux

(2) NACE TM-01-7-90 mth A : essai de corrosion par application de charge constante au métal avec immersion dans un milieu corrosif

Les aciers inoxydables supermartensitiques inventés ces dix dernières années présentent de plus en plus d'améliorations de plusieurs propriétés en parallèle (mécanique, chimique et physique).

Il est à remarquer que les qualités des aciers inoxydables supermartensitiques déjà déclarés publiquement diffèrent d'un constructeur à un autre, mais présentent dans tous les cas une amélioration en parallèle des qualités suivantes : résistance à la corrosion, soudabilité et résilience.

1.2. Historique des Aciers inoxydables supermartensitiques et mises en service

Il est difficile de déterminer exactement dans le temps les premiers cas d'usages d'aciers inoxydables supermartensitiques sur le terrain. La documentation expose généralement les cas faisant l'objet de plus de tests et d'intérêt dans le secteur industriel, ou encore, cités dans le cadre de publications scientifiques. D'après nos recherches, les premières inventions d'acier inoxydable supermartensitique, répertoriées et publiées officiellement, datent des années 90. Les premiers essais de mise en service de ces aciers sur le terrain datent de la fin des années 90. L'un de ces essais, publié officiellement à l'occasion de la 99^{ième} conférence mondiale des aciers inoxydables 1999 [2], est particulièrement intéressant à citer dans ce cadre dans la mesure où il a permis d'approuver l'usage d'un acier inoxydable supermartensitique dans un projet industriel sur le terrain. La publication présente une étude prouvant la compatibilité des aciers inoxydables supermartensitiques pour fabrication de tubage destiné à servir dans des milieux doux à mi-doux en matière de corrosion (présence de H₂S et CO₂, absence de H₂SO₄). La publication en question est argumentée par des études d'expertise et d'investigation concernant cinq variantes d'aciers inoxydables supermartensitiques suivant plusieurs axes de recherche (corrosion, soudure, certaines propriétés mécaniques du corps du tubage et des joints de soudures...). La publication expose dans sa conclusion la décision positive de la compagnie pétrolière *Statoil* à utiliser certains de ces Aciers inoxydables supermartensitiques comme matériaux de construction de tubage dans le développement de ces projets des

gisements pétroliers de Gullfaks et Asgard, et faire suivre ces derniers par d'autres projets tels les gisements de Sleipner et Huldra.

À la suite de la publication de ce rapport en 1999, la compagnie pétrolière *Statoil* publia en octobre 2003 un deuxième rapport exposant un résumé de l'usage de tubage en acier inoxydable supermartensitique sur le terrain dans ces projets d'exploitation et de transport d'hydrocarbures avec des résultats et des observations concernant l'expérience d'usage de ces tubages. Le rapport comporte des données d'ordre techniques et métallurgiques concernant le corps du tubage, les joints de soudures, et la protection cathodique [3].

Afin d'estimer l'importance de cette expérience, le rapport expose en premier lieu la quantité et les dimensions des tubages en aciers inoxydables supermartensitiques implantés et inspectés dans le cadre de ce rapport tab.1.2.

Tab.1.2. Dimensions et longueurs des pipelines en aciers inoxydables supermartensitiques pour transport d'hydrocarbures construits et utilisés par la compagnie Statoil [3]

Projet <i>Statoil</i> avec un pipe supermartensitique 13Cr		
Projet	Diamètre (mm)	Longueur m
Gullfaks satellite F1	150,200,254	80 900 m
Gullfaks satellite F2	200 & 300	43 000 m
Sleipner-Loke	254	8 900 m
Asgard phase 1	254	85 150 m
Asgard phase 2	254	58 900 m
Hulda	200	17 500 m
Sigyn	254	27 100 m
mikkel	254	600 m
Nam Con Son	400	5000 m
Le total installé		325 km
Projet <i>Statoil</i> avec un pipe supermartensitique (usage majoritaire de 12Cr-6Ni-2.0/2.5Mo)		
Kristin	254	36 000 m
Snohvit	355	17 000 m
Sleipner Vest-Alfa nord	355	18 000 m

Selon la compagnie *Statoil*, et toujours dans le cadre du même rapport, l'investissement dans l'usage de ces aciers inoxydables supermartensitiques est justifié par un ensemble d'avantages préalablement prédits et confirmés durant l'essai. Les points en question sont [3]:

- Une réduction du coût de construction (~ 100 millions £ économisé pour les projets Asgard et Gullfaks comparés aux aciers inoxydables duplex conventionnels).
- Un Potentiel environnemental (éviter la pollution chimique, cas des aciers aux carbones)
- Un potentiel de résistance mécanique élevé
- Une excellente soudabilité (électrode 13Cr, typiquement >0.01%C)
- sensibilité à l'hydrogène à considérer durant le soudage.
- Des Propriétés mécaniques des joints de soudures adéquates (que ce soit avec ou sans court traitement thermique après soudure).
- Une Résistance élevée à la corrosion par CO₂
- L'Usage adéquat vis-à-vis de la corrosion dans les milieux aqueux et marins, Qualifier pour usage dans des milieux mi-doux : 4-40 mbar H₂S, 23500-94000 ppm chlorures, CO₂ pression partielle jusqu'à 20 bars, température jusqu'à 140-160 °C

Le rapport en question expose également des cas de ruptures survenues à l'issue de problèmes de corrosion et choix du matériau d'apport durant le soudage. Le choix des paramètres de la protection cathodique fait également partie des problèmes invoqués dans ce rapport. Les problèmes en question étant exposés et analysés pour proposer des solutions pratiques. [3].

Il est à remarquer que, actuellement, la majorité des produits faits en aciers inoxydables supermartensitiques sont des tubes pour construction de tubage pour transport de substances fluides dans des conditions doux à mi-doux en matière de corrosivité (présence de H₂S, CO₂ NaCl et absence de H₂SO₄). Au début de production des aciers inoxydables supermartensitiques, les articles les plus courants étaient des tubes de petits diamètres (<200mm). De nos jours, on observe des productions récentes de tubage en acier inoxydable supermartensitique avec des diamètres de 18, 20'' et 24'' [4]. De plus, les qualités de ces nouveaux aciers ont favorisé leurs usages pour d'autres applications telle que la fabrication des aubes de turbine à vapeur, des pompes et des éléments de conduites dans les installations sous combinaison de haute pression et température telles les chaudières.

L'historique de l'évolution des différentes classes d'aciers inoxydables nous montre que la majorité des améliorations apportées aux aciers inoxydables est le produit direct du

changement de pourcentage d'un ou de plusieurs éléments d'alliages sur une ou plusieurs étapes, à l'exception des aciers inoxydables renforcés par précipitation où le traitement thermique présente un facteur clé de l'amélioration. Une telle image est clairement représentée dans l'organigramme de la figure 1.1.

Pareillement au développement de la majorité des autres classes d'aciers inoxydables, la mise au point des aciers inoxydables supermartensitiques dérive principalement du changement des pourcentages de certains éléments d'alliages. Les traitements thermiques associés à la production des aciers inoxydables supermartensitiques étant pratiquement pareils à ceux des inoxydables martensitiques conventionnels.

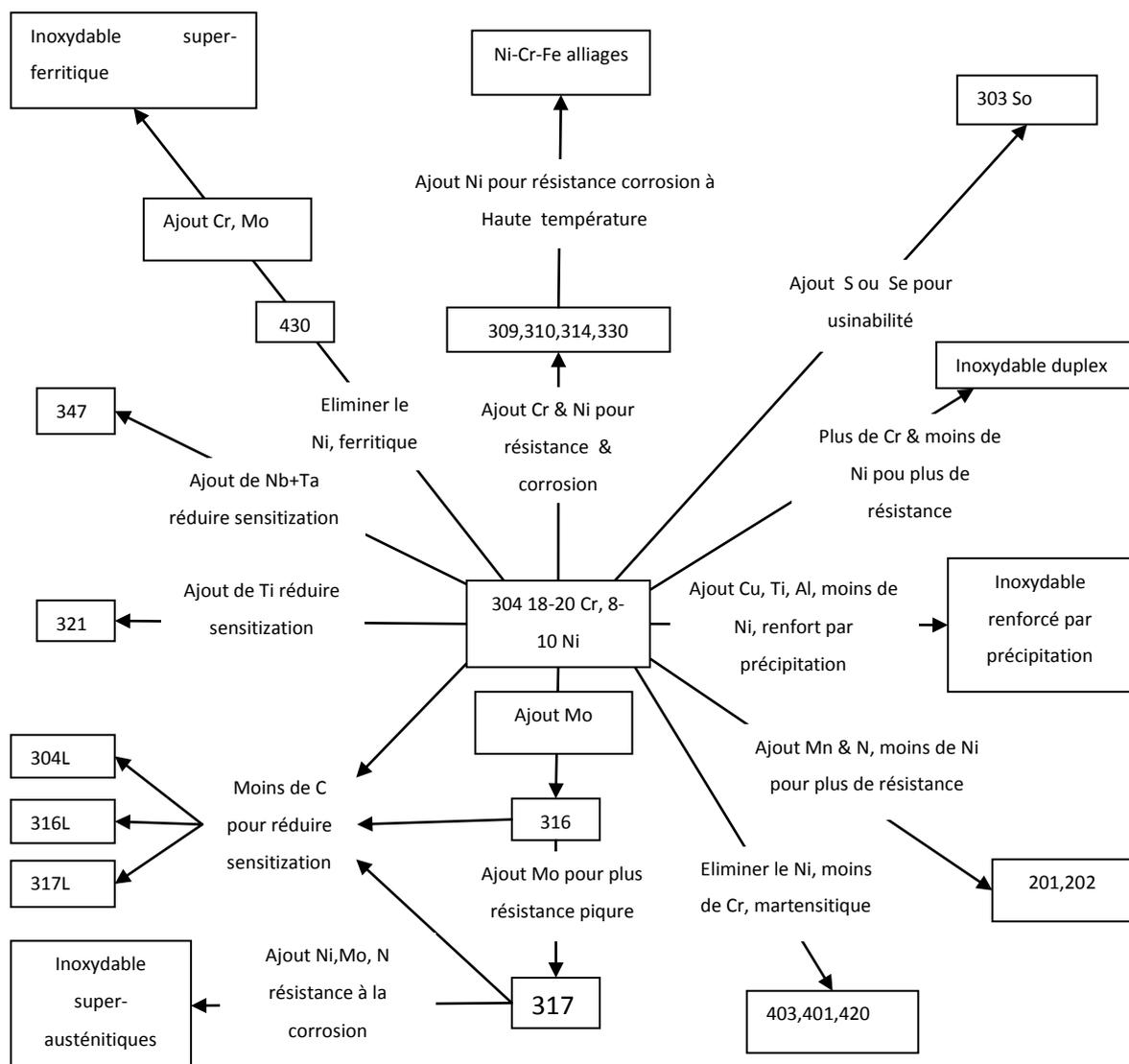


Fig.1.1. Organigramme de l'évolution, relative aux éléments d'additions, des propriétés des différentes familles d'aciers [5].

Il est à remarquer que les aciers inoxydables supermartensitiques ne sont pas cités dans cet organigramme, quoiqu'on y retrouve les inoxydables superferritiques et superausténitiques. Vu leurs récentes inventions, les aciers inoxydables supermartensitiques n'étaient pas encore classés au moment de l'établissement de cet organigramme.

Les principales améliorations apportées aux aciers inoxydables supermartensitiques sont directement liées à des modifications de la composition chimique d'un ensemble bien déterminé d'éléments d'alliages. On constate dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques une modification caractéristique des pourcentages des éléments suivants : Carbone, Chrome, Nickel, et éventuellement le Molybdène.

1.3. Propriétés mécaniques

Pareillement aux aciers inoxydables martensitiques, la structure générale des aciers inoxydables supermartensitiques est de la martensite. Un héritage important des qualités et caractéristiques induites par cette phase est donc bien présent dans les aciers inoxydables supermartensitiques, à citer principalement une limite élastique relativement élevée. À titre indicatif, la limite élastique conventionnelle des aciers inoxydables supermartensitiques varie dans une plage de 550-850 MPa. La limite à la rupture varie dans une plage de 780-1000MPa. L'élongation de ces aciers varie entre 18 et 25 % [6].

D'autre part, comparés aux aciers inoxydables martensitiques, les inoxydables supermartensitiques se distinguent par une résilience nettement meilleure avec une dureté moins accentuée que celle des aciers inoxydables martensitiques. Ils sont également plus résistants à la corrosion générale et localisée et présentent une bonne soudabilité. En fait, la soudabilité des aciers inoxydables supermartensitiques est l'un des facteurs primordiaux pour promouvoir leur usage dans la construction des lignes de tubes pour transport d'hydrocarbures. Les joints de soudure homogènes récemment optimisés sur les aciers inoxydables supermartensitiques répondent amplement aux exigences des normes de qualité et ceci sans nécessité de traitement thermique après soudure.

1.4. Aspect microstructural

La microstructure générale des aciers inoxydables supermartensitiques est pratiquement de la martensite, phase dominante. Comparés aux inoxydables martensitiques conventionnels, la phase martensitique dans ces aciers est considérablement moins dure à cause du pourcentage très bas en inclusions interstitielles, principalement le carbone. La martensite des aciers inoxydables supermartensitiques se forme également par transformation par cisaillement et sans diffusion. La phase en question prend la forme de lattes minces. Un ensemble de lattes de martensite adjacentes et orientées dans la même direction se regroupent pour former des blocs de martensite.

1.5. Mise au point des supermartensitiques

Comme cités à l'avance, les aciers inoxydables supermartensitiques sont mis au point par changement du pourcentage de certains éléments d'alliages bien déterminés. En ce basant sur une comparaison avec les aciers inoxydables martensitiques, le pourcentage de ces éléments est régi par les plages de concentration suivantes :

- Pourcentage massique du carbone : $C < 0.03 \%$
- Pourcentage massique du Nickel : $Ni < 7.00 \%$
- Pourcentage massique du Molybdène : $Mo < 2.50 \%$
- Pourcentage massique du Cr : $Cr \sim 13\%$

Dans certains cas plus récent, le Pourcentage du Cr dépasse les 14 %

(D'autres éléments à pourcentage réduits $\ll 1 \%$ peuvent être présents également)

En addition à la contrainte de respecter les limites de ces plages de concentrations, le choix final des pourcentages de ces différents éléments d'alliage répond également à des formules d'inter proportion et d'inter réaction entre ces éléments, principalement Cr-Ni-Mo (Fig.1.3), donnant lieu à des combinaisons de composition chimique bien déterminées afin de garantir la stabilité de la structure martensitique et offrant en même temps un ensemble de qualités optimales (qualités mécaniques, chimiques et physiques). Ces combinaisons sont également déterminées suivant le cas d'application de ces aciers et les qualités à promouvoir en priorité.

Il est à remarquer que la production et le développement des aciers inoxydables supermartensitiques se déroulent actuellement dans plusieurs régions du monde (tab.1.3), pratiquement tous les principaux constructeurs mondiaux de l'acier possèdent chacun leurs propres types d'aciers inoxydables supermartensitiques en phase de production ou en phase de développement. Cet intérêt étendu pour cette nouvelle classe d'acier montre son potentiel d'emploi dans diverses applications industrielles.

Tab.1.3. Composition chimique typique de certains aciers inoxydables supermartensitiques pour différents producteurs mondiaux d'acier [25]

Désignation	Composition chimique en % massique									Producteur
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	N	autre	
Lean										
X80 11Cr-2Ni	< 0.015	< 2	0.15	11	2	< 0.5	0.4	< 0.012		Fabrique De Fer
HP13Cr	< 0.03	0.4	< 0.3	13	4	1	?	0.05		Kawasaki
Medium										
D 13.5.2N	0.02	0.7	0.3	13.3	4.8	1.6	0.1	0.08		Dalmine
X80-12Cr- 4.5Ni - 1.5Mo	< 0.015	< 2	0.15	12	4.5	1.5	0.4	< 0.012		Fabrique De Fer
CRS (>95ksi)	0.02	0.5	0.3	12.5	4.5	1.5	1.5	0.05		Nippon steel
High										
Super13Cr (12-5-2)	0.02	0.5	0.2	12.2	5.5	2	0.2	0.02	V 0.2	British Steel
Super13C (13-5-2)	0.02	0.4	0.2	12.5	5	2	?	< 0.08		Sumitomo
Super13Cr13-6-2.5-Ti	< 0.01	0.4	0.3	12	6.2	2.5	?	< 0.01	Ti 0.07	Sumitomo
CRS (>110 ksi)	0.02	0.5	0.3	12.8	5.9	2	1.5	0.02		Nippon Steel
X80 12Cr- 6.5Ni- 2.5Mo	< 0.015	< 2	0.15	12	6.5	2.5	0.4	< 0.012		Fabrique De Fer

La répartition des aciers inoxydables supermartensitiques en différents grades (lean, medium, high) est faite d'après un travail de Marshall et Farrar qui ont observé les aciers inoxydables supermartensitiques pour proposer une classification de ces inoxydables (tab.1.4) suivant le pourcentage des éléments d'alliage clés Cr, Ni, Mo.

Tab.1.4. Compositions approximatives des inoxydables supermartensitiques maigres, moyens et supérieurs (lean, medium, high) d'après le classement de Marshal et Al.Farrar [6].

Grade	Éléments d'alliage en pourcentage massique								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	N	autres
maigre	0.01	1.5	0.2	11	1.5	-	0.5	<0.01	-
moyen	0.01	0.5	0.2	13	4.5	1	0.5	0.05	Ti 0.3
supérieur	0.01	0.5	0.2	12	6	2.5	0.2	0.05	Ti ou V 0.3

Certaines bibliographies prennent cette classification sur un autre aspect en se basant sur le degré d'agressivité corrosive que l'acier peut tolérer (douce, moyenne, élevée). Ceci convient bien les circonstances dans la mesure où un pourcentage plus élevé en Cr+Ni+Mo (spécialement le Mo) débouche généralement sur une meilleure résistivité à la corrosion des aciers inoxydables.

Les aciers inoxydables supermartensitiques évoluent rapidement et la standardisation industrielle de ces aciers est actuellement quasiment absente. En se référant aux articles récents publiés sur ces aciers, on se rend compte que la normalisation et la nomination de ces aciers n'est pas encore au point.

Dans cette perspective et durant notre expérience avec ce travail, nous avons apprécié la fluidité de la normalisation européenne AFNOR et Allemande basée directement sur la composition chimique de l'alliage, de la sorte la nomination de l'alliage est automatique d'après la composition chimique avant même d'être confirmé par l'organisme de normalisation. Le cas contraire étant la normalisation américaine AISI & ANSI, largement répandue dans le milieu industriel, et basée sur des références symboliques qui doivent être établies et déclarées officiellement par l'organisme de normalisation.

À fin de pouvoir comprendre ces aciers inoxydables supermartensitiques et rester à jour au milieu d'une telle diversité d'innovation, il est nécessaire d'étudier la microstructure de ces aciers et ceci en étalant la métallurgie qui réside derrière chaque transformation majeure apportée par le processus d'amélioration et de formation (soudage).

1.6. Principaux éléments d'alliages dans les aciers inoxydables supermartensitiques

Les aciers inoxydables supermartensitiques sont des aciers à bas carbone fortement alliés avec du Chrome, du Nickel et du Molybdène. Cette classe d'aciers inoxydables doit son nom à sa microstructure martensitique à température ambiante présentant un ensemble de qualités mécaniques et chimiques supérieures à celle des inoxydables martensitiques conventionnels. Le fait que la structure martensitique est l'élément de fondation de la matrice de ces aciers

nous conduit à relier notre étude métallurgique aux comportements et stabilité de cette phase durant le processus de fabrication et de transformation (soudage).

L'effet des modifications des pourcentages des éléments d'alliages dans ces Aciers inoxydables est le centre d'intérêt à considérer. Il est donc nécessaire d'exposer l'effet de chaque élément d'alliage sur les aciers inoxydables en général, et les aciers inoxydables supermartensitiques en particulier. Cela dit l'effet de ces éléments sur la formation et la stabilité de la phase martensitique ainsi que sur les propriétés mécaniques et chimiques de l'acier :

➤ *Le Carbone*

Le carbone qui réside dans les sites interstitiels de la matrice martensitique est un élément essentiel dans les inoxydables martensitiques élargissant la zone austénitique et assurant ainsi une complète transformation martensitique.

Le carbone offre également à l'acier inoxydable martensitique la possibilité d'un important durcissement après traitement thermique augmentant par conséquent sa fragilité Fig.1.2

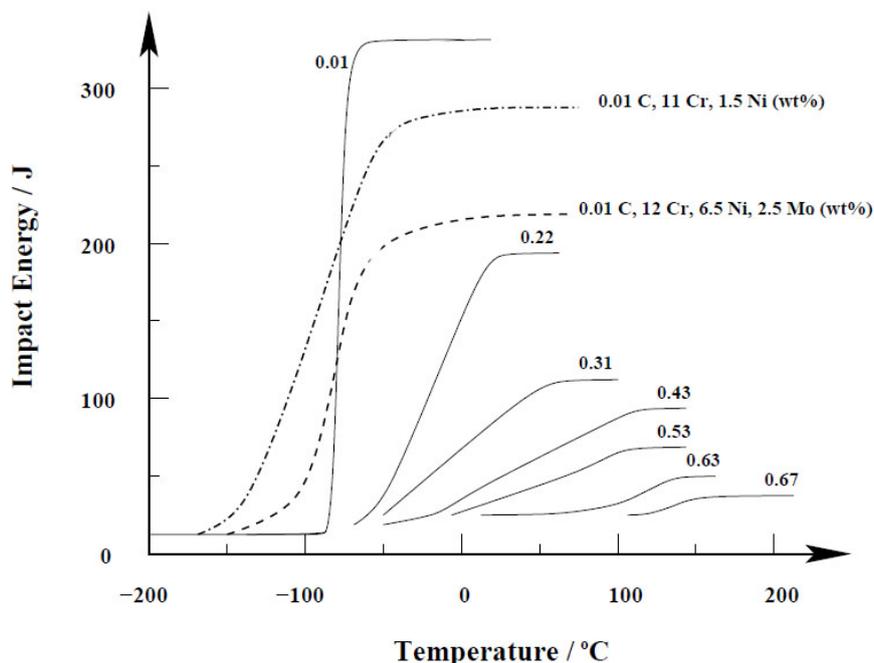


Fig.1.2. Influence du carbone sur la résilience (essai de Charpy V indentation), énergie de rupture en fonction de la température de test pour différents aciers à différentes concentrations de carbone comparés à deux aciers inoxydables supermartensitiques [6].

Le carbone ralentit la formation de la ferrite δ et augmente la tendance à la formation des carbures. Le carbone possède le plus fort effet sur l'abaissement de la température M_s . Son pourcentage n'a pratiquement pas d'effet sur la température AC_1 .

Les aciers inoxydables supermartensitiques présentent des pourcentages de carbone beaucoup plus bas comparés aux aciers inoxydables martensitiques conventionnels (% massique C < 0.03). En fait, dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques, le carbone est plutôt considéré comme élément à influence néfaste. Le carbone consomme les éléments d'alliages en solution dans la matrice, principalement le Cr et le Mo par son aptitude à former des carbures (principalement du $M_{23}C_6$, M étant un des éléments d'alliage), diminuant ainsi considérablement la résistance à la corrosion de l'acier. En addition, il présente également un effet nocif particulièrement accentué dans les inoxydables martensitiques à dureté élevée où il augmente les risques de fissuration par corrosion sous contrainte en présence de l'hydrogène sulfuré ainsi que la rupture fragile à froid par diffusion d'hydrogène.

➤ *Le Chrome*

Élément primordial dans les aciers inoxydables, le chrome ajouté à un pourcentage supérieur à 10.5%, permet la formation d'un fin film d'oxyde étanche sur la surface de l'acier créant ainsi une isolation entre l'acier et le milieu extérieur. En s'oxydant, le chrome met l'acier dans un état de passivation et le protège ainsi contre la corrosion.

Étant une insertion par substitution dans les systèmes CC et CFC, le Chrome procure à la matrice de l'acier un effet de renforcement par solution solide. Il aide à améliorer la limite élastique de l'acier.

Le chrome est un élément ferritisant (alphagène). Dans le cas des aciers inoxydables, et en considérant seulement l'effet du chrome, ce dernier ajouté à des pourcentages supérieurs à 12%, engendre la formation d'une structure complètement ferritique insensible au traitement thermique de durcissement ou de trempe. Cependant, et dans le cas pratique, tel le cas des aciers inoxydables supermartensitiques, certains éléments d'alliages, principalement le Ni et le Mo, influent directement sur le pourcentage maximal du chrome admissible pour formation de structure martensitique. Il convient donc de considérer dans notre cas le système Fe-Cr-Ni-Mo afin de pouvoir prédire la structure finale de notre acier supermartensitique en fonction du pourcentage de ces différents éléments d'alliages Fig.1.3.

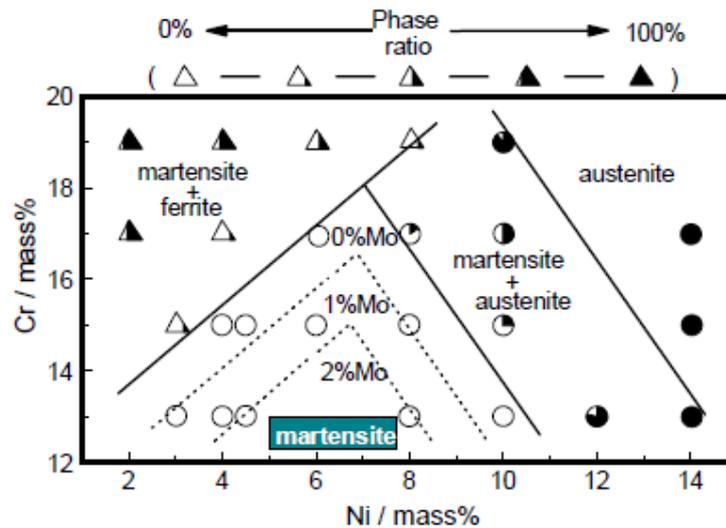


Fig.1.3. Diagramme expérimental des plages de phases en fonction du pourcentage de Cr, de Ni et de Mo dans un acier inoxydable à 0.01% de carbone refroidi à l'air [8].

Les frontières des phases dans ce dernier diagramme étaient tracées d'après des observations microstructurales réalisées par Kondo et Al [8].

Le chrome présente une grande affinité pour le Carbone et le nitrogène conduisant à la formation des carbures et des nitrures dans les aciers inoxydables. Un tel effet augmente le risque de corrosion intergranulaire dans les aciers suite à l'appauvrissement de l'entourage des joints de grains en Cr par précipitation et croissance des carbures de chrome au niveau des joints de grains. Le Chrome est également un ingrédient essentiel pour la formation de certains composés intermétalliques, notamment la phase fragilisante sigma. La probabilité de formation de la phase sigma est pratiquement absente dans les aciers inoxydables martensitiques en général.

➤ *le Nickel*

Puissant élément gammagène permettant de stabiliser la phase austénitique. Il possède également un considérable effet de renforcement par solution solide étant une insertion par substitution. Il améliore également la résistance à la corrosion générale. Dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques, le nickel joue un rôle clé en étalant la zone austénitique durant le refroidissement de l'acier pour assurer la transformation martensitique Fig.1.4. Le

nickel est ainsi ajouté pour compenser l'absence du carbone intentionnellement réduit dans ces aciers.

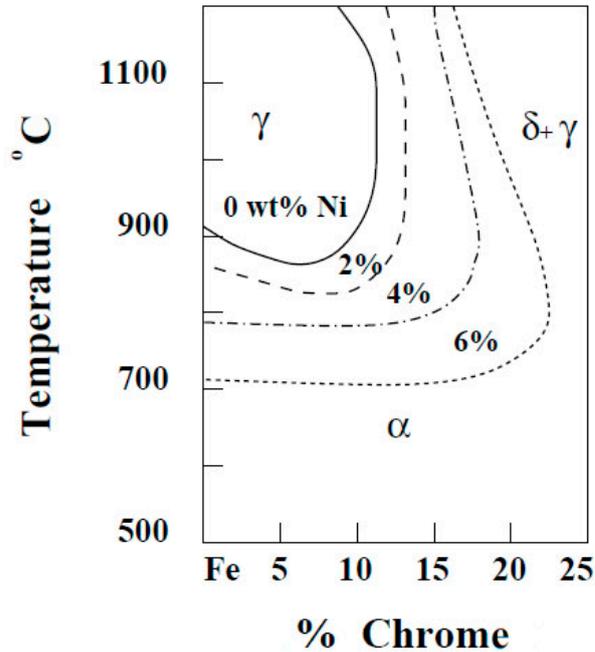


Fig.1.4. Effet du pourcentage du Nickel sur la zone de l'austénite dans un digramme Fer-Chrome

Le Nickel réduit la formation de la phase ferrite δ . L'ajout du Nickel dans les aciers abaisse les températures $AC1$ et Ms retardant le début de la transformation martensitique.

L'ajout du nickel améliore la résilience des aciers en général.

➤ *Le Molybdène*

Le molybdène améliore la résistance à la corrosion des aciers inoxydables (corrosion par piqure, corrosion générale et localisée). Il permet également de réduire efficacement la sensibilité à la corrosion sous contrainte (Fig.1.5). L'usage des inoxydables supermartensitiques relativement riches en molybdène ($Mo > 1.5\%$) est généralement réservé à l'application dans des milieux corrosifs riches en H_2S .

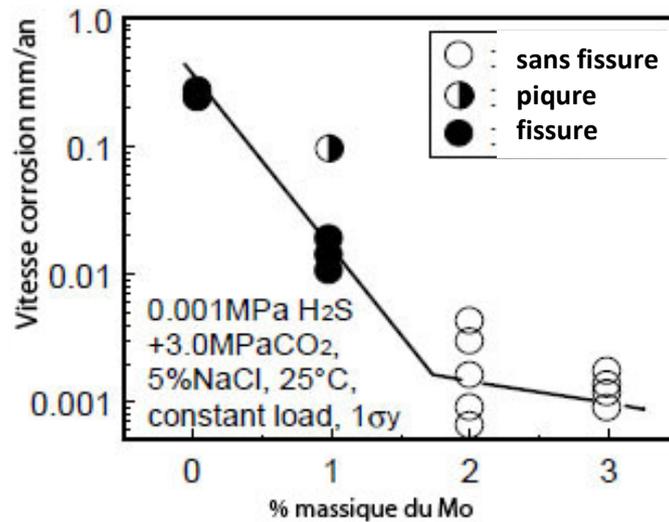


Fig.1.5. Effet du pourcentage du molybdène sur la vitesse de corrosion dans un acier inoxydable martensitique à bas carbone [8].

Le molybdène est un élément alphasé puissant (Fig.1.6). Ce dernier fait est à considérer avec précaution dans le cas des aciers inoxydables martensitiques où la ferrite résiduelle à température ambiante réduit la résilience et la ductilité de l'acier.

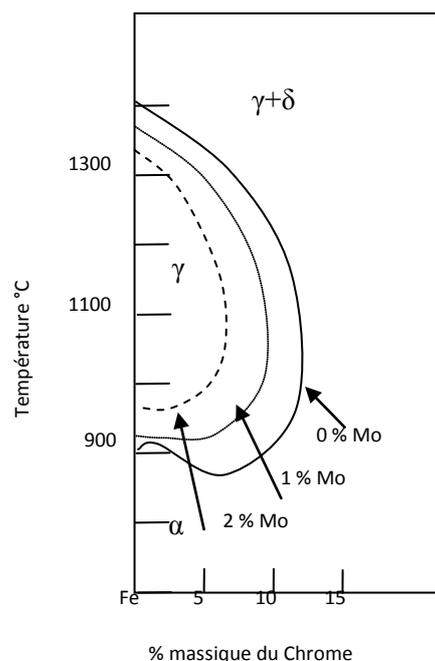


Fig.1.6. Effet du pourcentage du Molybdène sur la zone de l'austénite dans le diagramme Fer-Chrome

Le Mo favorise la formation de la ferrite δ dans les aciers inoxydables. Il augmente la température AC1 et diminue les températures AC₃ et M_s.

L'ajout du molybdène dans les aciers inoxydables supermartensitiques est associé à l'ajout d'une balance convenable en éléments gammagènes, principalement le Ni. Dans la mesure où l'ajout du molybdène implique l'ajout du Nickel pour stabiliser la martensite en fin de transformation, de la sorte, l'ajout du molybdène dans la fabrication des aciers inoxydables supermartensitiques conduit à l'augmentation considérable du prix de production.

L'usage des aciers inoxydables supermartensitiques relativement riche en molybdène (Mo>1.2%) est généralement réservé aux applications dans des milieux corrosifs riches en H₂S

➤ *Le Manganèse*

Ajouté pratiquement à tous les aciers durant le processus de production, le manganèse stabilise efficacement la phase austénitique et prévient ainsi la formation de la martensite. Étant un élément gammagène, son pourcentage dans les inoxydables ferritique et martensitique est généralement gardé inférieur à 1%. Par sa nature gammagène, le Mn présente théoriquement un substituant plus économique du nickel dans les aciers inoxydables. Le Mn est également un élément à considérer dans le procédé de soudage où il peut avoir un effet plus au moins considérable sur les proportions des phases dans le cordon de soudure. Le manganèse décroît la possibilité de formation de ferrite δ . L'ajout du Mn dans les Aciers abaisse les températures AC₁, AC₃ et M_s.

➤ *Le Silicium*

Un élément alphaséne puissant ajouté généralement durant le processus d'affinage pour son effet désoxydant. Son pourcentage dans les aciers inoxydables supermartensitiques ne dépasse pas généralement 0.7%

➤ *Le Titane*

Le titane est ajouté dans les aciers inoxydables supermartensitiques pour stabiliser le carbone en formant le carbure de titane. Il a également l'effet d'affiner les grains.

1.7. Les phases présentes dans les aciers inoxydables supermartensitiques

1.7.1. La martensite

La martensite est la phase dominante dans la constitution microscopique des aciers inoxydables supermartensitiques. Sa formation est la conséquence d'une transformation déplacive sans diffusion de l'austénite durant le refroidissement de l'acier jusqu'à température ambiante. Cette transformation survient sans diffusion par effet de cisaillement mécanique du réseau cristallin. La contrainte du cisaillement induite durant la transformation martensitique est assez importante et force la martensite à prendre une forme fine afin de mieux accommoder la déformation de forme. La forme et la proportion finale de la martensite formée dépend de la composition chimique, principalement le pourcentage du carbone, et de la vitesse de refroidissement.

Dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques (à bas Carbone) la martensite formée se présente sous forme de lattes minces qui se rangent parallèlement les unes par rapport aux autres. Un ensemble de lattes parallèles forme des blocs de martensite avec des bords dentelés dû aux empilements des différentes masses et lattes de martensite voisines dans la microstructure. Dans l'observation microstructurale, une latte de martensite est généralement trop fine pour être observé individuellement par microscopie optique.

La transformation martensitique dans les aciers supermartensitiques est indépendante de la température, dans le sens où la fraction de martensite formée ne dépend que du refroidissement au-dessous de la température M_s , ce comportement est régi par l'équation de Koistinen et Marburger [9]

$$V_m = \exp\left[-0.011(M_s - T_q)\right] \dots\dots\dots (1.1)$$

Où

V_m : fraction volumique de la martensite

M_s : température de formation de la martensite

T_q : température de trempe(en dessous de M_s)

En général, la contrainte induite par le carbone interstitiel dans la martensite bloque considérablement le mouvement des dislocations dans la matrice de l'alliage ce qui lui donne sa dureté élevée. Dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques, cet effet de durcissement est considérablement atténué vu le bas pourcentage de carbone ($C\% < 0.03$). La martensite dans ces aciers est moins dure.

Comme première approximation, il est possible d'estimer la température M_s suivant le pourcentage des éléments d'alliages. Plusieurs formules ont été proposées et améliorées à plusieurs reprises pour répondre à ce but pour différents cas d'aciers inoxydables, cependant la formule la plus adéquate est choisie suivant le cas d'étude. Cette dernière doit prendre en considération tous les éléments d'alliages présents dans l'acier en respectant les plages de concentrations imposées sur le choix de la formule.

D'après une première estimation des éléments d'alliages en question dans les aciers inoxydables supermartensitiques actuellement dans le marché, la formule de Goosh peut être considérée pour donner une estimation de cette température par la formule suivante [6] :

$$M_s (^\circ C) = 540 - 497C - 6.3Mn - 36.3Ni - 10.8Cr - 46.6Mo \dots (1.2)$$

Dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques, cette relation permet d'avoir une estimation primaire de la température M_s , résultat à prendre avec précaution. Suivant les publications à référence expérimentale, la majorité des aciers inoxydables supermartensitiques présentent une température M_s voisine de $200^\circ C$. Un tel résultat est exposé dans le travail de Marshall et Al donnant des températures M_s , M_f et Ac_1 estimées expérimentalement pour divers aciers inoxydables supermartensitiques Tab.1.5 :

Tab.1.5. Températures des transformations typiques pour les différents grades d'aciers inoxydables supermartensitiques.(d'après Marshall et Al) [10]

T [$^\circ C$] de Transformation	Lean	Medium	High
M_s	360	250	150
M_f	220	120	30
Ac_1	650	640	630

Suivant le cas, et après obtention de la structure martensitique, un traitement d'après trempe pour relaxation des contraintes résiduelles peut être à prévoir pour aboutir à des qualités

mécaniques et chimiques optimales durant le processus de formation des aciers inoxydables martensitiques fortement alliés. Dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques, le traitement d'après trempe à basse température ne pose pas d'inconvénient majeur dans la mesure où il ne met pas en place d'importantes transformations diffusives. Dans le cas où il y a lieu de précipitation de carbure, ceci reste un phénomène très limité vu le pourcentage bas du carbone. Par conséquent, l'acier garde ces éléments d'alliages en solution, essentiels pour résister à la corrosion.

1.7.2. Austénite (résiduelle)

Il est possible d'observer un certain pourcentage d'austénite résiduelle dans les aciers inoxydables supermartensitiques. La formation de cette austénite résiduelle peut être associée à deux processus différents. Comme mentionné avant, l'addition importante en éléments d'alliages dans les aciers inoxydables supermartensitiques (classe High) diminue la température M_s et par conséquent, le refroidissement à partir de la zone austénitique peut aboutir à une transformation martensitique incomplète donnant lieu à de l'austénite résiduelle. Ce dernier cas est généralement associé aux grades supermartensitiques très fortement alliés et à certaines erreurs opératoires en cours de soudure (ne pas respecter le temps de pose entre différentes passes de soudures). D'une autre part, l'austénite peut être retenue dans la microstructure comme résultat des traitements thermiques après trempe effectuée à des températures pouvant atteindre la température de formation de l'austénite (Ac_1). Dans ce cas, la stabilité de l'austénite ainsi formée dépend de la durée du traitement et de la température. Il est à noter que ce phénomène donne lieu à des cas de figures où le pourcentage d'austénite est réduit et la température de traitement est sensiblement aux alentours de Ac_1 (légèrement supérieure à Ac_1).

L'austénite résultante des deux modes de formation cités dans ce paragraphe diffère en morphologie et en influence.

L'austénite résultante d'une fusion est volumineuse de forme d'îlots repartis dans la matrice. Ce type de formation est rapporté comme néfaste dans le cas de dégradation par présence d'hydrogène. Cette austénite joue le rôle de réservoir d'hydrogène. Par contre, l'austénite résultante d'un traitement thermique est fine et peut avoir des effets plus au moins positifs.

La température A_{c1} dans les aciers inoxydables supermartensitiques à 13% de Cr et un pourcentage de carbone $C < 0.05\%$ peut être estimée en fonction des pourcentages d'éléments d'alliages par la formule suivante [10] :

$$Ac1(^{\circ}C) = 850 - 1500(C+N) - 50Ni - 25Mn + 25Si + 25Mo + 20(Cr-10)....(1.3)$$

Le pourcentage maximal d'austénite formé sous l'effet de traitement d'après trempe pour les aciers inoxydables supermartensitiques ne dépasse pas généralement les 30% dans les cas les plus extrêmes.

La présence de l'austénite dans les aciers inoxydables supermartensitiques réduit la dureté de l'alliage. Il est remarqué également que la présence de fin film d'austénite dans la matrice améliore la résilience de l'acier en limitant la propagation des fissures par transformation mécanique des phases.

Parallèlement, l'austénite dans les aciers inoxydables supermartensitiques aide à améliorer la résistance à la corrosion et la sensibilité de l'acier à fissuration dans le cas d'une morphologie adéquate.

1.7.3. Ferrite

En général, la présence de la ferrite δ dans la microstructure des aciers inoxydables martensitiques est fortement indésirable. La ferrite δ influence plusieurs propriétés mécaniques de l'acier en dégradant ces qualités.

Dans les aciers inoxydables supermartensitiques, la ferrite δ réduit la dureté de l'alliage ainsi que sa résistance et limite élastique. La ferrite a pour effet également de réduire considérablement la résilience de l'acier. Dans le cas des aciers inoxydables martensitiques, un pourcentage de ferrite de 10% réduit la résilience jusqu'à 50% [6].

Les aciers inoxydables supermartensitiques ne présentent pas généralement de risque de formation de la phase sigma [6].

1.8. Les traitements thermiques

Les traitements thermiques utilisés durant le processus de production des aciers inoxydables supermartensitiques sont pratiquement semblables à ceux appliqués dans le cas des aciers inoxydables martensitiques classiques.

Il est difficile de trouver actuellement des diagrammes T.T.T et T.R.C pour les inoxydables supermartensitiques. L'un des rares cas que nous avons eu la chance de tomber dessus est celui d'une courbe de Température Refroidissement Continu de l'acier inoxydable supermartensitique (X4Cr12Ni5.2Mo0.3 [2] illustré dans la figure suivante :

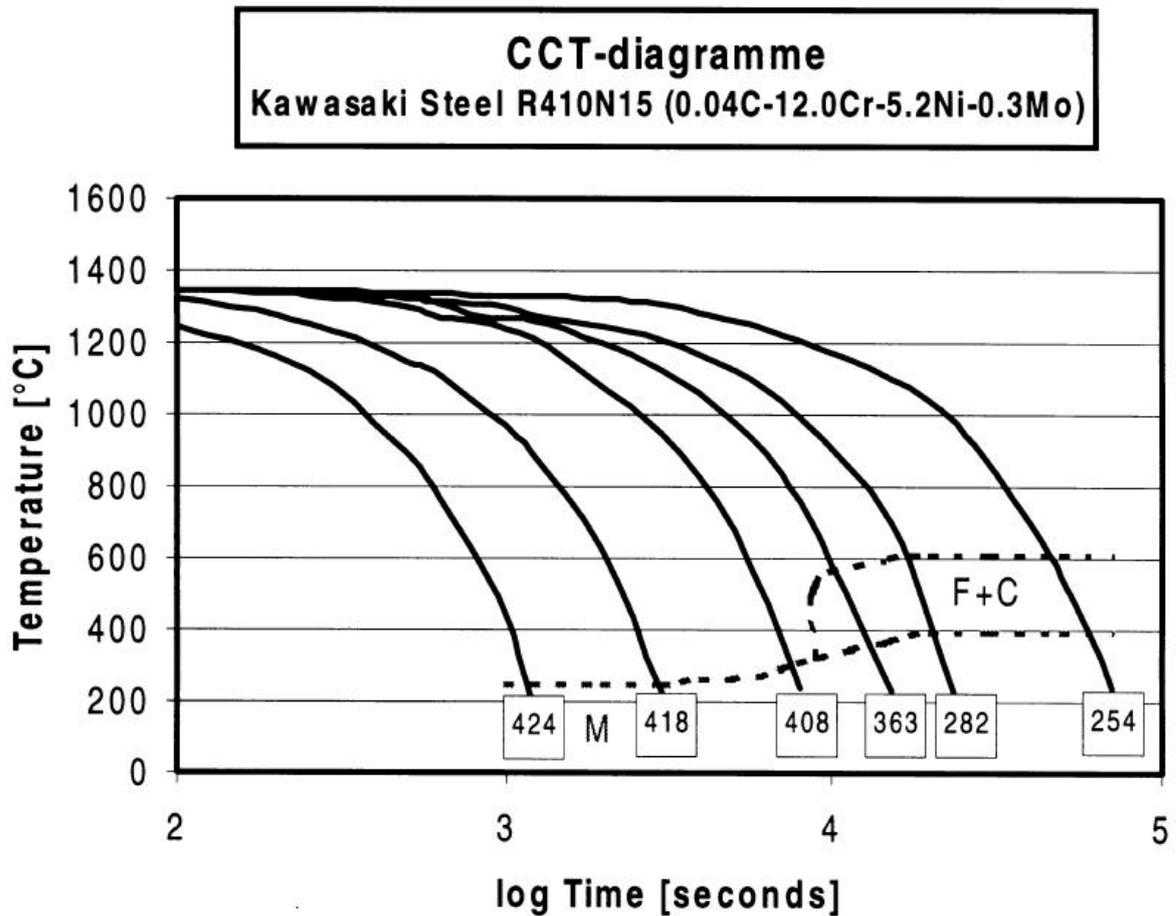


Fig.1.7. Diagramme T.R.C de l'acier inoxydable supermartensitique R410N15

1.9. La corrosion dans les aciers inoxydables supermartensitiques

La corrosion dans les aciers inoxydables est pratiquement l'aspect le plus important à considérer parmi les motifs de développement, d'ailleurs, la création même des aciers inoxydables est basée sur ce fait.

La résistance à la corrosion présente un argument important dans l'invention des aciers inoxydables supermartensitiques, et plus particulièrement en présence de CO_2 et de H_2S . Comme cité déjà, la faible résistance des aciers inoxydables martensitiques classiques, spécialement en présence de CO_2 et de H_2S , est l'une des causes essentielles pour leur amélioration en aciers inoxydables supermartensitiques. Le choix des éléments d'addition, particulièrement le Molybdène, fait également référence direct à ce problème.

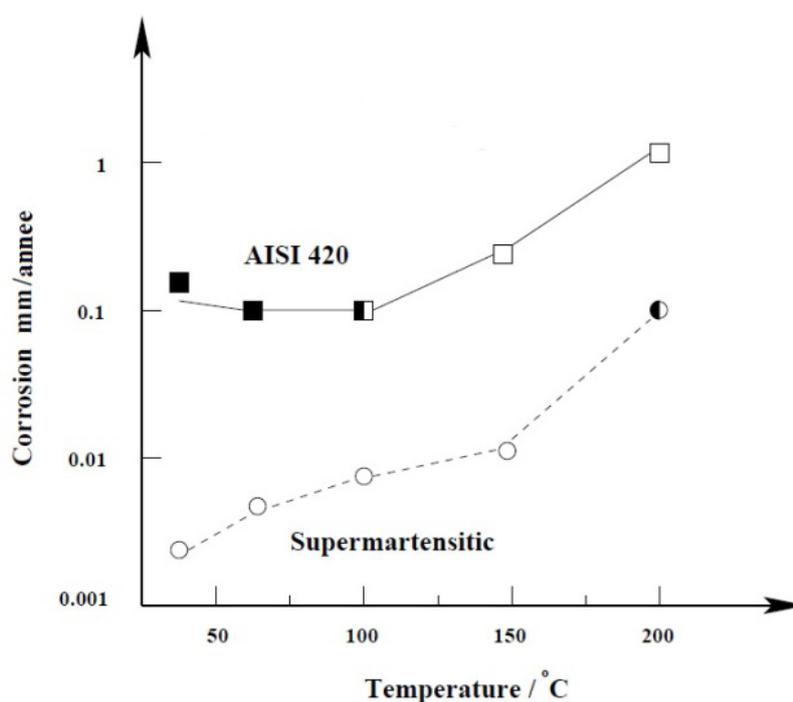


Fig.1.8. Comparaison de la vitesse de corrosion entre un acier inoxydable martensitique conventionnel X20 Cr13 (AISI 420⁽¹⁾) et un acier inoxydable supermartensitique X2 Cr12 Ni5 Mo2. Conditions expérimentales : 0.001 MPa H_2S , 3 MPa CO_2 , 5% NaCl, sous contrainte égale à 100% la limite élastique, pour 336h. [10]

(1)– AISI 420 : désignation américaine de l'acier inoxydable martensitique avec 0.15-0.36% C, 12-14% Cr, 1.5% Mn

L'étude de la corrosion dans un nouvel acier inoxydable élaboré récemment est un sujet compliqué nécessitant une investigation expérimentale et théorique avancée suivie par des essais sur le terrain. Durant notre présent travail nous nous contenterons d'exposer les résultats à disposition déjà obtenus et publiés sur le comportement des aciers inoxydables supermartensitiques vis-à-vis de la corrosion sans pour autant s'y investir expérimentalement. Il est possible de prédire à première vue une meilleure résistance à la corrosion dans les aciers inoxydables supermartensitiques comparés aux aciers inoxydables martensitiques conventionnels, et ceci, en se basant sur les modifications effectuées sur les pourcentages des éléments d'alliages et plus particulièrement le Mo. Cependant, dire que cette amélioration peut être considérée comme admissible pour telle ou telle application industrielle nécessite des données de corrosion. Ces dernières doivent permettre de prédire la vitesse et le mode de dégradation en fonction de l'agent agressif suivant les conditions de service (température, contrainte, pression ...).

L'amélioration de la résistance à la corrosion dans les aciers inoxydables supermartensitiques est un fait confirmé expérimentalement par des essais au laboratoire et sur le terrain. Les inoxydables supermartensitiques peuvent présenter une vitesse de dégradation 10 à 20 fois plus lente (selon le cas) comparés à l'acier inoxydable martensitique conventionnel. Ce fait est pratiquement confirmé pour tous les types de corrosion dans les milieux doux à mi-doux. Un tel cas est présenté par l'exemple de comparaison de la vitesse de corrosion entre l'acier inoxydable AISI 420 et l'acier inoxydable Supermartensitique X2 CrNiMo 12-5-2 (Fig.1.8)

Si on considère le cas de tubages de transport d'hydrocarbure ou encore de garniture de puits de forage, où la température de service moyenne à considérer ne dépasse pas 150°C, à cette température, et d'après la figure 1.8, l'acier inoxydable supermartensitiques (X2 CrNiMo 12-5-2) se dégrade dix fois moins vite que l'acier inoxydable martensitique 420 (types de corrosion considérés dans l'essai : corrosion générale, corrosion par piqure, corrosion sous contrainte).

1.10. Les principaux types de corrosion à considérer

Actuellement, la majorité des articles produits en aciers inoxydables supermartensitiques sont des tubes pour transport d'hydrocarbures destinés à des projets d'offshore et dans certains cas de garniture des puits de forage. Les études de corrosion effectuées actuellement sont en relation directe avec ces deux applications particulières. La corrosion dans le domaine du transport du gaz naturel et du pétrole est généralement associée aux agents agressifs suivants : CO_2 , H_2S , NaCl

D'après la présence et le pourcentage de ces agents, il est possible de séparer les cas de corrosion en trois catégories:

- ✓ Corrosion dans un milieu doux par CO_2 généralement à considérer comme problème dans le cas de très haute pression (puits de profondeur > 4500 m) associé à des $T > 200^\circ\text{C}$.
- ✓ Fissuration par Corrosion sous contrainte en présence de H_2S , généralement associé à la présence du CO_2 et NaCl ,
- ✓ Corrosion dans des milieux mi-doux.

Bien évidemment pour chaque aspect de corrosion correspond un type de corrosion bien défini. Dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques les mécanismes de corrosion observés sont :

1.10.1. Corrosion générale (uniforme)

Ce type de corrosion électrochimique se passe sur toute la surface exposée de l'acier. Elle est généralement associée à la présence du CO_2 . Le CO_2 ne présente pas en lui-même une menace sérieuse en matière de corrosion. Par contre, en présence d'humidité, ce dernier s'hydrate pour former un agent corrosif, l'acide carbonique (H_2CO_3). Le processus d'hydratation du CO_2 est un processus lent, mais qui peut être considérablement accéléré sous l'effet de haute température et haute pression partielle du CO_2 . Ce mode de dégradation est généralement associé à de larges pertes du métal.

1.10.2. Corrosion par piqure

La piqure est un type de corrosion localisé extrêmement dangereux dans le cas de transport d'hydrocarbures et particulièrement le gaz naturel. La piqure est difficilement détectable et présente très peu de perte de matière jusqu'à rupture. Sa formation est favorisée par la présence de défauts de surface (reliures, indentation, ...) ou encore des zones de léger changement de composition. Durant sa formation, la solution dans la piqure devient plus concentrée et plus acide au fur et à mesure que la piqure s'approfondit, la dégradation s'accélère.

Dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques, spécialement alliés au Mo, certaines recherches exposent une résistance à la corrosion par piqure pratiquement semblable à celle dans d'autres aciers inoxydables très fortement alliés et beaucoup plus chers. L'acier inoxydable supermartensitique présente une vitesse de dissolution plus basse que celles dans les alliages Fe-17Cr et Fe-18.7Cr-10.4Ni et ceci malgré son pourcentage réduit en Cr (13%), cependant, cette vitesse de dégradation reste plus élevée que celle des aciers inoxydables supérieurs alliés au Mo tel le Fe-16.6Cr-11Ni-2.7Mo [11]. D'après ces mêmes recherches, l'acier inoxydable supermartensitique présente un comportement de remise en passivation semblable à celui des autres aciers inoxydables très fortement alliés.

1.10.3. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte est le produit combiné de l'effet du milieu corrosif avec l'effet d'une contrainte mécanique appliquée à l'acier. Suite à cet effet, des fissures se forment dans l'acier et se propagent suivant une direction perpendiculaire à la contrainte appliquée. Dans le cas de ce mode de dégradation, la contrainte nécessaire à la fissuration est largement inférieure à la limite élastique de l'alliage. La contrainte responsable de fissuration peut être une contrainte intérieure (contrainte résiduelle dans la matrice de l'alliage), chose à considérer avec précaution dans le cas des aciers trempés. Un bon traitement thermique de relaxation des contraintes résiduelles est à prévoir.

1.10.4. Fissuration sous l'effet d'hydrogène

Ce type de dégradation est observé dans les aciers, et particulièrement les aciers ferreux et martensitiques, exposés à des milieux susceptibles d'introduire de l'hydrogène dans la matrice de l'acier. Les deux cas pratiques les plus répandus sont les milieux riches en hydrogène sulfuré et durant le procédé de soudage [12]. La fissuration par hydrogène est de

nature fragile. Elle est causée par la diffusion de l'hydrogène vers des zones de concentration localisée en tête de microfissures où se localise une contrainte triaxiale. Ce phénomène est progressif où les effets ne peuvent être notables que durant un stade avancé de dégradation. Tous les facteurs pouvant accélérer la diffusion de l'hydrogène dans la matrice de l'acier sont considérés comme accélérateurs de ce processus de dégradation, à citer une certaine plage de température (à déterminée suivant le cas) et une haute pression [13].

1.10.5. Corrosion intergranulaire

Certaines publications concernant les cas d'assemblages par soudure hétérogène d'aciers inoxydables supermartensitiques exposent ce problème. Les cas les plus concernés sont des joints de soudures faits en métal d'apport très fortement allié (le cas de chargement par métal d'apport super duplex) pour assemblage des aciers inoxydables supermartensitiques opérant dans des milieux mi-doux .

Ce problème est souvent associé avec la présence de la protection cathodique. Les ruptures observées ont conduit à la conclusion d'effet d'hydrogène diffuse dans les joints de soudures. Il est à remarquer que ces fissures sont initiées au niveau de la zone fondue de la soudure. [3].

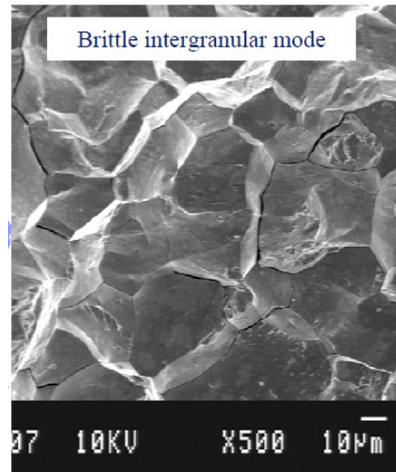


Fig.1.9. Rupture de nature intergranulaire initiée au niveau du joint de soudure entre aciers supermartensitiques et inoxydable superduplex (métal d'apport superduplex) opérants en profonde mer, fissure initiée dans la zone fondue (*Statoil*, projet Gullfacs)

L'infiltration de l'hydrogène peut être sensiblement influencée par le procédé de protection cathodique, un tel fait a été sujet d'intérêt dans l'expertise de la Compagnie *Statoil* afin de mesurer l'effet de la protection cathodique sur un acier inoxydable supermartensitiques (Fig.1.10) et un acier inoxydable superduplex (Fig.1.11), [3]

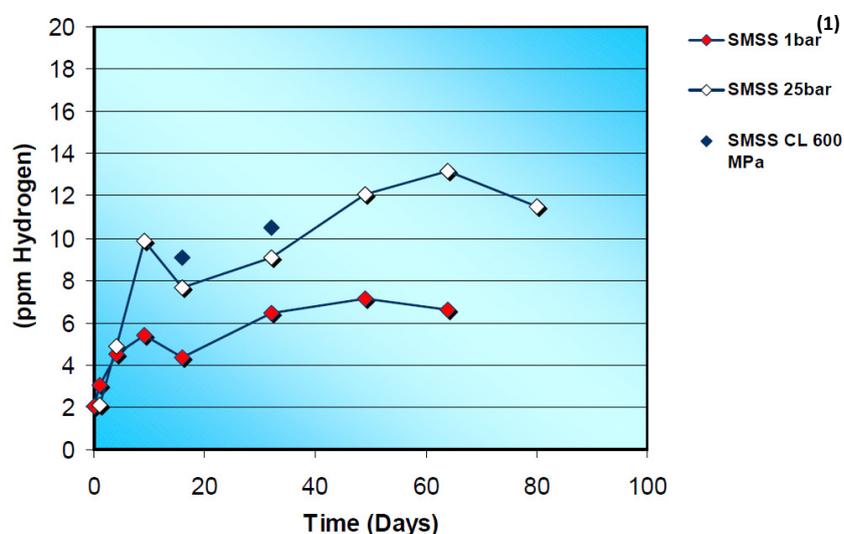


Fig.1.10. Infiltration d'hydrogène durant le chargement cathodique et sous pression hydrostatique (simulation de mer profonde) dans un acier supermartensitique, *Statoil*

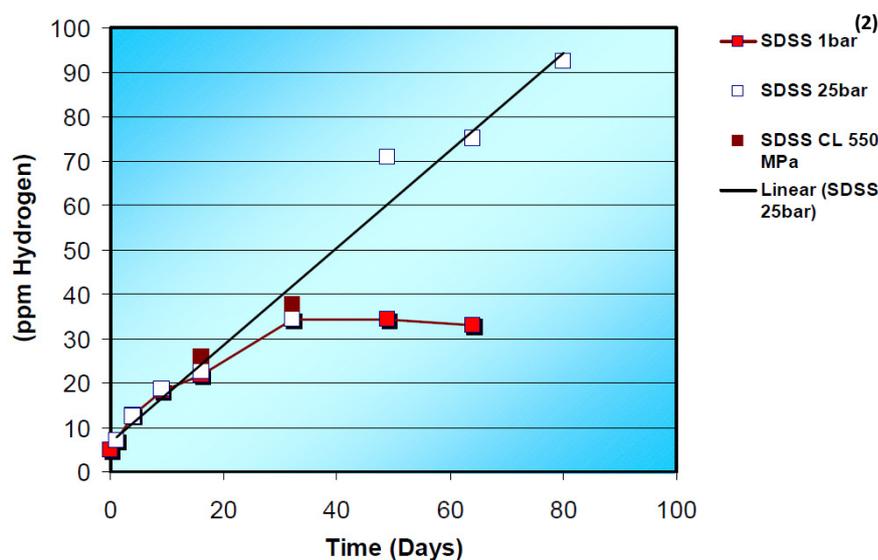


Fig.1.11. Infiltration d'hydrogène durant le chargement cathodique et sous-pression hydrostatique (simulation de mer profonde) dans un acier superduplex, *Statoil*

(1) – SMSS : (supermartensitique stainless steel) acier inoxydable supermartensitique.
 (2) - SDSS : (superduplex stainless steel) acier inoxydable superduplex.

Par comparaison les Fig.1.10 et Fig.1.11, nous constatons que l'acier inoxydable supermartensitique est plus résistant à l'infiltration de l'hydrogène comparé à l'acier inoxydable superduplex, ceci en considérant les paramètres de la protection cathodique appliqués durant le test. Au premier jugement, ce résultat est en faveur de l'acier inoxydable supermartensitique quoique non décisif. Le sujet exige une investigation étendue de la question. La diffusion de l'hydrogène dans les aciers à multi phases est un phénomène compliqué et directement influencé par les proportions des différentes phases et par la nature et la concentration des éléments d'alliages en solution dans la matrice.

I. Le soudage des aciers inoxydables supermartensitiques

2.1. Introduction

La soudabilité est l'un des atouts essentiels confirmés des aciers inoxydables supermartensitiques. Ceci est d'autant plus remarquable vu que leurs prédécesseurs, les aciers inoxydables martensitiques conventionnels, sont considérés comme les plus difficiles à souder. Cette qualité est d'une telle importance que certaines publications nomment ces aciers inoxydables soudables à 13% de Cr. Les essais de soudures effectués sur divers aciers inoxydables supermartensitiques rapportent une excellente soudabilité des aciers inoxydables supermartensitiques et (dans une grande majorité des cas) sans nécessité de traitement thermique après soudure.

La soudure des aciers inoxydables supermartensitiques a progressé avec l'évolution des différents grades de cet acier. Au début, les aciers inoxydables supermartensitiques étaient soudés à l'arc par des métaux d'apport en aciers inoxydables duplex et superduplex. Cependant, ces métaux d'apport présentaient d'importants gradients de résistance mécanique causant un bon nombre de problèmes.

Suite à ces faits, l'uniformité et la continuité des propriétés mécaniques et chimiques dans la soudure des aciers inoxydables supermartensitiques à été investis par l'introduction des métaux d'apport à structure semblable (proche) au métal de base. Cette approche vise principalement à garantir :

- ✓ Compatibilité de la résistance mécanique (joint de soudure - métal de base)
- ✓ Résilience acceptable
- ✓ Dureté dans la marge du tolérable
- ✓ Résistance uniforme à la corrosion
- ✓ Éviter le traitement thermique après soudure

Le développement des tel consommable ce confronte avec la considération que, dans le cas général un consommable de composition chimique identique au métal de base ne donne pas nécessairement une structure parfaitement semblable à celle du métal de base même après traitement thermique. Ce problème s'est avéré très atténué dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques. L'usage de métal d'apport semblable au métal de base dans la soudure

des aciers inoxydables supermartensitiques a été prouvé comme favorable dans la mesure où il présente une grande compatibilité microstructurale entre les différentes zones après soudure.

En restant en accord avec l'approche adoptée dans la réalisation de cette thèse, nous exposerons les améliorations constatées dans le soudage des aciers inoxydables supermartensitiques par rapport aux aciers inoxydables martensitiques conventionnels.

Les aciers inoxydables martensitiques conventionnels ont une mauvaise soudabilité susceptible à plusieurs effets de dégradations et à des difficultés opératoires, particulièrement dans les cas où le pourcentage massique du Carbone dépasse 0.1%. La proportion de martensite et sa dureté sont les causes principales des problèmes de soudures dans les aciers martensitiques. Les aciers inoxydables martensitiques nécessitent souvent des procédures de soudage spécialisées pour aboutir à des joints sans fissures. Ces soudures requièrent également d'engageants traitements thermiques, spécialement dans le cas d'important apport thermique durant le soudage. Il est souvent nécessaire de prévoir un traitement thermique après soudage dans une plage de température de 650-850°C (suivant le type d'acier) pour homogénéisation de la microstructure et relaxation des contraintes résiduelles.

La microstructure finale associée à la zone de soudage est fonction du gradient de température crée entre le joint en fusion (zone chaude) et le métal de base (zone froide). Différentes structures peuvent émerger suivant les plages de température mises en jeu et la vitesse de refroidissement (Fig.2.1)

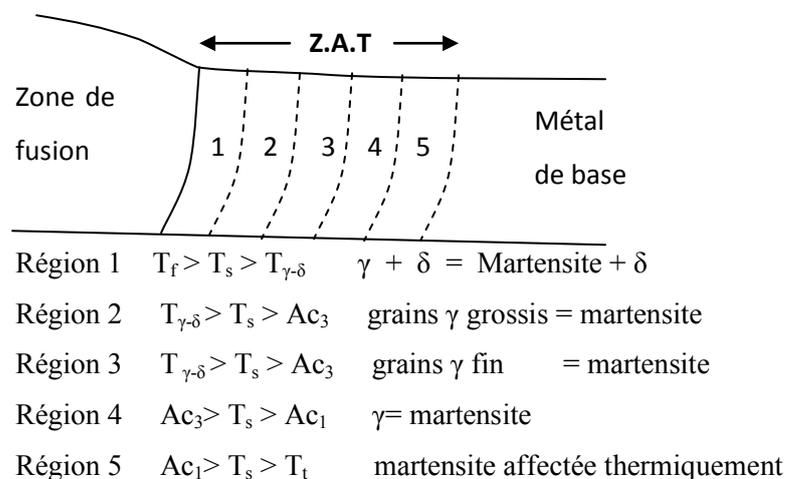


Fig.2.1. Digramme schématisé de la zone affectée thermiquement par un soudage en fusion dans un acier martensitique riche en Cr [14]

Avec :

T_s température atteinte durant le soudage

T_f température de fusion de l'alliage

$T_{\gamma-\delta}$ température de début de transformation $\alpha \rightarrow \delta$ en chauffage

Ac_3 température de fin de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ en chauffage

Ac_1 température de début de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ en chauffage

T_{ts} température de traitement après soudure

L'effet de soudage sur la zone affectée thermiquement dans les aciers inoxydables supermartensitiques est un aspect important de la soudabilité de ces aciers. La structure de la ZAT, obtenue après soudage, reste majoritairement martensitique.

Suivant le gradient de température et la vitesse de refroidissement (mode opératoire de soudage) certaines phases peuvent émerger au niveau de la ZAT. Ce fait est confirmé par plusieurs recherches faisant référence à la formation d'austénite et de ferrite δ dans la ZAT des aciers inoxydables supermartensitiques. D'après plusieurs publications sur la question, la possibilité de formation d'austénite, de carbures ou nitrures, et de ferrite et fortement influencée par l'importance de l'apport thermique durant le soudage. Les phases en question, leurs proportion et morphologie, font l'objet de plusieurs recherches actuelles afin de déterminer l'ampleur de leurs effets (bénéfiques ou néfastes).

2.2. Transformations de phases relatives au soudage des aciers inoxydables supermartensitiques

2.2.1. La martensite

La phase martensitique affectée par soudage dans les aciers inoxydables supermartensitiques peut être le siège de plusieurs réactions et transformations suite à l'exposition à certains paliers de température. Les transformations de nature diffusives durant ce stade peuvent donner lieu à la formation de nouvelles phases émergentes telles l'austénite résiduelle et la ferrite δ . Les études disponibles sur le sujet de la stabilité de la martensite dans les conditions de soudage présentent une grande diversité de cas. Chaque acier inoxydable supermartensitique semble réagir différemment et les résultats exposés évoquent beaucoup de

questions et d'interrogations sur le sujet. Les métaux d'apport de composition chimique semblable au métal de base de nature supermartensitique sont également un autre volet d'étude actuellement très actif. La stabilité et la formation de la martensite dans plusieurs de ces cas est bien vérifiée, cependant, la formation d'autres phases est une éventualité mentionnée dans plusieurs cas d'études. La martensite au joint de soudure ainsi obtenue présente une bonne continuité des propriétés mécaniques avec atténuation considérable des contraintes résiduelles dans cette zone. La dureté de la martensite dans ces zones d'assemblages est aussi un atout à citer, celle si ne dépasse pas généralement les 250 Vickers.

2.2.2. L'austénite

L'austénite dans les aciers inoxydables supermartensitiques peut être déjà présente dans le métal de base avant soudure (principalement issue de traitement thermique après trempe). Le pourcentage de cette phase à ce stade est généralement très bas.

À la suite de l'opération de soudage, il est également possible d'observer l'émergence de cette phase dans la ZAT au niveau de l'interface de solidification et dans le joint de soudure également.

Il est rapporté par certains travaux de recherche que la formation de films d'austénite semble ralentir considérablement la diffusion de l'hydrogène dans la matrice. Ce phénomène a fait l'objet d'une publication [20] exposant l'effet de l'augmentation du pourcentage d'austénite sur la diffusion de l'hydrogène dans un acier inoxydable supermartensitique Fig.2.2. Ces résultats sont présentés à titre indicatif.

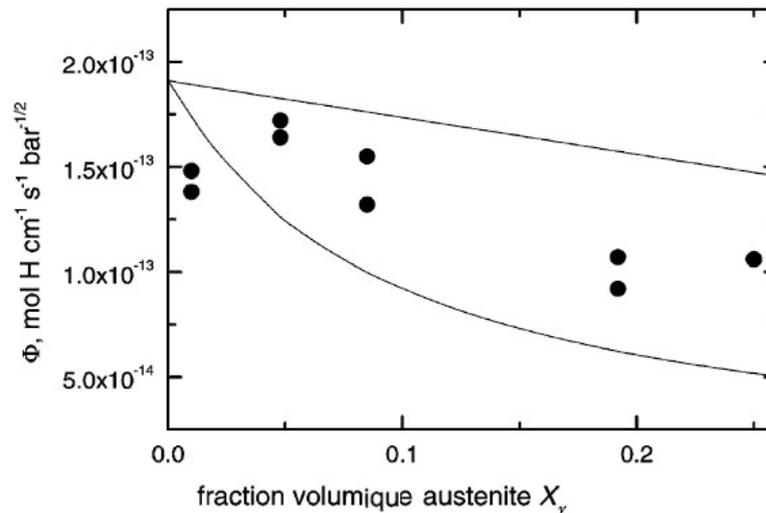


Fig.2.2. Coefficient de perméabilité à l'hydrogène en fonction du pourcentage d'austénite dans un acier inoxydable martensitique 13Cr-NiMo. Ligne continue : valeurs attendues pour des grades supérieurs et inférieurs. [15]

D'autre part, cette austénite résiduelle à pourcentage réduit obtenue après soudage à multi passes dans les aciers inoxydables supermartensitiques est bénéfique pour le blocage des micros-fissures initiées dans le métal de soudure par effet de dissipation mécanique.

Il est également intéressant de noter dans le cadre de ce même travail de recherche que le pourcentage d'austénite a été augmenté (2%, 4,8%, 8.5%, 19.2%, 25%) par application de différents traitements thermiques. Ceci est accompagné, d'après le même article, par une précipitation de carbures et de nitrures ($\text{Cr}_2(\text{C},\text{N})$ et Cr_{23}C_6) selon le traitement appliqué [15].

2.2.3. Ferrite δ

La ferrite δ formée dans le métal de soudure et dans la ZAT résultante du soudage des aciers inoxydables supermartensitiques fait l'objet de plusieurs recherches actuelles. Cette phase est considérée comme néfaste réduisant considérablement les propriétés mécaniques en général, et spécialement la résilience. Les investigations expérimentales publiées rapportent effectivement dans plusieurs cas la formation de cette phase dans la ZAT durant le soudage d'aciers inoxydables supermartensitiques. Son effet néfaste augmente progressivement avec l'augmentation de sa fraction dans l'alliage.

La formation de la ferrite δ est étroitement liée à la composition chimique de l'acier et aux paramètres opératoires durant le soudage (apport énergétique).

Les paramètres permettant une prédiction et une quantification fiable de la ferrite δ dans les aciers inoxydables supermartensitiques ne sont pas encore complètement cernés. Cependant, tout travail d'optimisation de soudure ou de traitement thermique sur les aciers inoxydables supermartensitiques nécessite une investigation expérimentale sur la présence et la fraction de cette phase.

Dans la théorie des aciers inoxydables en générale, il existe certaines approches approximatives permettant d'avoir une première estimation de la ferrite δ retenue dans la ZAT. Cette estimation est basée sur des valeurs calculées d'après la composition chimique de l'acier étudié (facteur de ferrite, pourcentages équivalents de nickel et de chrome). Les valeurs ainsi calculées sont projetées sur des diagrammes tel le diagramme de **Schaeffler** afin d'estimer les proportions des différentes phases dans l'alliage. Le choix du diagramme à utiliser est fonction de la zone étudiée étant la zone fondue ou la ZAT.

L'exactitude des prédictions faite par ces diagrammes fait l'objet d'importantes marges d'erreurs dans les cas où il s'agit de phases minoritaires. En addition, ces diagrammes sont limités par le fait de ne pas prendre en considération l'effet du mode de refroidissement. Dans les cas nécessitant d'avantage de précision pour étude de la ferrite δ dans une soudure, il est souvent de pratique à élaborer expérimentalement des diagrammes spécifiques pour chaque alliage à fin de prédire le comportement de cette phase émergente.

2.3. Effet de composition chimique sur la nature des phases

Pouvoir prédire les phases émergentes par solidification (cordon de soudure) et par transformation à l'état solide (ZAT) après soudure est un point primordial dans l'étude.

La prédiction de la structure finale des joints de soudures présente un facteur important dans l'optimisation du procédé de soudage. Il existe actuellement plusieurs diagrammes permettant, plus au moins, de prédire la structure finale suivant la composition chimique de l'alliage (Fig.2.3)

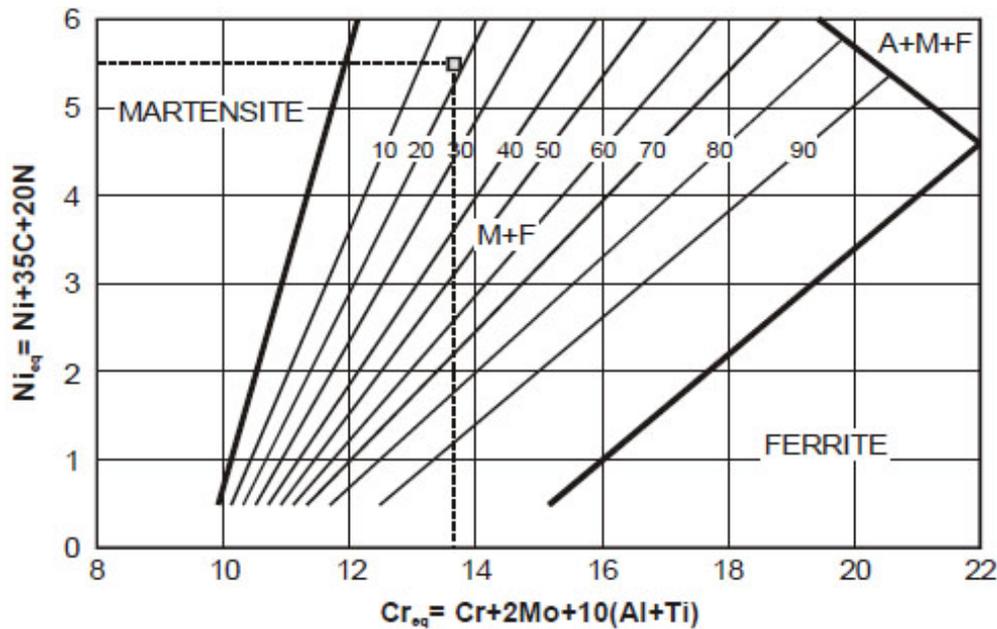


Fig.2.3. Diagramme constitutionnel pour aciers inoxydables en fonction des éléments alphagènes et gammagènes [6].

La prédiction de la microstructure est basée sur le pourcentage des éléments alphagènes et les éléments gammagènes. Deux nombres associés à chaque type d'éléments sont alors à calculer d'après la composition chimique de l'acier inoxydable étudié. Les deux valeurs à considérer dans le cas du diagramme de la figure 2.3 sont données par les formules suivantes :

Pourcentage (ou nombre) équivalent de Nickel (éléments gammagènes)

$$Ni_{eq} = Ni + 35C + 20N \dots (2.1)$$

Pourcentage (ou nombre) équivalent de Chrome (éléments alphagènes)

$$Cr_{eq} = Cr + 2Mo + 10(Al + Ti) \dots (2.2)$$

Comme signalé auparavant, ces formules de prédiction théorique des fractions de phases doivent être considérées avec précaution dans le cas des aciers inoxydables

supermartensitiques. Il est probable de voir dans l'avenir d'autres représentations semblables spécifiques pour cette classe d'aciers.

2.4. Procédés de soudage des aciers inoxydables supermartensitiques

Le soudage des aciers inoxydables supermartensitiques est pratiquement faisable par une large variété de procédés de soudage à l'arc (électrode enrobée, MIG, TIG) avec différents types de métal d'apport offrant une diversité du choix à optimiser suivant le cas. Dans la pratique et sur le terrain, les procédés de soudages les plus utilisés sont également choisis suivant les conditions de travail. Deux types de soudage sont dominants dans le cas de soudage de tubage en aciers inoxydables supermartensitiques, soudage à la baguette enrobée et soudage TIG. Dans les deux cas, une bonne protection contre la contamination, et spécialement par hydrogène, est fortement prioritaire.

Les paramètres opératoires à utiliser font l'objet d'intensives recherches actuelles. En fait, le mode opératoire offre une bonne marge à l'optimisation en ce qui concerne la qualité des zones fondues et l'état finale de la ZAT.

Les soudures dans les aciers inoxydables supermartensitiques ne nécessitent pas de lourds traitements thermiques après soudage spécialement dans le cas d'usage de métal d'apport de structure semblable au métal de base. Dans le cas d'usage de métal d'apport en superduplex, des résultats de différentes recherches exposent un taux élevé de contraintes résiduelles. Ce dernier fait est facilement remédié par un léger traitement de relaxation après soudure.

Les soudures optimisées pour les aciers inoxydables supermartensitiques ces dernières années présentent des qualités mécaniques répondant amplement aux exigences des contrôles de qualité. Les principaux points considérés dans l'optimisation de la soudure dans ces aciers sont une compatibilité des qualités mécaniques et une convenable résistance à la corrosion.

Au début, les joints de soudure effectués sur les aciers inoxydables supermartensitiques étaient faits par des chargements en aciers inoxydables duplex ou superduplex à bas carbone. À la suite de progression de ces aciers, l'usage de métal d'apport plus au moins semblable à l'acier inoxydable supermartensitique fut introduit comme électrodes et fils pour soudure.

Le développement des consommables de soudage de microstructure (composition chimique) semblable au métal de base est très favorisé dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques. Un tel fait assure une meilleure continuité des propriétés mécaniques et chimiques des assemblages.

Il est d'usage favorable d'utiliser un métal d'apport austénitique dans la soudure des aciers inoxydables martensitiques. Ce fait procure au joint de soudure une meilleure résistance à la fissuration par hydrogène puisque l'austénite possède une solubilité d'hydrogène plus élevée. Il est à noter également que le coefficient de diffusion de l'hydrogène est beaucoup plus bas dans l'austénite que dans la martensite ou la ferrite.

Durant nos recherches, nous n'avons pas trouvé d'article ou de travail de recherches mettant en essai le soudage des aciers inoxydables supermartensitiques par un métal de base austénitique. Notre présent travail expose un essai expérimental d'une telle soudure avec un métal de base austénitique à bas carbone.

Le métal d'apport de nature austénitique est souvent employé dans le cas de soudure d'un métal de base à l'état traité thermiquement et où le joint de soudure est supposé être opérationnel immédiatement après soudure sans nécessité de traitement thermique.

La dilution du métal d'apport austénitique dans la matrice martensitique du métal de base peut donner lieu à une zone à structure à doubles phases (austénite+ ferrite) altérant la continuité de certaines qualités mécaniques et chimiques. Un tel cas est à prévoir avec précaution selon les conditions de services.

II. Travail Expérimental

3.1. Préparation métallographique

La coupe, l'abrasion, le polissage de finition et finalement l'attaque chimique (et électrolytique) sont les axes principaux de notre préparation métallographique pour examen au microscope optique, mesure de microdureté et caractérisation par diffraction aux rayons X. L'accomplissement de ces tâches nécessite l'achèvement réussi de chaque tâche étant séquentielles et dans l'ordre de citation.

- **La coupe**

La coupe des échantillons a été effectuée à l'aide d'une meule de coupe par abrasion de laboratoire (disque aux carbures de silicium) avec un bon refroidissement à écoulement fluide continu (eau+lubrifiant), et ceci pour minimiser l'introduction de contraintes et l'effet d'échauffement sur l'échantillon, notre cas étant sensible à ces deux points.

- **L'enrobage, L'abrasion et le polissage**

Les échantillons sont enrobés par une résine, afin de faciliter la manutention durant la préparation. Une fois enrobés, les échantillons sont travaillés par abrasion sur plusieurs papiers abrasifs à indice croissant de 250 jusqu'à 600 (particules/Cm²). Les échantillons sont par la suite polis à l'aide de la pâte diamantée à 3µm puis à 1 µm

- **L'attaque chimique**

Les échantillons ont été attaqués par différentes attaques (révélation des différentes phases) afin d'obtenir le maximum d'informations sur les phases présentes et leurs répartitions dans le métal de base et dans la zone de soudure. Le choix des attaques est également fonction des réactifs chimiques à disposition. Les attaques chimiques utilisées dans cette partie pour révélation des différentes phases sont mentionnées au tableau suivant [16]:

Tab.3.1. différentes attaques chimiques utilisées pour révélation des phases en observation au microscope optique.

Nom	Composition	Technique d'attaque	Phases révélées
Kalling's aqueuse	20 ml H ₂ SO ₄ 5 g CuCl ₂ 80 ml H ₂ O	Par immersion Résultat après 30- 120 S	Martensite sombre Austénite non attaquée
Villela's	1 g C ₆ H ₃ OH(NO ₂) ₃ 5 ml HCl 100 ml C ₂ H ₆ OH	Par immersion De 30 à 120 s	Révéle la martensite
Sodium hydroxyde	20 g K ₂ S ₂ O ₅ 80 ml H ₂ O	Attaque électrolytique sous 20 V de 5-20 S	ferrite δ colorée orange

3.2. Conduite de l'opération de soudage

Quatres opérations de soudage ont fait l'objet d'investigation dans le cadre de notre présent travail :

1. Une soudure homogène de type B, avec usage d'un métal d'apport en aciers inoxydables austénitique pour souder un métal de base en aciers inoxydables supermartensitiques.
2. Trois soudures homogènes sans métal d'apport avec un post TIG suivant différents ampérages de soudure pour simuler une soudure à métal d'apport identique au métal de base et pour observer la zone affectée thermiquement par procédé de soudure.

Les principaux paramètres opératoires dans les différentes opérations de soudures sont résumés dans le tableau suivant :

Tab. 3.2. Récapitulatif des paramètres de soudage

Métal de base	N° Soudure	Métal d'apport	Procédé de soudage	Paramètres	Nombre de passes
aciers inoxydables supermartensitiques X1.5 CrNiMo12-4-1	Soudure 1	Électrode enrobée SAF, acier inoxydable RCND 3.5 mm	A l'arc	DC 90 A, 15V	2
	Soudure 3	---	TIG	DC 70 A, 20V	1
	Soudure 4	---	TIG	120 A, 20V	1
	Soudure 5	---	TIG	200 A, 20V	1

Tab.3.3. Composition chimique des métaux d'apports utilisés dans le soudage expérimental

	C %	Cr %	Ni %	Mo %	Autres
SAF acier inoxydable RCND	0.019	18.5	12	2.8	

- Le choix du premier métal d'apport (SAF acier inoxydable RCND) vise à apprécier la compatibilité de soudure de l'acier inoxydable supermartensitique étudié avec des consommables à large usage dans l'industrie (il est à noter que, d'après notre visite à la division de production, Sonatrach, Hassi El-Remel et à l'Entreprise Nationale des Travaux aux Puits, Département Tubulaire, Hassi Messaoud, une large proportion des aciers inoxydables utilisés actuellement dans l'industrie des hydrocarbures en Algérie sont des aciers inoxydables austénitiques).
- Le choix d'une soudure homogène par torche TIG sans usage de métal d'apport vise à simuler une opération de soudage par métal d'apport parfaitement identique au métal de base. L'opération permet également de constater les transformations dans la zone affectée thermiquement pour faciliter sa caractérisation sans l'influence du joint de soudure d'un autre métal d'apport.

Les échantillons pour soudage ont été préparés par nettoyage de la surface et par réalisation d'un chanfrein en V dans le cas des soudages par métal d'apport, et sans chanfrein (très légère reliure) dans le cas du soudage TIG sans métal d'apport Fig.3.2

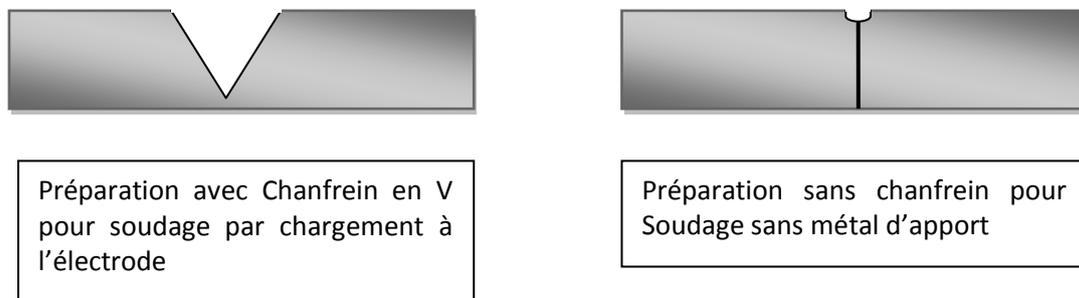


Fig.3.1. Préparation des échantillons pour soudage

3.3. Étapes d'investigation des soudures

Les joints de soudure réalisés durant ce travail ont été inspectés comme suit :

- ✓ Suivi de l'opération de soudage
- ✓ Inspection visuelle suivant le standard EN 970 et observation au stéréo microscope (x 40)
- ✓ Inspection par ressuage suivant le standard PrEN 1289
- ✓ Inspection par ultrason suivant le standard Pr EN 1712
- ✓ Inspection métallographique d'une coupe transversale du joint de soudure pour observation des changements microstructuraux dans les différentes zones de soudures (joint de soudure première et deuxième passes, métal de base et zone affectée thermiquement). Révélation des phases par différentes attaques.
- ✓ Caractérisation par diffraction des Rayons X
- ✓ Mesure du profil de dureté dans la coupe transversale des joints de soudure effectués
- ✓ Mesure de la résilience par essai de Charpy (entaille usinée en U)

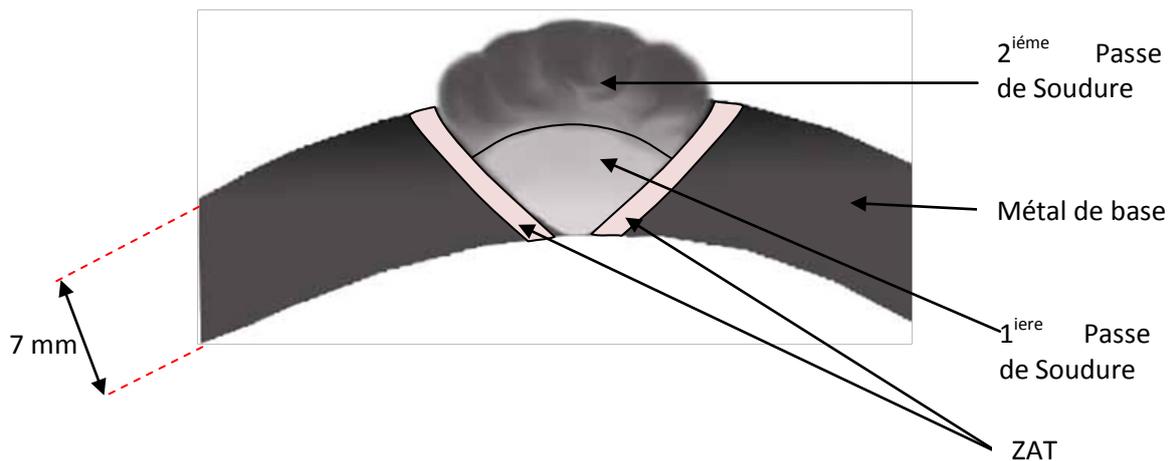


Fig.3.2. Représentation schématique de la coupe transversale des joints de soudure effectués

2. Méthodes de caractérisation

L'investigation expérimentale effectuée dans le cadre de cette thèse vise principalement à caractériser la microstructure d'un acier inoxydable supermartensitique avant et après soudage, et ceci par microscope optique, par mesure de microdureté, par mesure de la résilience, et par diffraction aux rayons X.

Les échantillons étudiés sont des morceaux de tubages destinés à des applications de transport d'hydrocarbures. Le tubage d'origine a un rayon de 150 mm et une épaisseur de 7mm (le constructeur de l'acier : information non disponible).

La composition chimique de nos échantillons (à l'état reçu) a été vérifiée par analyse chimique à la sonde.

3.4. Établissement du profil de dureté

La mesure de variation de la dureté dans les différentes zones de nos échantillons soudés a été établie par mesure de microdureté. Un appareil de microdureté Vickers est utilisé sur des échantillons très légèrement attaqués.

Les zones ciblées par ce profil de dureté étant le joint de soudure, la zone affectée thermiquement (ZAT) et le métal de base.

Les paramètres opératoires utilisés sont :

- Une charge de 300gf
- Un pas de 30 gf/s
- Maintien de 5 s

3.5. Mesure de la résilience par Essai de Charpy

Les échantillons pour essai de Charpy ont été pris dans l'axe de la longueur du tubage et ayant les dimensions approximatives suivantes, une section de 7x7 mm et une longueur de 50mm avec une entaille en U. L'essai a été réalisé à température ambiante.

Trois éprouvettes ont été considérées pour essai de Charpy dans le cadre de notre présent travail ciblant les zones suivantes :

1. Métal de base
2. Joint de soudure 1
3. Joint de soudure 2

3.6. Préparation des échantillons pour analyse aux rayons X

L'usage de caractérisation par rayons X dans notre travail a pour but les trois points suivants :

- Caractérisation des phases présentes dans l'acier inoxydable supermartensitique avec détermination exacte des paramètres de maille des phases dans nos échantillons.

- Caractérisation de l'évolution qualitative des phases majoritaires et émergentes dans la ZAT après soudage.
- Estimation quantitative des phases.

Les mesures de diffractions sont effectuées par un diffractomètre θ - 2θ Phillips assisté par le logiciel d'acquisition X'pert. Les rayons X sont émis par une cathode $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$). Les paramètres opératoires pour tous les échantillons sont 40 kV et 50 mA avec un pas de 0.05 et un temps de fixation de 5s pour chaque pas. Le balayage est effectué sur une plage 2θ de 45-105°.

Afin de répondre aux exigences du diffractomètre utilisé dans le cadre de notre présent travail, nos échantillons massifs ont été travaillés pour réduire leurs formes à une surface comprise dans un disque de rayon égale à 30 mm et une épaisseur inférieure à 4 mm (à considérer une surface de travail de diffraction de rayon inférieure à 10 mm), ces détails étant des contraintes techniques associées à la dimension du porte-échantillon (Fig.3.3) et l'appareillage du diffractomètre utilisé. Le faisceau incident des rayons X couvre une surface réduite de 10 mm au centre du porte-échantillon.

La surface destinée à être caractérisée est soumise à trois cycles de polissage et d'attaque électrochimique agressive générale et uniforme afin de supprimer le maximum de contrainte introduite durant le processus de préparation. Les échantillons sont nettoyés dans un bain à ultrasons.

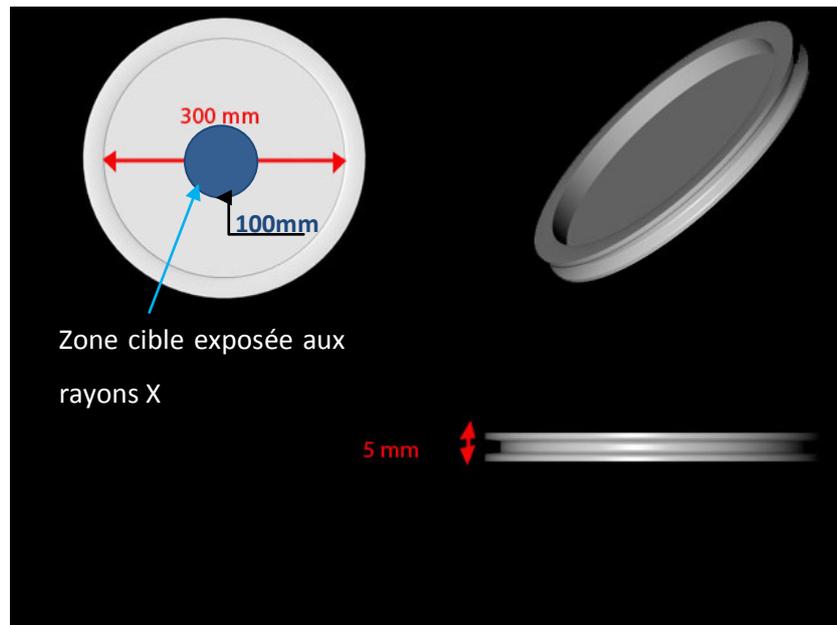


Fig.3.3. Dimensions du porte-échantillon du diffractomètre aux rayons X

3.7. Analyse de phase par diffraction des RX

Dans une première étape de la caractérisation par diffraction, un échantillon de l'acier inoxydable supermartensitique étudié (à l'état reçu) est analysé pour déterminer les phases présentes dans l'acier inoxydable supermartensitique étudié.

Une fois les phases présentes sont déterminées, nous avons procédé au calcul des paramètres exacts de maille des phases d'intérêts ainsi que leur proportion dans la microstructure.

Dans notre cas, deux types de mailles sont à considérer suivant les phases possibles et sujettes d'intérêt majeur dans l'acier inoxydable supermartensitiques étudié,

La maille cubique centrée et la maille cubique à faces centrées

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \dots (3.1)$$

L'estimation des fractions volumiques des phases probables dans la matrice de l'acier inoxydable supermartensitique était calculée par la méthode d'analyse par comparaison directe, très pratique dans notre cas d'étude et sans nécessité d'échantillon de référence. La méthode se résume par les étapes suivantes :

L'intensité intégrale diffractée peut être décrite par la formule [17].

$$I = \left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32 \pi r} \right) \left[\left(\frac{\mu_0}{4 \pi} \right)^2 \frac{e^4}{m_e^2} \right] \left(\frac{1}{v^2} \right) \left[|F|^2 P \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \left(\frac{e^{-2M}}{2\mu} \right) \dots (3.2)$$

Avec I=intensité intégrale de la ligne de diffraction(joules sec⁻¹ m⁻¹); I₀=intensité du faisceau primaire (joules sec⁻¹ m⁻²); A=section du faisceau incident(m²); λ=longueur d'onde du faisceau primaire(m); r=rayon du cercle du diffractomètre(m); μ₀= 4 π x 10⁻⁷(m kg C⁻²); e= charge de l'électron(C), m₀= masse de l'électron(kg); v= volume de la maille élémentaire(m³); F=facteur de structure; p= facteur de multiplicité; θ= angle de Bragg; e^{-2M}= facteur de température; 1/2 μ= coefficient d'absorption linéaire(m⁻¹)

Si on pose dans l'équation précédente

$$K_2 = \left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32 \pi r} \right) \left[\left(\frac{\mu_0}{4 \pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2} \right] \dots (3.3)$$

$$R = \left(\frac{1}{v^2} \right) \left[|F|^2 P \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] (e^{-2M}) \dots (3.4)$$

L'intensité diffractée peut donc s'écrire sous la forme

$$I = \frac{K_2 R}{2\mu} \dots (3.5)$$

Où K₂ est une constante indépendante de la substance qui diffracte, et R dépendant de θ, hkl, et de la nature de la substance. 1/2 μ = coefficient d'absorption linéaire.

En indexant l'austénite par le symbole γ et la martensite par le symbole α' on peut écrire :

$$I_{\gamma} = \frac{K_2 R_{\gamma} C_{\gamma}}{2\mu_m} \dots (3.6)$$

$$I_{\alpha'} = \frac{K_2 R_{\alpha'} C_{\alpha'}}{2\mu_m} \dots (3.7)$$

où

C_{γ} , $C_{\alpha'}$ sont respectivement les fractions d'austénite et de martensite dans l'échantillon

Par division on obtient finalement :

$$\frac{I_{\gamma}}{I_{\alpha'}} = \frac{R_{\gamma} C_{\gamma}}{R_{\alpha'} C_{\alpha'}} \dots (3.8)$$

Si on suppose que la martensite et l'austénite sont les seuls constituants présents dans la matrice (suffisamment majoritaires) on peut écrire également :

$$C_{\gamma} + C_{\alpha'} = 1 \dots (3.9)$$

On obtient alors un système de deux équations à deux inconnues $C_{\alpha'}$ et C_{γ} :

$$\begin{cases} C_{\alpha'} = \frac{R_{\gamma} I_{\alpha'}}{I_{\gamma} R_{\alpha'}} C_{\gamma} \\ C_{\gamma} + C_{\alpha'} = 1 \end{cases} \dots (3.10)$$

Où

C_{γ} , $C_{\alpha'}$ respectivement les fractions d'austénite et de martensite

I_{γ} , $I_{\alpha'}$ respectivement les intensités intégrales d'austénite et de martensite

R_{γ} , $R_{\alpha'}$ respectivement des constantes relatives à l'austénite et la martensite dans l'échantillon

Ce système d'équations peut être résolu en considérant un pic de la phase austénitique et un pic de la phase martensitique. Cependant, pour un meilleur résultat, nous prendrons en

considération le maximum de nombre de pics possibles par sommation et sous condition que ces pics soient adéquats pour la mesure, ces derniers étant bien isolés et distinctifs. Les intensités intégrales totales peuvent être obtenues par les somations suivantes :

Cas de la martensite

$$\left(\frac{I_{\alpha'}}{R_{\alpha'}}\right)_{Total} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I_{\alpha',i}}{R_{\alpha',i}} \dots (3.11)$$

Cas de l'austénite

$$\left(\frac{R_{\gamma}}{I_{\gamma}}\right)_{Total} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{R_{\gamma,i}}{I_{\gamma,i}} \dots (3.12)$$

Où n est le nombre de pics inclus dans le calcul pour chaque phase.

Le facteur de microstructure " F " pour les différents pics dans les différentes mailles est calculé suivant la formule suivante :

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \dots (3.13)$$

Où

F_{hkl} : facteur de microstructure au pic hkl

f_n : facteur de réflexion atomique

h,k,l : indices de Miller

u,v,w : coordonnées spatiales des atomes dans la maille

Les coordonnées de répartition des atomes dans les mailles considérées sont :

Cubique centrée :

Atome 1: (0,0,0)

Atome 2 : (1/2,1/2,1/2)

Cubique à faces centrées

Atome 1 : (0,0,0)

Atomes 2,3,4 : (1/2,1/2,0) , (1/2,0,1/2) , (0,1/2,1/2)

Il est très souhaitable d'inclure le maximum de pics et spécialement ceux à intensité maximale dans le calcul, cependant, il est encore plus important de considérer des piques isolés et non influencés par des piques avoisinants. Dans notre cas, les deux intensités intégrales maximales des deux phases chevauchent et ne peuvent être considérer. Nous prendrons donc en considération les intensités intégrales des piques suivants :

Martensite, maille CC

Tab.3.4. Liste des piques de diffraction de la martensite utilisés dans le calcul

	Plan de diffraction	Facteur de multiplicité
Pique 1	200	6
Pique 2	112	24

Austénite, maille CFC

Tab.3.5. Liste des piques de diffraction de l'austénite utilisés dans le calcul

	Plan de diffraction	Facteur de multiplicité
Pique 1	200	6
Pique 2	220	12

Pour avoir une référence de diffraction, nous avons procédé à l'élaboration des diagrammes de diffraction calculés et simulés des différentes phases afin de confirmer les paramètres de maille calculés d'après les données de diffractions expérimentales. La présente comparaison a permis également de mettre au clair certaines ambiguïtés concernant les types de mailles présentes dans l'acier inoxydable supermartensitique étudié.

III. Résultats et discussions

4.1. Analyse chimique

Des échantillons en acier inoxydable supermartensitique pris d'un Tubage de 150 mm de diamètre et 7mm d'épaisseur de producteur et d'origine inconnues ont fait l'objet d'investigation expérimentale dans le cadre de cette thèse.

En premier lieu, la composition chimique de l'alliage a été déterminée par analyse chimique à la sonde (Tab.4.1) pour vérifier qu'il s'agit bien d'un acier inoxydable supermartensitique et déterminer par la suite sa classe.

Composition chimique de l'acier :

Tab.4.1. Composition chimique de l'acier étudié obtenue par analyse chimique, la balance étant du fer.

Élément	Composition chimique en pourcentage massique %							
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	autres
% massique	0.015	12.3	4.11	0.92	0.97	0.18	0.012	S+P 0.027

D'après la composition chimique de nos échantillons, il est confirmé qu'il s'agit bien d'un acier inoxydable supermartensitique X1.5 CrNiMo12-4-1. En considérant comme référence le classement effectué par Marshall et Al (Tab.1.4), l'acier inoxydable supermartensitique étudié est de grade (medium, moyen).

4.2. Prédiction de la microstructure de l'acier inoxydable étudié

La composition chimique de l'acier inoxydable supermartensitiques étudié nous permet en premier lieu de prédire théoriquement la microstructure en faisant appel au diagramme constitutionnel de Balmforth pour aciers inoxydables par calcul des pourcentages équivalents du Cr et du Ni. D'après les équations (2.1) et (2.2) :

Pourcentage (ou nombre) équivalent de Nickel (éléments gammagènes)

$$Ni_{eq} = Ni + 35C + 20N$$

$$Ni_{eq} = 4.11 + 35(0.015) + 20(0.012)$$

$$Ni_{eq} = 4.87$$

Pourcentage (ou nombre) équivalent de Chrome (éléments alphagènes)

$$Cr_{eq} = Cr + 2Mo + 10(Al + Ti)$$

$$Cr_{eq} = 12.3 + 2(0.92)$$

$$Cr_{eq} = 14.14$$

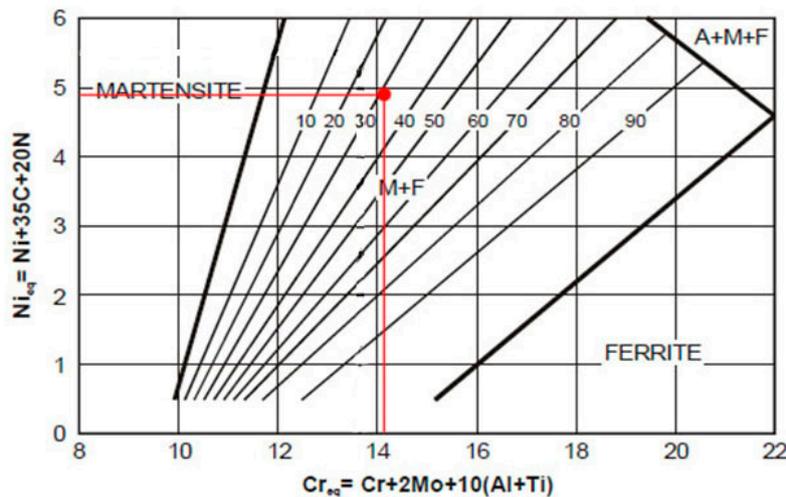


Fig.4.1. Projection des valeurs de Ni_{eq} et Cr_{eq} relative à l'acier de nos échantillons sur le diagramme constitutionnel de Balmforth.

Le diagramme de **Balmforth** prédit pour le cas de notre composition chimique une structure martensitique avec un pourcentage élevé de ferrite. Ceci étant contradictoire avec les observations microscopiques effectuées au cours de cette thèse.

En fait, les formules utilisées dans la projection des coordonnées de notre composition dans le diagramme n'impliquent pas certains éléments clés tel le Mn. D'autres formules d'estimation du nombre de ferrite plus adéquate peuvent être mieux adaptées à notre cas. Plus important encore, il est à remarquer que ce diagramme ne prend pas en considération le mode de refroidissement en question durant le processus de production et encore moins les traitements thermiques appliqués. La question est investiguée avec plus de détail dans l'estimation expérimentale de la formation des phases dans le cadre de cette thèse.

4.3. Estimation des températures M_s , M_f , A_c1 relatives aux transformations de phases dans l'acier inoxydable étudié

Comme introduit au premier chapitre, il est possible d'avoir une estimation des températures de début et fin de la transformation martensitique d'après le pourcentage des éléments d'alliages. A l'aide de notre composition chimique voici une estimation primaire des températures M_s, M_f d'après l'équation (1.2) et (1.3)

$$M_s(C^\circ) = 540 - 497(0.015) - 6.3(0.97) - 36.3(4.11) - 10.8(12.3) - 46.6(0.92)$$
$$M_s(C^\circ) = 196^\circ C$$

La température de fin de transformation dans les aciers inoxydables martensitique est généralement inférieure par 100 °C en dessous de la température M_s

$$M_f = M_s - 100^\circ C$$
$$M_f = 96^\circ C$$

L'estimation de ces températures semble excessivement basse comparée à celles proposées par Marshall et Al Tab.1.5. Une température M_f 96 laisse à prédire une transformation martensitique incomplète par refroidissement à l'air.

De nouvelles formules spécialement conçues pour les aciers inoxydables martensitiques doivent être mises au point pour une meilleure exactitude.

La composition chimique permet également d'estimer la température A_{c1} de l'acier inoxydable supermartensitique étudié d'après la formule (1.3) :

$$A_{c1}(^{\circ}\text{C}) = 850 - 1500(0.015+0.012) - 50(4.11) - 25(0.97) + 25(0.18) + 25(0.92) + 20(12.3-10)$$

$$A_{c1}(^{\circ}\text{C}) = 674.25$$

4.4. Phases présentes dans l'acier inoxydable supermartensitique étudié

Les diverses attaques pour révélation des phases par microscopie optique ont été choisies d'après une investigation préalable pour extraction du maximum d'informations et bien sûr d'après la disponibilité des constituants réactifs pour la réalisation de ces attaques (Tab.3.1). Les phases visées par ces révélations et observations sont principalement, la martensite, l'austénite, et la ferrite. Les attaques ont permis d'avoir une bonne caractérisation qualitative et morphologique des phases présentes dans les différents échantillons. Les résultats obtenus par microscopie optique ont été complétés par des caractérisations par diffraction aux rayons X.

4.5. Étude des Phases dans le Métal de base

L'examen du métal de base à l'état reçu par microscopie optique a permis de révéler la microstructure de l'acier supermartensitique X1.5 CrNiMo12-4-1 à l'état reçu (figures 4.2, 4.3, 4.4)

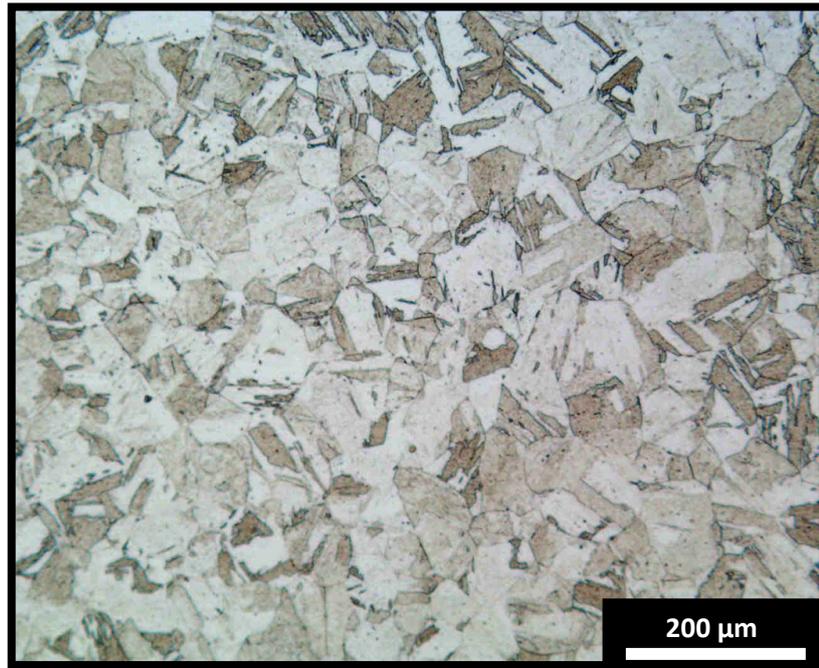


Fig.4.2. Microstructure martensitique des échantillons à l'état reçu.

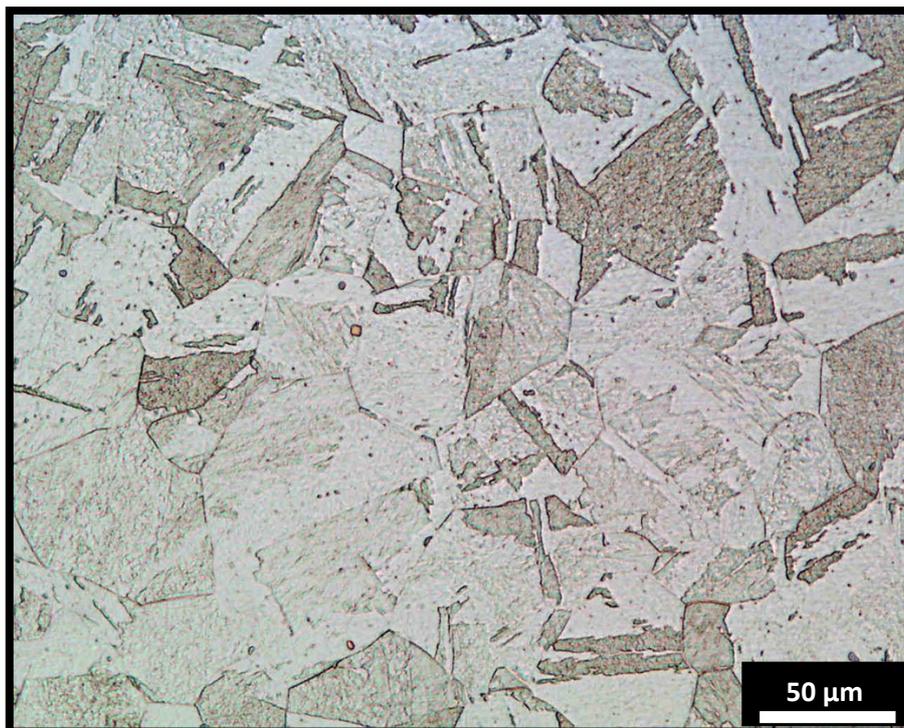


Fig.4.3. Martensite dans les échantillons à l'état reçu.

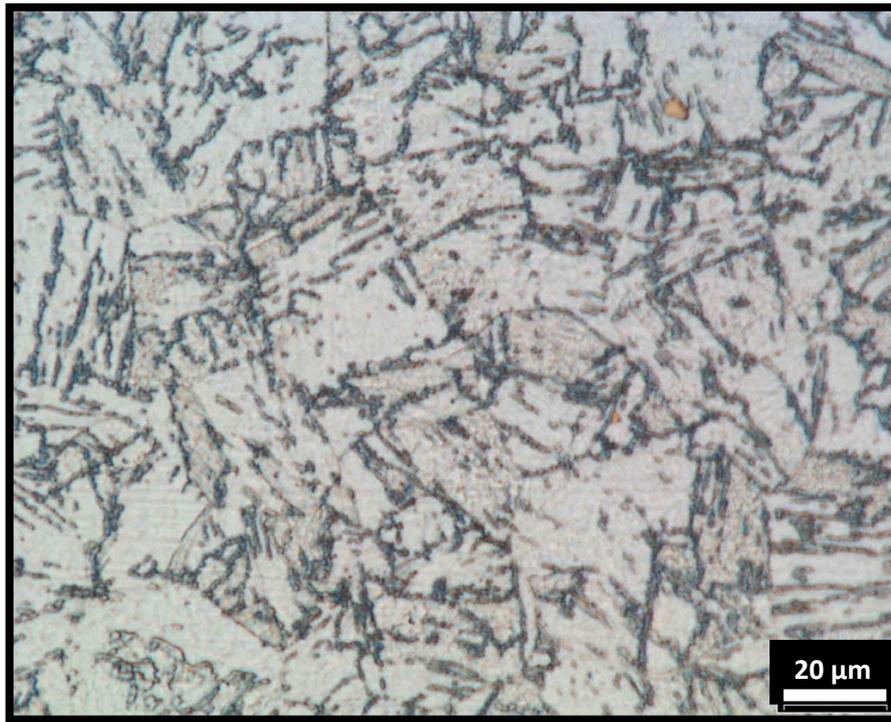


Fig.4.4. Martensite dans les échantillons à l'état reçus, villela's

La structure microscopique de l'acier inoxydable supermartensitique étudié à l'état reçus et pratiquement de la martensite. Cette martensite a une morphologie en latte comme préalablement prédite d'après le pourcentage de carbone. La microstructure présente également certains blocs de nitrure de Cr de petite taille ($\sim 1-6 \mu\text{m}$) de couleur naturellement orange visible immédiatement après polissage de finition et sans attaque.

L'investigation microscopique par les trois attaques ne révèle pas de phase austénitique dans la matrice. Pour être visible sous microscopie optique, la fraction volumique de la phase austénitique doit dépasser les 5%. De la sorte, l'absence totale de la phase austénitique ne peut pas être conclue par observation sous microscope optique, une déduction finale de son absence nécessite une caractérisation par rayons X.

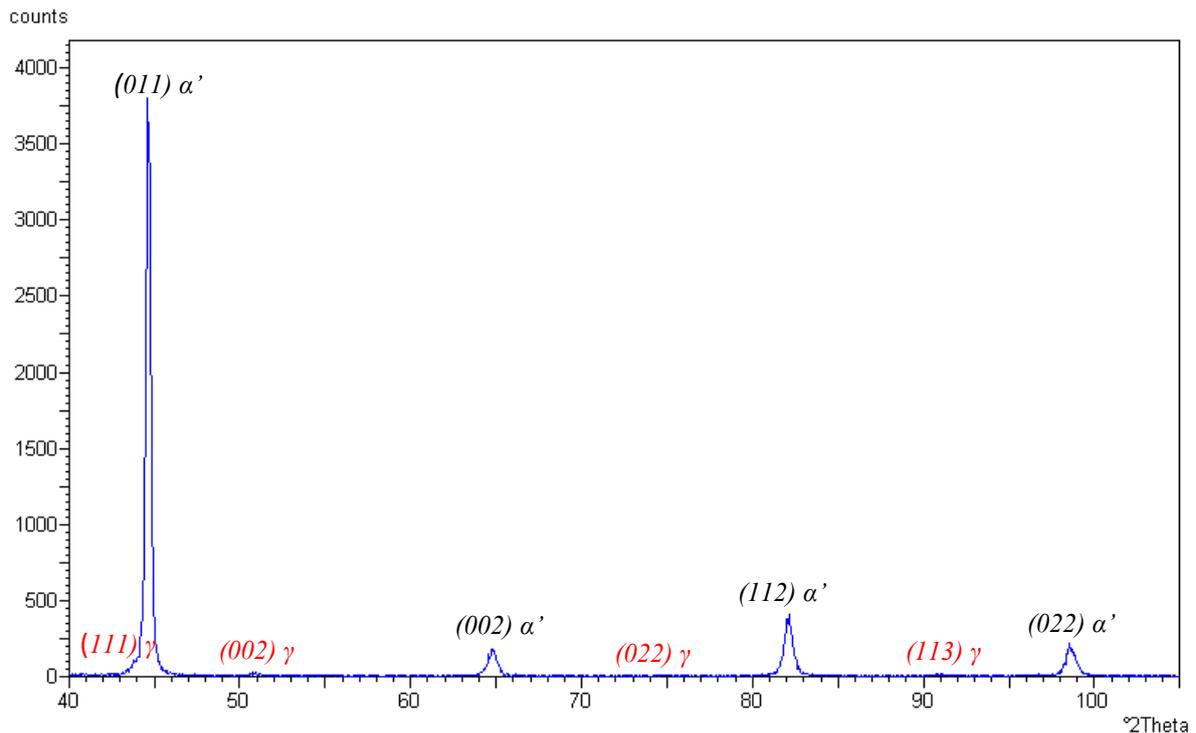


Fig.4.5. Diagramme de diffraction des rayons X du métal de base à l'état reçu

Le diagramme de diffraction des rayons X est formé essentiellement de raies de la phase martensitique. La présence des raies de l'austénite dans la matrice est perceptible, mais leur intensité est très faible.

La présence de la ferrite δ est également sujette de cette investigation, cependant cette ferrite ne peut être mise en évidence par diffraction des RX car ses raies se superposent avec ceux de la martensite. L'inspection de la ferrite est faite à l'aide d'une attaque électrolytique prévue spécialement pour cette tâche. L'observation minutieuse de l'échantillon sous différents grossissements allant jusqu'à 1000 fois laisse à conclure que la ferrite δ est totalement absente dans l'échantillon à l'état reçu.

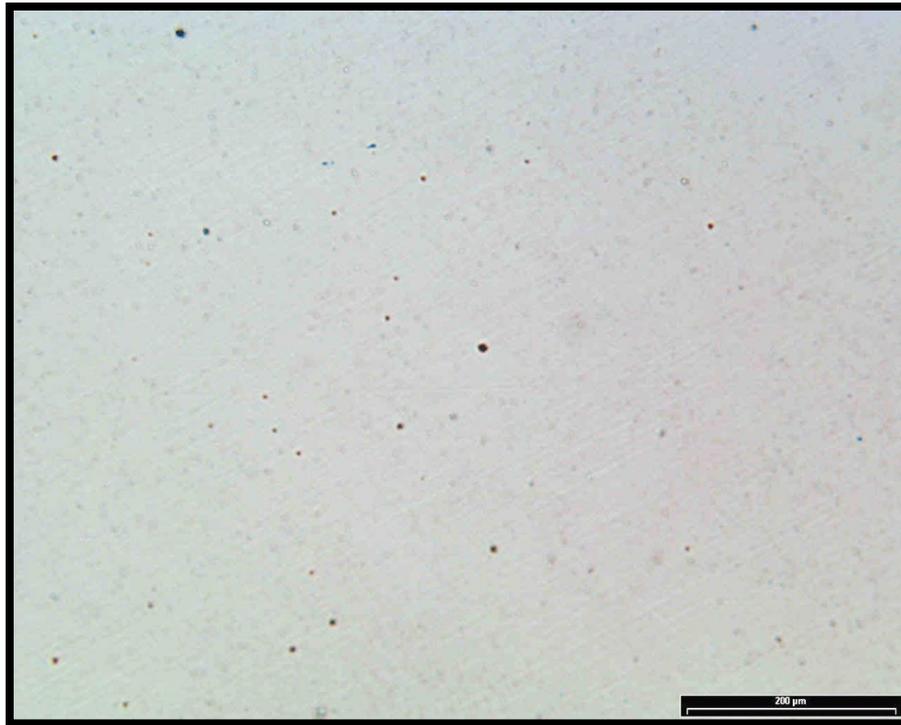


Fig.4.6. Acier inoxydable supermartensitique à l'état reçu, attaque électrolytique (NaOH, 20V, 120S), absence de la ferrite δ

Le pourcentage volumique de l'austénite dans le métal de base à l'état reçu est mesuré par usage de l'équation (3.4) et en faisant appel aux données de diffraction collectées par la caractérisation expérimentale aux Rayons X. le calcul d'estimation du pourcentage de phases est basé sur le fait que la matrice est constituée de deux phases, martensite et d'austénite.

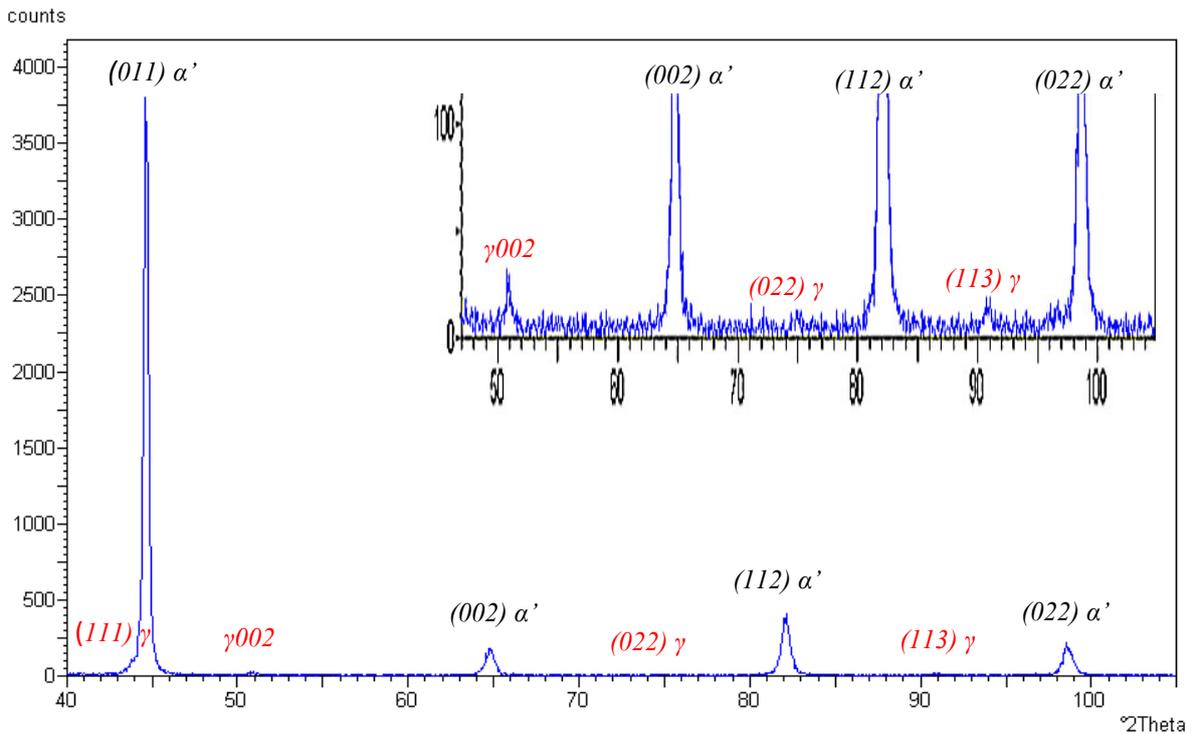


Fig.4.7. Diffraction aux rayons X d'acier inoxydable supermartensitique à l'état reçu

General			Peaks				
	Position [°2Theta]	d K-Alpha1 (Å)	Rel. Intensity (%)	Intensity [counts]	Background [counts]	Tip Width [°2Theta]	Significance
▶	44.66882	2.02699	100.00	3504.60	17.65	0.25000	16.38
	50.89302	1.79273	0.53	18.40	5.61	0.40000	1.05
	64.80543	1.43745	4.92	172.30	8.31	0.50000	8.24
	74.85062	1.26748	0.11	3.78	4.26	0.60000	0.99
	82.09039	1.17304	10.02	351.22	8.56	0.40000	7.45
	91.01697	1.07980	0.28	9.94	4.74	0.70000	1.38
	98.48429	1.01690	4.93	172.71	10.00	0.25000	1.88
*							

Fig.4.8. Image de la liste des valeurs associées aux pics de diffraction (image du logiciel utilisé X'pert)

Le présent résultat permet en premier lieu de déterminer les paramètres de maille de la martensite et de l'austénite dans l'acier inoxydable supermartensitique étudié. Rappelons qu'avec l'aide de l'observation par microscope optique, on peut considérer que la matrice est pratiquement constituée de martensite et d'austénite.

❖ *paramètres de maille de la martensite dans l'acier étudié*

Une maille cubique centrée ayant les paramètres calculés suivants :

Maille C.C de type $Im-3m$ (229)

$$a = b = c = 2.878 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Volume de la maille : $v = 23.83 \times 10^{-30} \text{ m}^3$

Afin de confirmer le type de site de Bravais et le type de symétrie dans les mailles présentes dans l'acier inoxydable supermartensitique étudié on procède à l'élaboration des pics de diffraction simulés par un calcul basé sur la suggestion du type de site le plus probable et en utilisant les valeurs de la maille déjà calculées (a, b, c et α, β, γ). La longueur d'onde supposée est naturellement celle du (Cu α_1), la même que celle utilisée dans les essais de diffraction expérimentaux.

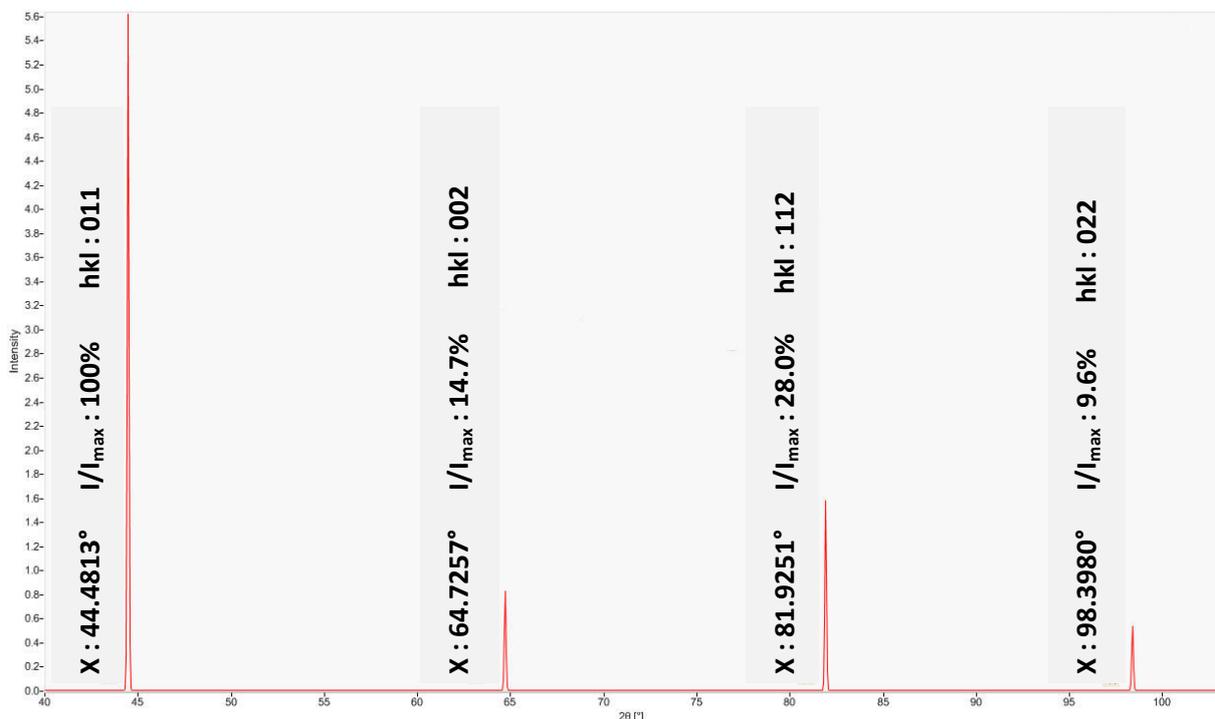


Fig.4.9. Profil calculé de la diffraction des rayons X pour la martensite dans notre échantillon à l'état reçu

Par comparaison entre le diagramme calculé (Fig.4.9) et le diagramme expérimental (Fig.4.7) on remarque que les pics de diffraction ainsi que leurs paramètres coïncident parfaitement. La maille proposée est ainsi vérifiée.

Remarquons également qu'aucun autre type de maille ne coïncide avec notre diagramme expérimental, cependant, certaines recherches proposent une maille tétragonale pour la martensite dans certains aciers inoxydables supermartensitiques. Il est à signaler que si pour une maille tétragonale où $a=b \neq c$

$c \longrightarrow a$

Alors, la structure devient cubique.

Il est fort probable que le cas d'une maille tétragonale est à considérer dans les aciers inoxydables supermartensitiques très fortement alliés en éléments de substitution (grade supérieur, high).

❖ *les paramètres de maille de l'austénite dans l'acier étudié*

Une maille cubique à faces centrées centrée ayant les paramètres calculés suivants :

Maille C.F.C de type $Fm-3m$ (225)

$$a = b = c = 3.58 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Volume de la maille

$$v = 45.88 \times 10^{-30} \text{ m}^3$$

À fin de confirmer le type de site de Bravais et le type de symétrie On procède également à l'élaboration des pics de diffraction simulés par un calcul basé sur la suggestion du type le plus probable et en utilisant les valeurs de la maille déjà calculées (a, b, c et α, β, γ).

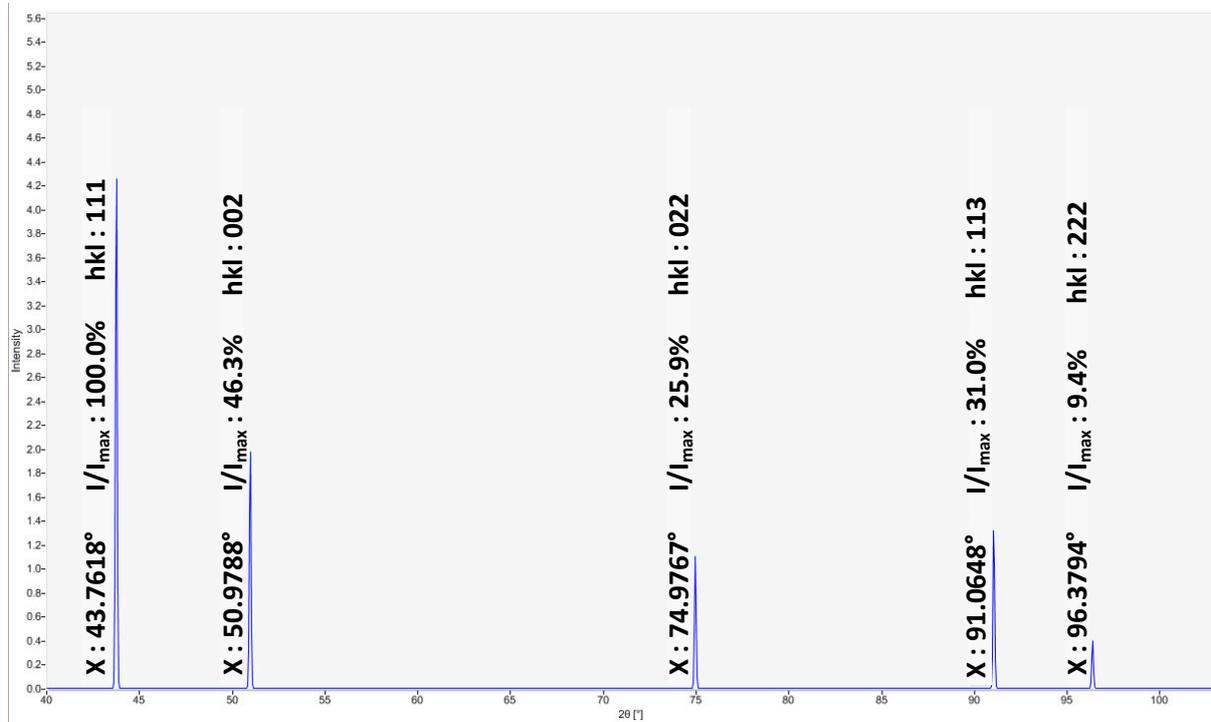


Fig.4.10. Profil calculé de la diffraction des rayons X pour l'austénite dans l'échantillon à l'état reçu

Par comparaison entre le diagramme calculé (Figures 4.10, 4.9) et le diagramme expérimental (Fig.4.7) on remarque que les pics ainsi que leurs paramètres coïncident parfaitement. Les mailles proposées sont ainsi vérifiées (Tab.4.2).

Tab.4.2. Comparaison des valeurs 2θ calculées et expérimentales pour l'acier inoxydable supermartensitique étudié à l'état reçu.

	$\lambda = 1.54060 \text{ \AA}^\circ$								
	martensite				austénite				
	Pic 1	Pic2	Pic3	Pic4	Pic1	Pic2	Pic3	Pic4	Pic5
2θ calculée	44.48	64.72	81.92	98.39	43.8	50.97	74.97	91.06	96.37
2θ expérimentale	44.6	64.80	82.09	98.48	43.8	50.89	74.85	91.01	--

4.6. Estimation des fractions de phases (martensite et austénite) dans l'acier à l'état reçu

En utilisant les données collectées par le diagramme de diffraction expérimentale et en appliquant les équations (3.4) et (3.13) nous obtenons les résultats suivants :

➤ *Martensite*, maille CC, $v = 23.83 \times 10^{-10} \text{ m}^3$

Tab.4.3. Valeurs cristallographiques calculées de la martensite dans notre acier à l'état reçu

	Θ	I	$\frac{\sin\theta}{\lambda} \text{ \AA}^{-1}$	Plan hkl	Facteur P	f	$ F ^2$	Facteur Température	R
Pic 1	32.4	114	0.347	200	6	14	784	0.92	37.16×10^{-60}
Pic 2	41.04	272	0.426	112	24	13.1	676	0.88	78.85×10^{-60}

➤ *Austénite*, maille CFC, $v = 45.88 \times 10^{-10} \text{ m}^3$

Tab.4.4. Valeurs cristallographiques calculées de l'austénite dans notre acier à l'état reçu

	Θ	I	$\frac{\sin\theta}{\lambda} \text{ \AA}^{-1}$	Plan hkl	Facteur P	f	$ F ^2$	Facteur Température	R
Pic 1	25.44	14	0.278	200	6	16.5	4356	0.94	79.92×10^{-60}
Pic 2	37.42	9	0.394	220	12	13	2704	0.90	50.54×10^{-60}

Par application des équations (3.11) et (3.12) on obtient les valeurs suivantes :

Cas de la martensite

$$\left(\frac{I_{\alpha}}{R_{\alpha}}\right)_{Total} = \frac{1}{2} \left(\frac{114}{37.16} + \frac{272}{78.85}\right) = 3.25$$

Cas de l'austénite

$$\left(\frac{R_\gamma}{I_\gamma}\right)_{Total} = \frac{1}{2} \left(\frac{79.92}{14} + \frac{50.54}{9}\right) = 5.65$$

En remplaçant les valeurs calculées dans le système d'équations (3.10) :

$$\begin{cases} C_\alpha = 18.36 C_\gamma \\ C_\gamma + C_\alpha = 1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} C_\alpha = 0.05 \\ C_\gamma = 1.00 \end{cases}$$

Ce résultat permet de préciser la composition qualitative en phase dans le métal de base de l'acier inoxydable supermartensitique étudié, 12.5Cr, 4Ni, 0.5Mo à l'état reçu :

95% de martensite

5% d'austénite

Aucun historique des traitements thermiques appliqués à l'acier sur lequel nous avons travaillé n'est à notre disposition actuellement, cependant, d'après les informations collectées sur les aciers inoxydables supermartensitiques en général et les observations et caractérisations effectuées il est possible de dire que l'acier est probablement trempé à l'air et traité thermiquement jusqu'à une température au voisinage de AC_1 .

4.7. Échantillon soudé par TIG sans métal d'apport

Le but de cette opération de soudage est de constater l'effet de la soudure sur la zone ZAT et d'avoir également une simulation primaire de soudure parfaitement homogène de Type A. La présente manœuvre est une excellente approche pour étudier la précipitation de la ferrite δ dans la zone affectée thermiquement et de constater également le pourcentage d'austénite

résiduelle probable après soudure. Ceci étant considéré comme une simulation de soudage par métal d'apport parfaitement semblable au métal de base.

Nous exposons dans la suite une caractérisation par microscopie optique révélant les phases formées dans le joint de soudure et dans la ZAT. Le résultat est également appuyé par une caractérisation par diffraction aux rayons X.

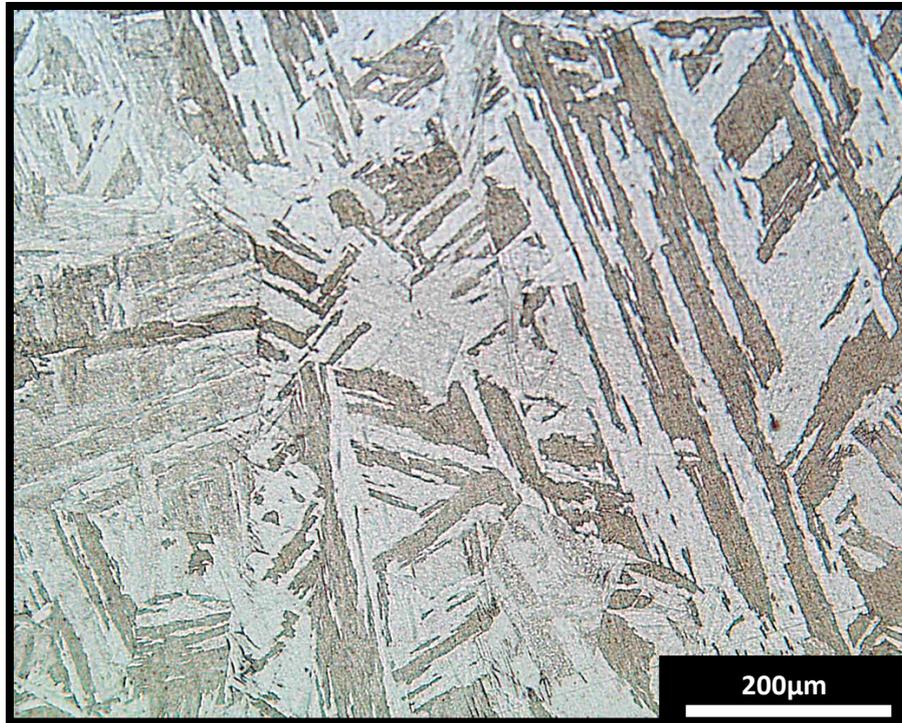


Fig.4.11. Structure martensitique au joint de soudure par fusion TIG sans métal d'apport

La structure du joint de soudure semble être majoritairement martensitique. On n'observe pratiquement pas d'austénite, mais ceci reste à confirmer davantage par diffraction aux Rayons X.

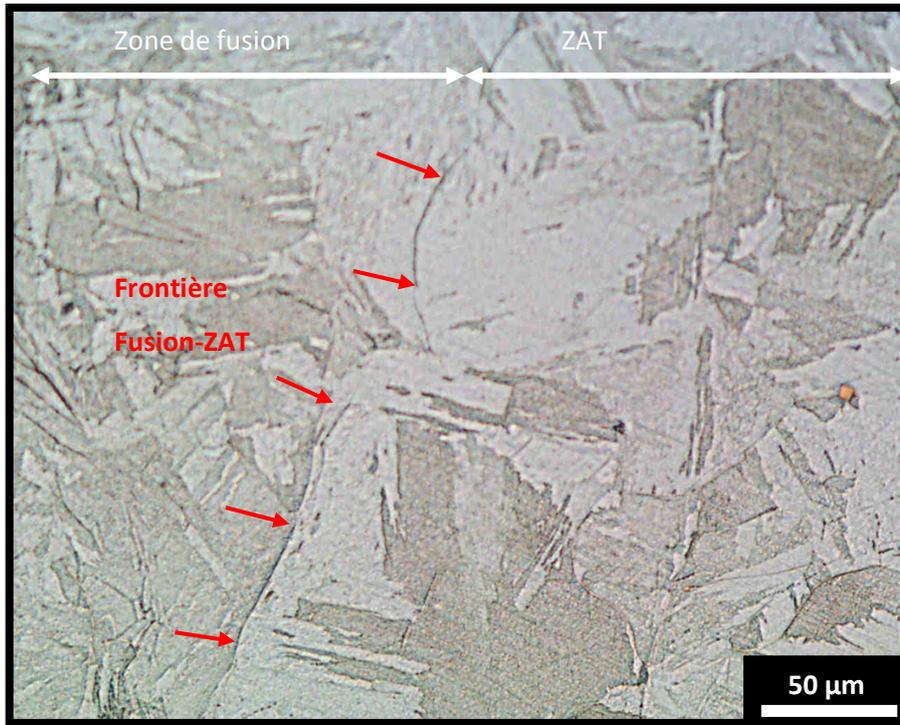


Fig.4.12. Micrographie montrant l'interface entre zones de fusion et ZAT

La zone de fusion présente une structure similaire à celle de la ZAT. La martensite au niveau du joint de soudure est grossière comparée à celle du métal de base, la ZAT présente également une zone de grossissement graduel de martensite. La ligne du front de solidification entre le joint de soudure et la ZAT est perceptible dans certains points. À ce stade, on observe également une fine ligne à double phase dans la ZAT. La ligne en question se déplace et change d'épaisseur suivant les paramètres de soudage.

Pareillement au métal de base, l'observation métallographique ne montre pas la présence de phase austénitique. Ce résultat est confirmé par caractérisation de l'échantillon par rayon X (Fig.4.13).

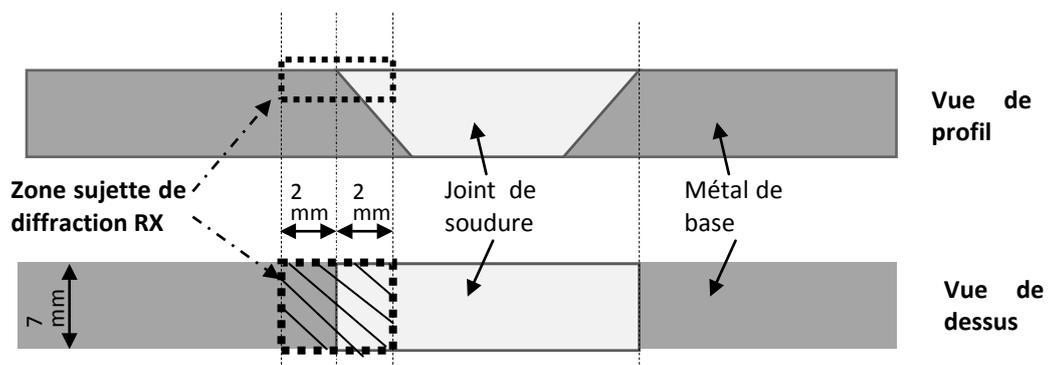


Fig.4.13. Zone sujette de caractérisation par diffraction dans les échantillons soudés

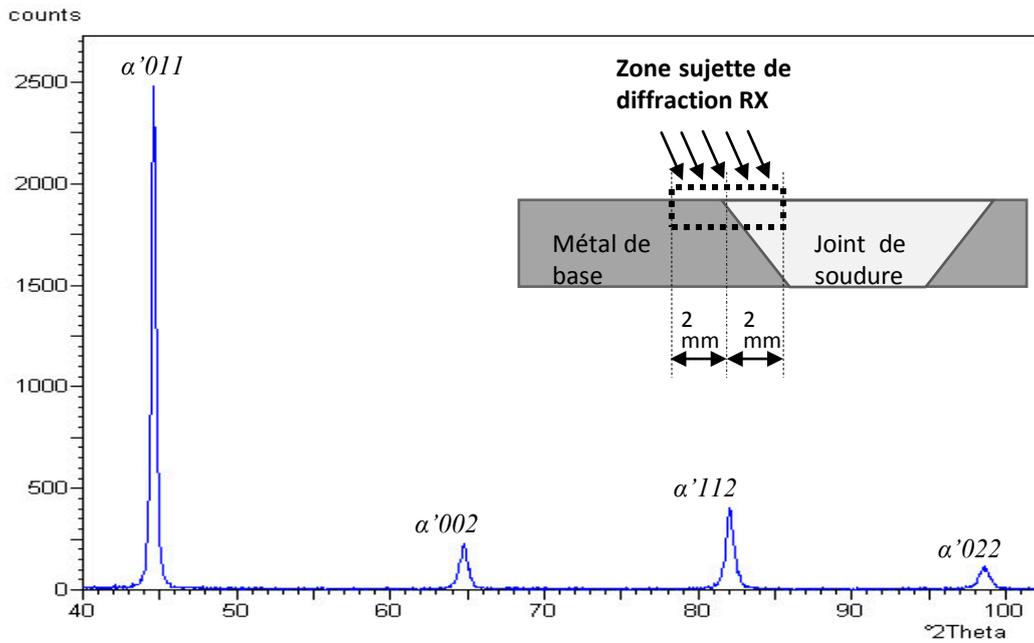


Fig.4.14. Diffraction RX pour échantillon soudé par fusion TIG sans métal d'apport

Le diagramme de diffraction des rayons X est formé uniquement de raies de la phase martensitique. Les raies de l'austénite ne figurent pas dans le diagramme.

L'investigation sur la ferrite δ , par contre, montre la formation de cette phase au niveau de la ZAT suivant un profil bien spécifique (Fig.4.15)

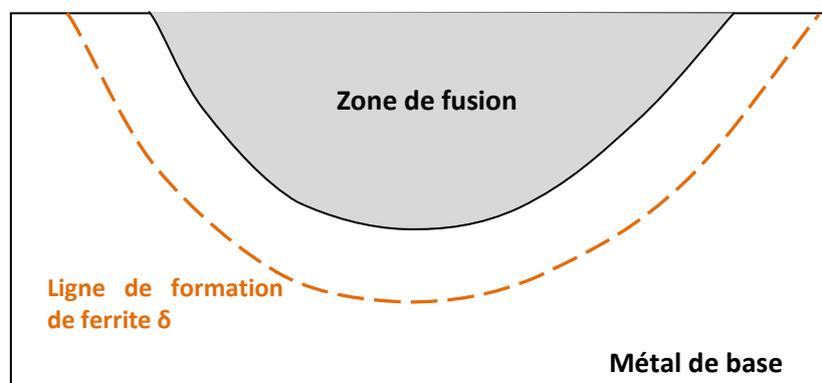


Fig.4.15. Schéma du profil de répartition de la ferrite δ émergente sous effet de soudure

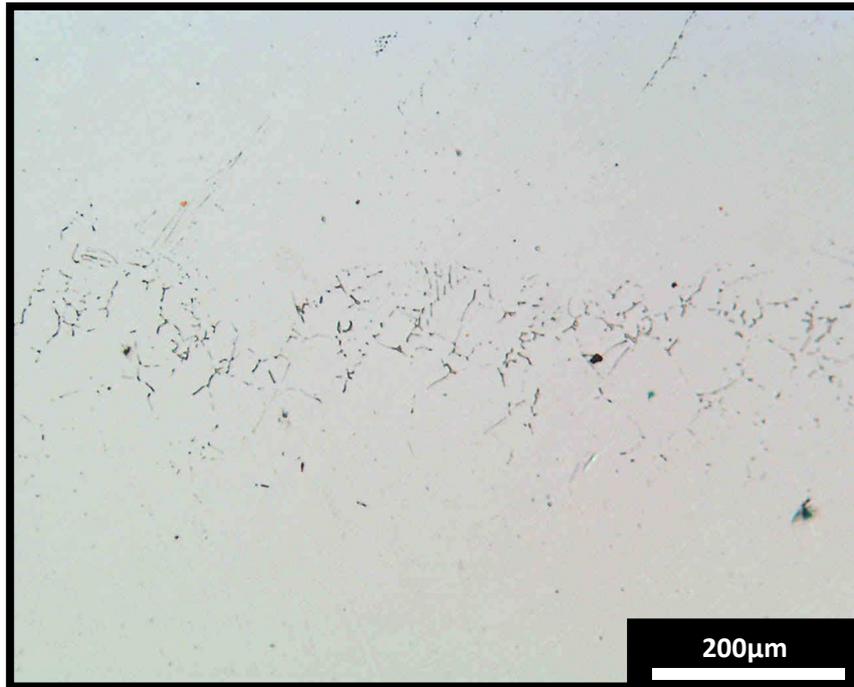


Fig.4.16. Formation de zone en ruban de ferrite δ parallèle au front de fusion, NaOH 20V

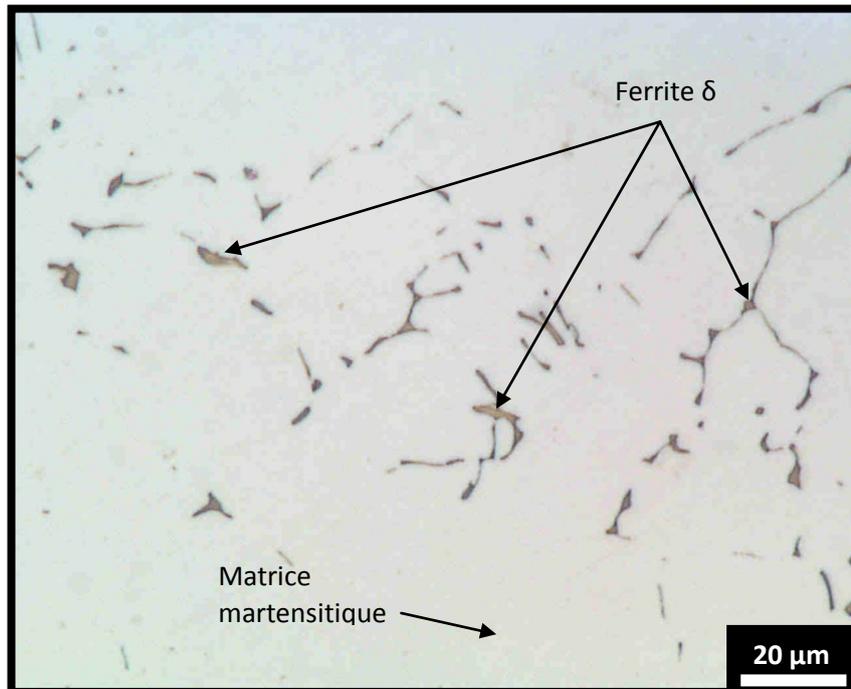


Fig.4.17. Ferrite δ formée dans la ZAT après soudure TIG sans métal d'apport, NaOH 20V

4.8. Investigation sur la formation de la ferrite δ dans la Zone affectée thermiquement

La formation de la ferrite δ dans la ZAT durant le soudage est associée aux remarques suivantes.

- ✓ En premier lieu, la formation de la ferrite δ suit une ligne ~~parallèle~~ à la frontière de fusion. Ceci nous laisse à conclure que sa formation est associée à une plage de température bien spécifique.
- ✓ Il est à remarquer que la distance qui sépare le ruban de ~~delta~~ ferrite front de solidification change avec le changement des paramètres opératoires de soudage (apport thermique).
- ✓ Encore plus, la largeur du ruban de ferrite formée change également avec le changement des paramètres opératoires de soudage.

La ferrite δ est révélée par attaque électrolytique choisie de sorte à favoriser une quantification par analyse d'image. La convenance de cette attaque réside dans le fait qu'elle ne révèle que la phase de ferrite δ en couleur orange avec un bon contraste, le reste des phases étant inattaquées dans le cas de notre acier inoxydable supermartensitique.

Le contraste obtenu dans le résultat final assure une bonne quantification par analyse d'image.

Pour investir la formation de la phase δ dans la ZAT, nous avons procédé à trois soudures en fusion TIG sans métal d'apport avec différentes intensités de soudage (Tab.3.2). La ferrite δ formée dans les différents échantillons est observée sous microscope optique à un grossissement de 1000 fois (figures 4.18, 4.19, 4.20).

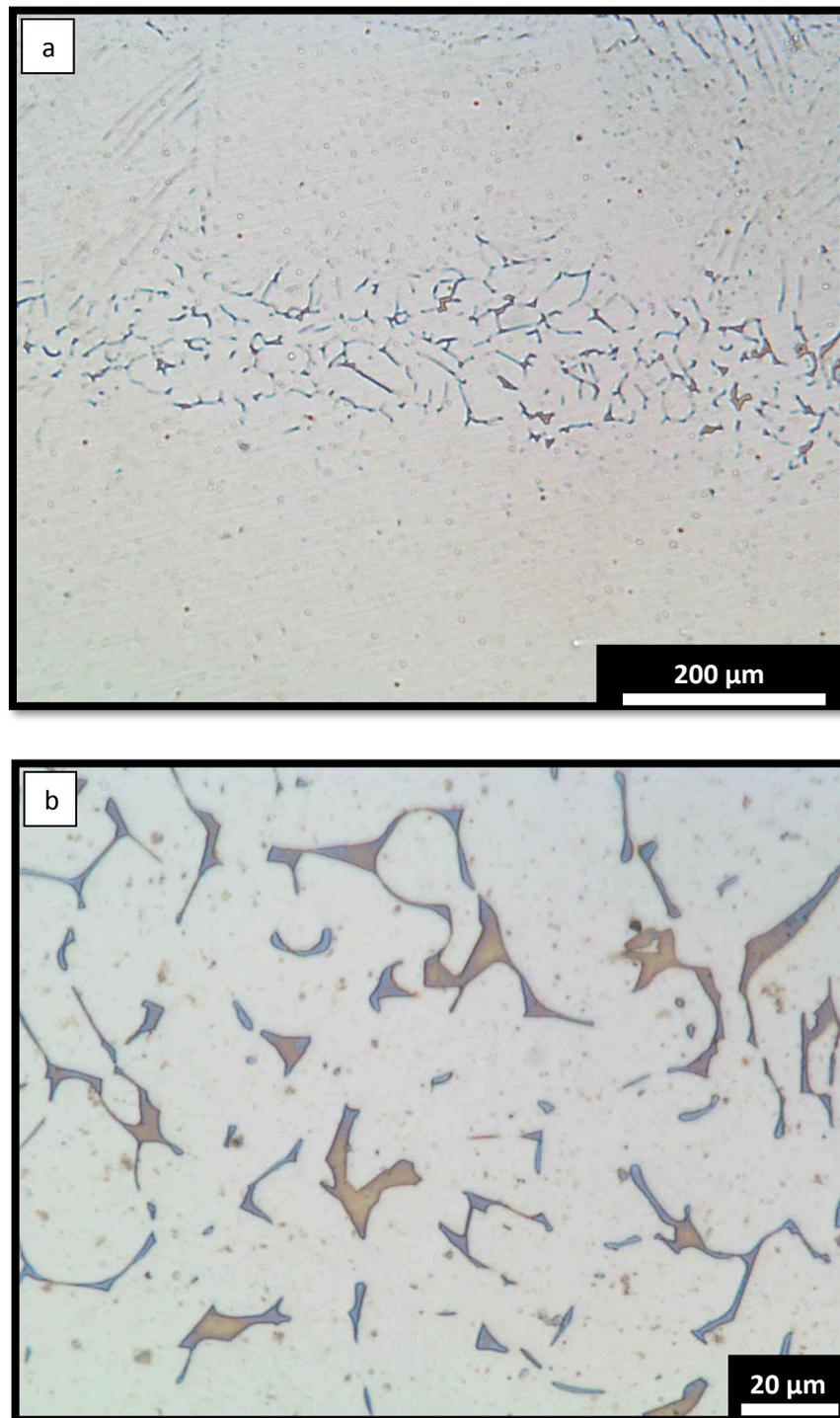


Fig.4.18. Formation de ferrite δ dans la ZAT, soudage TIG sans métal d'apport a 200A, NaOH 30V

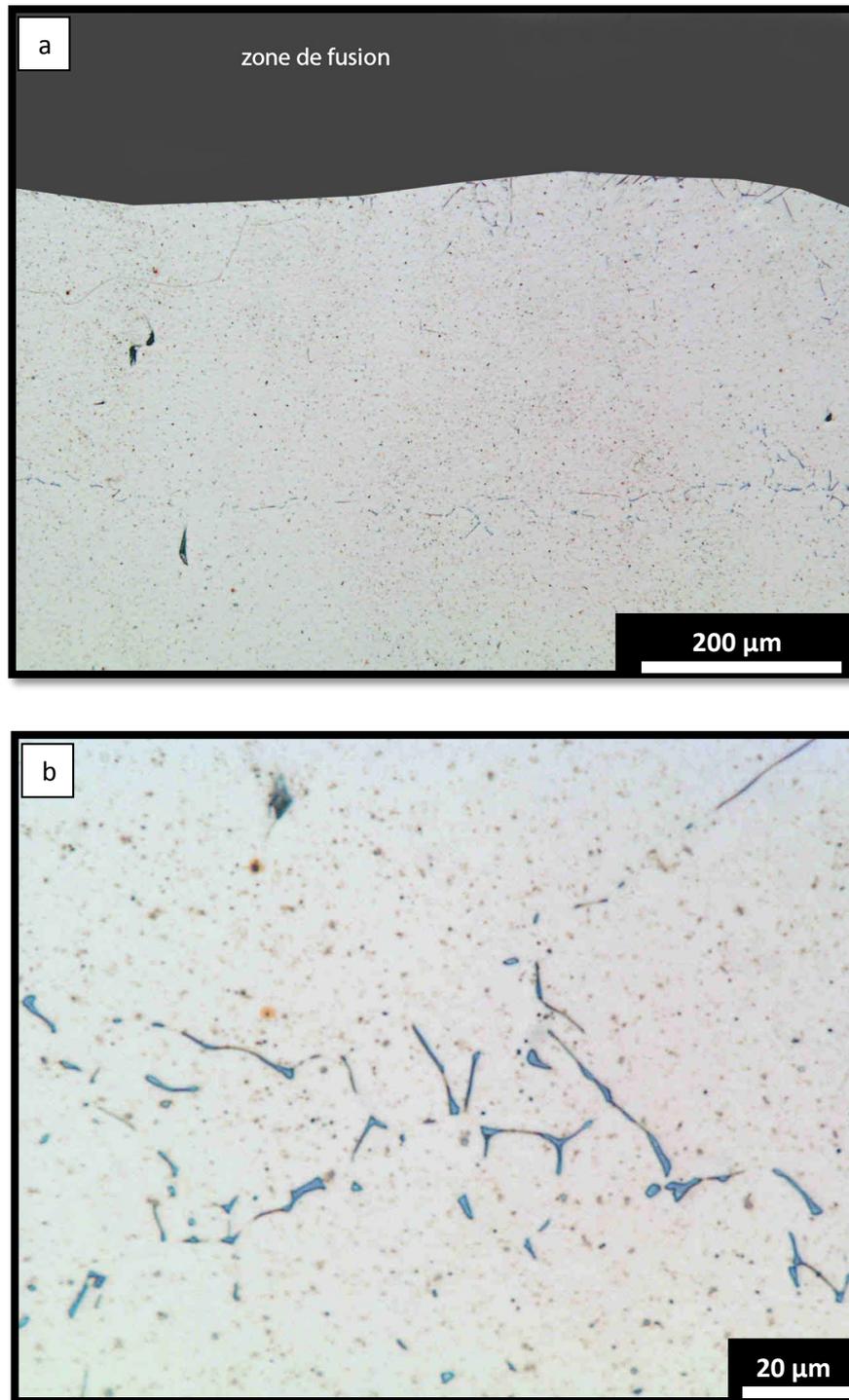


Fig.4.19. Formation de ferrite δ dans la ZAT, soudage TIG sans métal d'apport à 120A ,
NaOH 30V.

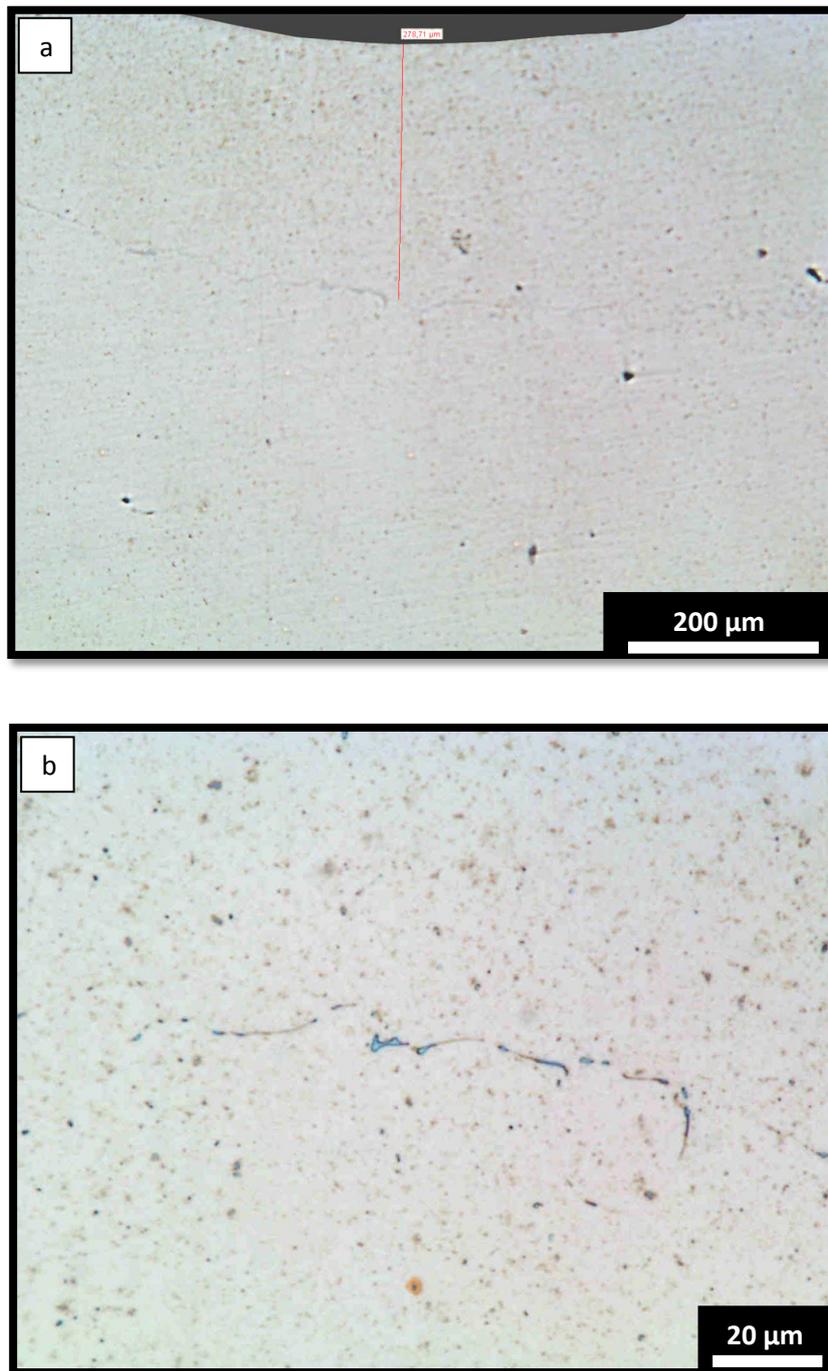


Fig.4.20. Formation de ferrite δ dans la ZAT, soudage TIG sans métal d'apport à 65A ,
NaOH 30V

Nous avons observé une corrélation entre les paramètres de soudage et la fraction de ferrite δ émergente dans la ZAT.

La fraction relative de la ferrite δ est mesurée par estimation surfacique à l'aide du logiciel ImageJ V1.40g. Toutes les photos sont prises par caméra numérique liée au microscope optique sous un grossissement égal à 500. Les photos prises sont celles de zones de largeur de $136\ \mu\text{m}$ et d'une hauteur de $170\ \mu\text{m}$, la résolution des images est de 1024×1280 pixels (Fig.4.21). Nous avons considéré 5 images pour chaque type de soudure prise dans différentes régions à fin de prendre la moyenne. Les images ont subi un seuillage, une mise en nuance de gris, suivi d'un raffinement des profils de phase, puis une transformation sous forme binaire pour pouvoir prendre le compte pour chaque phase exprimée en fraction surfacique.

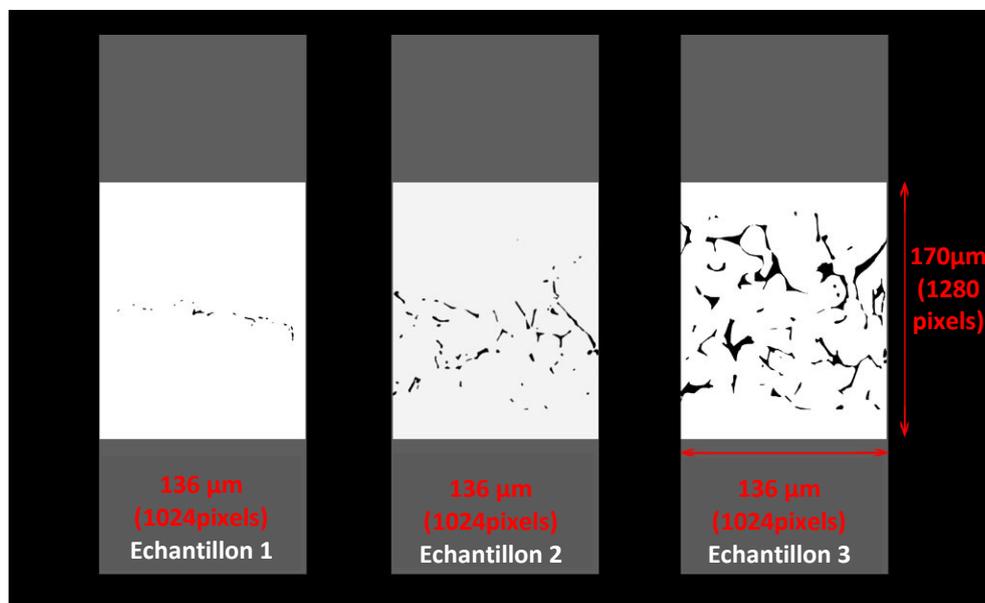


Fig.4.21. Micrographies ayant subi un seuillage numérique pour mettre en évidence la ferrite δ . Ce type d'image est exploité pour déterminer la fraction surfacique de la ferrite δ

Le tableau suivant résume l'ensemble des résultats obtenus par analyse d'image à fin d'estimer l'augmentation relative de la fraction de la ferrite δ en fonction du courant de soudage.

Tab.4.5. Résultat de l'estimation de la fraction de la ferrite δ par analyse d'image pour différents ampérages de soudage

Ampérage de soudage TIG	Distance moyenne entre ferrite et zone de fusion (μm)	Largeur moyenne du ruban de ferrite (μm)	Estimation relative des fractions de ferrite	Erreur relative maximale (dans 5 mesures) $\frac{\sigma_{max}}{\bar{x}}$
200 A	300	153	08.01%	9.4%
120 A	328	32	02.36%	4.6%
065 A	278	3	00.20%	1.7%

le pourcentage surfacique de la ferrite δ est calculé par rapport à la surface d'un ruban d'une largeur de 170 μm dans la ZAT ou se forme la ferrite δ . La ferrite δ observée dans les trois soudures étant totalement comprise dans ce ruban de 170 μm .

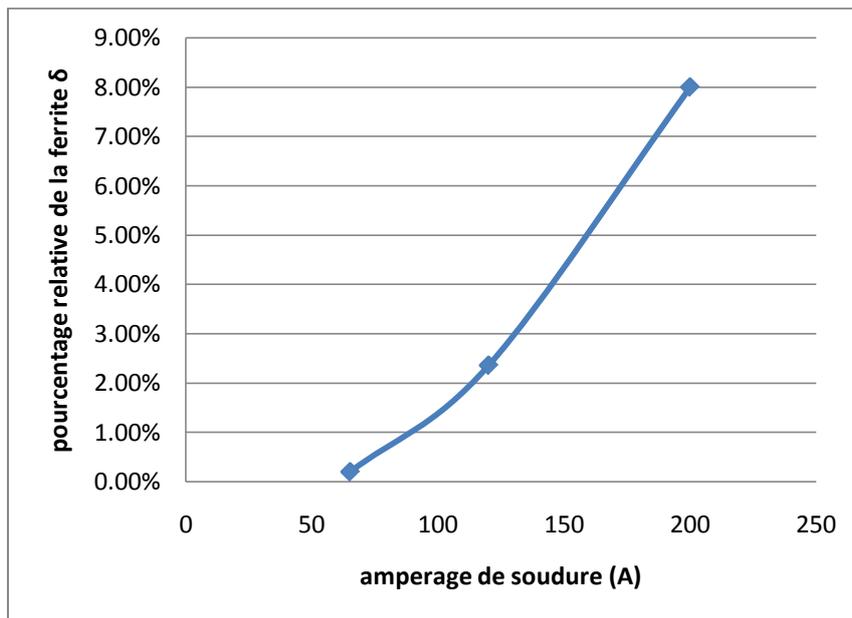


Fig.4.22. Courbe de l'évolution du pourcentage relatif de la ferrite δ formée dans la ZAT en fonction de l'ampérage de soudage par fusion TIG sans métal d'apport.

Il est important de rappeler que ce résultat est obtenu par soudage en fusion sans métal d'apport et à une seule passe. Les passes successives de soudage peuvent donner lieu à d'autres phénomènes microstructuraux. D'après notre investigation expérimentale, il est impératif de le laisser refroidir complètement entre passes de soudage. Les passes successives de soudage peuvent donner lieu à d'autres phénomènes microstructuraux.

L'effet de la vitesse de refroidissement sur la formation diffusive de la ferrite δ dans la ZAT durant la soudure de l'acier inoxydable supermartensitique étudié, X1.5 CrNiMo12-4-1 n'est pas investi dans le cadre de ce travail. La question mérite une investigation plus profonde et peut offrir davantage de possibilités pour l'optimisation.

4.9. Soudage par métal d'apport austénitique

L'essai d'un soudage par métal d'apport austénitique réalisé en deux passes par l'électrode enrobée a donné une soudure sans fissuration. La soudure a été examinée minutieusement sous stéréo-microscope sous un grossissement de x45 avec une excellente perspective 3D. Par la suite, l'échantillon a été examiné également par ressuage. Le résultat final ne présente pas de fissures en surface.

L'examen au microscope optique révèle la microstructure du joint de soudure, de la ZAT et du métal de base

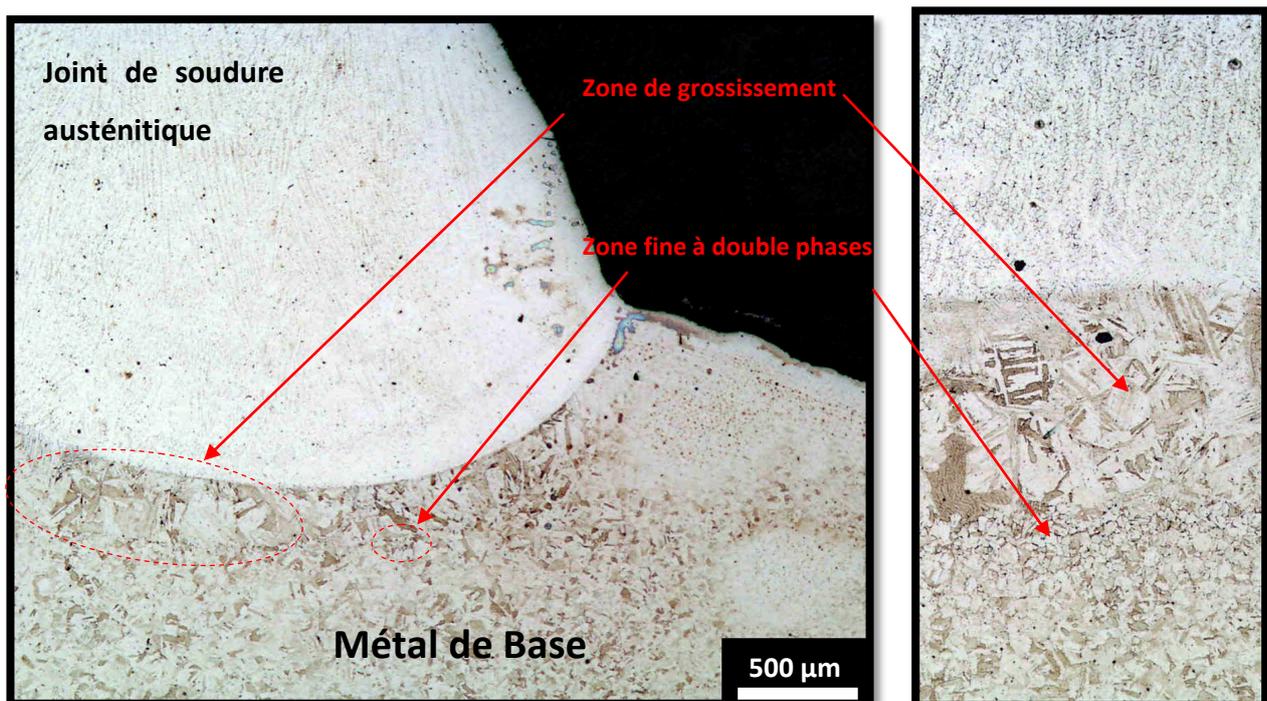


Fig.4.23. Joint de Soudure austénitique, métal de base supermartensitique

La ZAT résultante de cette opération de soudage présente une zone de grossissement de la martensite, celle adjacente à la frontière de solidification du joint de soudure étant plus grossière. À ce stade, on observe également une fine ligne à double phase dans la ZAT où se précipite la ferrite δ .

La figure 4.24 présente un profil complet du joint de soudure jusqu'au métal de base. Il est possible d'observer que la martensite grossière dans les Zones nommées ZAT1 et ZAT2 présente une atténuation de taille graduelle jusqu'à celle du métal de base à l'état original.

Le profil schématique de la martensite dans la ZAT de notre acier supermartensitique est pratiquement typique dans toutes les soudures effectuées. Cependant les largeurs des zones ZAT 1 et ZAT 2 diffèrent en fonction des paramètres de soudage.

le gradient de température durant le soudage semble être en cause de cette variation graduelle de microstructure. La zone ZAT 1 étant la plus sévèrement influencée. On observe également une zone de doubles phases ou se précipite la ferrite δ .

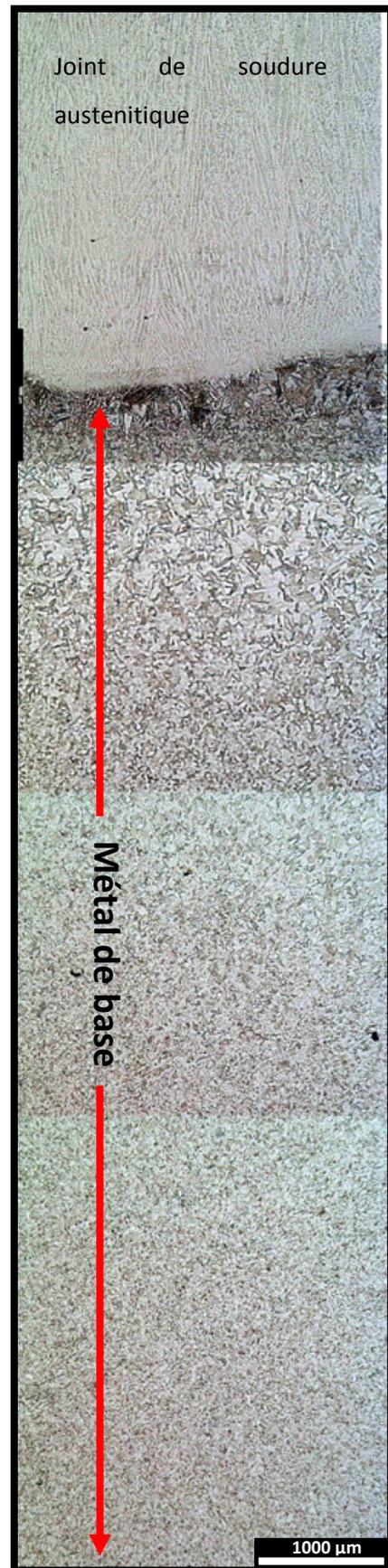


Fig.4.24. Profil complet de soudure, ZAT, Métal base, Villela's.

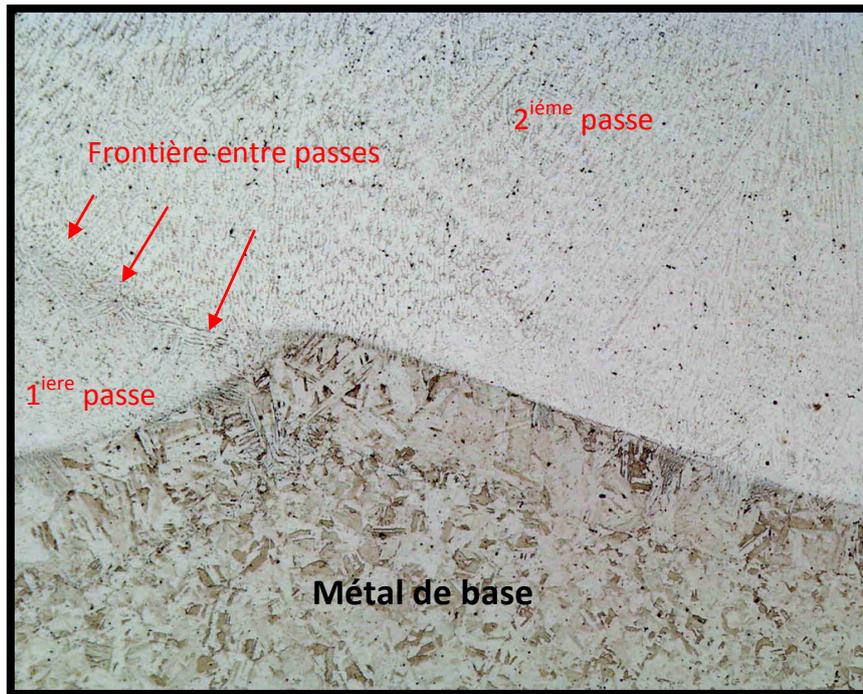


Fig.4.25. Frontière entre 1^{ère} et 2^{ème} passes de soudure en métal d'apport austénitique

L'application de la deuxième passe de soudure a été effectuée après refroidissement complet de la première passe. La continuité des lignes de la microstructure est assez bonne entre les deux passes (côté métal de base).

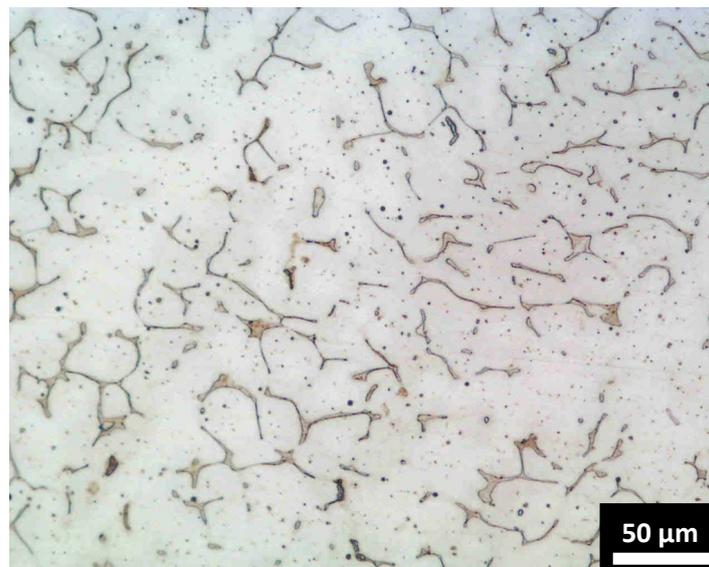


Fig.4.26. Microstructure austénitique du joint de soudure avec présence d'importante fraction de ferrite, kalings

4.10. Mesure de dureté (microdureté)

La mesure de microdureté a permis de constater la dureté atténuée des aciers inoxydables supermartensitiques à très bas carbone. Nous avons mesuré la microdureté dans le métal de base de nos échantillons à l'état reçu. Nous avons également observé le profil de changement de microdureté dans la ZAT résultante d'opération de soudure. Les mesures de microdureté ont été faites sous une charge de 300g.



Fig.4.27. Empreinte de microdureté dans le métal de base à l'état reçu.

La moyenne des diagonales de l'empreinte obtenue à 300gf de charge est égale à 59 μ m. La dureté Vickers mesurée du métal de base à l'état reçu est égale à 160.

De même, la dureté Vickers du métal du joint de soudure austénitique a une valeur mesurée de 150

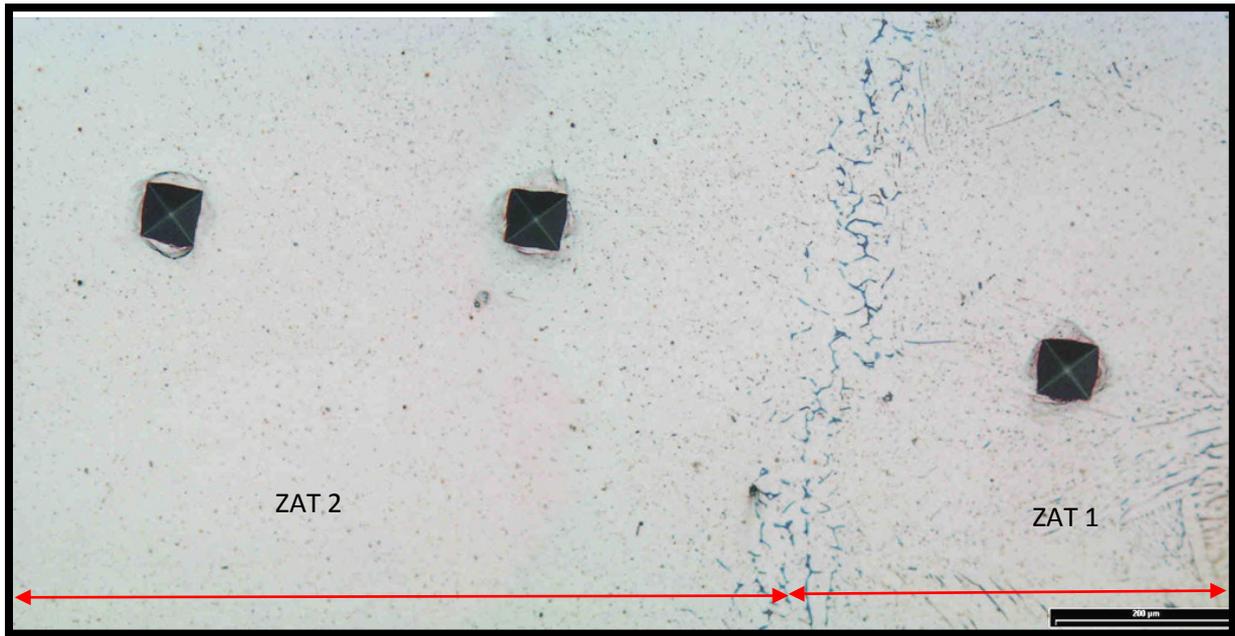


Fig.4.28. Empreintes de microdureté dans la zone affectée thermiquement par soudage.

Le profil de microdureté a été réalisé afin d'estimer les propriétés mécaniques dans la zone de soudure. Les valeurs mesurées dans la ZAT et le métal de base sont consignées dans le tableau 4.6

Tab.4.6. Microdureté mesurées dans le métal de base et dans différentes zones de la ZAT

	Mesure de microdureté Vickers
Métal de base	160
Métal de base fondu	162
ZAT 1	203
ZAT 2 (1)	172
ZAT2 (2)	153

Comme le montre la figure 4.28, malgré l'augmentation résultante de l'effet thermique de la soudure, la dureté reste relativement basse et dans les limites des normes en vigueur.

4.11. Mesure de résilience

Les échantillons préparés pour essai de Charpy ont une section de 7 x 7 mm et une longueur dépassant les 65 mm. Les échantillons sont pris dans l'axe de longueur du tubage. Une indentation en U d'environ 4 mm de profondeur est usinée au niveau de la zone ciblée pour recevoir le choc du pendule. Dans le cas des échantillons soudés sans métal d'apport, le joint de soudure n'a pas subi d'usinage vu que la pénétration de la soudure est déjà partielle. L'essai est effectué à température ambiante avec un échantillon pour chaque mesure. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tab.4.7. Valeur mesurée de résilience pour le métal de base à l'état reçu et pour différents échantillons soudés.

	Position entaille	Valeur de résilience (J/cm ²)
Métal de base à l'état reçu	Métal de base	241
Joint de soudure 1 sans métal d'apport de structure semblable au métal de base	Joint de soudure	213
Joint de soudure 2 par usage de métal d'apport en acier inoxydable austénitique	Joint de soudure	107

Les valeurs de résistance aux chocs obtenus par essai de Charpy pour le métal de base et le joint de soudure à composition chimique semblable au métal de base présentent une résilience intéressante et en accord avec un bon nombre d'applications industrielles. La résilience mesurée est considérée comme largement admissible dans les applications de transport des hydrocarbures.

Le joint de soudure austénitique présente également une valeur de résilience admissible pour une large gamme d'applications industrielles.

Conclusion et recommandation

Le présent travail a permis en tout premier lieu d'établir une introduction à la nouvelle classe d'aciers inoxydables supermartensitiques. Il a permis également d'investir théoriquement et expérimentalement l'un de ces aciers inoxydables supermartensitiques, le X1.5 CrNiMo12-4-1, par une série d'observations microscopiques, de caractérisation par diffraction des Rayons X, et un nombre d'essais mécaniques. Ceci a permis de découvrir plusieurs aspects relatifs à cet acier inoxydable supermartensitique. Le travail expérimental adopté durant notre présente investigation présente une approche permettant de constater un large spectre de données d'intérêts. Cette approche a permis également de vérifier une bonne partie des qualités de l'acier inoxydable X1.5 CrNiMo12-4-1

L'investigation sur la microstructure de l'acier inoxydable supermartensitique X1.5 CrNiMo12-4-1, et plus précisément la phase martensitique montre le potentiel d'utilisation de ces aciers dans diverses applications industrielles. La microstructure martensitique dans l'acier étudié à très bas carbone présente un avantage de grande importance. La dureté considérablement atténuée de la martensite dans cette classe d'acier supermartensitique, associée à l'addition du nickel et du molybdène, est sans doute un atout confirmé en matière de résistance à la corrosion d'après notre recherche bibliographique spécialement dans le cas de corrosion sous contrainte. Ce dernier fait permet d'élargir les domaines d'usage de ces aciers.

La soudabilité de l'acier inoxydable supermartensitique étudié a été abordée expérimentalement afin de constater le comportement de l'acier sous l'effet de soudure aux niveaux macroscopique et microscopique. Nous avons apprécié la soudabilité de ces aciers par un métal d'apport acier inoxydable austénitique et par soudage par fusion sans métal d'apport. Les résultats observés sont encourageants et ceci malgré certaines transformations diffusives mises en place dans la ZAT durant le soudage.

Après avoir constaté la soudabilité de ces aciers, nous avons observé la formation diffusive de ferrite δ dans la ZAT durant le soudage. Nous avons tenté par la suite d'établir un concept simple et accessible pour pouvoir prédire la formation de la ferrite δ dans la ZAT durant le soudage de l'acier inoxydable supermartensitique X1.5 CrNiMo12-4-1. Ceci après établissement des stades de formation de cette phase. La corrélation établie ente l'intensité du courant de soudage et la fraction de la ferrite δ formée dans la ZAT durant le soudage peut-être exploitée pour l'optimisation et l'amélioration des caractéristiques de la soudure.

Nous avons observé qu'il est possible de réduire considérablement la précipitation de la ferrite δ dans la ZAT en restant dans des ampérages de soudage raisonnablement bas et ceci en gardant une bonne fluidité durant le soudage de l'acier inoxydable X1.5 CrNiMo12-4-1.

Les consommables de compositions chimiques semblables au métal de base sont également une solution particulièrement intéressante dans le soudage de l'acier inoxydable X1.5 CrNiMo12-4-1. La structure finale du joint de soudure est de microstructure semblable à celle du métal de base avec une bonne continuité microstructurale même après plusieurs passes de soudures. Ceci permet de prévoir des jonctions de soudage homogène de type A très pratiques dans les milieux industriels.

L'essai de résilience indique une bonne continuité de cette qualité mécanique entre joint de soudure et métal de base et la moyenne de cette propriété est conforme.

Plusieurs aspects restent à investir expérimentalement et à discuter en ce qui concerne ces aciers. La corrosion au niveau des joints de soudures, les effets conjugués de la température maximale, de la durée de séjour dans cette température et la vitesse de refroidissement sont autant de points à explorer afin de comprendre les mécanismes de formation de phase δ au sein de la ZAT. De même, les soudures hétérogènes sont des sujets d'intérêt recommandés comme suite de notre présent travail.

Annexe 1

Brevet d'invention d'un acier inoxydable supermartensitique. Ce brevet est parmi les premiers brevets déposés en relation avec la classe des aciers inoxydables supermartensitiques.



US005944921A

United States Patent [19]

[11] Patent Number: **5,944,921**

Cumino et al.

[45] Date of Patent: **Aug. 31, 1999**

[54] **MARTENSITIC STAINLESS STEEL HAVING HIGH MECHANICAL STRENGTH AND CORROSION RESISTANCE AND RELATIVE MANUFACTURED ARTICLES**

[75] Inventors: **Giuseppe Cumino, Dalmine; Massimo Barteri, Rome, both of Italy**

[73] Assignee: **Dalmine S.p.A., Dalmine, Italy**

[21] Appl. No.: **08/972,870**

[22] PCT Filed: **May 28, 1996**

[86] PCT No.: **PCT/EP96/02289**

§ 371 Date: **Nov. 11, 1997**

§ 102(e) Date: **Nov. 11, 1997**

[87] PCT Pub. No.: **WO96/38597**

PCT Pub. Date: **Dec. 5, 1996**

[30] **Foreign Application Priority Data**

May 31, 1995 [IT] Italy MI95A1133

[51] Int. Cl.⁶ **C22C 38/44; C21D 8/00**

[52] U.S. Cl. **148/325; 148/608**

[58] Field of Search 420/67; 148/608,
148/325

[56] **References Cited**

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

0481377	4/1992	European Pat. Off. .
0594935	10/1992	European Pat. Off. .
565117	10/1993	European Pat. Off. .
0649915	4/1995	European Pat. Off. .
2348275	11/1977	France .
4-173926	6/1992	Japan .
6-287635	10/1994	Japan .
7-048656	2/1995	Japan .
7-062499	3/1995	Japan .
832562	4/1960	United Kingdom .

Primary Examiner—Deborah Yee

Attorney, Agent, or Firm—Hedman, Gibson & Costigan, P.C.

[57] **ABSTRACT**

A supermartensitic stainless steel having high mechanical strength and corrosion resistance showing the following percentage composition C≤0.05; Cr 12–15; Ni 4–7; Mo 1.5–2; N 0.06–0.12; Mn 0.5–1; Cu<0.3; P<0.02; S≤0.005; Al<0.02; Si≤1; the rest being iron and minor impurities, with the further requirement that the percentages of Cr, Mo and N satisfy the following formula: (Cr+3.3 Mo+16 N)≥19. Said steel allows to obtain manufactured articles having excellent mechanical strength and corrosion resistance characteristics.

6 Claims, No Drawings

**MARTENSITIC STAINLESS STEEL HAVING
HIGH MECHANICAL STRENGTH AND
CORROSION RESISTANCE AND RELATIVE
MANUFACTURED ARTICLES**

FIELD OF THE INVENTION

The present invention refers to a supermartensitic stainless steel having high mechanical strength and corrosion resistance deriving from its composition and from the thermal treatment to which its manufactured articles are submitted during their working phases.

The invention also concerns the production process of the manufactured articles, in particular pipes for drilling, production and pipage in the hydrocarbons field.

PRIOR ART

A particular application field of the stainless steels is the pipes for drilling, production and pipage in the hydrocarbons field one, where it is well known to resort to compositions of steels guaranteeing the necessary mechanical strength and corrosion resistance. However, the more and more frequent exploitation of deposits of hydrocarbons of the so called acid, or sour kind, owing to a high content in sulphidric acids and/or of carbon dioxide, often even in presence of high contents in chlorides and at high temperatures, makes more and more difficult the choice of suitable materials.

In this connection, the various oil companies and the planning societies in the attempt to prevent to the outmost the accidents deriving from possible breakings in the working cycle of the pipes, which would cause great production losses and damages to the environment, fixed very rigorous limits of mechanical strength and corrosion resistance of the materials to employ.

At present stainless steels, either of biphasic or austenoferritic kind, where are simultaneously present the two ferritic and austenitic phases in such ratios among them to give interesting properties to the steel from the point of view of the mechanical or corrosion resistance either austenitic kind homogeneous steels, which however are even more expensive owing to the high amount of components which must be added to the basic alloy, are on the market and used.

The Applicant too, operating since many years in the production of pipes for drilling and for the production and pipage of hydrocarbons, has described and claimed in the Patent Application EP 93106675.7. a super-duplex kind steel to be used for manufactures employable in acid environments. An important market section in the drilling pipes and in the production and pipage of hydrocarbons, is constituted by that one using pipes in martensitic steels. Said pipes are substantially employed in "sweet" environments, that is characterized by high contents in carbon dioxide and chlorides with absence or presence in traces only of hydrogen sulfide.

The martensitic steels have a much lower cost than other stainless steels and their use finds an increasing favour; unfortunately their use is limited from the cracking sensitivity in presence of hydrogen sulfide.

In order to overcome this limitation of the martensitic steels, either the alligation with chromium amounts higher than 13%, or combinations of chromium and molybdenum have been experimented obtaining encouraging results. Sometimes nickel in such amounts to guarantee the total austenitization, necessary for the complete transformation in martensite has been also added.

In the present text, steels having a chromium content higher than 14% by weight, or a combination Cr/Mo in

which Cr is >12% and Mo is >1%, if necessary with the addition of nickel in amounts higher than 0.5% are pointed out with the adjective "supermartensitic", the presence of said metallic elements however being such as to guarantee a complete transformation of the steel in martensitic one, after the cooling subsequent to the austenitization treatment.

In the technical-patent literature informations are also found relative to the influence of other elements on the behavior of the martensitic stainless steels.

By way of example, we remember the Patent Application JP-A-3120337/91 of May 22, 1991 where the influence of the amounts of Mo, Mn and S in a Ni/Cr austenitic steel in order to increase its corrosion resistance capacity is discussed. In particular a maximum limit equal to 0.5% of Mn has been pointed out, as the presence of this element in the steel decreases the corrosion resistance capacity owing to the pitting of the latter. Reducing in the steel the Mn percentage, the sulphur content which otherwise would affect in negative way the forgeability of the steel must be at the same time reduced to very low values (lower than 0.002% against the normal value from 0.002% to 0.005% of the austenitic steels).

Another element whose percentage in the steel is considered critical is nitrogen, because the increase in cracking sensitivity of the steel by hydrogen sulfide corrosion is ascribed to amounts higher than 0.002% of nitrogen. Because of this situation, it is easily realized why the technicians of the field go on studying the problem in the attempt to find new kinds of steel which are more interesting and useful either as a set of desired characteristics or as production costs.

**DETAILED DESCRIPTION OF THE
INVENTION**

The present invention is based on an intuition of the authors, namely that it was possible to modify the mechanical strength and corrosion resistance of a supermartensitic kind steel acting only on the amount of the elements present in lower amount in the composition, without substantially modifying the content of the main elements and combining these composition modifications, apparently minor, to a thermo-mechanical transformation treatment of the steel obtained in semifinished products and subsequently in manufactured articles, particularly in pipes, using a process carried out in carefully controlled conditions.

The Applicant found that treating the manufactured article in supermartensitic steel according to the invention by the thermal treatment, object of the present invention too, it is possible to preserve the sulphur percentage of the steels in the normal ranges from 0.002% to 0.005% and the amount of Mn to values ranging from 0.5% to 1%, controlling the content of C to values lower than 0.05% and the nitrogen content from 0.06% to 0.12%. The rigorous control of the quantities of C and N present in the steel allow to keep the content of S higher without compromising the forgeability of the steel. A steel having the composition according to the invention is self-hardening and turns in martensitic one by simple cooling in air from a temperature higher than the austenite/ferrite transformation point.

The hardening in water, not being necessary as well, may be naturally used to obtain the transformation of the steel. The steel according to the invention may have an excellent mechanical strength after the tempering thermal treatment which induces the precipitation of chromium carbides, has good toughness and it is resistant to pitting corrosion and to stress corrosion in environments in which hydrogen sulfide,

chlorides and carbon dioxide, even under pressure, are present provided that the further condition that the percentages of Cr, Mo and N satisfy the following formula: $(Cr+3.3 Mo+16 N) \geq 19$ is satisfied.

Particularly the pipes, rolled or extruded, made with a steel according to the invention are resistant to stress corrosion at temperatures even higher than 150° C. in environments containing hydrogen sulfide with partial pressure to 0.50 bar and with sodium chloride contents to 200 g/l, conditions which are more severe than those normally found in a great part of the acid oil wells, even to high depth.

The present invention also concerns the production process of forged manufactures, in particular of seamless tubes.

According to a fundamental characteristic of the present invention, the process for the production of manufactures in supermartensitic steel is characterized by the following steps:

- (a) preparing an ingot, or a continuous casting bar, having the following ponderal per cent composition: $C \leq 0.05$; Cr 12–15; Ni 4–7; Mo 1.5–2; N 0.06–0.12; Mn 0.5–1; Cu < 0.3; P < 0.02; S ≤ 0.005 ; Al < 0.02; Si ≤ 1 ; the rest being iron and minor impurities, with the further requirement that the percentages of Cr, Mo and N satisfy the following formula: $(Cr+3.3 Mo+16 N) \geq 19$;
- (b) carrying out a first hot deformation by forging or rolling of the ingot or the bar in order to obtain a semifinished product;
- (c) warming said semifinished product to a temperature ranging from 1,250 to 1,350° C., deform it again by hot rolling or by extrusion until obtaining a product having desired shape and size;
- (d) submitting the manufactured article, optionally after cooling to room temperature, to austenization thermal treatment, keeping it at a temperature ranging from 880° C. to 980° C. for a time period ranging from 15 to 90 minutes;
- (e) cooling the manufacture to a temperature lower than 90° C. and then submit it to tempering thermal treatment at a temperature ranging from 560° C. to 670° C. for a time ranging from 30 to 300 minutes.

The cooling operations of the steps (d) and (e) may be carried out either by cooling in air or in water.

The following examples are useful for better defining the invention and to point out the influence of the nitrogen content on the behavior of the steel obtained and treated according to what has been above described.

EXAMPLE 1

A steel ingot having the following ponderal per cent composition: C 0.02; Cr 13.29; Ni 4.75; Mo 1.62; N 0.08; Mn 0.73; Si 0.27; P 0.014; S < 0.002; the rest being iron and minor impurities, was prepared. The obtained ingot was hot-worked by forging to bars having a diameter equal to 280 mm. One of the obtained bars was warmed to 1280° C., hot rolled till forming a pipe having a diameter equal to 177.8 mm and thickness equal to 10.36 mm.

The obtained pipe was left to cool in the air to room temperature and then submitted to austenization taking it to a temperature equal to 920° C. and keeping it to said temperature for 80 minutes, followed by air cooling and subsequent tempering thermal treatment at a temperature equal to 620° C., maintaining it to said temperature for 40'.

The so obtained pipe was submitted to corrosion and stress corrosion test according to the standards

ASTM G-31: general corrosion test in NaCl solution 200 g/l with partial pressure of H₂S equal to 500 mbar and temperature equal to 150° C. An average corrosion velocity after 500 hours equal to 0.056 mm/year was measured.

NACE TM-01-77-90—method A: in a modified solution NaCl 50 g/l and acetic acid 0.5% with a partial pressure of H₂S equal to 50 mbar. A threshold stress was determined, beyond which stress corrosion cracks occur, equal to 85% of the yield stress.

EXAMPLE 2 (Comparison)

A steel pipe was prepared acting as it is described in the Example 1, except for a steel having the following composition: C 0.02; Cr 11.95; Ni 5.50; Mo 2.06; N 0.04; Mn 0.45; Si 0.18; P 0.019; S < 0.002; the rest being iron and minor impurities, was used.

The corrosion and stress corrosion tests carried out on the pipe obtained according to the standards ASTM G-31 and NACE TM-01-77-90 gave respectively a corrosion value equal to 0.146 mm/year and a threshold stress value equal to 30% of the yield stress.

We claim:

1. Supermartensitic steel having the following ponderal per cent composition: $C \leq 0.05$; Cr 12–15; Ni 4–7; Mo 1.5–2; N 0.06–0.12; Mn 0.5–1; Cu < 0.3; P < 0.02; S ≤ 0.005 ; Al < 0.02; Si ≤ 1 ; the residue being iron and minor impurities, with the further requirement that the percentages of Cr, Mo and N satisfy the following formula: $(Cr+3.3 Mo+16 N) \geq 19$.

2. Process for the production of supermartensitic steel manufactured articles characterized by the following steps:

(a) preparing an ingot, or a continuous casting bar, having the following ponderal per cent composition: $C \leq 0.05$; Cr 12–15; Ni 4–7; Mo 1.5–2; N 0.06–0.12; Mn 0.5–1; Cu < 0.3; P < 0.02; S ≤ 0.005 ; Al < 0.02; Si ≤ 1 ; the rest being iron and minor impurities, with the further requirement that the percentages of Cr, Mo and N satisfy the following formula: $(Cr+3.3 Mo+16 N) \geq 19$;

(b) carrying out a first hot deformation by forging or rolling of the ingot or the bar in order to obtain a semifinished product;

(c) warming said semifinished product to a temperature ranging from 1,250 to 1,350° C., deform it again by hot rolling or by extrusion until obtaining a product having desired shape and size;

(d) submitting the manufactured articles, optionally after cooling to room temperature, to austenization thermal treatment, keeping it at a temperature ranging from 880° C. to 980° C. for a time period ranging from 15 to 90 minutes;

(e) cooling the manufactured articles to a temperature lower than 90° C. and then submit it to tempering thermal treatment at a temperature ranging from 560° C. to 670° C. for a time ranging from 30 to 300 minutes.

3. Process as claimed in claim 2 characterized in that the cooling operation of the steps (d) and (e) is carried out in air.

4. Process as claimed in claim 2 characterized in that the cooling operation of the steps (d) and (e) is carried out in water.

5. Supermartensitic steel manufactured articles having the composition claimed in claim 1, characterized in that they have been obtained by hot rolling and that they underwent a thermal treatment comprising the austenization operations at a temperature ranging from 880° C. to 980° C., the subsequent cooling to a temperature lower than 90° C. and finally the tempering at a temperature ranging from 560° C. to 670° C.

6. Manufactured articles as claimed in claim 5 characterized in that they are seamless tubes.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
CERTIFICATE OF CORRECTION

PATENT NO. : 5,944,921
DATED : August 31, 1999
INVENTOR(S) : Giuseppe Cumino and Massimo Barteri

Page 1 of 1

It is certified that error appears in the above-identified patent and that said Letters Patent is hereby corrected as shown below:

Title page,

Item [86] should read:

-- §371 Date: Nov. 18, 1997
-- §102 (e) Date: Nov. 18, 1997 --

Signed and Sealed this

Sixteenth Day of October, 2001

Attest:

Nicholas P. Godici

Attesting Officer

NICHOLAS P. GODICI
Acting Director of the United States Patent and Trademark Office

Références bibliographiques

- [1] *Giuseppe Cumino, Dalmine ; Massimo Barterie*. Assignee: Dalmine S.P.A. Dalmine Italy. **Martensitic Stainless Steel Having High Mechanical Strength and Corrosion Resistance and Relative Manufactured Articles. United state patent;** (patent number: 5,944,921 / date of patent: Aug.31,1999)
- [2] *Per Egil Kvaale, Stein Olsen (Statoil)*. **Experience with Supermartensitic Stainless steels in Flowline Applications**. SSW99-202 Stainless steel world 99 Conference 1999.
- [3] *Gisle Rorvik (Statoil)*- **Rapport interne d'Usage d'Acier inoxydable supermartensitique 13Cr**. Materialdagen 2003.
- [4] *G.Cumino, A.Poli, T.Ono, S.Hashizume, K.Yamazaki, L.Scoppio*. **Supermartensitique 13 % Cr Large Diameter Seamless Pipes: Mecanical Corrosion and Weldability Properties**.
- [5] *J.R. Davis*. **Heat-resistant Materials**. HANDBOOK ; ASM 1997.
- [6] *John C. Lippold, Damian J. Kotecki*. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**; JOHN WILEY and SONS Pub 2005.
- [7] *John D. Verhoeven*. **Metallurgy of Steel for Bladesmiths & Others who Heat Treat and Forge Steel**. Materials Park, 2005.
- [8] *K.Kondo, K.Ogawa, H.Amaya, M.Ueda, and H.Ohtani*. **Development of Weldable Super 13Cr Martensitic Stainless Steel for Flowline**. International Offshore and Polar Engineering Conference 2002.
- [9] *P. Koistinen and R.Marburger*. **A General Equation Prescribing The Extent of The Austenite-Martensite Transformation in Pure Iron-Carbon Alloys and Plain Carbon steels**. *Acta Metallurgica*, 1959.

- [10] Masakatsu Ueda, H. Amaya, K. Ogawa, Kunio Kondo, T. Mori, **Corrosion Resistance of Weldable Super 13Cr Stainless Steel in H₂S Containing CO₂ Environments**. CORROSION 96, March 24 - 29, 1996 , Denver, Co. 1996. NACE International
- [11] *Jakob Enerhaug, Unni M. Steinsmo, Oystein Grong, and leif rune hellevik. **Dissolution and Repassivation kinetics of a 12.3Cr-2.6Mo-6.5Ni Super Martensitic Stainless Steel (a comparative study)***. Journal of the Electrochemical Society, 149 (6) B256-B264 (2002).
- [12] *R.E.Smallman ; R.J.Bishop. **Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering***. Butterworth-Heinemann ; sixth edition 1999.
- [13] *Dominique François. **Endommagements et rupture de Matériaux***. EDP Sciences 2004.
- [14] *R. L. Klueh, Donald R. Harries. **High-chromium ferritic and martensitic steels for nuclear applications***. ASTM International, 2001.
- [15] *C. Gesnouin , A. Hazarabedian , P. Bruzzoni, J. Ovejero-Garc, P. Bilmes . Llorente, **Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and hydrogen permeation of 13CrNiMo steels***. Corrosion Science 46 (2004).
- [16] *George F. Vander Voort. **Metallography and Microstructures. VOLUME 9***; ASM handbook (2004).
- [17] *B.D.Cullity. **Elements Of X-Ray Diffraction***. 1978 Second edition, Addison-Wisley.
- [18] *T.G.Gooch, P.Woollin and A.G.Haynes, **Welding Metallurgy of Low Carbon 13% Chromium Martensitic Steels, Supermartensitic Stainless Steels*** 99, 1999.
- [19] *P. Woollin. **The Weldability of Improved Martensitic Stainless Steels***. Technical Report, Welding Institute Internal Report, 1998.
- [20] *M.Goldschmitz, L.Carlsson, R.pedersen, S.Rigdal, J Vandenbroek. **Developments in the Welding of Supermartensitic Stainless Steels : Recent Developments and Applications***. Welding International 2004.
- [21] *Ir. E.Deleu. **Nouvel Acier inoxydable supermartensitique 13 Cr***. Centre de Recherche de L'IBS ; Métallerie49- Spécial soudage Avril 2003.
-

- [22] *Tatsuo Ono, Kazuo Yamazaki, Shuji Hashizume, Cumino Gluseppe, Andrea Poli, Lucrezia Scoppio. Supermartensitic 13%Cr Large Diameter Seamless Pipes: Corrosion Resistance of the Girth Weld.* CORROSION 2001, March 11 - 16, 2001, Houston, Tx.
- [23] *J.R.Davis, ASM Speciality Handbook-Stainless Steels.* ASM International, 1996.
- [24] *A.W.Marshall and J.C.M.Farrar, Welding of Ferritic and Martensitic 11-14% CrSteels,* Welding in the World, Vol.45, 2001.
- [25] <http://www.stainless-steel-world.net>
- [26] *T.G.Gooch, P.Woollin and A.G.Haynes, Welding Metallurgy of Low Carbon 13% Chromium Martensitic Steels,* Supermartensitic Stainless Steels 99, 1999.
- [27] *L.Karlsson, S.Rigdal. Development of matching composition supermartensitic stainless steel welding consumables.* Filarc Welding Industries B.V, 1999.
- [28] *T. Maki, K. Tsuzaki, I. Tamura. The Morphology of Microstructure Composed of Lath Martensites in Steels.* ISIJ, 1980
- [29] *J. K. Solberg, E. V. Ladanova, G. Rorvik. Post Weld Heat Treatment Response of Coarse Grained Heat Affected Zone in a Supermartensitic Stainless Steel.* Supermartensitic Stainless Steels 99 Belgium, 1999.
- [30] *J. F. Lancaster. Metallurgy of Welding.* Allen and Unwin Ltd, 1987.
- [31] *P. Woollin and D. Carrouge. Heat Affected Zone Microstructures in Supermartensitic Stainless Steels. Supermartensitic Stainless Steels 2002,* Belgium, 2002.
- [32] *J. Zaayman, G. T. Van Rooyen. The Toughness of the Heat Affected Zone of Welds in 11.5 per cent Chromium Steels.* 1st International Chromium Steels and Alloys Congress, Volume 2, SAIMM, Johannesburg, 1992.
- [33] *R.Fenn, M.F.Jordan. Microstructure of Weld Heat-Affected Zone of 12Cr-Mo Steel.* Metals Technology 1982.
-

- [34] *W.T.Delong*. **Ferrite in Austenitic Stainless Steels Weld Metal**. Welding Journal 1974.
- [35] *J.C.Lippold, W.F.Savage*. **Solidification of Austenitic Stainless Steels Weldments Part I- a Proposed Mechanism**. Weld. Journal 1979.