

# ***CORRELATION ENTRE MICROSTRUCTURE, PROPRIETES MECANIQUES ET SENSIBILITE A LA FISSURATION ASSISTEE PAR L'ENVIRONNEMENT DE PIECES EN 17-4PH OBTENUES PAR FABRICATION ADDITIVE***

**Nizar GUENNOUNI<sup>1,2</sup>, Daniel MAISONNETTE<sup>2</sup>, José BOLIVAR<sup>3</sup>,  
Dominique POQUILLON<sup>1</sup>, Christine BLANC<sup>1</sup>**

1 : CIRIMAT

Université de Toulouse, CNRS, INP-ENSIACET

4, allée Emile Monso, BP 44362, 31030 Toulouse cedex 04

e-mail : [nizar.guennouni@ensiacet.fr](mailto:nizar.guennouni@ensiacet.fr), [dominique.poquillon@ensiacet.fr](mailto:dominique.poquillon@ensiacet.fr) et  
[christine.blanc@ensiacet.fr](mailto:christine.blanc@ensiacet.fr)

2 : Pôle MMS, CETIM

7, rue de la Presse, 42000, Saint-Etienne

e-mail : [nizar.guennouni@cetim.fr](mailto:nizar.guennouni@cetim.fr), [daniel.maisonnette@cetim.fr](mailto:daniel.maisonnette@cetim.fr)

3 : Pôle MMS, CETIM

74, rue de la Jonelière, 44000, Nantes

e-mail : [jose.bolivar@cetim.fr](mailto:jose.bolivar@cetim.fr)

## **1 Introduction**

La fabrication additive regroupe un ensemble de procédés de fabrication dits additifs par le biais desquels une pièce est fabriquée, couche par couche, à partir de précurseurs de nature variée : poudre, filament, résine... Cette technologie, appliquée à la métallurgie, offre la possibilité de réaliser des pièces à géométrie complexe en réduisant la nécessité de passer par des pièces intermédiaires à assembler ultérieurement.

De nombreuses études traitent de l'influence des paramètres de fabrication sur la microstructure du matériau, ses propriétés mécaniques ou encore son comportement en fatigue. Cependant, peu ont concerné la durabilité en corrosion du matériau obtenu par fabrication additive, et les études réalisées dans des conditions proches du cycle de vie de certaines pièces, couplant sollicitations mécaniques et environnement agressif à une microstructure donnée, sont rares.

C'est dans ce cadre-là que s'inscrivent les travaux présentés ici. Il s'agit d'analyser la sensibilité à la fissuration assistée par l'environnement (FAE) d'un acier inoxydable 17-4PH obtenu par fusion laser sur lit de poudre. Un alliage 17-4PH obtenu par un procédé conventionnel sera étudié en parallèle, dans les mêmes états métallurgiques et les mêmes conditions, et servira de référence.

## 2 Matériaux et techniques

### 2.1 Matériaux et échantillons

L'acier 17-4PH obtenu par voie conventionnelle provient d'un cylindre laminé de 50 mm de diamètre. Ce matériau sera noté « *Acier de référence* » et sa composition chimique est donnée dans le tableau 1. Pour l'étude de la microstructure, des cubes de 1 cm<sup>3</sup> ont été prélevés au cœur du cylindre. Pour les essais de traction et les essais de FAE, des cylindres de 12 mm de diamètre ont été prélevés par électroérosion selon la direction du cylindre puis usinés en éprouvettes cylindriques avec une zone utile de 30 mm de long et 4 mm de diamètre.

Pour le matériau issu de la fabrication additive, deux campagnes de fabrication ont été réalisées sur la base d'un même procédé de fusion laser sur lit de poudre mais avec des paramètres opératoires différents. Les échantillons correspondants seront notés SLM1 et SLM2 par la suite ; leur composition chimique est également donnée dans le tableau 1. Seuls les échantillons SLM1 ont été utilisés pour évaluer la sensibilité à la FAE de l'acier 17-4PH obtenu par fabrication additive : en ce sens ces échantillons ont été utilisés pour des analyses de microstructure, des essais de traction, des essais électrochimiques et des essais de FAE. Les échantillons SLM2 n'ont fait l'objet que d'analyses de microstructure. En plus, des analyses analogues à celles conduites sur l'acier SLM1, des analyses complémentaires ont été faites sur ces échantillons : des essais de dureté ont été réalisés pour appréhender les hétérogénéités de microstructure et des essais de diffraction des rayons X et de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) ont également été conduits pour évaluer précisément la nature des phases présentes dans cet acier. Etant donné que les microstructures des aciers SLM1 et SLM2 après traitement H900 sont relativement similaires sur la base des premières analyses, dans un souci de concision, seuls les résultats obtenus pour l'acier SLM2 seront donnés pour ce qui concerne la caractérisation des microstructures.

Le premier plateau a été fabriqué à partir d'une poudre atomisée sous argon dont l'analyse par granulométrie laser donne un diamètre  $D_{90}$  de 46  $\mu\text{m}$  (tableau 1). Un appareil Concept Laser a été utilisé pour la fabrication de ce plateau, sous un flux constant d'argon, le plateau ayant été laissé à la température de la chambre de fabrication. La stratégie de lasage comprenait l'utilisation d'un laser de 190W avec une stratégie de remplissage d'îlots à chaque couche, une rotation de 90° à chaque nouvelle couche et une hauteur de lit de poudre de 50  $\mu\text{m}$ . Deux géométries de pièces ont été fabriquées : des cubes de 20 mm d'arête pour l'étude de la microstructure et des cylindres de 12 mm diamètre et de 70 mm de hauteur pour les essais de traction et de FAE (solicitation mécanique dans la direction de l'axe de construction). Ces derniers ont été par la suite usinés pour obtenir des éprouvettes cylindriques de 30 mm de longueur utile et de 4 mm de diamètre. Les échantillons issus de ce plateau seront notés « *acier SLM1* ».

Le second plateau a été fabriqué avec des conditions différentes. Tout d'abord, un autre lot de poudre, atomisée sous azote, a été utilisé (tableau 1) et l'analyse par granulométrie laser donne un diamètre  $D_{90}$  de  $28 \pm 1 \mu\text{m}$ . La fabrication a eu lieu dans une machine EOS M290, sous un flux constant d'argon, la température du plateau de fabrication ayant été maintenue à 200°C tout au long du procédé. La stratégie de lasage comprenait l'utilisation d'un laser de 400W et un remplissage en bandes, une rotation de 67° entre chaque couche et une hauteur de lit de poudre de 40  $\mu\text{m}$ . Une seule géométrie de pièces a été élaborée : des plaques de 100 mm par 15 mm et 70 mm de hauteur. A partir de ces plaques, des cubes de 1 cm<sup>3</sup> ont été prélevés pour l'étude de la microstructure et les mesures de dureté. Les échantillons issus de ce plateau seront notés « *acier SLM2* ».

		Cr	Ni	Cu	Mn	Nb	Ta	Si	P	Mo	O	N
Echantillon de référence		15.28	4.44	3.25	0.37	0.29	0.002	0.3	0.016	0.16		
SLM1	Poudre	16.5	4.21	4.32	0.23	0.29	<0.02	0.45	0.017	<0.02	0.1	0.034
	massif	16.67	4.26	4.20	0.21	0.30	<0.02	0.45	0.018	<0.02		
SLM2	Poudre	16.14	3.95	3.67	0.35	0.27	<0.050	0.64	<0.006	<0.02	0.0397	0.0295
	Massif	16.20	4.10	3.60	0.32	0.29	<0.02	0.72	0.008	<0.02		

Tableau 1 - Composition chimique en pourcentage massique des trois matériaux d'étude et des deux poudres utilisées en fabrication additive.

Tous les matériaux présentés sont étudiés dans le même état métallurgique. Dans le cas présent, il s'agit d'une mise en solution à 1040°C sous vide, suivie d'une trempe et d'un traitement de revenu H900, à 480°C pendant 1 heure<sup>1</sup>. Ce traitement thermique est communément utilisé dans l'industrie pour l'acier 17-4PH issu de la fabrication conventionnelle pour conférer au matériau des propriétés mécaniques optimales et une bonne résistance à la corrosion<sup>2</sup>.

## 2.2 Techniques expérimentales

Les différentes microstructures ont été étudiées à différentes échelles en utilisant des techniques d'observation adaptées : microscopie optique (Nikon Eclipse MA200), microscopie électronique à balayage (FEI QUANTA450), microscopie électronique en transmission (JEOL JEM 2100F) et diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD, JEOL JSM 7100F). Seuls les résultats obtenus en microscopie optique et EBSD sont détaillés ici. Pour compléter l'étude de la microstructure, des analyses par diffraction des rayons X (DRX, Bruker D8 Advance) ont aussi été réalisées.

Les propriétés mécaniques des matériaux ont été évaluées par des essais de dureté Vickers et des essais de traction uniaxe. Pour les essais de dureté, une première campagne d'essais de macro dureté avec une charge de 20 kg (empreintes de ~310 µm de diagonale) a été réalisée, puis complétée par des essais de micro dureté (WILSON HARDNESS Tukon 1202) avec une charge de 0.1 kg (empreintes de ~20 µm de diagonale). Les essais de traction uniaxe ont quant à eux été réalisés sur un bâti de traction MTS Insight avec une cellule de force de 30 kN à une vitesse de déformation de 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>.

Enfin, des essais interrompus de FAE ont été réalisés en milieu NaCl 0.5M en utilisant une cellule électrochimique montée sur une machine d'essais mécaniques (MTS Insight). Un montage à trois électrodes est réalisé, avec l'éprouvette de traction comme électrode de travail, une électrode de référence au KCl saturée, dite Red Rod ( $\Delta E = -44$  mV/ECS à 25°C) et une électrode auxiliaire en platine. Des essais électrochimiques préliminaires réalisés en milieu NaCl 0,5 M ont montré que le potentiel de corrosion de l'acier de référence et des aciers issus de la fabrication additive (SLM1 comme SLM2) se stabilisait au bout de 40 minutes d'immersion. De plus, le tracé de courbes intensité-potentiel a mis en évidence pour les deux matériaux, SLM1 comme SLM2, un plateau de passivité rapidement perturbé par la formation de piqûres métastables puis suivi d'une forte augmentation du courant anodique associée à de la corrosion par piqûres (piqûres stables). Pour les essais de FAE, il a été décidé de maintenir les éprouvettes à leur potentiel de corrosion pendant 1 h puis de les polariser à 94 mV/RR pendant 10 minutes, c'est-à-dire à un potentiel situé dans le domaine de passivité instable (nombreuses piqûres métastables) des deux matériaux, sous une sollicitation mécanique imposée et égale à 80% de la limite d'élasticité. Dans ces conditions, aucune rupture des éprouvettes n'est observée. Celles-ci sont donc ensuite sorties de la cellule puis soumises à un essai de traction à l'air jusqu'à rupture, avec une vitesse de déformation de 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>.

### 3 Résultats expérimentaux

#### 3.1 Microstructure

La microstructure des différents échantillons a été étudiée en microscopie optique sur des surfaces polies et après utilisation d'un même réactif pour l'attaque métallographique, le réactif de Catella (100 mL C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 10 mL HCl, 6 mL C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> et 2 g d'acide picrique). Les résultats obtenus pour l'acier de référence et l'acier SLM2 sont présentés sur la figure 1. Dans cet état métallurgique (H900), ces deux matériaux ont des grains de morphologie et de dimensions comparables. Un diamètre moyen équivalent a été déterminé par la méthode des intercepts : il est environ égal à 13 µm.

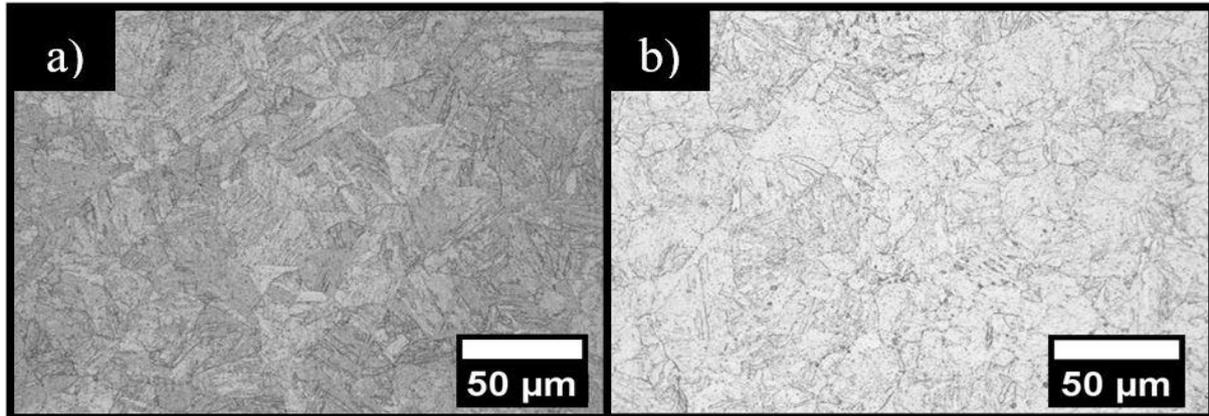


Figure 1 - Observations en microscopie optique d'échantillons d'acier 17-4PH après polissage puis attaque au réactif de Catella : a) Acier de référence, plan transverse - b) Acier SLM2, plan perpendiculaire à la direction de fabrication.

Bien que les microstructures des aciers de référence et SLM2 soient relativement similaires, l'acier SLM2 présente des zones « sombres » plus marquées que l'acier de référence. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées quant à la nature de ces phases « sombres » en se basant sur la description de la microstructure de l'acier 17-4 PH disponible dans la littérature : carbures de niobium, austénite résiduelle, austénite de réversion<sup>3,4</sup>. Une analyse plus fine de ces hétérogénéités chimiques est en cours ; néanmoins, l'analyse en DRX présentée sur la figure 2 montre que, si l'acier de référence ne présente que les pics caractéristiques de la martensite, les 3 plans analysés de l'acier SLM2 présentent également des pics austénitiques.

De façon à localiser la phase austénitique dans la matrice martensitique de l'acier SLM2, des analyses EBSD ont également été réalisées ; elles ont été reproduites sur l'acier de référence pour comparaison. Les figures 3a et 3b présentent les cartographies en contrastes de bande pour l'acier de référence et l'acier SLM2, respectivement. Sur ces cartographies, un calque numérique a été apposé pour mettre en évidence les deux phases d'intérêt, de nature différente, ainsi que les joints de grains, définis en considérant une désorientation supérieure à 7 degrés.

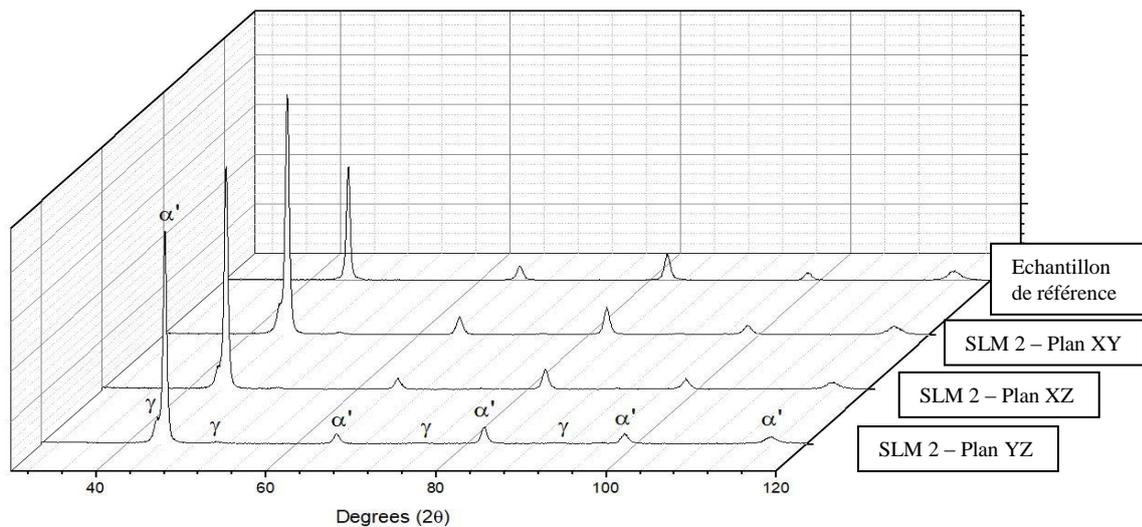


Figure 2 - Diffractogrammes obtenus pour l'acier de référence ainsi que pour les trois plans de l'acier SLM2 - les pics martensitiques et austénitiques sont signalés en utilisant les lettres  $\alpha'$  et  $\gamma$ , respectivement.

Il est important de noter tout d'abord que l'analyse semi-quantitative des surfaces observées donne une fraction surfacique d'austénite entre 1% et 2% pour les deux matériaux, alors que cette phase n'a pas été détectée en DRX pour l'acier de référence. Cela pourrait s'expliquer par la très faible taille des grains austénitiques en regard des grains martensitiques. De plus, pour l'acier SLM2, ce taux d'austénite mesuré par EBSD est très faible en comparaison des résultats de DRX : en effet, l'affinement Rietveld des diffractogrammes obtenus donne un taux volumique d'austénite moyen proche de 13% pour cet acier. De nouvelles analyses EBSD sont en cours ; les premiers résultats semblent montrer que ce sont les méthodes de préparation des échantillons, différentes pour les analyses DRX et EBSD, qui pourraient expliquer les différences observées. Par ailleurs, deux morphologies de grains austénitiques ont été observées : une morphologie « élancée », localisée majoritairement au niveau des joints de grains, commune aux deux aciers, et une morphologie plutôt globulaire, qui se trouve préférentiellement au sein des grains de martensite, et qui n'a été observée que pour l'acier SLM2. Une analyse d'image réalisée sur une centaine de grains austénitiques pour chaque échantillon montre que, pour l'acier de référence, 88% des grains austénitiques se trouvent sur les joints de grains martensitiques alors que, pour l'acier SLM2, 28% des grains austénitiques sont intra-granulaires.

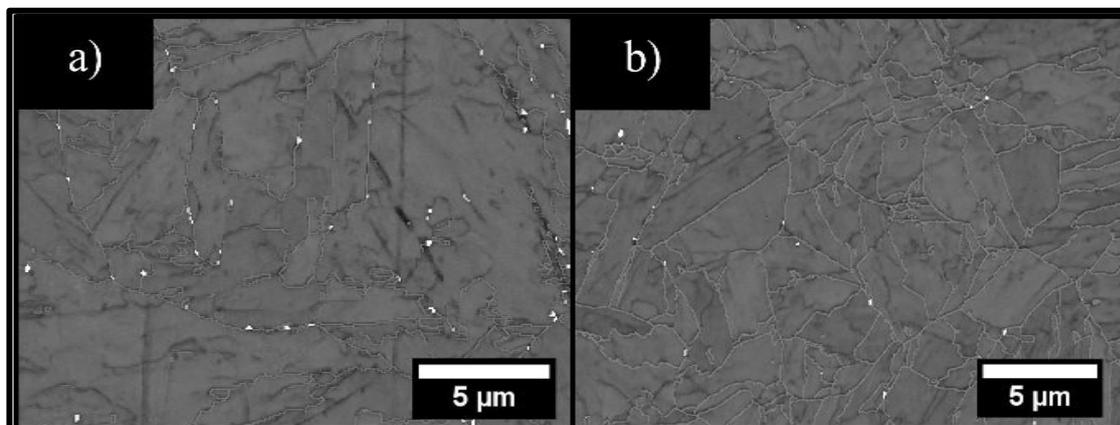


Figure 3 - Cartographies EBSD d'échantillons d'acier 17-4PH. En blanc l'austénite et en gris la martensite : a) Acier de référence, plan transverse - b) Acier SLM2, plan perpendiculaire à la direction de fabrication.

### 3.2 Propriétés mécaniques

Les essais de macro dureté Vickers réalisés avec une charge de 20 kg sur l'acier de référence et les deux matériaux obtenus par fabrication additive n'ont pas révélé de différence notable entre ces différents échantillons, avec une dureté moyenne de  $380 \pm 5$  Hv pour tous les échantillons, calculée sur la base de trois essais par échantillon. Pour affiner l'analyse, en considérant notamment les hétérogénéités locales observées précédemment pour l'acier SLM2, des essais de microdureté ont également été conduits, avec une charge de 100 g. Pour l'acier SLM2, les mesures ont été faites sur la base de matrices 4x6 sur le plan perpendiculaire à la direction de fabrication et de matrices 3x30 sur les deux plans parallèles à la direction de fabrication. Pour l'acier de référence, les mesures ont été faites sur la base de matrices 8x8 sur le plan long et le plan transverse. Etant donné la charge imposée, les empreintes ont un diamètre de 20  $\mu\text{m}$ , du même ordre de grandeur que les grains observés. Cependant, même à cette échelle d'analyse, aucune différence majeure n'a été constatée, que ce soit entre l'acier de référence et l'acier SLM2, ou bien encore entre les trois plans de l'acier SLM2.

Les résultats des essais de traction réalisés sur les éprouvettes issues de l'acier de référence et de l'acier SLM1 sont donnés sur la figure 4. Dans l'état métallurgique considéré (H900), les résultats obtenus pour l'acier de référence sont proches de ceux décrits dans la littérature<sup>5</sup>. Par ailleurs, on relève que l'acier SLM1, pour le même état métallurgique, présente une limite d'élasticité et une résistance maximale à la traction supérieures à l'acier de référence d'environ 15%. Ces résultats peuvent être mis en relation avec les différences de microstructure décrites précédemment. De plus, les premières observations réalisées au MET ont aussi mis en évidence des différences en termes de tailles et densités des précipités nanométriques de cuivre entre acier de référence et acier issu de la fabrication additive. Ces différences pourraient aussi contribuer à expliquer les résultats des essais de traction. Par ailleurs, on peut noter que l'allongement à rupture est en moyenne de 3% pour les éprouvettes de l'acier SLM1 contre 11% pour l'acier de référence, avec une dispersion importante pour l'acier SLM1. Cette dispersion sur l'allongement à rupture a été décrite dans la littérature et semble être causée par la présence des défauts de fabrication, sur les échantillons de fabrication additive<sup>6</sup>. Cependant, une étude plus détaillée serait nécessaire pour associer les différents niveaux d'allongement à rupture avec les différents défauts présents en surface et en volume dans les échantillons de fabrication additive. On notera enfin que l'observation des faciès de rupture montre un mode de rupture globalement ductile pour les deux matériaux.

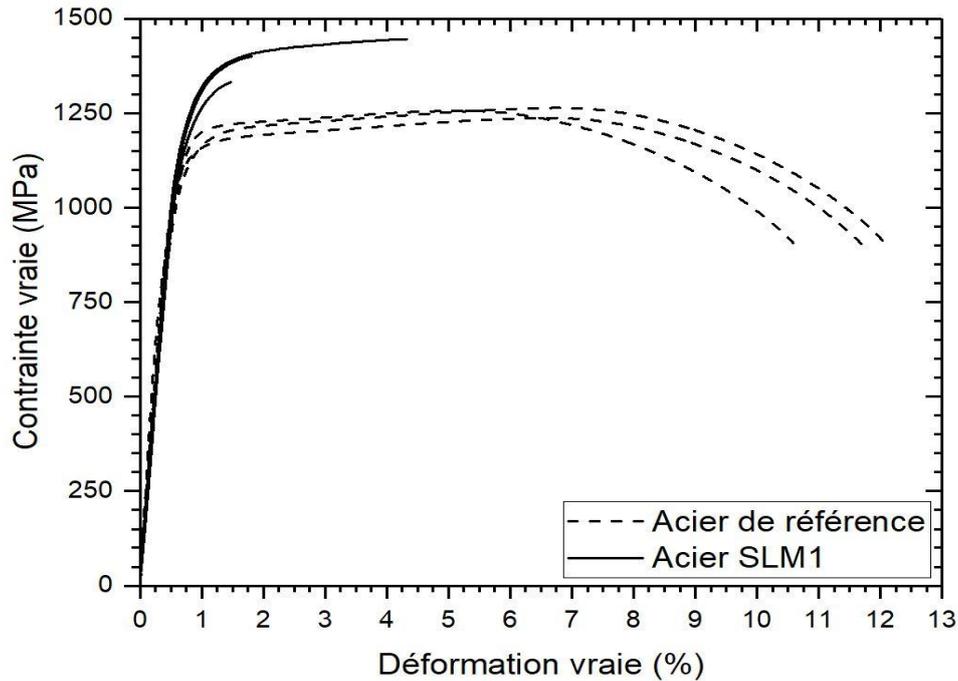


Figure 4 - Courbes de traction tracées avec une vitesse de déformation imposée de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  : en pointillés l'acier de référence et en traits pleins l'acier issu de la fabrication additive SLM1.

### 3.3 Sensibilité à la FAE

Les premiers résultats de FAE sont présentés sur la figure 5, l'acier de référence étant comparé à l'acier SLM1. Les courbes notées « après immersion et polarisation » représentent les résultats des essais de traction à l'air réalisés sur les éprouvettes qui ont été, au préalable, immergées dans le milieu NaCl à 80% de leur limite d'élasticité, dans les conditions décrites dans la section « Techniques expérimentales ». En comparant les courbes des échantillons « sains » à celles des échantillons « FAE », on constate, dans les deux cas, un abattement de  $R_m$  et une diminution des allongements à rupture après l'essai. Cet abattement est plus important sur le  $R_m$  pour l'acier SLM1 que pour l'acier de référence ce qui semblerait mettre en évidence une plus forte sensibilité à la FAE de l'acier SLM1 par rapport à l'acier de référence. Les premières observations des faciès de rupture des éprouvettes FAE présentent, quel que soit le matériau, un mode de rupture ductile majoritaire au cœur de l'éprouvette avec une couronne sur les bords de l'éprouvette au niveau de laquelle un mode de rupture intergranulaire a été observé (Figure 6). Ces premières observations suggèrent une forte sensibilisation des joints de grains lors de l'essai de FAE, a priori plus importante pour l'acier SLM1. Ces résultats pourraient être mis en relation avec les différences observées pour ce qui concerne la distribution de la phase austénitique au sein des matériaux.

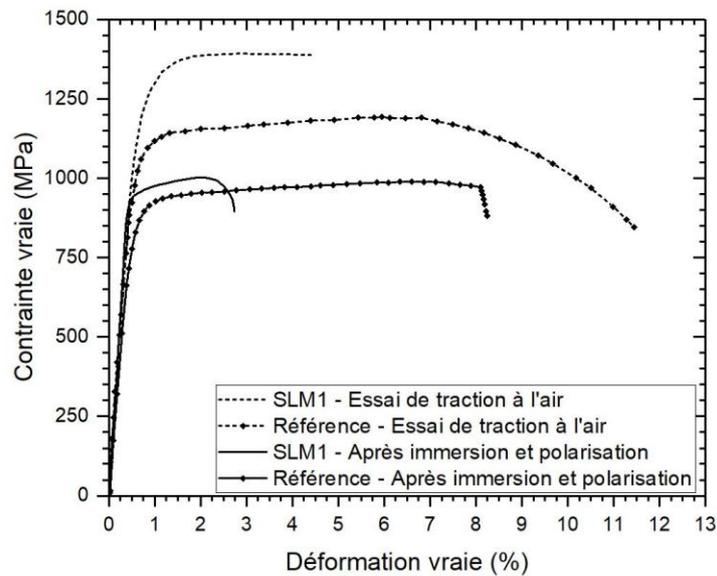


Figure 5 - Courbes de traction tracées à l'air pour l'échantillon de référence et l'acier SLM1 après une immersion d'une heure dans le milieu NaCl au potentiel de corrosion suivie d'une polarisation à 94 mV/RR (traits pleins). Pour comparaison, les courbes de traction à l'air des échantillons « sains » sont tracées en pointillés.

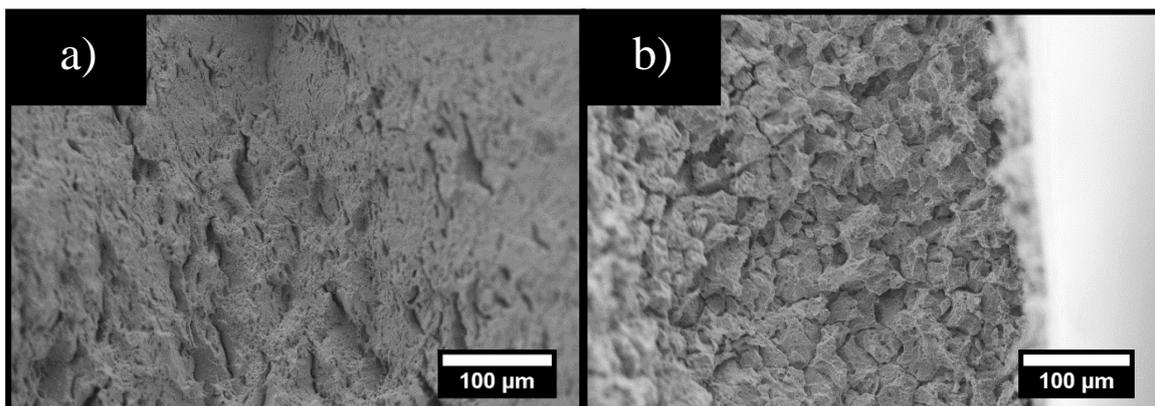


Figure 6 – Observation au MEB de facies de rupture d'éprouvettes d'acier SLM1, proche du bord : a) échantillon SLM1 sain – b) échantillon SLM1 « FAE ».

## 4 Conclusion

Cette étude comparative entre l'acier 17-4PH obtenu par voie conventionnelle et par fabrication additive met en évidence deux matériaux avec des comportements mécaniques, électrochimiques et une sensibilité à la FAE très différents, avec en particulier un abattement du  $R_m$  plus important pour l'acier SLM1 lors des essais de traction à l'air conduits sur les éprouvettes pré-corrodées (immersion et polarisation en milieu NaCl). Ces premiers résultats seront complétés par d'autres essais dans le but de vérifier les hypothèses énoncées. Sur le volet microstructure, les observations MET en cours permettront peut-être d'observer des différences qui n'ont pas pu être observées à d'autres échelles mais dont l'impact est non négligeable sur le comportement mécanique en traction par exemple. Enfin, pour le volet FAE, une campagne d'essais plus importante est en cours. Il s'agira de comprendre l'origine et l'étendue des différences entre l'acier de référence et l'acier issu de la fabrication additive, en allant explorer notamment la piste de la fragilisation par hydrogène<sup>7,8</sup>.

## Références

- [1] C. N. Hsiao, C. S. Chiou, and J. R. Yang, 1<sup>er</sup> mars 2002, « Aging Reactions in a 17-4 PH Stainless Steel », *Materials Chemistry and Physics* 74, no. 2: 134–42
- [2] S. S. M. Tavares, J. F. da Silva, C. Scandian, G. F da Silva and H. F. G. de Abreu, novembre 2010, « Microstructure and Intergranular Corrosion Resistance of UNS S17400 (17-4PH) Stainless Steel », *Corrosion Science* 52, no. 11: 3835–39
- [3] Frédéric Christien, 2001, « Fragilité intergranulaire de l'acier 17-4 PH en cours de vieillissement », thèse, Université de Nantes
- [4] Rajeev Kapoor and I. S. Batra, 25 avril 2004, « On the  $\alpha'$  to  $\gamma$  Transformation in Maraging (Grade 350), PH 13-8 Mo and 17-4 PH Steels », *Materials Science and Engineering: A* 371, no. 1–2: 324–34
- [5] Guma Yeli, M. A. Auger, K. Wilford, G. D. W. Smith, P. A. J. Bagot and M. P. Moody, 15 février 2017, « Sequential Nucleation of Phases in a 17-4PH Steel: Microstructural Characterisation and Mechanical Properties », *Acta Materialia* 125: 38–49
- [6] Tyler LeBrun, T. Nakamoto, K. Horikawa and H. Koabayashi, 15 septembre 2015, « Effect of Retained Austenite on Subsequent Thermal Processing and Resultant Mechanical Properties of Selective Laser Melted 17–4 PH Stainless Steel », *Materials & Design* 81: 44–53
- [7] F. El Hilali, M. Habashi, and A. Mohsine, 1<sup>er</sup> mars 1999, « Comportement Mécanique de l'acier Inoxydable Martensitique 17-4 PH En Corrosion Sous Contrainte et à La Fragilisation Par l'hydrogène Environnemental », *Annales de Chimie Science Des Matériaux* 24, no. 3: 169–94
- [8] W. C. Chiang, C. C. Pu, B. L. Yu and J. K. Wu., « Hydrogen Susceptibility of 17-4 PH Stainless Steel », *Materials Letters* 57, no. 16 (May 1, 2003): 2485–88